

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES À BASE DE BISMUTO PARA A
REDUÇÃO FOTOCATALÍTICA DO CO₂ SOB RADIAÇÃO UV/VIS**

Tese de Doutorado

Camila Silva Ribeiro

PORTO ALEGRE

2020

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES À BASE DE BISMUTO PARA A
REDUÇÃO FOTOCATALÍTICA DO CO₂ SOB RADIAÇÃO UV/VIS**

Camila Silva Ribeiro

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

Orientadora:

Prof.^a Dr.^a Marla Azário Lansarin

PORTO ALEGRE

2020

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A comissão examinadora, abaixo assinada, aprova a Tese de Doutorado intitulada “*DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES À BASE DE BISMUTO PARA A REDUÇÃO FOTOCATALÍTICA DO CO₂ SOB RADIAÇÃO UV/VIS*” elaborada por Camila Silva Ribeiro como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutora em Engenharia Química.

Porto Alegre, 05 de Junho de 2020.

Comissão examinadora:

Prof.^a Dra. Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira (UFSC)

Prof.^a Dra. Carla Sirtori (IQ/UFRGS)

Prof. Dr. Oscar William Perez Lopez (PPGEQ/UFRGS)

AGRADECIMENTOS

Foi uma longa e árdua jornada, e palavras não são o suficiente para agradecer a todos que me ajudaram a chegar até aqui. Mas alguns agradecimentos pontuais são mais que necessários:

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul pela oportunidade de realização deste trabalho. E aos órgãos de fomento, CAPES e CNPQ pelo apoio financeiro sem o qual esse trabalho não seria realizado.

À minha orientadora, professora Marla, pela dedicação, paciência, ensinamentos e confiança. Muito obrigada por sempre me incentivar a ir além e, por muitas vezes, ser mais que uma orientadora.

À minha família, por todo apoio, carinho e amor. Agradeço por acreditarem em mim, mesmo nos momentos em que eu não acreditava, e por estarem sempre ao meu lado, mesmo que virtualmente. Um agradecimento em especial à minha avó, D. Jovina, que mesmo nunca tendo a oportunidade de frequentar uma escola, sempre me deu os mais valiosos ensinamentos.

À minha coorientadora Prof.^a Mercedes Maroto-Valer, por me receber no RCCS e me possibilitar a realização de um doutorado sanduíche, e a todos os colegas que lá conheci e que me fizeram me sentir em casa mesmo em pleno inverno escocês.

Aos meus colegas de LARET pelo apoio, amizade, troca de ideias e por toda a ajuda durante esses quatro anos. Obrigada por me aguentarem a minha mania de organização e por todos os dias do bolo, sem vocês a realização deste trabalho seria bem mais difícil e menos alegre.

À minha amiga-parceira de doutorado, Crissiê Zanrosso, por ser sempre um exemplo para mim em como conduzir o meu doutorado. Obrigada pelas conversas, pelos incentivos, pelas risadas e por toda ajuda ao longo da pós graduação.

Aos amigos que fiz na pós-graduação, mas vou levar para a vida inteira: Adam, Maria Andressa, José Eduardo, Juliano e Melissa por todos os cafés, happy hours, conversas, risadas e apoio.

Às minhas amigas-irmãs, Maira, Isabela e Nágela, que nunca permitiram que a distância afetasse a nossa amizade e sempre comemoram comigo cada nova conquista.

Enfim, obrigado a todos, que de uma maneira ou outra, ajudaram-me a atingir mais esse objetivo.

RESUMO

A utilização do CO₂ para a produção de combustíveis é um caminho promissor para a resolução de dois grandes problemas: a demanda energética e o aumento da concentração desse gás na atmosfera. No presente trabalho, diferentes catalisadores de bismuto foram sintetizados pelo método hidro/solvotérmico e aplicados na redução fotocatalítica do CO₂, em meio aquoso e fluxo gasoso, sob radiação UV e visível. A síntese de cada grupo de catalisadores foi realizada seguindo-se um planejamento de experimentos 2^k. Os catalisadores sintetizados foram caracterizados por MEV, ERD, DRX, BET, FTIR, fotocorrente e potencial zeta. Na síntese do Bi₂MoO₆, realizada com água ou etilenoglicol/etanol como solventes, as variáveis escolhidas foram a temperatura e o pH. O efeito da morfologia na atividade dos catalisadores Bi₂MoO₆ e Bi₂WO₆ foi estudado variando-se o tempo e a concentração de PVP. Os principais produtos, em meio líquido e gasoso, foram o etanol e o monóxido de carbono, respectivamente. Para o Bi₂MoO₆, observou-se que as variáveis significativas são distintas, dependendo do solvente utilizado. No entanto, o pH foi a mais importante para ambos solventes, resultado atribuído às características dos materiais formados como morfologia, cristalinidade e potencial zeta. No estudo com polivinilpirrolidona (PVP), foram obtidas amostras com diferentes morfologias e o tempo e a concentração do surfactante foram variáveis significativas para os dois catalisadores. Foi observado também um aumento na produção de etanol, atribuído principalmente ao aumento da área dessas amostras, ocasionado pelo crescimento no volume de poros. Os catalisadores Bi₂MoO₆ sintetizado com H₂O, 10% de PVP, em pH 2, a 140 °C por 24 horas (Mo - 24h - 10%) e Bi₂WO₆ sintetizado com H₂O, 10% de PVP, a 160 °C por 8 horas (W - 8h - 10%) foram selecionados para os ensaios sob fluxo gasoso. Ambos catalisadores se mostraram seletivos para o CO e o catalisador Bi₂WO₆ apresentou atividade fotocatalítica superior ao Bi₂MoO₆, quando comparados nas mesmas condições. O resultado do Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) revelou que, utilizando o Bi₂WO₆, a intensidade de irradiação, pressão parcial de água e massa de catalisador são significativas para a produção de CO. Foi possível obter um ponto ótimo para cada variável, o que representou um aumento de 60% na produção total de CO. As caracterizações físico-químicas realizadas após a utilização do catalisador apontaram que a amostra sofreu mudanças em sua superfície, o que pode explicar a desativação observada ao longo da reação de redução sob fluxo gasoso.

Palavras-chave: fotocatalisadores, bismuto, redução do CO₂, fotocatalise, radiação visível, radiação UV.

Abstract

The use of CO₂ for production of fuels is a promising way to solve two major problems: the energetic demand and the increasing of this gas concentration in atmosphere. In the present work, different bismuth catalysts were synthesized by the hydro/solvothermal method and applied to the photocatalytic reduction of CO₂, in aqueous medium and gaseous flow, under UV and visible radiation. An experimental design 2^k (k = 2) was used to synthesize each catalyst group and the samples were characterized by SEM, DRS, XRD, BET, FTIR, photocurrent and zeta potential. In the Bi₂MoO₆ synthesis, using water or ethylene glycol/ethanol as solvent, the variables chosen were pH and temperature during synthesis. The effect of morphology on the activity of the Bi₂MoO₆ and Bi₂WO₆ catalysts was studied by modifying the time and PVP concentration. The main products, in liquid and gaseous medium, were ethanol and carbon monoxide, respectively. For Bi₂MoO₆, it was observed that the significant variables depend on the solvent used. However, pH is the statistically significant variable more important for both solvents, mainly due the characteristics of the material formed such as morphology, crystallinity, and zeta potential. In the study with polyvinylpyrrolidone (PVP), samples with different morphologies were obtained and the time and concentration of the surfactant were significant variables for both catalysts. An improvement in the ethanol production was also observed, mostly attributed to the surface area increasing of these samples, occurred by the increased pore volume. The Bi₂MoO₆ catalyst synthesized with H₂O, 10 wt% PVP, pH 2, at 140 °C for 24 hours (Mo - 24h - 10%) and Bi₂WO₆ synthesized with H₂O, 10 wt% PVP, at 160 °C for 8 hours (W - 8h - 10%) were selected for the experiments in continuous gas flow. Both catalysts showed to be selective for CO and the Bi₂WO₆ sample presented higher photocatalytic activity than Bi₂MoO₆, when compared under the same conditions. The result of the rotational central composite design (RCCD) revealed that, with Bi₂WO₆, the light intensity, partial pressure of H₂O and catalyst loading are significant variables for the CO production. It was possible to obtain an optimum point for each variable, which represented an increase of 60% in CO total production. Characterizations carried out on the catalyst used in the reaction showed that the sample experienced changes in its surface, which may explain the deactivation observed throughout the reduction reaction under gaseous flow.

Keywords: *photocatalyst, bismuth, CO₂ reduction, photocatalysis, visible radiation, UV radiation.*

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Emissão de CO ₂ proveniente de diferentes setores.....	25
Figura 2.2 - Principais métodos químicos de conversão do CO ₂	27
Figura 2.3 - Mecanismo básico de fotorredução do CO ₂ na presença de água em um semicondutor.	28
Figura 2.4 - Diagrama de energia para o processo de redução fotocatalítica do CO ₂ sobre um semicondutor.	29
Figura 2.5 - Representação esquemática dos potenciais das bandas de valência e de condução e o bandgap de vários semicondutores e o potencial redox dos compostos envolvidos na redução do CO ₂ em pH 7.....	30
Figura 2.6 - Mecanismo de reação proposto para a redução fotocatalítica de CO ₂ em meio aquoso.....	32
Figura 2.7 - Três dos principais mecanismos propostos para a redução do CO ₂ em meio gasoso.	33
Figura 2.8 - Diferentes morfologias de catalisadores encontrados na literatura para a redução fotocatalítica do CO ₂	40
Figura 2.9 - Ilustração esquemática das estruturas cristalinas do Bi ₂ WO ₆ e Bi ₂ MoO ₆	46
Figura 3.1 - Representação esquemática do sistema fotocatalítico para ensaios em fase líquida.	60
Figura 3.2 - Reator fotodiferencial utilizado nos ensaios em fase gasosa: (a) representação esquemática e (b) imagem da parte superior.	65
Figura 3.3 - Representação esquemática do sistema fotocatalítico para ensaios em fase gasosa.	66
Figura 4.1 - Cromatogramas e tempos de retenção de padrões dos principais possíveis produtos da reação de redução do CO ₂ em meio líquido: (a) etanol, (b) metanol e (c) formaldeído.	73
Figura 4.2 - Cromatograma da solução aquosa de etanol e butanol (300 μmol L ⁻¹) (a) e (b) cromatograma obtido após 4 horas de reação com o catalisador Bi ₂ MoO ₆ (condições - NaHCO ₃ : 2,0 mol L ⁻¹ , C _{catalyst} : 1,0 g L ⁻¹ , radiação LED: 810 W m ⁻²).....	74
Figura 4.3 - Curva de calibração da concentração de etanol com adição de padrão interno....	74
Figura 4.4 - Efeito da concentração de catalisador na produção de etanol a partir da redução fotocatalítica do CO ₂ (C _{NaHCO₃} = 1,60 mol L ⁻¹ e 810 W m ⁻²).....	75
Figura 4.5 - Produção de etanol a partir da redução fotocatalítica de CO ₂ com Bi ₂ WO ₆ , sob radiação visível, a diferentes concentrações de NaHCO ₃	76
Figura 4.6 - Difractogramas de Raios - X dos catalisadores de Bi ₂ MoO ₆ sintetizados com (a) água e (b) etilenoglicol/etanol.	78
Figura 4.7 - Imagens de MEV dos catalisadores de Bi ₂ MoO ₆ sintetizadas com água: (a) H ₂ O-140-2, (b) H ₂ O-140-8, (c) H ₂ O-160-5, (d) H ₂ O-180-2 e (e) H ₂ O-180-8.....	79

Figura 4.8 - Imagens de MEV das amostras de Bi_2MoO_6 sintetizadas com EG/Et: (a e a1) EG/Et-140-2, (b e b1) EG/Et-140-8, (c) EG/Et-160-5, (d e d1) EG/Et-180-2 e (e) EG/Et-180-8.	80
Figura 4.9 - Influência das mudanças de solvente e condições de síntese na (a) área superficial e (b) volume de poros dos catalisadores de molibdato de bismuto.....	83
Figura 4.10 - Curvas de absorção UV-visível para diferentes amostras de Bi_2MoO_6	84
Figura 4.11 - Diagrama de Pareto da estimativa do efeito do pH e da temperatura empregados durante a síntese do catalisador e sua respectiva interação na variável produção de etanol para as amostras de $\text{Bi}_2\text{MoO}_6 - \text{H}_2\text{O}$	86
Figura 4.12 - Gráfico de contorno da produção de etanol em função do pH e da temperatura para os catalisadores de $\text{Bi}_2\text{MoO}_6 - \text{H}_2\text{O}$	86
Figura 4.13 - Diagrama de Pareto da estimativa do efeito do pH e da temperatura empregados durante a síntese dos catalisadores e sua respectiva interação na variável produção de etanol para as amostras de $\text{Bi}_2\text{MoO}_6 - \text{EG/Et}$	88
Figura 4.14 - Influência do pH da síntese dos catalisadores de $\text{Bi}_2\text{MoO}_6 - \text{EG/Et}$ na produção de etanol.	88
Figura 4.15 - Difractogramas de Raios - X dos catalisadores de Bi_2WO_6 com e sem a adição de PVP.	90
Figura 4.16 - Difractogramas de Raios - X dos catalisadores de Bi_2MoO_6 com e sem a presença do surfactante PVP.....	91
Figura 4.17 - Imagens MEV das amostras Bi_2WO_6 em presença de PVP: (a e a1) W-8h-10%, (b) W-8h-50%, (c e c1) W-16h-30%, (d e d1) W-24h-10% e (e) W-24h-50%.	93
Figura 4.18 - Imagens MEV das amostras de Bi_2WO_6 sintetizadas sem a presença de PVP após (a) 8 horas, (b) 16 horas e (c) 24 horas.	93
Figura 4.19 - Representação esquemática do efeito do surfactante PVP na formação de diferentes morfologias de Bi_2WO_6	94
Figura 4.20 - Imagens MEV das amostras de Bi_2MoO_6 sintetizadas com PVP: (a) Mo-8h-10%, (b) Mo-8h-50%, (c) Mo-16h-30%, (d) Mo-24h-10%, (e) Mo-24h-50% e (f) H_2O -140-2.	95
Figura 4.21 - Curvas de absorção UV-visível para diferentes amostras de: (a) Bi_2WO_6 e (b) Bi_2MoO_6	97
Figura 4.22 - Diagrama de Pareto da estimativa do efeito da concentração de PVP e do tempo e sua respectiva interação na variável produção de etanol para as amostras de $\text{Bi}_2\text{WO}_6 - \text{PVP}$	99
Figura 4.23 - Gráfico de contorno da produção de etanol em função do tempo e da concentração de PVP para o planejamento com o $\text{Bi}_2\text{WO}_6 - \text{PVP}$	99
Figura 4.24 - Diagrama de Pareto da estimativa do efeito da concentração de PVP e do tempo e sua respectiva interação na variável produção de etanol para as amostras de Bi_2MoO_6 sintetizadas em presença de PVP.	100
Figura 4.25 - Gráfico de contorno da produção de etanol em função do tempo e da concentração de PVP para o planejamento com o $\text{Bi}_2\text{MoO}_6 - \text{PVP}$	101

Figura 4.26 - Comparação entre catalisadores de bismuto na redução fotocatalítica do CO ₂ sob radiação UV/vis ($V_{CO_2} = 0,350 \text{ mL min}^{-1}$, $m_{cat} = 20 \text{ mg}$, $U_R = 40\%$ e 165 mW cm^{-2})...	103
Figura 4.27 - Densidade de fotocorrente transiente dos catalisadores Bi ₂ WO ₆ e Bi ₂ MoO ₆ ...	104
Figura 4.28 - Efeito da massa de Bi ₂ WO ₆ depositado no vidro na fotorredução do CO ₂ sob radiação UV/vis ($V_{CO_2} = 0,350 \text{ mL min}^{-1}$, $U_R = 40\%$ e 165 mW cm^{-2}).....	105
Figura 4.29 - Produção de CO a partir da redução fotocatalítica do CO ₂ com o Bi ₂ WO ₆ a diferentes taxas volumétrica de reagente ($m_{cat} = 20 \text{ mg}$, $U_R = 40\%$ e 165 mW cm^{-2}). ..	106
Figura 4.30 - Diagrama de Pareto da estimativa do efeito da massa de catalisador, intensidade de irradiação, pressão parcial de H ₂ O e suas respectivas interações na variável 'produção total de CO'.	108
Figura 4.31 - Influência da massa de catalisador na produção total de CO em diferentes condições do planejamento de experimentos.	109
Figura 4.32 - Gráfico de contorno da produção total de CO em função da massa de catalisador e intensidade de irradiação, na pressão parcial central (2,7 kPa).	110
Figura 4.33 - Influência da intensidade de irradiação na produção de CH ₄ em diferentes condições de pressão parcial e massa de catalisador.....	110
Figura 4.34 - Influência da pressão parcial de H ₂ O na produção total de CO, CH ₄ e H ₂	111
Figura 4.35 - Curvas de produção de CO, a partir da fotorredução do CO ₂ , ao longo do tempo para diferentes ensaios do planejamento de experimentos.....	113
Figura 4.36 - Difratogramas de Raios - X dos catalisadores de Bi ₂ MoO ₆ antes (linha preta) e depois (linha vermelha) da reação de fotorredução do CO ₂ sob radiação UV/vis.	114
Figura 4.37 - Análise de FTIR do catalisador Bi ₂ WO ₆ antes (linha preta) e depois (linha vermelha) da reação de redução fotocatalítica do CO ₂ em diferentes escalas de número de onda.	115
Figura 4.38 - Sugestão de mecanismo para a redução fotocatalítica do CO ₂	116

LISTA DE TABELAS

Tabela 2-1 - Potenciais de redução para o processo de redução do CO ₂ em presença de água.	29
Tabela 2-2 - Trabalhos de fotorredução de CO ₂ em meio líquido e gasoso na presença de H ₂ O e diferentes catalisadores.	32
Tabela 2-3 - Potenciais de redução das reações do ácido carbônico e íon carbonato.	34
Tabela 2-4 - Trabalhos de redução fotocatalítica em meio alcalino utilizando NaOH na presença de diferentes catalisadores.	37
Tabela 2-5 - Fotocatalisadores com morfologias 1D ou 2D aplicados na redução de CO ₂	41
Tabela 2-6 - Exemplos de adição de cocatalisadores em semicondutores para a redução fotocatalítica de CO ₂	43
Tabela 2-7 - Comparativo de preços entre alguns metais.	45
Tabela 2-8 - Alguns trabalhos da literatura envolvendo catalisadores de bismuto e fotorredução de CO ₂	50
Tabela 3-1 - Lista dos reagentes utilizados no trabalho.	53
Tabela 3-2 - Lista dos equipamentos utilizados no trabalho.	54
Tabela 3-3 - Especificação das condições de síntese e nomenclatura das amostras de Bi ₂ MoO ₆ com diferentes solventes.	55
Tabela 3-4 - Especificação das condições de síntese e nomenclatura das amostras de bismuto com adição de PVP.	57
Tabela 3-5 - Condições dos parâmetros das análises de CG SHIMADZU.	61
Tabela 3-6 - Condições dos testes para avaliação da concentração de catalisador na reação de fotorredução do CO ₂	64
Tabela 3-7 - Parâmetros dos ensaios para avaliação da concentração de NaHCO ₃ na reação de fotorredução do CO ₂	64
Tabela 3-8 - Condições dos ensaios de redução fotocatalítica do CO ₂ sob radiação visível. ...	64
Tabela 3-9 - Condições dos parâmetros das análises de CG Agilent.	68
Tabela 3-10 - Condições dos ensaios de redução fotocatalítica do CO ₂ em fase gás sob radiação UV/vis.	69
Tabela 3-11 - Condições dos testes para avaliação da massa de catalisador.	69
Tabela 3-12 - Condições dos testes para avaliação da vazão de CO ₂	70
Tabela 3-13 - Relação das variáveis dos planejamentos de experimentos DCCR.	70
Tabela 4-1 - Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) dos principais analitos.	72
Tabela 4-2 - Repetibilidade da síntese dos catalisadores.	77
Tabela 4-3 - Área superficial específica, volume específico, diâmetro médio dos poros, band gap e potencial zeta das amostras de Bi ₂ MoO ₆	82
Tabela 4-4 - Valores observados (obs), calculados (calc) e erro relativo para a variável “produção de etanol” para as amostras de Bi ₂ MoO ₆ sintetizadas com água.	85

Tabela 4-5 - Valores observados (obs), calculados (calc) e erro relativo para a variável “produção de etanol” para as amostras de Bi_2MoO_6 sintetizadas com a mistura EG/Et..	85
Tabela 4-6 - Área superficial específica, volume específico, diâmetro médio dos poros, band gap e potencial zeta dos catalisadores de Bi_2WO_6 em presença de PVP.	95
Tabela 4-7 - Área superficial específica, volume específico, diâmetro médio dos poros, de amostras de Bi_2WO_6 sem adição de surfactante.	96
Tabela 4-8 - Área superficial específica, volume específico, diâmetro médio dos poros, band gap e potencial zeta dos catalisadores de Bi_2MoO_6 em presença de PVP.....	96
Tabela 4-9 - Valores observados (obs), calculados (calc) e erro relativo para a variável “produção de etanol” para as amostras de Bi_2WO_6 sintetizadas com PVP.	98
Tabela 4-10 - Valores observados (obs), calculados (calc) e erro relativo para a variável “produção de etanol” para as amostras de Bi_2MoO_6 sintetizadas com PVP.	98
Tabela 4-11 - Resultados das caracterizações e ensaio de fotorredução das amostras sintetizadas com menores concentrações de PVP.	102
Tabela 4-12 - Valores observados, preditos e erro relativo para variável ‘Produção total de CO’ e valores observados para Produção total de CH_4 e H_2 e seletividade.	107
Tabela 4-13 - Valores críticos e do ponto central para as variáveis independentes do planejamento de experimentos.	113

LISTA DE ABREVIACÕES

BC	banda de condução
BET	Brunauer, Emmett e Teller
BJH	Barret, Joyner e Halenda
BV	banda de valência
C_{cat}	concentração de catalisador
CCS	CO ₂ capture and storage
CCUS	CO ₂ capture, utilization and storage.
CG	cromatografia gasosa
CMM	centro de microscopia e microanálise
DRX	difração de Raios X
DMF	dimetilformamida
EG	etilenoglicol
E_g	energia de band gap
E_m	erro absoluto médio percentual
E_{Redox}°	potencial de redução
Et	etanol
ERD	espectroscopia de refletância difusa
FID	flame ionization detector
FTIR	espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
FTO	<i>fluorine doped tin oxide</i>
g_{cat}	grama de catalisador
IPCC	<i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i>
JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>
LED	diodo emissor de Luz
MEA	monoetanolamina

MEV	microscopia eletrônica de varredura
MOF	<i>metal-organic framework</i>
NHE	<i>normal hydrogen electrode</i>
PANI	polianilina
PVP	polivinilpirrolidona
RCCS	<i>Research Centre for Carbon Solutions</i>
t_R	tempo de retenção
TCD	<i>thermal conductivity detector</i>
TEA	trietanolamina
UV	radiação ultravioleta
vis	radiação visível

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	21
1.1 OBJETIVOS GERAL E ESPECÍFICOS.....	22
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
2.1 O DIÓXIDO DE CARBONO (CO ₂) E SEU PAPEL NA ATMOSFERA TERRESTRE.....	24
2.1.1 Formas de utilização do CO ₂	26
2.2 REDUÇÃO FOTOCATALÍTICA DO CO ₂ EM PRESENÇA DE H ₂ O.....	27
2.2.1 Parâmetros que afetam a reação de fotorredução do CO ₂ em água.....	31
2.2.1.1 Meio reacional.....	31
2.2.1.2 pH do meio.....	34
2.2.1.3 Temperatura e pressão.....	35
2.2.1.4 Efeito da alcalinidade e adição de agentes sequestrantes de lacunas.....	36
2.2.1.5 Solvente.....	37
2.2.2 Parâmetros que influenciam a eficiência dos catalisadores.....	38
2.2.2.1 Morfologia e fase cristalina.....	39
2.2.2.2 Cocatalisadores.....	42
2.3 CATALISADORES DE BISMUTO.....	44
2.3.1 Tungstato e molibdato de bismuto (Bi ₂ WO ₆ e Bi ₂ MoO ₆).....	46
2.3.2 Catalisadores de bismuto aplicados na fotorredução do CO ₂	47
3 MATERIAIS E MÉTODOS	53
3.1 REAGENTES, MATERIAIS E EQUIPAMENTOS.....	53
PARTE I: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	
3.2 SÍNTESE DOS CATALISADORES.....	54
3.2.1 Bi ₂ MoO ₆	55
3.2.1.1 Bi ₂ MoO ₆ - H ₂ O.....	55
3.2.1.2 Bi ₂ MoO ₆ - EG/Et.....	56
3.2.2 Adição do surfactante PVP.....	56
3.2.2.1 Bi ₂ WO ₆ - PVP.....	56
3.2.2.2 Bi ₂ MoO ₆ - PVP.....	57
3.3 CARACTERIZAÇÕES DOS CATALISADORES.....	57

PARTE II: EXPERIMENTOS EM FASE LÍQUIDA

3.4 SISTEMA FOTOCATALÍTICO EM FASE LÍQUIDA	59
3.4.1 Realização dos experimentos em fase líquida	59
3.4.2 Análise das amostras líquidas	61
3.5 ENSAIOS EM FASE LÍQUIDA	62
3.5.1 Ensaio preliminares	62
3.5.1.1 Fotólise	63
3.5.1.2 Ensaio sem presença de NaHCO ₃	63
3.5.1.3 Ensaio sem presença de radiação	63
3.5.1.4 Concentração de catalisador	63
3.5.1.5 Concentração de bicarbonato de sódio (NaHCO ₃)	64
3.5.2 Ensaio de redução fotocatalítica do CO ₂ em fase líquida	64

PARTE III: EXPERIMENTOS EM FASE GASOSA

3.6 SISTEMA FOTOCATALÍTICO EM FASE GASOSA	65
3.6.1 Realização dos experimentos em fase gasosa	66
3.6.1.1 Preparação do catalisador	66
3.6.1.2 Preparação do reator	66
3.6.1.3 Reação de fotorredução	67
3.6.2 Análise das amostras gasosas	67
3.7 ENSAIOS EM FASE GASOSA	68
3.7.1 Ensaio preliminares	69
3.7.1.1 Testes de comparação entre os catalisadores	69
3.7.1.2 Massa de catalisador	69
3.7.1.3 Taxa volumétrica de CO ₂	69
3.7.2 Ensaio de redução fotocatalítica do CO ₂ em fase gasosa	70

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

72

4.1 ENSAIOS PRELIMINARES EM FASE LÍQUIDA	72
4.1.1 Identificação dos produtos	72
4.1.2 Identificação e quantificação de etanol	73
4.1.3 Ensaio de fotólise, sem presença de NaHCO ₃ e sem presença de radiação	75
4.1.4 Concentração de catalisador	75
4.1.5 Concentração de NaHCO ₃	76
4.1.6 Análise da repetibilidade da síntese	76

4.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO Bi_2MoO_6 OBTIDOS COM DIFERENTES SOLVENTES.....	77
4.2.1 <i>Análise de DRX</i>	77
4.2.2 <i>Morfologia e área superficial</i>	79
4.2.3 <i>Energia de band gap e potencial zeta</i>	83
4.2.4 <i>Redução fotocatalítica do CO_2</i>	84
4.2.4.1 Bi_2MoO_6 - H_2O	85
4.2.4.2 Bi_2MoO_6 - EG/Et.....	88
4.3 INFLUÊNCIA DA MORFOLOGIA NO DESEMPENHO DOS CATALISADORES Bi_2WO_6 E Bi_2MoO_6	89
4.3.1 <i>Análise de DRX</i>	90
4.3.2 <i>Morfologia e área superficial</i>	92
4.3.3 <i>Energia de band gap e potencial zeta</i>	96
4.3.4 <i>Redução fotocatalítica do CO_2</i>	97
4.3.4.1 Bi_2WO_6 - PVP.....	98
4.3.4.2 Bi_2MoO_6 - PVP.....	100
4.4 ENSAIOS PRELIMINARES EM FASE GASOSA.....	103
4.4.1 <i>Comparação entre Bi_2MoO_6 e Bi_2WO_6</i>	103
4.4.2 <i>Massa de catalisador</i>	104
4.4.3 <i>Taxa volumétrica de CO_2</i>	104
4.5 REDUÇÃO FOTOCATALÍTICA DO CO_2 COM Bi_2WO_6 EM FASE GASOSA.....	106
5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	117
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	120
APÊNDICE A – TRABALHOS ORIUNDOS DA TESE.....	133
APÊNDICE B – DADOS EXPERIMENTAIS.....	135
APÊNDICE C – ENSAIO COM RODAMINA B.....	139
APÊNDICE D – CÁLCULO DA ENERGIA DE BAND GAP.....	140

1 INTRODUÇÃO

As mudanças climáticas, apesar de serem um processo natural, estão ocorrendo mais rapidamente e com impactos progressivamente maiores na vida do planeta. Alguns autores acreditam que essa aceleração se deve, principalmente, às emissões antropogênicas de dióxido de carbono (CO₂), provenientes, sobretudo, do uso de combustíveis fósseis. Estudos indicam que a concentração de CO₂ na atmosfera aumentou em torno de 31% nos últimos 200 anos (Tahir, M. e Amin, 2013b).

A redução da concentração de CO₂ na atmosfera é uma questão-chave para o Brasil, que tem tido um aumento de emissões nos últimos anos e, atualmente, é considerado o sétimo maior poluidor do planeta.

A utilização de CO₂ como fonte de carbono para a produção de combustíveis (metanol, etanol, metano, etc.) é, portanto, uma alternativa possível para a resolução desse problema, além de contribuir para a geração de energia. O maior desafio do processo, no entanto, está no fornecimento da energia necessária para a transformação do CO₂ em outros produtos, por se tratar de uma molécula altamente estável (Tahir, M. e Amin, 2013b; Nahar *et al.*, 2017).

Entre as tecnologias disponíveis para a redução do CO₂, destaca-se a fotocatalise heterogênea, um processo que pode ser realizado em condições ambientes de temperatura e pressão, e que possibilita a utilização da radiação solar como fonte de energia. Por essas razões, esse método também é conhecido como “fotossíntese artificial”.

Para que a fotocatalise heterogênea possa ser usada em aplicações industriais, porém, um longo caminho ainda precisa ser percorrido, e o primeiro obstáculo está na obtenção de um fotocatalisador que apresente baixo custo, alta seletividade e, sobretudo, alta eficiência de conversão. Além desses requisitos, não deve ser tóxico e, para que esse fotocatalisador possa aproveitar ao máximo a radiação solar, é desejável que ele seja ativo principalmente sob radiação visível, que corresponde a uma parcela de mais de 40% do espectro solar (Li, K. *et al.*, 2016).

Nesse contexto, os catalisadores à base de bismuto têm atraído grande interesse por possuírem valores menores de *band gap* e uma banda de valência mais dispersa que favorece a mobilidade das lacunas fotogeradas, auxiliando as reações de oxidação (Kudo e Hiji, 1999). Além disso, o bismuto apresenta um valor de mercado muito inferior ao de outros metais (ouro, titânio, prata, entre outros) o que torna o seu uso economicamente atrativo.

Nos últimos anos, diversas sínteses de catalisadores de bismuto foram propostas, sendo obtidos catalisadores das mais diversas formas e com alta eficiência para a degradação de poluentes aquosos, sob radiação visível e solar. Entre as mais variadas formas de se sintetizar catalisadores de bismuto, os métodos hidro e solvotérmicos são os mais largamente utilizados, principalmente devido à simplicidade da técnica, menor custo e ocorrer em temperaturas mais baixas.

A utilização de catalisadores de bismuto para a fotorredução do CO_2 , contudo, ainda é muito pequena, com poucos trabalhos encontrados na literatura. E, para que se obtenham fotocatalisadores adequados, é fundamental que se estude os parâmetros de síntese, identificando quais e como estes afetam a sua eficiência.

E, além do desenvolvimento de um catalisador de bismuto com as características desejadas, nota-se também, devido ao pouco conhecimento científico, a necessidade de um estudo aprofundado dos parâmetros da reação de redução que afetam a sua eficiência, de maneira a compreender melhor o comportamento desses catalisadores na fotorredução do CO_2 .

1.1 Objetivos geral e específicos

O objetivo geral desta tese é o estudo dos parâmetros de síntese de catalisadores de bismuto, para que possuam maior atividade possível, sob radiação UV e visível, e capazes de reduzir fotocataliticamente o CO_2 , gerando produtos de maior valor agregado, etanol e monóxido de carbono, em fase líquida e gasosa, respectivamente. Para tal, os objetivos específicos são:

- (a) estudar o efeito do pH e da temperatura na síntese do Bi_2MoO_6 realizada em presença de dois diferentes solventes (água e etilenoglicol/etanol);
- (b) avaliar a influência da morfologia de dois tipos diversos de catalisadores de bismuto (Bi_2WO_6 e Bi_2MoO_6) através da adição de diferentes concentrações do surfactante polivinilpirrolidona (PVP) sob diferentes tempos de síntese;
- (c) investigar a influência das modificações realizadas nas sínteses dos catalisadores na redução fotocatalítica do CO_2 sob radiação visível (LED) em meio aquoso;
- (d) avaliar o comportamento fotocatalítico de catalisadores de bismuto na reação de fotorredução do CO_2 sob radiação UV/vis quando utilizados em reator em fase gasosa.

(e) estudar os fatores que afetam a reação de redução do CO₂ com catalisadores de bismuto, em fase gasosa, visando a otimização dos produtos formados e avaliação da seletividade.

Esta tese de doutorado foi desenvolvida no Laboratório de Reatores (LARET), dentro da linha de pesquisa “Cinética Aplicada, Catálise e Reatores Químicos e Biorreatores” do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (PPGEQ/UFRGS). O doutorado sanduíche foi realizado no *Research Centre for Carbon Solutions* (RCCS), na Heriot-Watt University, Edimburgo, Escócia.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

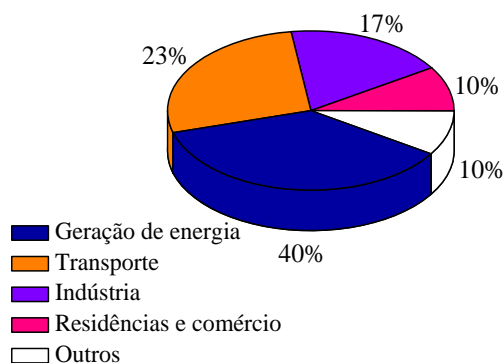
O foco desta revisão bibliográfica é o processo de redução fotocatalítica do CO₂ em presença de água. Serão abordados os parâmetros reacionais que afetam esse processo, bem como os fatores que influenciam a eficiência dos fotocatalisadores para essa reação em específico. Ainda, serão apresentadas informações sobre os catalisadores à base de bismuto, com destaque para o Bi₂MoO₆ e o Bi₂WO₆, e os trabalhos publicados utilizando esses catalisadores na fotorredução do CO₂.

2.1 O Dióxido de Carbono (CO₂) e seu papel na atmosfera terrestre

CO₂ é um gás incolor, inodoro, opticamente inerte às radiações ultravioleta (UV) e visível (vis) e possui baixa afinidade eletrônica. Sua molécula é linear, com uma dupla ligação entre os átomos de carbono e oxigênio (O=C=O), o que a torna extremamente estável, devido, principalmente, ao alto potencial de dissociação - ~ 750 KJ mol⁻¹ - da ligação C=O (Song, C., 2006; Chang *et al.*, 2016; Li, K. *et al.*, 2016; Nikokavoura e Trapalis, 2017). Ou seja, uma grande quantidade de energia é necessária para que ocorra a transformação da molécula de CO₂ em outros compostos químicos.

O CO₂ também um importante gás da atmosfera terrestre pois faz parte do ciclo do carbono, um mecanismo essencial, responsável por manter a sua concentração constante na atmosfera. Ele é liberado na atmosfera através de processos naturais, como erupções vulcânicas e processos respiratórios e através de atividades humanas, como a queima de combustíveis fósseis.

Nos últimos anos, entretanto, o crescimento da população, o aumento da produção industrial e a mudança do estilo de vida levaram a um crescimento exponencial do consumo energético, proveniente, principalmente, dos combustíveis fósseis, o que vem gerando um aumento da concentração de CO₂ na atmosfera (Tahir, M. e Amin, 2013b). A combustão de combustíveis fósseis, somente, é responsável pela liberação anual de 30 Gt de CO₂ (Stolarczyk *et al.*, 2018). A Figura 2.1 apresenta as principais fontes atuais de emissão de CO₂ atmosférico.

Figura 2.1 - Emissão de CO₂ proveniente de diferentes setores.

Fonte: De_Richter *et al.* (2013) *apud* Nikokavoura e Trapalis (2017).

Estimativas do Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC - *Intergovernmental Panel on Climate Change*) indicam que a concentração de CO₂ na atmosfera irá atingir 590 ppm até 2100, o que levará a um aumento de 1,9 °C na temperatura do planeta, processo conhecido como aquecimento global (Li, K. *et al.*, 2016). A concentração de CO₂ na atmosfera aumentou de 277 ppm em 1750 (início da era industrial) para 405 ± 0,1 ppm em 2017 (Le Quéré *et al.*, 2018). No primeiro trimestre de 2020, esse valor é de 413 ppm, o que significou um aumento de 0,9 °C na temperatura média da Terra, em comparação com a média dos últimos séculos¹. O aquecimento global causa o degelo das calotas polares, gerando um aumento do nível dos oceanos, além de provocar mudanças extremas nas condições climáticas do planeta (ventos anormais, aridez, excesso ou falta de precipitações) e alterações do equilíbrio radioativo do planeta, causando danos irreversíveis ao meio ambiente (Nikokavoura e Trapalis, 2017). Estudos mostram que, para que a temperatura do planeta fique estável, as emissões globais de CO₂ devem ser reduzidas, até 2050, entre 50 e 80% em relação aos níveis de emissões observados nos últimos anos (Tahir, M. e Amin, 2013b).

No Brasil, houve um aumento na emissão de CO₂ no ano de 2016, passando para 2,278 bilhões de toneladas brutas, contra 2,091 bilhões em 2015. Isso significa 3,4% do total mundial, o que mantém o País como sétimo maior emissor de gases de efeito estufa do planeta. A maior fonte de emissão de CO₂ no país é proveniente das mudanças de uso da terra e florestas, causados por atividades como agricultura e pecuária².

¹ <https://climate.nasa.gov/vital-signs/carbon-dioxide/>

² SEEG - Sistema de Estimativas de Emissões e Remoções de Gases de Efeito Estufa

Há basicamente três formas principais de se reduzir a quantidade de CO₂ que é lançada na atmosfera: redução direta das emissões, captura e armazenamento (CCS – *CO₂ capture and storage*) e a utilização do CO₂ (Li, K. *et al.*, 2014).

A redução direta das emissões é um objetivo difícil de ser atingido devido ao aumento da população e conseqüente demanda energética, além dos poucos incentivos governamentais (Nahar *et al.*, 2017). Mesmo com o aumento de fontes renováveis de energia, representando 20% da oferta global, a geração de energia ainda é, e será por um bom tempo, baseada no uso de combustíveis fósseis (Stolarczyk *et al.*, 2018).

O CCS consiste na captura de CO₂ de várias fontes pontuais, como usinas de energia e instalações industriais, a sua concentração, pressurização, e, finalmente, o seu armazenamento em oceanos ou no subsolo em formações geológicas. O problema dessa tecnologia está no risco ambiental de vazamento e na necessidade de grande quantidade de energia para a compressão e transporte do gás (Goepfert *et al.*, 2014; Nahar *et al.*, 2017).

Desse modo, pensando em diminuir o excesso de CO₂ e atender a demanda por produtos à base de carbono, surgiu o processo denominado CCUS – *CO₂ capture, utilization and storage*. O CCUS consiste na captura de CO₂ de qualquer fonte, e a sua reciclagem em novos produtos, principalmente combustíveis, utilizando uma fonte de energia renovável (Alper e Yuksel Orhan, 2017). Esses processos químicos, tendo como fonte primária o CO₂, apresentam uma nova fonte de energia para sociedade, diminuindo a dependência dos combustíveis fósseis, além de potencialmente fechar o ciclo do carbono (Chen, X. e Jin, 2019).

2.1.1 Formas de utilização do CO₂

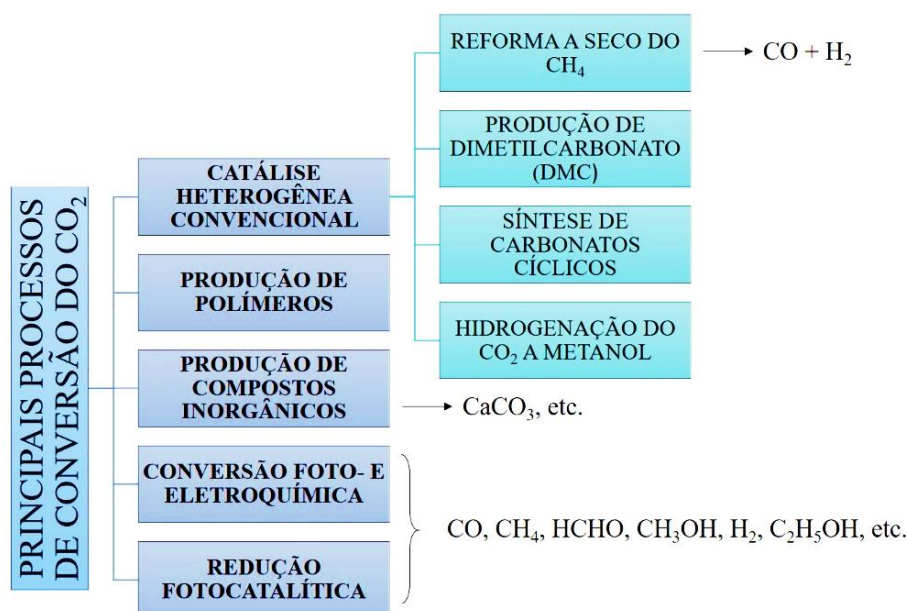
A utilização do CO₂ pode ser feita de duas maneiras: (1) uso do CO₂ puro, sem qualquer conversão, como por exemplo na recuperação aprimorada de petróleo por inundação; (2) conversão do CO₂ em produtos químicos e combustíveis, através de processos químicos (conversão química/catalítica) ou biológicos (conversão enzimática) (Alper e Yuksel Orhan, 2017; Zheng *et al.*, 2017).

As conversões enzimáticas, como a fotossíntese, são processos biológicos/bioquímicos que ocorrem em organismos vivos (Zheng *et al.*, 2017). As conversões químicas englobam uma gama de processos, tais como os mostrados na Figura 2.2, onde podem ser vistos os principais métodos químicos de conversão do CO₂ e alguns dos produtos de maior ocorrência. Alguns desses processos, todavia, tem como desvantagens o alto consumo de energia, a operação em

altas temperaturas e pressão e a baixa seletividade (Tahir, M. e Amin, 2013b; Wang, W. *et al.*, 2016).

Nesse cenário, a redução do CO₂ por fotocatalise heterogênea, vem atraindo a atenção dos pesquisadores, por operar em temperatura e pressão ambiente, e por possibilitar a utilização da radiação solar como fonte de energia. Ou seja, esse processo utiliza CO₂, energia solar, água e um catalisador sintético, com o objetivo de produzir outros produtos à base de carbono, motivo pelo qual também é conhecido como fotossíntese artificial (Tahir, M. e Amin, 2013b; Xie *et al.*, 2016; Nikokavoura e Trapalis, 2017).

Figura 2.2 - Principais métodos químicos de conversão do CO₂.



Fonte: Alper e Yuksel Orhan (2017).

2.2 Redução fotocatalítica do CO₂ em presença de H₂O

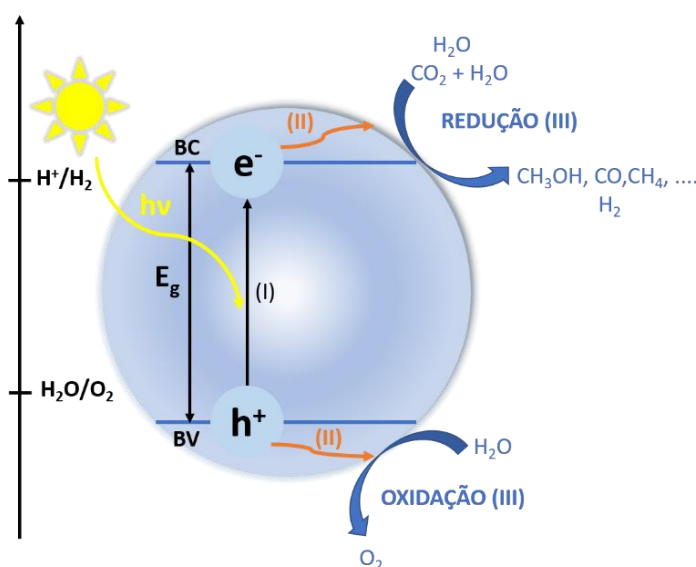
Fotocatálise heterogênea é, de uma maneira geral, o processo no qual um semicondutor é irradiado com fótons de energia igual ou superior a sua energia de *band gap* (E_g), induzindo a migração de elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) e formando o par elétron-lacuna. Os elétrons e as lacunas fotogerados, ao migrarem para a superfície do catalisador, participam de vários processos de oxidação e redução, produzindo o produto final (Herrmann, J.-M., 1999).

A redução fotocatalítica do CO₂, em presença de água, é um processo complexo, uma vez que água pode atuar tanto como doadora de prótons como receptora de elétrons,

modificando assim o mecanismo da reação. De maneira simplificada, o processo ocorre em três principais etapas (Figura 2.3) (Li, K. *et al.*, 2016; Xie *et al.*, 2016; Sohn *et al.*, 2017):

- I) Na primeira etapa, ocorre a separação do par elétron-lacuna quando o catalisador é irradiado com uma fonte de energia apropriada.
- II) Os elétrons e as lacunas migram para a superfície do catalisador, entrando em contato com o meio reacional. É válido salientar que somente uma fração dos pares elétrons-lacunas conseguem atingir a superfície, a grande maioria sofre recombinação, liberando a energia na forma de calor ou fótons.
- III) Na terceira etapa, os elétrons foto gerados que atingiram a superfície reduzem o CO_2 , ou as suas outras espécies, adsorvido no catalisador, gerando produtos como CO , HCHO , CH_3OH , etc., enquanto a água é oxidada a O_2 . Em alguns casos, a redução da H_2O pode competir com a redução do CO_2 .

Figura 2.3 - Mecanismo básico de fotorredução do CO_2 na presença de água em um semicondutor.

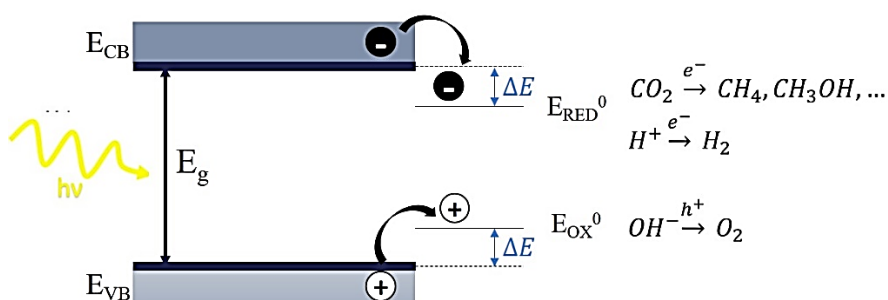


Fonte: baseado em Xie *et al.* (2016).

No entanto, para que os elétrons e as lacunas foto gerados tenham energia suficiente para realizar as reações de redução e oxidação, é necessário que sejam respeitadas as leis termodinâmicas: o semicondutor deve possuir uma banda de condução mais negativa (maior) do que o potencial redox da redução do CO_2 ; e, ao mesmo tempo, a banda de valência deve possuir um potencial redox mais positivo (menor) do que o potencial de oxidação da H_2O a O_2 (Figura 2.4) (Sun, Zhenyu *et al.*, 2017).

A Tabela 2-1 apresenta os potenciais padrão de redução para a fotorredução do CO₂ em água. Como pode ser observado, apesar de requerer apenas dois elétrons, a reação de redução direta do CO₂ possui um potencial altamente negativo, o que limita a ocorrência dessa reação. As reações com múltiplos elétrons, e que envolvem outros íons além da molécula de CO₂, requerem um potencial redox significativamente menor, sendo, portanto, muito mais favoráveis e prováveis de acontecerem (Nahar *et al.*, 2017).

Figura 2.4 - Diagrama de energia para o processo de redução fotocatalítica do CO₂ sobre um semicondutor.



Fonte: adaptado de Stolarczyk *et al.* (2018).

Tabela 2-1 - Potenciais de redução para o processo de redução do CO₂ em presença de água.

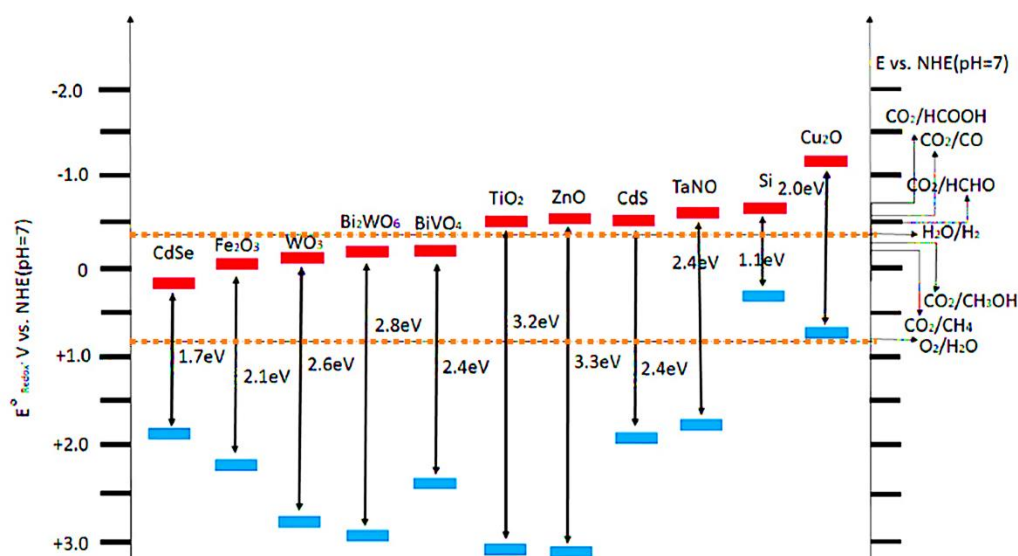
Reação	E_{Redox}^0 (V) vs. NHE (pH = 7 e 25 °C)
$\text{CO}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \bullet\text{CO}_2^-$	-1,90
$\text{CO}_2 + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HCO}_2^-$	-0,49
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	-0,53
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HCOOH}$	-0,61
$\text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$	-0,48
$\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	-0,38
$\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,24
$2\text{CO}_2 + 9\text{H}_2\text{O} + 12\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 12\text{OH}^-$	-0,33
$2\text{H}_2\text{O} + 4\text{h}^+ \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+$	0,82
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	-0,42

Fontes: (Tahir, M. e Amin, 2013b; Ola e Maroto-Valer, 2015).

Do ponto de vista termodinâmico, a formação de metano, metanol e etanol são as reações mais favoráveis de ocorrerem, devido aos menores potenciais. A cinética dessas reações, porém, é lenta, devido ao grande número de elétrons envolvidos. Isso mostra que a redução fotocatalítica do CO_2 é um processo complexo tanto do ponto de vista cinético quanto termodinâmico, sendo um grande desafio obter uma alta seletividade e alto rendimento.

Além disso, a capacidade de realizar cada uma dessas reações, bem como o produto formado, irá depender fortemente do semicondutor utilizado na reação. A Figura 2.5 apresenta os potenciais das bandas de valência e de condução e o *band gap* dos semicondutores fotocatalíticos mais estudados, comparando-os com os potenciais redox envolvidos nas reações de redução do CO_2 .

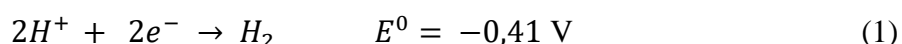
Figura 2.5 - Representação esquemática dos potenciais das bandas de valência e de condução e o bandgap de vários semicondutores e o potencial redox dos compostos envolvidos na redução do CO_2 em pH 7.



Fonte: Nahar *et al.* (2017).

Analisando os semicondutores mostrados, observa-se que somente quatro deles (TiO_2 , ZnO , CdS e TaNO) cumprem os dois requisitos em relação às bandas de valência e de condução, isto é, só esses quatro seriam capazes de reduzir diretamente a molécula do CO_2 . E, ainda, apenas dois (CdS e TaNO) possuem valores de *band gap* baixos o suficiente para serem excitados por radiação visível ($E_g \leq 3,0$ eV). Ou seja, são poucos os semicondutores que cumprem os requisitos termodinâmicos e são capazes de aproveitar a maior parte da radiação solar. Desse modo, as reações de redução com catalisadores com menores *band gap*, na maioria das vezes, ocorrem através da redução de outras espécies químicas provenientes do CO_2 .

Um outro problema enfrentado na reação de redução fotocatalítica do CO₂ em presença de água é a competição entre as reações de redução do CO₂ e da H₂O, uma vez que o potencial de redução da água (H⁺) (equação 1) possui um valor próximo aos das reações que envolvem a redução do CO₂. Além disso, a ativação da H₂O é muito mais fácil e sua redução envolve apenas 2 elétrons, o que a torna cineticamente mais favorável que muitas das outras reações. A H₂O, também, devido a sua natureza polar, possui uma maior tendência a adsorver na superfície dos catalisadores do que o CO₂, o que gera uma competição entre as duas espécies, dificultando ainda mais o processo (Chang *et al.*, 2016; Xie *et al.*, 2016).



De modo geral, a fotorredução do CO₂ é uma reação que envolve uma grande transferência de elétrons, como mostrado na Tabela 2-1, apresentando grandes desafios cinéticos e termodinâmicos devido, principalmente, à alta estabilidade de sua molécula. A atividade e a seletividade da reação são, portanto, influenciadas pelas condições na qual a reação é realizada e pelas propriedades dos semicondutores utilizados. Tornam-se necessários, então, estudos aprofundados sobre ambos os aspectos, tal como serão vistos nas próximas seções.

2.2.1 Parâmetros que afetam a reação de fotorredução do CO₂ em água

2.2.1.1 Meio reacional

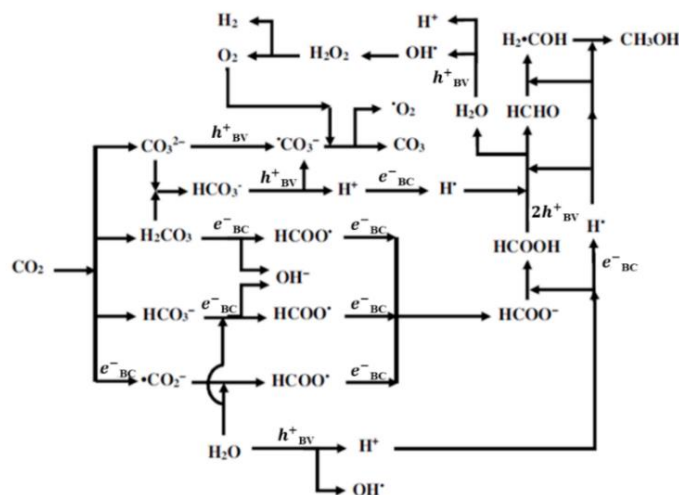
Diversos estudos disponíveis na literatura (Tabela 2-2) mostram que a reação com o CO₂ é altamente dependente do meio reacional, podendo apresentar produtos distintos de acordo com o regime: sólido/líquido ou sólido/gás. Ou seja, um mesmo catalisador pode formar diferentes produtos mudando-se somente as condições do meio.

Uma predominância de produtos como metanol e ácido fórmico é observada em meio aquoso, enquanto que, em meio gasoso, a formação de monóxido de carbono e metano é preponderante (Karamian e Sharifnia, 2016). Essa diferença entre os produtos formados está diretamente ligada ao mecanismo da reação de redução do CO₂. Alguns trabalhos, como os de Pougín *et al.* (2016), Fresno *et al.* (2018) e Shkrob *et al.* (2012) estão focados em entender como ocorre essa reação, porém, a maioria dos estudos sobre o mecanismo foram realizados com o TiO₂. Logo, ainda não há evidências suficientes para que haja um consenso entre os pesquisadores, mas autores como Fresno *et al.* (2018), acreditam que os resultados obtidos com o TiO₂ podem ser aplicados também a outros materiais.

Tabela 2-2 - Trabalhos de fotorredução de CO₂ em meio líquido e gasoso na presença de H₂O e diferentes catalisadores.

Catalisador	Fase	Fonte de irradiação	Principal(is) produto(s)	Referência
Pt/CuAlGaO ₄	gás	lâmpada de Xe	CH ₄	Chen, C.-Y. <i>et al.</i> (2017)
	líquida	300 W	CH ₃ OH	
CuFe ₂ O ₄ /TiO ₂	líquida	lâmpada de Xe 500 W	CH ₃ OH	Uddin <i>et al.</i> (2015)
TiO ₂	líquida	lâmpada fluorescente	CH ₃ OH	Ali <i>et al.</i> (2017)
	gás	visível de 11 W	CH ₄ e CO	
ZnO/CeO ₂	gás	lâmpada de Xe 300 W	CO e CH ₄	Xiong <i>et al.</i> (2017)
ZnO	líquida	lâmpada de Xe 300 W	CH ₃ OH	Xiong <i>et al.</i> (2017)

Em meio aquoso, a reação pode ocorrer a partir da redução direta do CO₂ ou através de quatro caminhos principais, tendo como precursores as espécies CO₃²⁻, HCO₃⁻, H₂CO₃ e •CO₂. Cada uma dessas espécies adsorvem na superfície dos catalisadores de diferentes maneiras, proporcionando distintos mecanismos de reação, e, conseqüentemente, formando diferentes produtos (Karamian e Sharifnia, 2016; Li, K. *et al.*, 2016). A Figura 2.6 apresenta o provável mecanismo da reação de redução do CO₂ em meio aquoso.

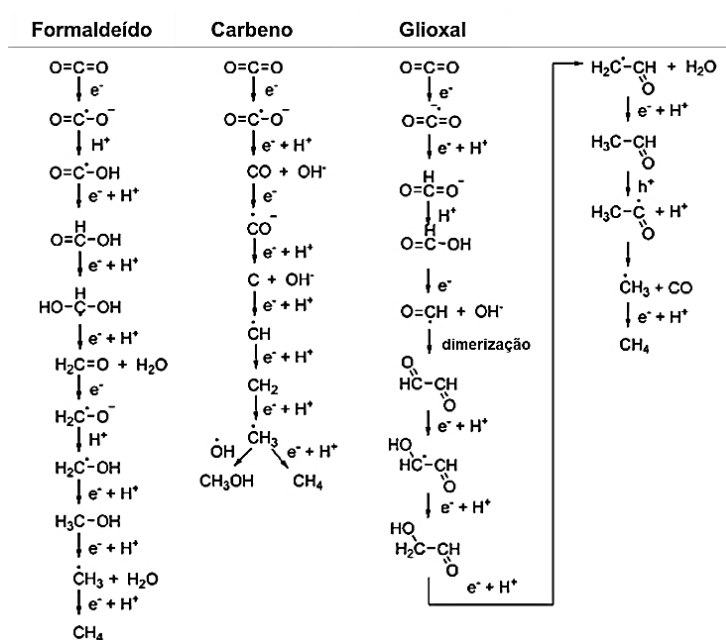
Figura 2.6 - Mecanismo de reação proposto para a redução fotocatalítica de CO₂ em meio aquoso.

Fonte: Karamian e Sharifnia (2016).

Em meio gasoso, contudo, a reação ocorre majoritariamente a partir do ânion radical $\bullet\text{CO}_2^-$. E, entre a infinidade de possíveis caminhos de reação, três deles são os mais discutidos pela comunidade científica atualmente: (1) mecanismo formaldeído, (2) mecanismo carbeno e (3) mecanismo glioxal. Como pode-se observar na Figura 2.7, os dois primeiros consideram apenas as etapas de redução que envolvem a transferência de elétrons e átomos de hidrogênio, enquanto que a via glioxal considera tanto as etapas de redução quanto as de oxidação (Fresno *et al.*, 2018). O maior problema desses mecanismos está na formação do radical $\bullet\text{CO}_2^-$, uma vez que, como mostrado anteriormente, a formação desse radical a partir da molécula do CO_2 possui um potencial de redução muito alto (-1,9 V), não sendo possível de ser realizada pela maioria dos semicondutores (Pougin *et al.*, 2016).

Entretanto, o modo como o CO_2 adsorve na superfície do catalisador, pode causar uma desestabilização da molécula, o que tornaria a formação do $\bullet\text{CO}_2^-$ mais favorável. As diferenças entre os mecanismos estão relacionadas, portanto, ao modo com que a molécula do CO_2 adsorve na superfície do catalisador, além de outros parâmetros reacionais como concentração de água, temperatura e pressão (Habisreutinger *et al.*, 2013; Pougin *et al.*, 2016; Fresno *et al.*, 2018). Essa complexidade no processo demonstra a importância do estudo dos parâmetros reacionais, assim como da interação entre o CO_2 e o catalisador, para que se possa realizar as reações com a seletividade desejada.

Figura 2.7 - Três dos principais mecanismos propostos para a redução do CO_2 em meio gasoso.



Fonte: Fresno *et al.* (2018).

2.2.1.2 pH do meio

Como dito anteriormente, a reação de redução do CO₂, quando em meio aquoso, pode ocorrer a partir da redução direta do CO₂ molecular, ou a partir das suas espécies dissolvidas em água (H₂CO₃, CO₃²⁻, HCO₃⁻). A solubilidade do CO₂ e a concentração dessas espécies são fortemente dependentes do pH do meio reacional (Karamian e Sharifnia, 2016).

Em pH maiores que 10, a solução aquosa de CO₂ contém, em sua grande maioria, o íon CO₃²⁻. E, em pH menores que 4, há uma predominância das espécies H₂CO₃/CO₂. Já em pH próximos a 7, as três formas (ácido carbônico e os íons bicarbonato e carbonato) estão presentes (Karamian e Sharifnia, 2016).



A presença dessas espécies torna-se muito importante em catalisadores com bandas de condução com potenciais pequenos, uma vez que, do ponto de vista termodinâmico, as reações de redução dessas espécies são mais favoráveis (Tabela 2-3). A escolha do pH de trabalho, todavia, não é algo simples, uma vez que em pH básico, a solubilidade do CO₂ é maior e a maior concentração de íons HO⁻ diminui a recombinação dos pares elétron-lacuna fotogerados (Karamian e Sharifnia, 2016). Por outro lado, a maior presença de íons H⁺, meio ácido, pode diminuir o potencial de redução do CO₂ como mostrado nas equações da Tabela 2-1 (Corma e Garcia, 2013). A maioria dos autores, contudo, preferem trabalhar em pH básicos, como será melhor explicado no item 2.2.1.4.

O pH, além do mais, também afeta as cargas na superfície do catalisador, favorecendo, ou não, a adsorção das espécies através da atração eletrostática. Logo, um controle do pH do meio reacional é de grande importância para a reação de redução do CO₂, com influência direta no rendimento e na seletividade dos produtos formados.

Tabela 2-3 - Potenciais de redução das reações do ácido carbônico e íon carbonato.

Reação	E ⁰ (V) vs. NHE (pH = 7)
H₂CO₃ + 4H⁺ + 4e⁻ → HCHO + 2H₂O	-0,050
H₂CO₃ + 6H⁺ + 6e⁻ → CH₃OH + 2H₂O	+0,044
2CO₃²⁻ + 8H⁺ + 6e⁻ → CH₃OH + 2H₂O	+0,209

Fonte: Tahir, M. e Amin (2013b).

2.2.1.3 Temperatura e pressão

A temperatura e a pressão são outros dois parâmetros que influenciam a reação de redução do CO₂.

O processo fotocatalítico, usualmente, possui uma faixa ótima de temperatura, 293-353 K, pois para temperaturas muito baixas, ocorre uma diminuição da taxa global da reação e um aumento da energia de ativação aparente. Já em temperaturas superiores, a adsorção dos reagentes é desfavorecida (Herrmann, J.-M., 1999).

Poucos autores estudaram especificamente a influência da temperatura na reação de redução do CO₂, e, em todos os casos, foi observado que um aumento da temperatura (> 50 °C) provoca um aumento da eficiência da reação, ou seja uma maior produção do produto desejado foi observada (Yamashita *et al.*, 1995; Saladin e Alxneit, 1997; Guan *et al.*, 2003; Wang, Z.-Y. *et al.*, 2010; Poudyal e Laursen, 2018). Isso ocorre devido ao aumento da velocidade específica da reação e a um efeito sinérgico entre a energia térmica e a energia proveniente dos fótons (Ola e Maroto-Valer, 2015). Kaneco *et al.* (1997), por sua vez, observaram que um aumento de 10 °C na temperatura não provoca influência no processo fotorredutivo, tal como ocorre na maioria das reações fotocatalíticas.

O problema de se trabalhar a altas temperaturas (> 200 °C) está na elevação dos custos devido à necessidade de uma fonte de energia, de reatores especiais e de um maior controle do processo (Ola e Maroto-Valer, 2015). Assim, na maioria das vezes, a fotorredução do CO₂ é realizada a temperatura constante e ambiente.

A pressão também é um parâmetro pouco estudado e os autores que o fizeram concluíram que o aumento da pressão possui uma influência positiva na redução do CO₂ (Mizuno *et al.*, 1996; Kaneco *et al.*, 1998; Tseng *et al.*, 2002). Isso ocorre devido a dois principais fatores: ao aumento da solubilidade, o que aumenta a quantidade de CO₂ adsorvido no catalisador e à diminuição da reação de redução da água gerando H₂ (Ma, Y. *et al.*, 2014; Ola e Maroto-Valer, 2015).

Tan *et al.* (2017) estudaram a influência da pressão parcial do CO₂ na atividade fotocatalítica do TiO₂ dopado com óxido de grafeno. Os autores mostraram que a taxa de formação do metano aumenta com o aumento da pressão parcial do CO₂ até atingir um limite, a partir do qual o aumento da pressão apresenta um efeito negativo. Segundo os autores, esse fenômeno ocorre devido à competição pelos sítios ativos do catalisador pela H₂O e o CO₂. A concentrações muito baixas de CO₂, a reação de redução da água seria favorecida. O excesso

de CO₂ no meio reacional, porém, faria com que a maioria dos sítios ativos fossem ocupados por essa molécula, diminuindo a reatividade do catalisador de uma maneira geral.

2.2.1.4 Efeito da alcalinidade e adição de agentes sequestrantes de lacunas

Além da competição pelos elétrons, outra desvantagem do uso de água como solvente é a baixa solubilidade do CO₂ (0,1449 g de CO₂/100 g de H₂O a 25 °C e 1 atm) (Song, C., 2006). No entanto, quanto maior a quantidade de CO₂ solúvel na água, maior será a sua disponibilidade no meio reacional. Assim, uma das maneiras de se aumentar a solubilidade do CO₂ na água é realizar a reação em meio alcalino, adicionado compostos como NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃, etc. (Li, X. *et al.*, 2016).

A solução alcalina mais utilizada é a de NaOH, uma vez que, além de aumentar a solubilidade, os íons HO⁻ podem atuar como um sequestrante de lacunas durante a formação do radical hidroxila (HO•). Apesar de muitos estudos empregarem a solução de NaOH com o intuito de melhorar o rendimento (Tabela 2-4), poucos trabalhos tiveram como objetivo encontrar as suas melhores condições de uso. Um trabalho encontrado foi o de Mao *et al.* (2012), no qual é realizado um estudo do efeito da adição e do aumento da concentração de NaOH na produção de metanol utilizando o catalisador BiVO₄. Os autores concluíram que, sem a adição de NaOH, nenhuma produção de metanol é observada e que o aumento da concentração aumenta o rendimento da reação.

Além de aumentar a alcalinidade do meio, outra forma de se melhorar a eficiência do processo de redução fotocatalítica é a adição de agentes sequestrantes de lacunas no meio reacional. Esses compostos reagem com as lacunas fotogeradas, diminuindo, assim, a recombinação dos pares elétrons-lacunas, e disponibilizando mais elétrons para a reação de redução. Além das hidroxilas citadas acima, alguns outros agentes sequestrantes utilizados na literatura são trietanolamina (TEA), trietilamina e álcool isopropílico (Kumar, Chauhan, *et al.*, 2015; Kumar, Kumar, *et al.*, 2015; Kumar, Mungse, *et al.*, 2015; Wang, Z. *et al.*, 2015).

Tabela 2-4 - Trabalhos de redução fotocatalítica em meio alcalino utilizando NaOH na presença de diferentes catalisadores.

Catalisador	Condições experimentais	Fonte de irradiação	Principal(is) produto(s)	Referência
Ce/TiO ₂	CO ₂ saturado em solução 0,2 M de NaOH	lâmpada de Hg 9 W	CH ₃ OH e HCHO	Chen, C.-Y. <i>et al.</i> (2017)
ZnS/ Montmorillonita	CO ₂ saturado em solução 0,2 M de NaOH	lâmpada de Xe 500 W	CO, CH ₄ e H ₂	Kočí <i>et al.</i> (2014)
Ag/NaTaO ₃ :A (A=Mg, Ca, Sr, Ba e La)	CO ₂ borbulhado em solução 0,1 M de NaOH	lâmpada de vapor de Hg 400 W	CO e H ₂	Nakanishi <i>et al.</i> (2017)
TiO ₂ (P25)	CO ₂ saturado em solução 0,2 M de NaOH	lâmpada de LED (UV) 100 W	CH ₃ OH	Cheng, X. <i>et al.</i> (2017)
Cu-C/TiO ₂	CO ₂ saturado em solução 0,2 M de NaOH	lâmpada germicida UV e radiação solar natural	CH ₃ OH	Kavil <i>et al.</i> (2017)

2.2.1.5 Solvente

Tendo em vista as dificuldades enfrentadas utilizando-se a água como solvente na reação de redução fotocatalítica do CO₂, alguns autores propõem o uso de diferentes solventes para contornar esses problemas.

Liu, B.-J. *et al.* (1997) estudaram o efeito de diferentes solventes na fotorredução do CO₂ utilizando TiO₂ e concluíram que há uma correlação linear entre a constante dielétrica do solvente e a fotogeração de elétrons, influenciando, assim, o mecanismo da reação. Em solventes pouco polares (baixa constante dielétrica), como tetracloreto de carbono (CCl₄) e diclorometano (CH₂Cl₂), ocorre uma solvatação do radical CO₂^{•-}, o que aumenta a sua absorção no catalisador e propicia a formação de CO. Já quando solventes polares são utilizados, como água e carbonato de propileno, há uma grande solvatação do ânion, tornando-o mais estável e

diminuindo a sua interação com a superfície do catalisador. Esse ânion mais estável tem uma maior tendência a interagir com os prótons do meio reacional, dando origem ao ácido fórmico.

Além da mudança do mecanismo reacional, um outro efeito que a troca de solvente pode causar é a mudança no potencial da banda de condução do catalisador a partir da influência do número de prótons disponíveis no meio reacional. Isto é, em solventes próticos, como metanol ou etanol, o potencial da banda de condução é significativamente mais positivo quando comparado com solventes apróticos, como acetonitrila e dimetilformamida (DMF) (Habisreutinger *et al.*, 2013).

Alguns autores realizaram a reação de redução do CO₂ utilizando solventes diferentes da água, como diclorometano, propanol e etilenoglicol, e, em todos os casos, um maior rendimento foi observado (Liu, B.-J. *et al.*, 1997; Song, G. *et al.*, 2014; Kumar, Mungse, *et al.*, 2015).

O uso de outros solventes, entretanto, aumenta o custo do processo, dificulta a análise dos produtos gerados, além de não ser ambientalmente amigável, e não permitir dar ao processo o nome de fotossíntese artificial. Desse modo, ao invés de alterar as condições reacionais, muitos autores vêm optando por modificar os catalisadores com o intuito de aumentar o rendimento e a seletividade da fotorredução do CO₂ em presença de água.

Ainda, além dos parâmetros citados acima, a redução fotocatalítica do CO₂ também é influenciada pelas mesmas variáveis comuns a todos os processos fotocatalíticos, tais como: concentração inicial do reagente (CO₂), massa de catalisador e características da radiação luminosa. A maneira como essas variáveis afetam a velocidade das reações fotocatalíticas já foram amplamente discutidas na literatura (Ollis *et al.*, 1991; Herrmann, J.-M., 1999; Gogate e Pandit, 2004; Teixeira e Jardim, 2004).

2.2.2 Parâmetros que influenciam a eficiência dos catalisadores

Desde 1979, quando a fotorredução do CO₂ utilizando o TiO₂ foi relatada pela primeira vez, vários autores já observaram que a eficiência de conversão da reação é fortemente controlada pelo desempenho do catalisador. Os fotocatalisadores semicondutores desempenham dois papéis principais nas reações: o primeiro é produzir elétrons e lacunas para participar das reações de redução e oxidação e o outro é fornecer os sítios ativos para que ocorram as reações (Peng *et al.*, 2017).

Desta forma, assim como a maioria das reações fotocatalíticas, a eficiência de um catalisador na reação de redução do CO₂ é determinada, principalmente, por 3 fatores: (1) eficiência de captação dos fótons, (2) velocidade de separação das cargas foto geradas e (3) quantidade de sítios ativos (maior adsorção) (Chang *et al.*, 2016; Li, K. *et al.*, 2016; Xie *et al.*, 2016).

Uma vez que o processo de recombinação das cargas ($\sim 10^{-9}$ s) é, na maioria das vezes, uma etapa muito mais rápida quando comparada com a reação ($\sim 10^{-3} - 10^{-8}$ s), a velocidade de separação do par elétron-lacuna é um parâmetro de grande importância reacional, principalmente na redução do CO₂ que envolve uma grande troca de elétrons (Xie *et al.*, 2016).

Além disso, a adsorção e a ativação da molécula do CO₂ na superfície do catalisador são duas etapas cruciais para que ocorra a reação de redução. De uma forma geral, quanto maior a área superficial de um catalisador, maior a quantidade de sítios ativos para que ocorra a adsorção do CO₂, e quanto maior a absorção maior a transferência de elétrons entre as moléculas (Chang *et al.*, 2016; Li, K. *et al.*, 2016).

Desta forma, as principais estratégias para o aprimoramento de fotocatalisadores para a redução do CO₂ estão focadas no aumento da adsorção da molécula e no aumento da eficiência de separação do par elétron-lacuna, como será visto a seguir.

2.2.2.1 Morfologia e fase cristalina

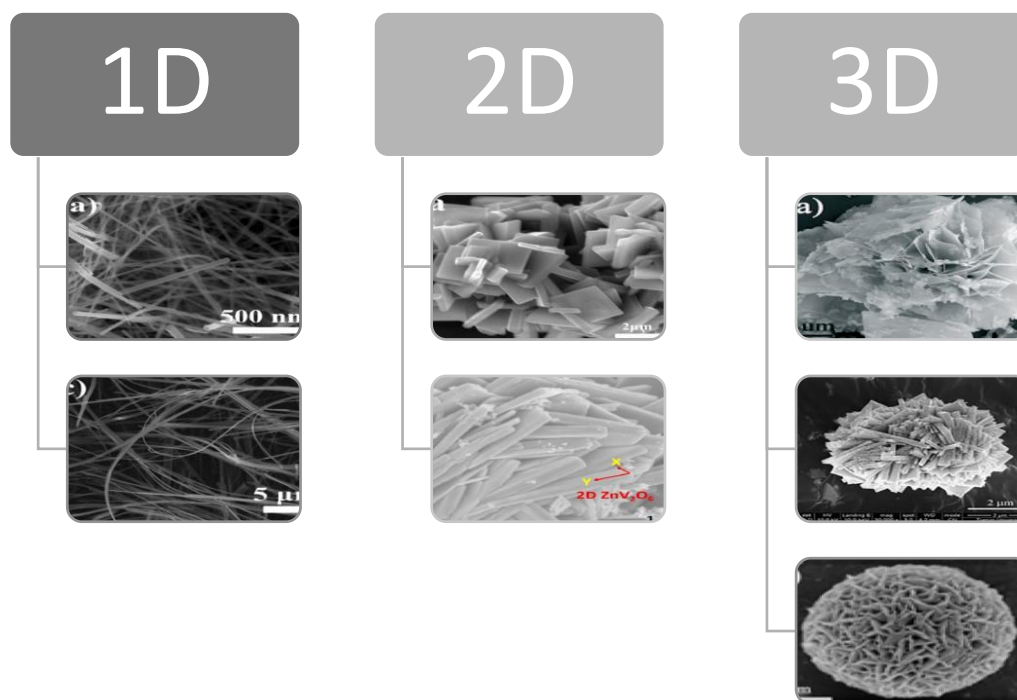
A estrutura de um semicondutor pode afetar diretamente a posição da banda de energia, a separação do pares elétron-lacuna e a reatividade da superfície do catalisador. Logo, é um fator de extrema importância para a redução do CO₂, visto que a obtenção de um semicondutor com uma determinada morfologia e, em alguns casos, exposição de facetas específicas, pode determinar a ocorrência ou não da reação de redução (Xie *et al.*, 2016).

A escolha da melhor morfologia para um determinado material é feita visando aumentar a eficiência de conversão e alterar a seletividade de determinado produto, o que nem sempre é uma tarefa simples. A redução do tamanho de partícula, por exemplo, provoca um aumento da área superficial específica do catalisador, porém, partículas pequenas demais podem apresentar problemas de absorção de luz e na mobilidade de cargas, causando uma diminuição da atividade fotocatalítica do material (Sohn *et al.*, 2017).

Os catalisadores utilizados em processos fotocatalíticos normalmente são sintetizados na forma de nanopartículas (0D); nanofibras, nanobastões ou nanotubos (1D); nanoplacas ou

nanofolhas (2D); ou estruturas hierárquicas (3D), como, esferas, flores, entre outros (Li, K. *et al.*, 2016). A Figura 2.8 apresenta alguns exemplos dessas morfologias já encontradas em catalisadores utilizados para a fotorredução do CO₂.

Figura 2.8 - Diferentes morfologias de catalisadores encontrados na literatura para a redução fotocatalítica do CO₂.



Fontes: (Feng *et al.*, 2014; Liu, L. *et al.*, 2014; Dai *et al.*, 2015; Akple *et al.*, 2016; Dai *et al.*, 2016; Bafaqeer *et al.*, 2018; Yang, Y. *et al.*, 2018).

Alguns estudos mostraram que uma alta redução do CO₂ pode ser obtida com semicondutores 1D ou 2D, devido, à alta concentração de sítios ativos e, principalmente, devido à rápida transferência de elétrons e lacunas fotogerados nesses catalisadores (Xie *et al.*, 2016). Alguns exemplos podem ser vistos na Tabela 2-5.

Outros estudos observaram, porém, uma maior eficiência em catalisadores 3D, quando comparados com outras morfologias (Liu, S. *et al.*, 2015; Liu, L., 2016; Bai, Y. *et al.*, 2017; Dai *et al.*, 2017; Pan, B. *et al.*, 2017). Os semicondutores com morfologia hierárquica apresentam uma alta eficiência de absorção de fótons, alta área superficial, presença de diversas interconectividades entre os poros, que facilitam a difusão dos reagentes e produtos pelos sítios ativos, além de possibilitar o ajuste das bandas de condução e de valência (Li, K. *et al.*, 2016).

Tabela 2-5 - Fotocatalisadores com morfologias 1D ou 2D aplicados na redução de CO₂.

Catalisador	Morfologia	Produto(s) formado(s)	Radiação	Referência
TiO ₂	nanotubos	CH ₄	simulador solar	Kar <i>et al.</i> (2019)
Zn ₂ GeO ₄	nanofitas	CO e CH ₄	UV-vis	Liu, Q. <i>et al.</i> (2014)
Na ₂ V ₆ O ₁₆ e Fe ₂ V ₄ O ₁₃	nanofitas	CH ₄	visível	Li, Ping <i>et al.</i> (2013) e Feng <i>et al.</i> (2014)
Cu ₂ O	nanofios	CH ₃ OH	UV-vis	Zeng <i>et al.</i> (2019)
g-C ₃ N ₄	nanofolhas	CO	simulação solar	Han <i>et al.</i> (2019)
Ho/N - TiO ₂	nanobastões	CH ₄	visível	Wang, X. <i>et al.</i> (2019)

Além da morfologia, a fase cristalina do catalisador também afeta a eficiência da reação de redução do CO₂, pois diferentes fases de um mesmo semicondutor possuem diferentes energias de *band gap* e diferentes estruturas eletrônicas, afetando a eficiência de absorção da radiação e a separação das cargas fotogeradas (Xie *et al.*, 2016).

Existem na literatura muitos estudos sobre a relação entre a fase cristalina e o comportamento fotocatalítico de um semicondutor, poucos desses, todavia, são focados na redução do CO₂.

Liu, Lianjun *et al.* (2012) estudaram a influência de nanocristais de TiO₂ na produção de CO e CH₄ a partir do CO₂ em presença de vapor de água. Das três fases (anatase, rutilo e brookita), anatase foi a que apresentou melhor desempenho na formação do CO, seguido pelas fases rutilo e brookita, nessa ordem. Esse comportamento foi atribuído às diferenças de separação elétron-lacuna e à reatividade de cada uma das fases.

Nos estudos realizados por Li, P. *et al.* (2012) e Li, Peng *et al.* (2013), por sua vez, foi possível observar que, em ambos os casos, a fase ortorrômbica do NaNbO₃ apresentou uma menor eficiência, tanto na produção de CH₄ quanto na de H₂, quando comparado com o

NaNbO₃ na fase cúbica. Através das caracterizações, os autores concluíram que, devido às diferenças de *band gap* e de estrutura eletrônica entre as fases, a fase cúbica possuía uma melhor transferência de elétrons do que a ortorrômbica resultando em um melhor desempenho fotocatalítico.

Além das diferenças entre cada fase, alguns autores já observaram também que uma mistura de fases cristalina pode proporcionar uma melhor performance do catalisador do que uma única fase. A melhora no desempenho ocorre devido à junção que é criada entre as duas fases, e que é capaz de promover uma melhor separação e mobilidade das cargas (Xie *et al.*, 2016). Um exemplo é o trabalho de Zhao *et al.* (2013) que mostra que uma mistura de fases de 75% anatase e 25% brookita possui uma formação de CO₃ e 1,75 vezes maiores que brookita e anatase pura, respectivamente. Além disso, a mistura também foi mais eficiente que o TiO₂ P25 (75% anatase – 25% rutilo).

2.2.2.2 Cocatalisadores

A incorporação de cocatalisadores para o aprimoramento da atividade fotocatalítica é um método antigo e amplamente estudado (Chang *et al.*, 2016). Cocatalisadores, na maioria das vezes, são responsáveis por melhorar a separação e o transporte das cargas, diminuindo assim a recombinação, além de aumentar a reatividade e a estabilidade da superfície do semicondutor. No caso específico da reação de redução do CO₂, a adição de cocatalisadores também pode aumentar a adsorção do CO₂ na superfície do catalisador e afetar também a seletividade dos produtos (Chang *et al.*, 2016; Xie *et al.*, 2016; Kou *et al.*, 2017).

Os cocatalisadores aplicados para a redução fotocatalítica do CO₂ podem ser divididos em três categorias principais: metais nobres, não-metais e biológicos, sendo que a primeira categoria representa, aproximadamente, 50% dos estudos realizados até o momento (Ran *et al.*, 2018).

Os metais nobres mais empregados são o ouro, prata, paládio e platina. A principal função do metal é capturar os elétrons foto gerados, aumentando a eficiência de separação do par elétron-lacuna e, assim, melhorando a atividade fotocatalítica (Li, K. *et al.*, 2016; Kou *et al.*, 2017). Os diversos trabalhos em que a adição desses cocatalisadores foi estudada mostraram que a composição elementar, o tamanho da partícula, o estado de oxidação e a estrutura desses metais afetaram significativamente a atividade e a seletividade dos catalisadores (Ran *et al.*, 2018). O uso desses cocatalisadores em escala industrial, no entanto, é inviabilizado pela escassez e alto custo.

Desta forma, vem aumentando, cada vez mais, o interesse por diferentes tipos de cocatalisadores, que possuam baixo custo e proporcionem alta atividade e seletividade.

Nessa nova linha de pesquisa, destacam-se os óxidos metálicos básicos, sendo o MgO, NaOH e Na₂CO₃ os mais estudados até o momento, além dos metais orgânicos estruturados (metal-organic frameworks – MOFs, do inglês) e os polímeros condutores, como a polianilina (PANI) (Kou *et al.*, 2017). Todos esses cocatalisadores têm em comum o fato de serem básicos, ou possuírem grupos funcionais com alta afinidade com a molécula ácida do CO₂, aumentando a adsorção do CO₂ na superfície do catalisador.

A Tabela 2-6 destaca alguns trabalhos nos quais são utilizados diferentes cocatalisadores. Nota-se uma predominância do uso do TiO₂ e de cocatalisadores metálicos. O aumento da atividade e, em alguns casos, da seletividade pode ser claramente observado, sendo até 400 vezes maior.

Tabela 2-6 - Exemplos de adição de cocatalisadores em semicondutores para a redução fotocatalítica de CO₂.

Catalisador	Cocatalisador	Taxa de formação do produto (μmol g ⁻¹ h ⁻¹) com cocatalisador	Taxa de formação do produto (μmol g ⁻¹ h ⁻¹) sem cocatalisador	Radiação	Referência
TiO ₂	5wt% MgO	CO: 30	CO: 9,9	UV/vis	Liu, L. <i>et al.</i> (2014)
TiO ₂	0,5 wt% Au	CO: 4144	CO: 12,01	UV	Tahir, B. <i>et al.</i> (2016)
g-C ₃ N ₄	6 wt% Cu	CO: 9,89	CO: 3,16	visível	Shi <i>et al.</i> (2018)
ZnO	MEA	CH ₄ : 1,1 CO: 6,33	CH ₄ : 0,52 CO: 3,7	UV/vis	Liao <i>et al.</i> (2015)
LaPO ₄	1 wt% Pt	CH ₄ : 12,9 H ₂ : 4,6	CH ₄ : 2,04 H ₂ : 1,44	UV	Pan, Bao <i>et al.</i> (2015)
NaTaO ₃ :Ba (5%)	3 wt% Ag	H ₂ : 82 O ₂ : 86 CO: 88	H ₂ : 364 O ₂ : 152 CO: 0	UV	Nakanishi <i>et al.</i> (2017)

Tabela 2-6 - Exemplos de adição de cocatalisadores em semicondutores para a redução fotocatalítica de CO₂ (continuação).

Catalisador	Cocatalisador	Taxa de formação do produto com cocatalisador (μmol g ⁻¹ h ⁻¹)	Taxa de formação do produto sem cocatalisador (μmol g ⁻¹ h ⁻¹)	Radiação	Referência
TiO ₂	3 wt% NaOH	CH ₄ : 8,7	CH ₄ : 0,017	UV	Meng, Xianguang; <i>et al.</i> (2014)
	3,975 wt% Na ₂ CO ₃	CH ₄ : 3,3			
TiO ₂	0.5 wt% Pt	CH ₄ : 1,11	CH ₄ : 1,11	UV	Ambrožová <i>et al.</i> (2017)
		H ₂ : 1,05			
	CO: 1,0	H ₂ : 1,17			
2 wt% Cu	2 wt% Cu	CH ₄ : 2,04	CO: 1,28		
		H ₂ : 1,39			
		CO: 0,95			

A redução fotocatalítica do CO₂, de uma maneira geral e na maioria dos trabalhos apresentados até o momento, é realizada utilizando como catalisador o TiO₂ e a radiação UV, a qual representa somente 3-5% da radiação solar. Nos últimos anos, todavia, observa-se um aumento na busca por catalisadores que permitam uma maior utilização da energia solar. E, uma das alternativas existentes, são os catalisadores de bismuto, que podem ser excitados por radiação na faixa do visível.

2.3 Catalisadores de bismuto

A utilização de catalisadores à base de bismuto atrai atenção devido à hibridização dos níveis O - 2p e Bi - 6s que geram semicondutores com menores *band gap* e com uma banda de valência mais dispersa. Essa banda de valência largamente dispersa favorece a mobilidade das lacunas fotogeradas auxiliando as reações de oxidação (Kudo e Hiji, 1999).

O bismuto está na 69^a posição em abundância elementar na crosta terrestre, sendo sua reserva global estimada em 680.000 toneladas, cuja maior parte encontra-se na China. O bismuto raramente é extraído diretamente da natureza e a sua principal fonte está no

processamento de minérios, como o chumbo, estanho e tungstênio, que tem o bismuto como subproduto (USGS)³.

A Tabela 2-7 apresenta um comparativo da média de preços entre o bismuto e alguns outros metais, normalmente utilizados na dopagem de catalisadores com o objetivo de reduzir o *band gap*. Observa-se que o bismuto apresenta um valor de mercado muito inferior ao dos outros metais, o que torna o seu uso economicamente atrativo.

Tabela 2-7 - Comparativo de preços entre alguns metais.

Elemento	Preço (R\$) /g ^a
Bismuto	0,10 ^b
Ouro	279,64 ^c
Prata	2,37 ^c
Platina	126,34 ^c

^a Valor médio para o trimestre semestre de 2020

^b Fonte: mineralprices.com

^c Fonte: LME (London Metal Exchange)

O bismuto, também, é um dos poucos elementos pesados que apresentam propriedade como biocompatibilidade e baixa toxicidade para o corpo humano. Assim, ele já é muito utilizado no diagnóstico por imagens, terapias contra o câncer, sensores e, mais recentemente, fotocatalisadores. Por essas características, o bismuto, atualmente, é considerado um elemento-chave na fotocatalise (Reverberi *et al.*, 2018).

Entre os compostos à base de bismuto, vários já demonstraram possuir boa atividade fotocatalítica, sendo os mais estudados, o Bi₂O₃ (óxido de bismuto), BiVO₄ (vanadato de bismuto), Bi₂WO₆ (tungstato de bismuto) e os BiOX (oxi-halogenetos de bismuto) (X – Cl, Br, I), com uma atenção maior para os dois últimos.

Nos últimos anos, a atividade fotocatalítica desses catalisadores tem sido amplamente estudada e melhorada modificando-se, por exemplo, a cristalinidade, microestruturas, morfologia, tamanho de partícula e área superficial. Além disso, verifica-se na literatura que a síntese desses catalisadores pode ser feita através dos mais variados métodos: hidro/solvotérmico, sol-gel, ultrassom, coprecipitação, micro-ondas, entre outros, sendo os três primeiros os mais comuns.

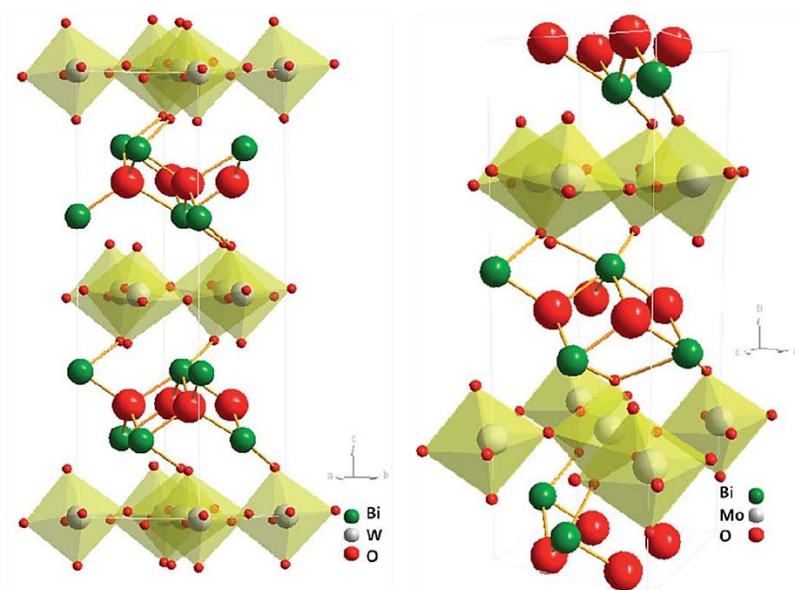
³ United States Geological Survey - www.usgs.gov

2.3.1 Tungstato e molibdato de bismuto (Bi_2WO_6 e Bi_2MoO_6)

Tungstato e molibdato de bismuto, Bi_2WO_6 e Bi_2MoO_6 , são típicos óxidos pertencentes à família *Aurivillius* com fórmula geral $\text{Bi}_2\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+3}$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}, \text{Si}, \text{Bi}, \text{Na}, \text{K}$ e $\text{B} = \text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Fe}$) e que possuem uma estrutura em camadas de perovskita entre camadas de óxidos de bismuto (Bi_2O_2) (Meng, Xiangchao e Zhang, 2016).

Os dois óxidos possuem duas fases cristalinas: monoclinica e ortorrômbica. A fase monoclinica, no entanto, somente existe em altas temperaturas ($T > 960\text{ }^\circ\text{C}$). A Figura 2.9 mostra a estrutura do cristal da fase ortorrômbica dos dois óxidos, no qual é possível observar a diferença entre eles. Apesar das diferenças, ambos possuem a estrutura entre camadas, no qual cada átomo de bismuto é coordenado com 4 átomos de oxigênio e 4 átomos de M ($\text{M} = \text{W}, \text{Mo}$). E, cada átomo de M é coordenado com 6 átomos de oxigênio, formando o octaedro MO_6 (Sun, S. e Wang, 2014).

Figura 2.9 - Ilustração esquemática das estruturas cristalinas do Bi_2WO_6 e Bi_2MoO_6 .



Fonte: (Sun, S. e Wang, 2014).

O Bi_2WO_6 tem atraído grande interesse nos últimos anos e é um dos catalisadores de bismuto mais estudado até o momento, devido, principalmente à sua forte habilidade de absorção de radiação visível, alta estabilidade contra corrosão, além de suas propriedades físico-químicas como ferroeletricidade e piezoeletricidade, que auxiliam no seu comportamento catalítico (Lin *et al.*, 2014). Além disso, a banda de valência do Bi_2WO_6 é mais positiva que a

maioria dos catalisadores de bismuto, o que indica um maior potencial de foto-oxidação (Sun, S. e Wang, 2014).

O Bi_2MoO_6 foi usado durante muitos anos como catalisador de oxidação seletiva e como pigmento e, somente nas últimas décadas, vem sendo usado como fotocatalisador ativo na região visível (Li, J. *et al.*, 2015).

As sínteses de ambos catalisadores podem ocorrer por métodos como reação do estado sólido, precipitação, hidro/solvotérmico, micro-ondas, etc. Buscando informações na literatura, no entanto, percebe-se que, nos últimos anos, para ambos os casos, o tipo de síntese mais utilizado é o hidrotérmico. Há uma tendência, também, no desenvolvimento de catalisadores com diferentes morfologias, além da adição de metais ou outros tipos de elementos com o intuito de melhorar a eficiência desses fotocatalisadores (Li, C. *et al.*, 2016; Zhu, Y. N. *et al.*, 2016; Jaramillo-Páez *et al.*, 2017; Mu *et al.*, 2017; Zhang, X. e Gai, 2017).

O uso desses catalisadores, contudo, ainda é basicamente restrito à degradação de soluções aquosas, principalmente corantes. Ou seja, além do desenvolvimento de catalisadores com alta atividade fotocatalítica, é necessário, também, a sua aplicação em outros processos como, por exemplo, a redução do CO_2 .

2.3.2 Catalisadores de bismuto aplicados na fotorredução do CO_2

A utilização de catalisadores de bismuto para a redução fotocatalítica do CO_2 ainda é um campo pouco explorado. Na última década, em torno de 40 trabalhos utilizando diferentes catalisadores de bismuto foram encontrados na literatura e a maioria dos estudos foi realizada nos últimos cinco anos.

Esferas ocas de Bi_2WO_6 foram usadas por Cheng, H. *et al.* (2012) para a produção de metanol a partir do CO_2 . Os autores provaram que a morfologia oca foi 25 vezes mais ativa quando comparadas com esferas não ocas do mesmo material, resultado atribuído a sua maior área superficial resultando na maior capacidade de adsorção da molécula do CO_2 .

Uma outra morfologia de Bi_2WO_6 foi apresentada por Zhou *et al.* (2011), em que nanoplacas ultrafinas foram utilizadas para produção de CH_4 . O menor tamanho das nanoplacas acarretou em amostras com grande área superficial, rápida e eficiente separação de cargas e com mais planos cristalinos 001 expostos.

Microfios de $\text{Bi}_6\text{Mo}_2\text{O}_{15}$ foram obtidos, a partir do método de sal fundido, por Li, Ping; *et al.* (2013) e aplicados na redução fotocatalítica do CO_2 em meio gasoso. O único produto

obtido foi o CH₄ e a temperatura de calcinação das amostras apresentou influência na atividade dos catalisadores. O aumento da temperatura (600-800 °C) proporcionou catalisadores mais ativos, com o melhor resultado sendo alcançado a 800 °C. Esse beneficiamento das amostras ocorreu devido ao aumento da concentração de vacâncias de óxidos na superfície do Bi₆Mo₂O₁₅. As vacâncias são responsáveis por prolongar a vida útil dos elétrons na superfície, além de auxiliar na separação das cargas.

Um dos poucos trabalhos encontrados com o Bi₂MoO₆ foi o de Dai *et al.* (2016), no qual os autores variaram a quantidade de PVP adicionado na síntese. A presença do PVP mostrou grande influência durante o crescimento dos cristais, afetando a morfologia dos catalisadores sintetizados. No melhor resultado (15 m/m% PVP), foram obtidas amostras com morfologia tipo flor, que mostraram excelente capacidade de reduzir o CO₂ em etanol e metanol. Esse melhor desempenho foi atribuído à alta eficiência de separação do par elétron-lacuna, e alta fotoabsorção.

Além da mudança de morfologia, há alguns trabalhos em que os pesquisadores estudam a influência da adição de outros compostos em óxidos de bismuto. Um bom exemplo pode ser encontrado em Dai *et al.* (2015), onde os autores sintetizaram esferas ocas de Bi₂WO₆ que foram modificadas com três diferentes polímeros condutores (polianilina, polipirrol e poliotiôfeno). Esses polímeros tinham como objetivo acelerar a transferência de elétrons e diminuir a recombinação do par elétron-lacuna fotogerado. Os autores mostraram que em todas as reações, etanol e metanol foram obtidos, sendo o rendimento do metanol superior em todos os casos. E, a presença dos polímeros na superfície do Bi₂WO₆ promoveu um aumento na absorção da radiação, além de aumentar o tempo de vida das cargas geradas, aumentando assim a eficiência fotocatalítica. O poliotiôfeno foi o polímero que proporcionou o melhor aumento no rendimento da reação.

Um outro exemplo é a formação de heterojunção como a encontrada em Dai *et al.* (2017). Nesse trabalho foram obtidas flores hierárquicas de MoS₂/Bi₂WO₆ responsáveis por produzir etanol e metanol a partir do CO₂ borbulhado em água. Comparando a atividade das amostras, as heterojunções mostraram ser mais eficientes na redução do CO₂ do que o Bi₂WO₆ puro, e a quantidade de MoS₂ adicionado também influencia no desempenho do catalisador. Isso ocorre porque, na presença de MoS₂, há uma melhora na condutividade do compósito, beneficiando a separação das cargas.

A Tabela 2-8 apresenta alguns dos outros trabalhos encontrados com catalisadores unicamente com bismuto e seus principais resultados. Observa-se que a maioria dos trabalhos

foram realizados nos últimos cinco anos, e que os diferentes catalisadores foram capazes de produzir diversos produtos a partir do CO₂.

O maior problema dos catalisadores de bismuto está no fato de que a maioria apresenta um potencial de banda de condução inferior ao potencial de redução do CO₂, sendo difícil, portanto, que eles sejam capazes de reduzir a molécula de CO₂ diretamente. Logo, os resultados obtidos são associados à redução de outras espécies do CO₂ presentes no meio reacional.

Considerando todo o exposto acima, a conversão fotocatalítica do CO₂ em combustíveis a partir da radiação solar é um processo complexo e desafiador, mas que atinge dois grandes objetivos do mundo moderno: a redução dos níveis de CO₂ na atmosfera e a obtenção e utilização de energia limpa.

Assim, o desenvolvimento de catalisadores que possuam alta estabilidade, alta eficiência, alta seletividade, não-toxicidade e sejam ativos sob radiação visível e UV é algo importante e necessário. Para isso, torna-se fundamental o estudo dos parâmetros de síntese que afetam a sua eficiência, como pH, temperatura, tempo e concentração de surfactante, bem como o seu comportamento em diferentes condições de reação (meio líquido e gasoso).

Tabela 2-8 - Alguns trabalhos da literatura envolvendo catalisadores de bismuto e fotorredução de CO₂.

CATALISADOR	FASE	PRODUTO	COMENTÁRIOS	REFERÊNCIA
NaBiO ₃	líquida (água + NaHCO ₃)	metanol	<p>- Síntese de NaBiO₃ por diferentes rotas: hidrotérmico, sol-gel e desidratação.</p> <p>- O melhor resultado fotocatalítico foi obtido com a amostra sol-gel, que também apresentou maior área superficial e menor band gap.</p>	Mkhalid (2014)
BiOI	gás	metano e monóxido de carbono	<p>- Investigou-se a influência das facetas da estrutura do BiOI na redução do CO₂ e observou-se que o catalisador com plano cristalino 001 é muito mais eficiente do que o 100.</p> <p>- Esse resultado foi relacionado ao fato de que o catalisador BiOI-001 possui uma separação de cargas mais rápida e mais eficiente além de possuir uma banda de condução mais negativa.</p> <p>- Entre os dois produtos, o rendimento de CO foi superior em ambos os casos.</p>	Ye, Jin, Ji, <i>et al.</i> (2016)
Bi ₂ S ₃ (sulfureto de bismuto)	CO ₂ borbulhado em H ₂ O	metanol	<p>- Três catalisadores de Bi₂S₃ foram sintetizados com diferentes razões de comprimento/largura das “nanofitas” (pequena, médio e grande).</p> <p>- A amostra que apresentou maior produção de metanol foi a que apresentava maior área superficial, banda de valência mais negativa e maior eficiência na separação das cargas.</p>	Jin e He (2017)

Tabela 2-8 - Trabalhos da literatura envolvendo catalisadores de bismuto e fotorredução de CO₂ (continuação).

CATALISADOR	FASE	PRODUTO	COMENTÁRIOS	REFERÊNCIA
BiVO ₄	catalisador suspenso em uma solução de 0,1 M de NaHCO ₃	metanol e acetona	<p>- Os catalisadores foram sintetizados por microondas, e utilizando um planejamento de experimentos, foram avaliadas as variáveis tempo temperatura.</p> <p>- A principal diferença entre os catalisadores foi no <i>band gap</i>, e entre as variáveis, somente a temperatura e a interação entre tempo e temperatura foram significativas. Maiores temperaturas produziram catalisadores com menores <i>band gap</i>.</p> <p>- Primeiro artigo com BiVO₄ em que foi observado a formação de acetona. Esse resultado foi atribuído à junção gerada entre o BiVO₄ e o Bi₂O₃, obtida quando a síntese foi realizada a maiores tempos e temperaturas.</p>	Corradini <i>et al.</i> (2020)
BiOI	gás (CO ₂ + H ₂ O)	metano	<p>- Esse foi o primeiro trabalho da literatura a reportar a redução de CO₂ com o BiOI.</p> <p>A utilização de energia solar (artificial) foi capaz de gerar elétron fotoexcitados com energia alta o suficiente para conseguir o CO₂ a CH₄.</p> <p>- O catalisador de BiOI em um formato tipo flor foi, aproximadamente, 3 vezes mais eficiente do que o BiOI amorfo.</p>	Zhang, G. <i>et al.</i> (2014)

Tabela 2-8 - Trabalhos da literatura envolvendo catalisadores de bismuto e fotorredução de CO₂ (continuação).

CATALISADOR	FASE	PRODUTO	COMENTÁRIOS	REFERÊNCIA
BiOBr e Bi ₄ O ₅ Br ₂	gás	metano e monóxido de carbono	<p>- Entre os dois produtos, o rendimento de CO foi superior em ambos os casos.</p> <p>- A amostra de Bi₄O₅Br₂ mostrou-se mais ativa do que o BiOBr, resultado devido à sua melhor capacidade de separar as cargas fotogeradas e ao seu maior tempo de vida. Além disso, o aumento na quantidade de bismuto aumentou o potencial de redução da banda de condução do Bi₄O₅Br₂.</p>	Ye, Jin, Liu, <i>et al.</i> (2016)
Bi ₂ MoO ₆	gás (CO ₂ + H ₂ O)	metano	<p>- Foram obtidos catalisadores com morfologia semelhante a nanofaixas, quando o surfactante oleato de sódio foi utilizado.</p> <p>- O uso de surfactante possibilitou a formação de um catalisador mais poroso, com maior área superficial e alta absorção de luz.</p> <p>- Os autores também adicionaram platina como cocatalisador para facilitar a separação das cargas.</p> <p>- A adição de surfactante dobrou o desempenho fotocatalítico do Bi₂MoO₆ sob radiação visível. E a adição de cocatalisador aumentou a produção de CH₄ em 92% utilizando todo o espectro solar como radiação incidente.</p>	Zhang, Y. <i>et al.</i> (2017)

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, serão apresentados os materiais e descritas as metodologias utilizadas ao longo do presente estudo.

3.1 Reagentes, materiais e equipamentos

A Tabela 3-1 apresenta as informações sobre todos os reagentes que foram utilizados neste trabalho. Os reagentes foram utilizados tal como recebidos. A Tabela 3-2, por sua vez, apresenta a relação dos equipamentos mais utilizados no trabalho.

Tabela 3-1 - Lista dos reagentes utilizados no trabalho.

Material	Pureza	Estado Físico	Marca
Bi(NO ₃) ₃ .5H ₂ O	> 99%	sólido	Sigma-Aldrich
Na ₂ WO ₄ .2H ₂ O	> 99%	sólido	Sigma-Aldrich
Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O	> 99%	sólido	Sigma-Aldrich
Etilenoglicol	> 99,5%	líquido	Dinâmica
Ácido nítrico	> 65%	líquido	Synth
Álcool Etílico	> 99,5%	líquido	Neon
Álcool Butílico	> 99,4%	líquido	Dinâmica
Polivinilpirrolidona	> 99%	sólido	Synth
Solução de amônia	> 25%	líquido	Merck
NaHCO ₃	> 99%	sólido	ADV
Rodamina B	> 95%	sólido	Próton Química
CO ₂	99.995%	gás	-

Tabela 3-2 - Lista dos equipamentos utilizados no trabalho.

Equipamento	Informações	Utilização
Autoclave de aço inoxidável	Revestida com Teflon e 70 mL de volume interno	síntese de catalisadores
Balança analítica	AY220	pesagem
Mufla	Quimis Q318.24	calcinação do catalisador
Estufa	DeLeo 4400W	síntese e secagem de catalisadores
Agitador magnético	Fisatom	síntese de catalisadores e reações
Compressor	15 W	borbulhamento de ar nas reações de degradação
Medidor e controlador de vazão tipo mássico	Bronkhorst F200CV	controlador e medidor do fluxo de CO ₂
Sensor de umidade	Sensirion SHT75	medidor de umidade relativa
piranômetro	KIMO Instruments – SL100	medidas de radiação visível
radiômetro	OmniCure R2000	medidas de radiação UV/visível
pHmetro	Digimed (DM-22)	medidas de pH
Centrífuga refrigerada	CIENTEC	centrifugação das amostras
Lâmpada LED	Brilia PAR38 – 20 W	ensaios de fotocatalise em fase líquida
Lâmpada UV/vis	OmniCure S2000	ensaios de fotocatalise em fase gasosa

PARTE I: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

3.2 Síntese dos catalisadores

Planejamentos de Experimentos foram realizados com o objetivo de obter as condições de síntese que proporcionam catalisadores mais ativos. Optou-se por um planejamento fatorial 2^k ($k = 2$) (2 fatores variados em 2 níveis) e três repetições do ponto central (para obtenção do

erro puro), resultando em 7 experimentos para cada tipo de síntese de catalisador. Os dados foram analisados utilizando o software Statistica 12. O modelo foi validado estatisticamente usando ANOVA (intervalo de confiança de 95%).

3.2.1 Bi_2MoO_6

Entre os catalisadores de bismuto, o Bi_2MoO_6 é um dos menos estudados na literatura, com poucas informações sobre os parâmetros de síntese. Assim, primeiramente, realizou-se um estudo específico para esse catalisador, a fim de se obter uma síntese base. Os catalisadores de Bi_2MoO_6 foram sintetizados utilizando dois solventes diferentes: água (H_2O) e uma mistura de etilenoglicol/etanol (EG/Et). Para cada um dos solventes, as variáveis estudadas no planejamento foram pH e temperatura. As condições do planejamento e os nomes dados às amostras de Bi_2MoO_6 estão dispostos na Tabela 3-3. Os valores dos níveis codificados encontram-se entre parênteses.

Tabela 3-3 - Especificação das condições de síntese e nomenclatura das amostras de Bi_2MoO_6 com diferentes solventes.

Temperatura (°C)	pH	Solvente H_2O	Solvente EG/Et
140 (-1)	2 (-1)	$\text{H}_2\text{O} - 140 - 2$	EG/Et - 140 - 2
140 (-1)	8 (+1)	$\text{H}_2\text{O} - 140 - 8$	EG/Et - 140 - 8
160 (0)	5 (0)	$\text{H}_2\text{O} - 160 - 5$	EG/Et - 160 - 5
180 (+1)	2 (-1)	$\text{H}_2\text{O} - 180 - 2$	EG/Et - 180 - 2
180 (+1)	8 (+1)	$\text{H}_2\text{O} - 180 - 8$	EG/Et - 180 - 8

3.2.1.1 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6 - \text{H}_2\text{O}$

Para a síntese do $\text{Bi}_2\text{MoO}_6 - \text{H}_2\text{O}$, duas soluções foram preparadas: 0,97 g de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ foram dissolvidos em 20 mL de uma solução 2 M de HNO_3 (solução A) e 0,242 g de $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foram dissolvidos em 10 mL de água (solução B). Cada uma das soluções foi agitada até total dissolução. Então, a solução B foi adicionada lentamente à solução A e o pH da mistura ajustado para o valor desejado utilizando amônia concentrada. A mistura foi mantida em agitação por 30 minutos e colocada em autoclave de aço inoxidável revestida com *Teflon* de 70 mL que foi fechada e mantida na temperatura determinada pelo planejamento por

20 horas. O sólido amarelo resultante foi recolhido e lavado com água deionizada e seco em estufa a 80 °C em estufa por 24 horas.

3.2.1.2 Bi_2MoO_6 - EG/Et

Na síntese do Bi_2MoO_6 - EG/Et, 0,2425 g de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e 0,0605 g de $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foram dissolvidos, cada um, em 5 mL de etilenoglicol (EG) sob agitação magnética. Em seguida, as duas soluções foram misturadas e, após, adicionou-se lentamente 30 mL de etanol à mistura. O ajuste de pH foi realizado com amônia concentrada. A mistura foi mantida sob agitação por 30 minutos, colocada numa autoclave de 70 mL de *Teflon* e mantida a diferentes temperaturas durante 16 horas. O sólido resultante foi recolhido e lavado com etanol, água deionizada e mistura etanol/água (separadamente e nessa ordem) e seco a 80 °C na estufa por 24 horas. Após a secagem, as amostras foram calcinadas a 350 °C durante 1 hora em atmosfera ambiente.

3.2.2 Adição do surfactante PVP

Como discutido no Capítulo 2, a morfologia dos catalisadores é um dos parâmetros que afetam a eficiência de um semicondutor na reação de fotorredução do CO_2 . Dessa maneira, com o intuito de estudar a influência da morfologia na atividade dos catalisadores de bismuto, optou-se pela adição de um surfactante à síntese de dois diferentes tipos de catalisadores de bismuto: Bi_2MoO_6 e Bi_2WO_6 . O PVP, um surfactante não iônico, foi escolhido por tratar-se de um composto não tóxico, não irritante e biocompatível, além de ser muito usado como um excelente modificador de crescimento dos cristais em sínteses hidro/solvotérmicas (Peng *et al.*, 2017).

Para cada um dos catalisadores, as variáveis estudadas no planejamento foram tempo de síntese e concentração mássica de PVP. As condições do planejamento assim como os nomes dados às amostras são mostradas na Tabela 3-4.

3.2.2.1 Bi_2WO_6 - PVP

Ao contrário do Bi_2MoO_6 , a síntese de catalisadores de Bi_2WO_6 já foi extensamente estudada por outros autores. Assim, não foi realizado um estudo preliminar para a síntese do Bi_2WO_6 e a metodologia padrão empregada nesse trabalho, para o estudo com adição de PVP, foi a melhor condição obtida no trabalho de Ribeiro *et al.* (2019).

A síntese, baseada no trabalho de Zhang, Lisha *et al.* (2007) consistia em adicionar 0,98 g de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ em 30 mL de uma solução 0,4 M de HNO_3 , mantendo a solução sob

agitação constante a 40 °C até a dissolução completa do sólido. Em seguida, 20 mL de solução 0,05 M de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, contendo a quantidade determinada de PVP, foram adicionados lentamente à solução anterior. Após 24 horas de agitação, a suspensão foi colocada em uma autoclave de *Teflon* de 70 mL, que foi fechada e mantida a 160 °C nos tempos determinados pelo planejamento. O sólido amarelo claro resultante foi recolhido e lavado três vezes com água destilada e deionizada e, posteriormente, seco a 80 °C em estufa por 24 horas.

Tabela 3-4 - Especificação das condições de síntese e nomenclatura das amostras de bismuto com adição de PVP.

Tempo (h)	PVP (m/m%)	Bi_2MoO_6	Bi_2WO_6
8 (-1)	10 (-1)	Mo – 8h – 10%	W – 8h – 10%
8 (-1)	50 (+1)	Mo – 8h – 50%	W – 8h – 50%
16 (0)	30 (0)	Mo – 16h – 30%	W – 16h – 30%
24 (+1)	10 (-1)	Mo – 24h – 10%	W – 24h – 10%
24 (+1)	50 (+1)	Mo – 24h – 50%	W – 24h – 50%

3.2.2.2 Bi_2MoO_6 - PVP

A síntese do Bi_2MoO_6 ocorreu utilizando-se água como solvente e tal como descrita no item 3.2.1.1. O PVP foi adicionado à solução B de acordo com as quantidades do planejamento e o pH da solução precursora foi ajustado para 2 com NH_4OH . A temperatura da síntese foi mantida fixa em 140 °C.

3.3 Caracterizações dos catalisadores

Todas as amostras sintetizadas foram caracterizadas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de Raios-X (DRX), espectroscopia de refletância difusa (ERD), determinação da área específica e distribuição de tamanho e volume de poros através de isotermas de adsorção/dessorção de N_2 e potencial zeta.

➤ Microscopia eletrônica de varredura

As morfologias das amostras foram analisadas através de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) do tipo crossbeam Zeiss Auriga localizado no Centro de Microscopia e Microanálise (CMM) da UFRGS. As amostras foram fixadas em uma fita adesiva dupla-face

de carbono sobre um suporte de alumínio e não sofreram processo de metalização. A voltagem de aceleração utilizada foi de 3 kV.

➤ **Difração de Raios – X**

As análises de DRX foram feitas através de um difratômetro Bruker, modelo D2 Phaser, usando como fonte de raios - X $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,154056$ nm), um gerador de tensão de 30 kV e 10 mA de corrente aplicada. As amostras foram analisadas na faixa de 2θ de 10° a 70° .

➤ **Espectroscopia de refletância difusa no ultravioleta-visível (ERD)**

As medidas de ERD foram feitas em um espectrofotômetro UV-visível Varian (Cary 100) com um acessório DRA-CA-301 (Labsphere) acoplado para a análise em modo de refletância difusa. As análises foram realizadas com as amostras em estado sólido, a temperatura ambiente e sem nenhum pré-tratamento. Os valores de *band gap* foram calculados utilizando-se a aproximação clássica de Tauc e o procedimento de cálculo está descrito no Apêndice C.

➤ **Área superficial específica**

A área superficial específica dos catalisadores foi calculada pelo método BET (Brunauer, Emmett e Teller) a partir dos dados obtidos por experimentos de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77K, utilizando um equipamento Quantachrome, modelo NOVA 4200e. O método BJH (Barret, Joyner e Halenda) foi utilizado para a determinação do tamanho e volume de poros dos materiais.

➤ **Potencial zeta**

Para a análise do potencial zeta, utilizou-se o equipamento da marca Malvern-Zetasizer® modelo nanoZS com células capilares fechadas (DTS 1060). As amostras foram preparadas dispersando-se, aproximadamente, 1,0 g da amostra em água deionizada e, após alguns minutos, o sobrenadante foi retirado e colocado na célula de leitura do analisador. O equipamento calcula o potencial zeta determinando a mobilidade eletroforética, e, então, aplicando a equação de Henry.

➤ **Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)**

Para a análise das estruturas químicas do Bi_2WO_6 antes e após o ensaio de fotocatalise foi utilizada a técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier através do equipamento Frontier, marca Perkin Elmer. A análise utilizou a técnica de pastilha em KBr na faixa 4000 a 500 cm^{-1} .

➤ **Fotocorrente**

As medições fotoeletroquímicas foram realizadas em uma estação de trabalho eletroquímica Autolab PGSTAT 302N com uma configuração padrão de três eletrodos: 1) o catalisador suportado em uma placa de vidro (2,5 x 2,5 cm²) FTO (óxido de estanho dopado com flúor); 2) eletrodo de referência Ag / AgCl (KCl 1M); e 3) eletrodo de platina como contra eletrodo. Uma solução aquosa de Na₂CO₃ 0,1 M foi utilizada como eletrólito. Durante o processo, a amostra foi irradiada por um simulador solar (Newport 92250A) que foi ligado e desligado a cada 10 s, repetindo-se esse processo por, aproximadamente, 3 minutos.

PARTE II: EXPERIMENTOS EM FASE LÍQUIDA

3.4 Sistema fotocatalítico em fase líquida

Os ensaios de fotorredução do CO₂ em fase líquida e utilizando os catalisadores sintetizados foram realizados em um reator de vidro projetado exclusivamente para essa reação. O reator, com um volume total de, aproximadamente, 100 mL, era constituído de um visor de vidro borossilicato na parte superior da tampa, além de duas entradas, uma para o borbulhamento de gás (caso necessário), e outra para a retirada de amostra da fase líquida. A fonte de irradiação consistia em uma lâmpada de LED PAR38 não - dimerizável (Brilia, 20 W). A agitação do meio reacional foi realizada por um agitador magnético. A câmara de irradiação consistia em uma caixa de madeira revestida internamente com papel alumínio e uma seringa foi utilizada para a coleta das amostras líquidas. Uma representação esquemática do reator fotocatalítico é apresentada na Figura 3.1. O volume reacional foi de 50 mL e as alíquotas coletadas foram de 1 mL cada uma.

3.4.1 Realização dos experimentos em fase líquida

A realização dos experimentos de redução fotocatalítica do CO₂ seguia a rotina descrita abaixo. Algumas etapas serão detalhadas na sequência.

Preparação

1. Medida e ajuste da radiação visível.
2. Pesagem da massa de NaHCO₃.
3. Pesagem de catalisador.

4. Adição do bicarbonato, catalisador e 50 mL de água milli-Q ao reator.

7. Acionamento da agitação magnética por 60 minutos.

Reação

1. Após a etapa de escuro, coleta da alíquota $t = 0$ min.

2. Acionamento da lâmpada e início da contagem do tempo de reação.

3. Coletas de 3 amostras após 4 horas de reação.

Preparação das amostras

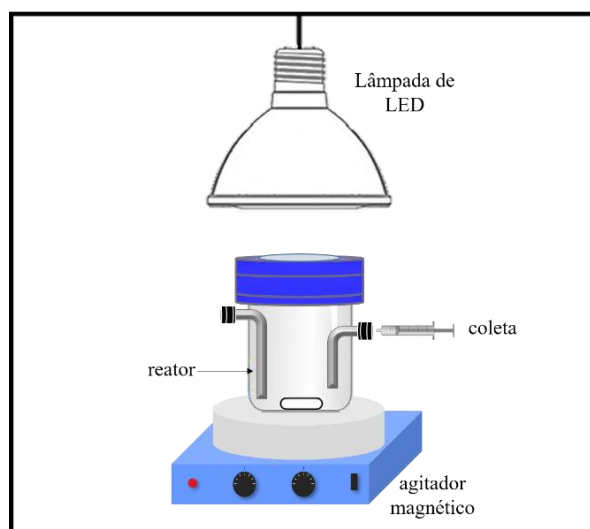
1. As amostras coletadas foram mantidas em geladeira por 24 horas.

2. Centrifugação

3. Filtração

Análise

Figura 3.1 - Representação esquemática do sistema fotocatalítico para ensaios em fase líquida.



➤ **Medida do fluxo radiante**

O fluxo de radiação visível foi ajustado para 810 W m^{-2} através de um piranômetro, colocando-se o sensor no meio do agitador magnético, na mesma posição da janela de vidro do reator.

➤ **Preparação das amostras para análise**

As amostras foram sempre mantidas refrigeradas a 4 °C para manter o etanol em solução. A centrifugação ocorreu em uma centrífuga refrigerada a 6000 rpm por 15 minutos para separação dos sólidos. Na sequência, era realizada uma filtração através de uma membrana de ésteres mistos com porosidade de 0,22 µm, para garantir a remoção total de quaisquer micropartículas resultantes. As amostras foram colocadas em vials devidamente identificados, e mantidas em geladeira até a análise.

3.4.2 Análise das amostras líquidas

Como a concentração dos produtos formados na reação de redução fotocatalítica do CO₂ é muito pequena, optou-se por realizar o acompanhamento da reação através de análises de cromatografia a gás (CG), utilizando um cromatógrafo da marca SHIMADZU, modelo GC-2014, com detector de ionização de chama (*FID - Flame Ionization Detector*). Os parâmetros das análises estão descritos na Tabela 3-5. Para o processamento de todos os cromatogramas ao longo do trabalho, foi feito uso do software Fityk, versão 0.9.8.

Tabela 3-5 - Condições dos parâmetros das análises de CG SHIMADZU.

Coluna capilar	Elite – WAX (polietilenoglicol 30m x 0.25mm, 0.50µm)
Gás de arraste	N ₂ (23,5 mL/min)
Pressão	103,4 kPa
Temperatura do injetor	150 °C
Temperatura detector	150 °C
Temperatura da coluna (inicial)	35 °C
Temperatura da coluna (final)	120 °C
Rampa	10 °C min ⁻¹
Volume de injeção	1 µL

➤ *Padrão interno*

As análises no CG foram realizadas com uma seringa Hamilton® de 10 µL no qual o volume a ser injetado era medido visualmente pelo operador. Logo, com o intuito de diminuir o erro obtido por diferença de volume, decidiu-se pelo uso do método de padronização interna.

Esse método consiste em adicionar uma quantidade de uma substância (padrão interno) na amostra a ser analisada e relacionar as duas áreas obtidas (Miller, 2009). Os critérios para a escolha do padrão são:

- (a) Não deve fazer parte da amostra.
- (b) O pico deve ter um tempo de retenção próximo ao do analito de interesse.
- (c) A concentração deve ser aproximada à substância de interesse.
- (d) O padrão não deve reagir com o analito de interesse, mas deve ser quimicamente parecido.

Levando esses critérios em consideração, foi escolhido o 1-butanol como padrão interno na concentração de $300 \mu\text{mol L}^{-1}$. Desta forma, em todas as análises, foram adicionadas $150 \mu\text{L}$ de uma solução de butanol em cada vial.

➤ *Identificação dos produtos e curva de calibração*

Cada possível produto formado pela reação de fotorredução do CO_2 em meio aquoso possui um tempo de retenção (t_R) diferente. Logo, para identificar os produtos da reação, foram preparadas soluções padrão com cada analito, que foram analisados separadamente, de maneira a possibilitar a identificação do tempo de retenção de cada produto.

Foram preparadas soluções de formaldeído, metanol e etanol, nas concentrações de $2000 \mu\text{mol L}^{-1}$ para as duas primeiras e de $500 \mu\text{mol L}^{-1}$ para a última.

Além disso, com o objetivo de obter uma relação entre a área dada pelo cromatograma e a concentração do etanol presente na amostra analisada, foram preparadas soluções-padrão de concentrações conhecidas: 100, 200, 300, 400 e $500 \mu\text{mol L}^{-1}$. Uma curva foi então traçada relacionando as diferentes concentrações das soluções-padrão de etanol, com adição de padrão interno, com as áreas correspondentes dos cromatogramas para as duas soluções.

3.5 Ensaios em fase líquida

3.5.1 Ensaios preliminares

Ensaios preliminares foram realizados com o intuito de estabelecer as melhores condições para os ensaios de redução fotocatalítica, além de avaliar alguma possível interferência nos resultados das reações. Todos esses ensaios foram realizados em duplicatas, ou triplicata, se necessário, e os detalhes serão apresentados a seguir.

3.5.1.1 Fotólise

Para verificar se somente a radiação fornecida pela lâmpada é capaz de reduzir o CO₂, foram feitos ensaios em condições semelhantes à de uma reação padrão, porém sem a adição de catalisador.

Nos ensaios de fotólise, 1,60 mol L⁻¹ de NaHCO₃ e 50 mL de água milli-Q foram adicionados ao reator, que foi exposto a 810 W m⁻² de radiação visível por 4 horas, sob agitação magnética. Foram realizadas coletas no início e ao final da reação.

3.5.1.2 Ensaios sem presença de NaHCO₃

Um dos problemas que podem ocorrer com a utilização de catalisadores sintetizados com adição de compostos orgânicos é a liberação desses compostos no meio reacional, fornecendo mais carbonos. Para garantir que a única fonte de carbono do sistema era realmente proveniente do NaHCO₃, foram realizados ensaios sem a presença do bicarbonato, mas na presença de três diferentes catalisadores (Bi₂MoO₆ - EG/Et, Bi₂MoO₆ - PVP e Bi₂WO₆ - PVP). Para cada um desses catalisadores, foram escolhidas as amostras sintetizadas com as condições do ponto central do planejamento.

Nesses ensaios, 1 g L⁻¹ de catalisador e 50 mL de água milli-Q foram adicionados ao reator, a radiação foi mantida em 810 W m⁻² e o tempo de duração da reação foi de 4 horas, sob agitação magnética. Foram realizadas coletas no início e ao final da reação.

3.5.1.3 Ensaios sem presença de radiação

Para garantir que a reação é realmente um processo fotocatalítico, foram feitos ensaios em presença de catalisador, porém sem o uso de radiação. Assim, no reator, 1 g L⁻¹ de catalisador e 1,60 mol L⁻¹ de NaHCO₃ foram mantidos sob agitação magnética em 50 mL de água milli-Q, durante 4 horas, realizando-se coletas no tempo 0 e após 4 horas.

3.5.1.4 Concentração de catalisador

Para avaliar o efeito da concentração de catalisador sobre a redução fotocatalítica do CO₂, foram realizados ensaios preliminares com concentrações de 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0 g L⁻¹. O catalisador utilizado para esses testes, Bi₂WO₆ - 16h, foi sintetizado no trabalho de Ribeiro (2016) e as condições dos ensaios estão descritas na Tabela 3-6.

Tabela 3-6 - Condições dos testes para avaliação da concentração de catalisador na reação de fotorredução do CO₂.

Concentração de NaHCO ₃	1,60 mol L ⁻¹
Volume reacional	50 mL
Radiação visível	810 W m ⁻²
Tempo de reação	4 horas

3.5.1.5 Concentração de bicarbonato de sódio (NaHCO₃)

Com a concentração de catalisador ideal definida através dos ensaios anteriores, foram realizados experimentos variando-se a concentração de NaHCO₃. Esses ensaios foram feitos nas concentrações de 0,20, 0,60, 1,0, 1,60 e 2 mol L⁻¹, mantendo-se fixa a massa de catalisador. Novamente, foi utilizado o catalisador Bi₂WO₆ - 16h, e os testes foram realizados nas condições mostradas na Tabela 3-7.

Tabela 3-7 - Parâmetros dos ensaios para avaliação da concentração de NaHCO₃ na reação de fotorredução do CO₂.

Concentração de catalisador	1 g L ⁻¹
Volume reacional	50 mL
Radiação visível	810 W m ⁻²
Tempo de reação	4 horas

3.5.2 Ensaios de redução fotocatalítica do CO₂ em fase líquida

A partir dos resultados obtidos nos ensaios preliminares, os catalisadores sintetizados foram aplicados na reação de fotorredução do CO₂ sob radiação visível. Todos os ensaios foram realizados nas mesmas condições experimentais que se encontram na Tabela 3-8.

Tabela 3-8 - Condições dos ensaios de redução fotocatalítica do CO₂ sob radiação visível.

Concentração de catalisador	1 g L ⁻¹
Concentração de NaHCO ₃	2 mol L ⁻¹
Volume reacional	50 mL
Radiação visível	810 W m ⁻²
Tempo de reação	4 horas

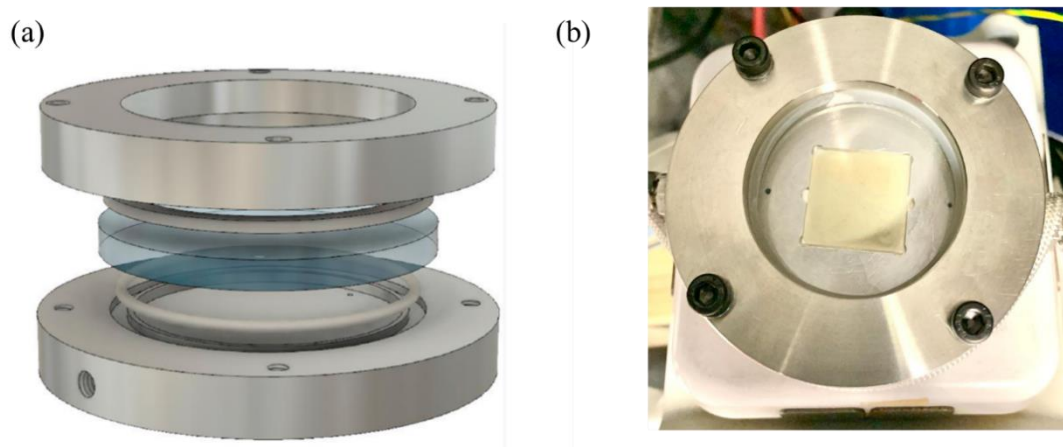
PARTE III: EXPERIMENTOS EM FASE GASOSA

3.6 Sistema Fotocatalítico em Fase Gasosa

Sabendo-se que a fotorredução do CO_2 é capaz de gerar produtos tanto em meio líquido como em meio gasoso, e com base nos resultados obtidos em fase líquida, verificou-se a necessidade de estender o estudo para a fase gasosa. Além disso, buscou-se estudar a influência dos parâmetros reacionais na eficiência e seletividade dos catalisadores de bismuto.

O sistema utilizado está localizado no *Research Centre for Carbon Solutions* (RCCS), da *Heriot-Watt University*, localizado em Edimburgo na Escócia. O sistema era composto por um reator fotodiferencial de metal ($r = 25 \text{ mm}$, $h = 1 \text{ mm}$, $V = 1,96 \text{ mL}$), que foi projetado para aumentar o contato entre o volume de gás reagente e o fotocatalisador iluminado e incentivar uma distribuição uniforme da luz (Thompson *et al.*, 2020). A Figura 3.2 apresenta um esquema do reator e uma imagem exemplificando a posição da amostra no reator.

Figura 3.2 - Reator fotodiferencial utilizado nos ensaios em fase gasosa: (a) representação esquemática e (b) imagem da parte superior.

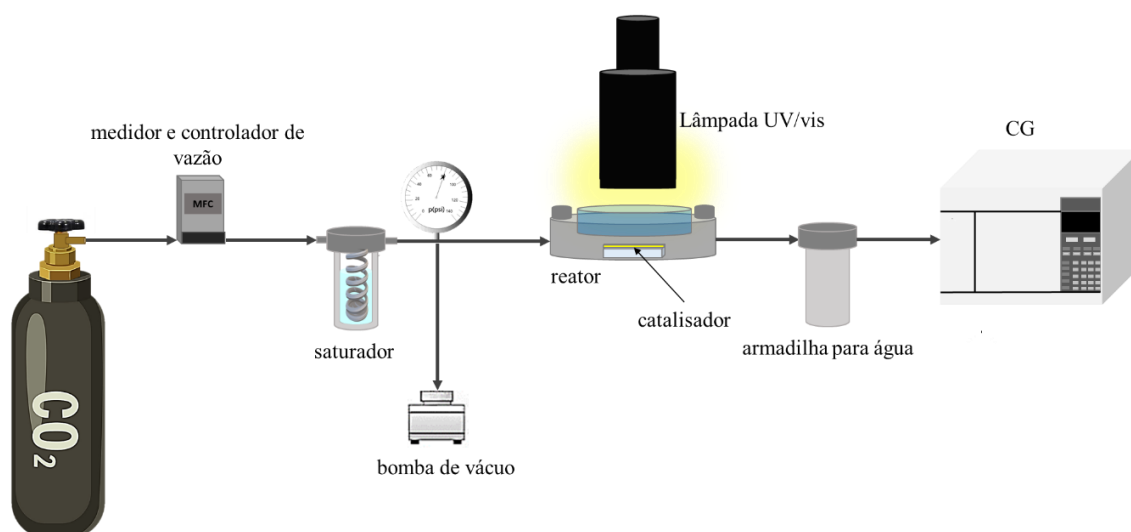


Fonte: (a) Thompson *et al.* (2020) e (b) o autor.

Além do reator, o aparato experimental, que operava em fluxo contínuo, também possui uma bomba de vácuo, um saturador, responsável por umidificar o gás antes da entrada no reator e uma bomba de vácuo. Para evitar a condensação em temperaturas de saturação mais altas, todas as linhas, da saída do saturador até a entrada da armadilha de H_2O , eram aquecidas e tinham a temperatura controlada por um termopar. Um termopar, para medida de temperatura, e um sensor de umidade relativa foram acoplados ao reator, de maneira a permitir o acompanhamento em tempo real dessas variáveis ao longo do experimento, através do software

Arduino IDE. A armadilha de água, localizada na saída do reator tinha como objetivo evitar entrada de água líquida no cromatógrafo, que estava em linha com todo o sistema. Como fonte de irradiação foi utilizada um lâmpada de alta pressão de mercúrio UV/vis de 200 W, com emissão de radiação na faixa de 250 – 600 nm. Uma representação esquemática do reator fotocatalítico é mostrada na Figura 3.3.

Figura 3.3 - Representação esquemática do sistema fotocatalítico para ensaios em fase gasosa.



3.6.1 Realização dos experimentos em fase gasosa

3.6.1.1 Preparação do catalisador

Para que o catalisador, em pó, pudesse ser utilizado no reator, foi necessário, primeiramente, imobilizá-lo em um placa de vidro FTO ($2,5 \times 2,5 \text{ cm}^2$). Uma solução contendo a massa desejada de catalisador e 1ml de água milli-Q foram adicionadas a uma frasco de vidro e colocadas no ultrassom por 5 minutos. Após, a suspensão era colocada sobre o vidro, com o auxílio de uma pipeta, de maneira a cobrir uniformemente toda a superfície. Posteriormente, a placa era colocada em uma mufla e mantida a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas. As placas foram pesadas antes e após a adição do catalisador, de maneira a garantir que a massa de catalisador desejada foi imobilizada.

3.6.1.2 Preparação do reator

A cada reação, o reator era previamente preparado utilizando um procedimento já definido anteriormente pelo RCCS. Primeiramente, o reator era aberto e limpo com um lenço

umedecido com água milli-Q e, em seguida, com um lenço seco. Para garantir a ausência de pequenas impurezas, o reator era também seco com jatos de gás nitrogênio comprimido. A amostra era colocada no interior do reator, que era, então, lacrado. Na sequência, o ar residual no sistema era retirado através da bomba de vácuo até a pressão atingir -1 bar, quando a linha de vácuo era então fechada, e o sistema preenchido com CO₂ puro, até a pressão alcançar +1 bar. Esse CO₂ era lentamente retirado do sistema através das linhas do cromatógrafo, até que o manômetro indicasse 0,2 bar. O vácuo era ligado novamente e todo o processo anterior repetido por três vezes. A temperatura do saturador e o fluxo de CO₂ eram ajustados de acordo com as condições experimentais e o sistema mantido nessas condições por pelo menos 12 h para atingir o equilíbrio.

3.6.1.3 Reação de fotorredução

No início de cada reação de redução, a lâmpada era ligada por 15 minutos, com o intuito de garantir a sua estabilização, e o método de análise do cromatógrafo, que estava em *stand-by*, era carregado pelo software. Em seguida, eram realizadas as medidas de temperatura e umidade relativa com o auxílio do sensor colocado no reator. Após os 15 minutos, a radiação era medida por um piranômetro e a lâmpada era sempre posicionada 30 mm acima do reator. Após a checagem de todas as válvulas e condições de operação, o cromatógrafo era então acionado. As três primeiras corridas eram chamadas de branco e realizadas com a lâmpada desligada, de maneira a garantir a limpeza das linhas e da coluna do cromatógrafo e a retirada de eventuais resíduos de reações anteriores. Antes do início da quarta corrida, a lâmpada era acionada e os detectores do cromatógrafo programados para analisar a saída do reator a cada 4 minutos.

3.6.2 Análise das amostras gasosas

As análises da reação de redução do CO₂ em fase gasosa foram realizadas em um cromatógrafo gasoso da marca Agilent, modelo série 7890B, com um detector FID e um detector de condutividade térmica (TCD - *Thermal Conductivity Detector*). As condições das análises estão descritas na Tabela 3-9. Uma vez que a quantidade de dados obtidas a cada reação era alta, o processamento dos dados foi feito através do software MATLAB.

Tabela 3-9 - Condições dos parâmetros das análises de CG Agilent.

Coluna empacotada	Hayesep Q (1.5 m) (DE: 1/16", DI: 1mm), MolSieve 13X (1.2 m), (DE: 1/16", DI: 1mm)
Gás de arraste	He (1 mL/min)
Pressão	87,9 kPa
Temperatura do injetor FID	120 °C
Temperatura detector FID	300 °C
Temperatura detector TCD	180 °C
Temperatura da coluna (inicial)	50 °C
Temperatura da coluna (final)	195 °C
Volume de injeção	1 mL/min

➤ *Identificação dos produtos e curva de calibração*

A identificação dos tempos de retenção de cada um dos gases (CO, CH₄, H₂, O₂, N₂ e CO₂) foi realizada através da injeção de 1000 ppm de cada analito, separadamente, no equipamento. Para a construção das curvas de calibração, essa concentração inicial foi diluída em Ar (99,995%) até obter as concentrações desejadas. Essas curvas foram realizadas pelo grupo de pesquisa do RCCS e os resultados podem ser encontrados no material suplementar do trabalho de Thompson *et al.* (2020).

3.7 Ensaios em fase gasosa

Para os testes em fase gasosa, foram escolhidas as duas amostras que apresentaram maior eficiência nos ensaios em fase líquida: Bi₂WO₆ – 8h – 10% e Bi₂MoO₆ – 24h -10%. A variável de resposta para todos os testes foi a produção acumulada do produto em μmol g⁻¹, que foi calculada usando a função *trapz* do software MATLAB e consiste na integração da área abaixo da curva no gráfico taxa de produção (μmol g⁻¹ h⁻¹) x tempo (h⁻¹).

3.7.1 Ensaios preliminares

3.7.1.1 Testes de comparação entre os catalisadores

Com o intuito de entender o comportamento e avaliar a atividade fotocatalítica de cada um das amostras, realizou-se, primeiramente, ensaios utilizando o $\text{Bi}_2\text{WO}_6 - 8\text{h} - 10\%$ e o $\text{Bi}_2\text{MoO}_6 - 24\text{h} - 10\%$ nas condições padrões já utilizados pelos alunos do RCCS. As informações desses ensaios encontram-se na Tabela 3-10.

Tabela 3-10 - Condições dos ensaios de redução fotocatalítica do CO_2 em fase gás sob radiação UV/vis.

massa de catalisador	20 mg
Vazão de CO_2	$0,350 \text{ mL min}^{-1}$
Umidade relativa	40 %
Radiação UV/vis	165 mW cm^{-2}
Tempo de reação	4 horas

3.7.1.2 Massa de catalisador

O efeito da massa de catalisador sobre a redução fotocatalítica do CO_2 foi avaliado através de ensaios com diferentes massas: 10, 20, 50 e 100 mg. Para esses ensaios, foi utilizado o $\text{Bi}_2\text{WO}_6 - 8\text{h} - 10\%$ como catalisador e as condições operacionais podem ser vistas na Tabela 3-11. O objetivo desses ensaios era obter a faixa de trabalho para o planejamento experimental.

Tabela 3-11 - Condições dos testes para avaliação da massa de catalisador.

Vazão de CO_2	$0,350 \text{ mL min}^{-1}$
Umidade relativa	40 %
Radiação UV/vis	165 mW cm^{-2}
Tempo de reação	4 horas

3.7.1.3 Taxa volumétrica de CO_2

A vazão de CO_2 foi o terceiro parâmetro estudado, a fim de se entender melhor o comportamento dos catalisadores de bismuto na reação em fase gás. Três diferentes vazões foram escolhidas: $0,07$, $0,35$ e $0,56 \text{ mL min}^{-1}$, o que representava 10, 50 e 80%,

respectivamente, da capacidade da válvula do controlador de vazão. A Tabela 3-12 exhibe as outras variáveis experimentais.

Tabela 3-12 - Condições dos testes para avaliação da vazão de CO₂.

Massa de catalisador	20 mg
Umidade relativa	40 %
Radiação UV/vis	165 mW cm ⁻²
Tempo de reação	4 horas

3.7.2 Ensaios de redução fotocatalítica do CO₂ em fase gasosa

A partir dos resultados obtidos nos ensaios preliminares, optou-se por avaliar as outras variáveis da reação através de um planejamento de experimentos do tipo Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) com três repetições do ponto central. As variáveis escolhidas foram a temperatura do impinger do saturador, a massa de catalisador e a intensidade de irradiação UV/vis. As faixas escolhidas foram determinadas pelos resultados anteriormente obtidos e respeitando os limites dos equipamentos. A Tabela 3-13 apresenta a estrutura do planejamento, com os valores dos níveis codificados entre parênteses. Os dados foram analisados utilizando o software Statistica 12, e o modelo foi validado através da ferramenta ANOVA, com um nível de confiança 95%.

Tabela 3-13 - Relação das variáveis dos planejamentos de experimentos DCCR.

Ensaio	Intensidade de irradiação (mW cm ⁻²)	Temperatura (°C)	Massa de catalisador (mg)
1	80 (-1)	25 (-1)	10 (-1)
2	160 (+1)	25 (-1)	10 (-1)
3	80 (-1)	55 (+1)	10 (-1)
4	160 (+1)	55 (+1)	10 (-1)
5	80 (-1)	25 (-1)	20 (+1)
6	160 (+1)	25 (-1)	20 (+1)

Tabela 3-13 - Relação das variáveis dos planejamentos de experimentos DCCR (continuação).

Ensaio	Intensidade de irradiação (mW cm⁻²)	Temperatura (°C)	Massa de catalisador (mg)
7	80 (-1)	55 (+1)	20 (+1)
8	160 (+1)	55 (+1)	20 (+1)
9	52,8 (-1,68)	40 (0)	15 (0)
10	187,2 (+1,68)	40 (0)	15 (0)
11	120 (0)	15 (-1,68)	15 (0)
12	120 (0)	65 (+1,68)	15 (0)
13	120 (0)	40 (0)	7 (-1,68)
14	120 (0)	40 (0)	23 (+1,68)
15	120 (0)	40 (0)	15 (0)
16	120 (0)	40 (0)	15 (0)
17	120 (0)	40 (0)	15 (0)

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresenta e discute os resultados obtidos na síntese dos catalisadores de bismuto e nas suas aplicações na redução fotocatalítica de CO₂ em meio líquido e gasoso sob radiação UV/vis. A primeira etapa consiste nos resultados obtidos para o Bi₂MoO₆ sintetizados com diferentes solventes. Em seguida, será avaliada a influência da morfologia dos catalisadores, através da adição de PVP, na atividade fotocatalítica de dois diferentes catalisadores: Bi₂MoO₆ e Bi₂WO₆. Na última etapa do trabalho, os catalisadores com os melhores resultados nas etapas anteriores serão testados em um reator contínuo na fase gasosa. No APÊNDICE A encontra-se os trabalhos oriundos da tese. As tabelas referentes aos dados apresentados neste tópico estão apresentadas no APÊNDICE B. O APÊNDICE C apresenta os detalhes do ensaio padrão com rodamina B. E, no APÊNDICE D está o procedimento de cálculo para a energia de band gap dos catalisadores.

4.1 Ensaios preliminares em fase líquida

4.1.1 Identificação dos produtos

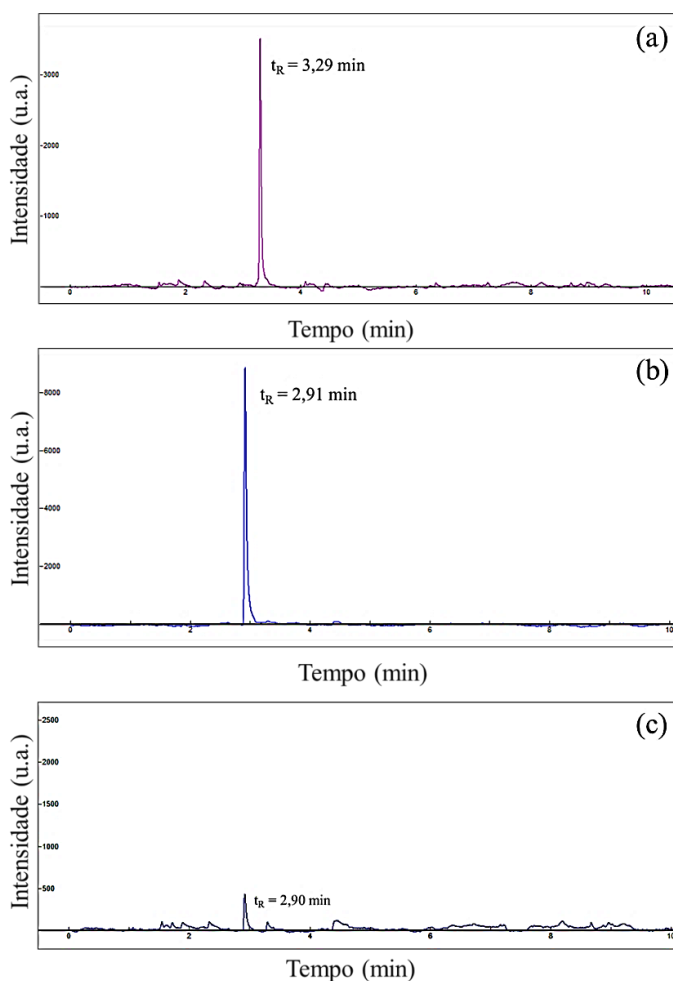
A Figura 4.1 mostra os cromatogramas típicos dos principais produtos esperados na reação de redução fotocatalítica do CO₂ em meio líquido. Nota-se que o metanol e o formaldeído apresentam o mesmo tempo de retenção, não sendo possível separá-los na condição na qual foi realizada a análise. O etanol, no entanto, por apresentar um tempo de retenção maior, é facilmente separável dos outros dois compostos. É possível observar também que o formaldeído apresenta um pico com menor intensidade quando comparado com o pico de mesma concentração do metanol, o que dificulta a sua detecção em menores concentrações. Os limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ) desses analitos encontram-se na Tabela 4-1.

Tabela 4-1 - Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) dos principais analitos.

Analito	Altura do pico para 2000 µmol/L	LD (3x ruído) ^a µmol/L	LQ (10x ruído) ^a µmol/L
Etanol	22392	13	90
Metanol	8792	57	640
Formaldeído	434	420	1400

^a Fonte: Anvisa (2003).

Figura 4.1 - Cromatogramas e tempos de retenção de padrões dos principais possíveis produtos da reação de redução do CO₂ em meio líquido: (a) etanol, (b) metanol e (c) formaldeído.



4.1.2 Identificação e quantificação de etanol

Ao longo da realização do trabalho em fase líquida, o etanol foi, na maioria das vezes, o único produto formado em todas as reações de redução fotocatalítica do CO₂. Assim, somente o etanol foi escolhido para ser o produto quantificado.

Um exemplo de cromatograma referente à solução padrão de etanol puro, em presença do padrão interno (butanol), é apresentado na Figura 4.2 - a, e na Figura 4.2 - b, é apresentado um cromatograma real obtido após 4 horas de reação de redução.

A fim de relacionar as áreas dos cromatogramas gerados com a concentração real do etanol, foram preparadas soluções-padrão com diferentes concentrações de etanol, contendo sempre a mesma quantidade e concentração do padrão interno. A curva de calibração obtida é mostrada na Figura 4.3.

Através do ajuste linear obtido, a correlação entre a razão $\text{Área}_{\text{etanol}}/\text{Área}_{\text{padrão interno}}$ e a concentração de etanol segue a seguinte relação:

$$\text{Concentração de etanol } (\mu\text{mol L}^{-1}) = \frac{\text{Área}_{\text{etanol}}/\text{Área}_{\text{padrão interno}}}{0,0055}$$

Essa equação foi utilizada para o cálculo das concentrações de etanol nos experimentos realizados.

Figura 4.2 - Cromatograma da solução aquosa de etanol e butanol ($300 \mu\text{mol L}^{-1}$) (a) e (b) cromatograma obtido após 4 horas de reação com o catalisador Bi_2MoO_6 (condições - NaHCO_3 : $2,0 \text{ mol L}^{-1}$, C_{catalyst} : $1,0 \text{ g L}^{-1}$, radiação LED: 810 W m^{-2}).

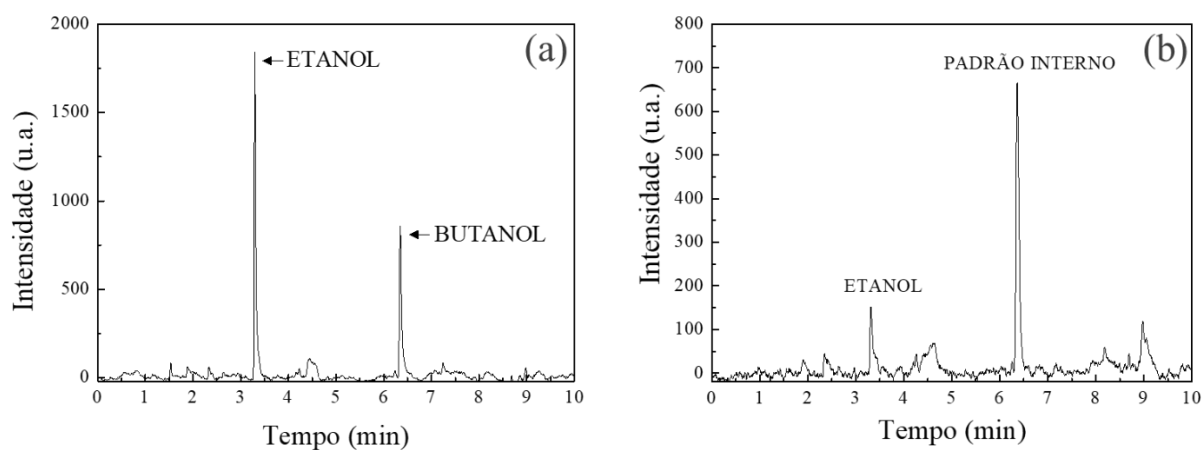
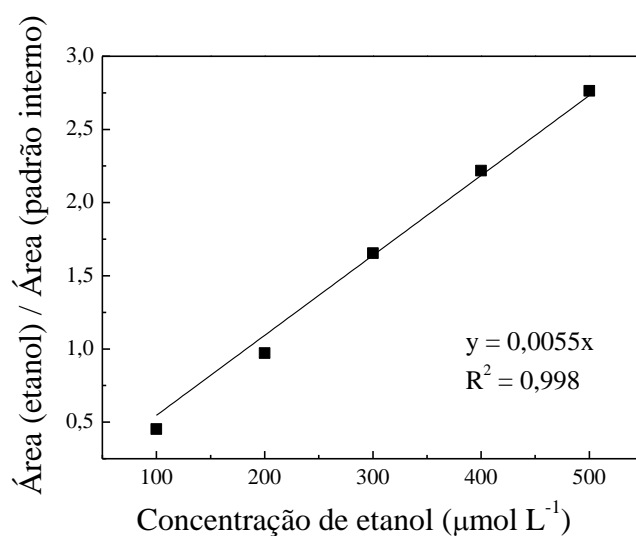


Figura 4.3 - Curva de calibração da concentração de etanol com adição de padrão interno.



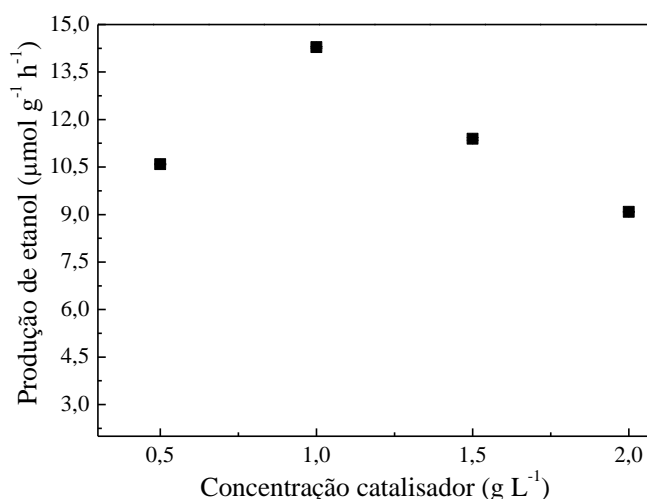
4.1.3 Ensaios de fotólise, sem presença de NaHCO_3 e sem presença de radiação

Em nenhum dos ensaios preliminares realizados sem a presença dos três principais componentes da reação de redução: catalisador, radiação e bicarbonato de sódio, foi detectada a presença de etanol, ou qualquer outro composto à base de carbono, após as 4 horas de reação. Esse resultado comprova que não existe reação de redução do CO_2 nessas condições e os catalisadores não liberam compostos de carbono, proveniente da síntese, no meio reacional, mostrando, assim, que os três fatores (catalisador, radiação e bicarbonato) são necessários para que a reação de redução ocorra.

4.1.4 Concentração de catalisador

A velocidade da reação de um processo fotocatalítico é diretamente proporcional à concentração de catalisador presente no meio reacional até que se atinja um limite máximo, a partir do qual torna-se independente da massa. O contínuo aumento da concentração, entretanto, pode levar a uma diminuição da velocidade da reação devido, a principalmente, problemas de opacidade do meio reacional (Herrmann, J. M., 1995). Assim, a primeira etapa para a escolha das condições reacionais foi a determinação da concentração de catalisador ideal para os experimentos de redução do CO_2 .

Figura 4.4 - Efeito da concentração de catalisador na produção de etanol a partir da redução fotocatalítica do CO_2 ($C_{\text{NaHCO}_3} = 1,60 \text{ mol L}^{-1}$ e 810 W m^{-2}).



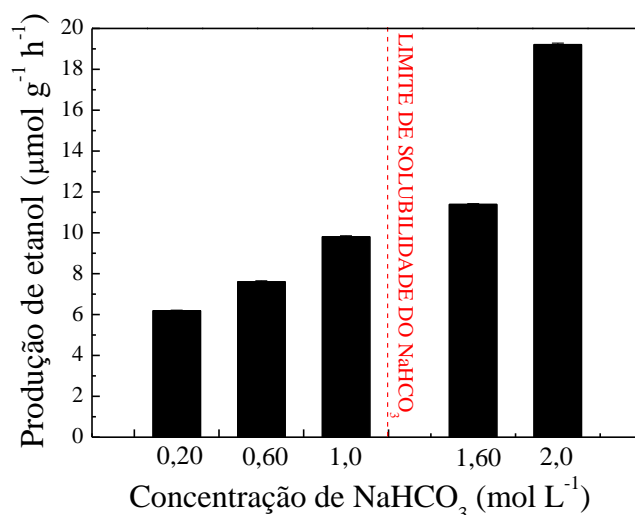
A partir dos resultados obtidos, Figura 4.4, conclui-se que o limite de concentração foi obtido em 1 g L^{-1} , uma vez que, a partir dessa concentração, ocorre uma diminuição da produção de etanol.

4.1.5 Concentração de NaHCO₃

Um outro fator importante para a reação de fotorredução do CO₂ é a quantidade de NaHCO₃ adicionado ao meio reacional, que está diretamente relacionado a quantidade de CO₂ e outras espécies presentes no meio reacional, além da opacidade do meio.

Observa-se na Figura 4.5 que o aumento da concentração de NaHCO₃ favorece a produção de etanol, uma vez que se está aumentando a concentração do CO₂ no meio reacional, sendo a melhor condição obtida na concentração de 2,0 mol L⁻¹. Os dois melhores resultados foram obtidos nas concentrações acima do limite de solubilidade do NaHCO₃ (1,2 mol L⁻¹ a 25°C) (Haynes, 2016-2017), ou seja, nessas condições a concentração de CO₂ no meio reacional era sempre mantida constante. E, quanto maior a concentração do CO₂ e suas espécies no meio reacional, maior a adsorção nos sítios ativos dos catalisadores, o que leva à formação de um grande número de espécies intermediárias contendo 1 carbono, facilitando a formação de etanol (Liu, Y. *et al.*, 2009).

Figura 4.5 - Produção de etanol a partir da redução fotocatalítica de CO₂ com Bi₂WO₆, sob radiação visível, a diferentes concentrações de NaHCO₃ (C_{cat} = 1,0 g L⁻¹ e 810 W m⁻²).



4.1.6 Análise da repetibilidade da síntese

Com o objetivo de se avaliar a repetibilidade da síntese dos catalisadores, foram realizados ensaios com diferentes amostras, sintetizadas em dias diferentes, nas condições do ponto central do planejamento. A molécula teste escolhida foi a rodamina B, e os detalhes dos experimentos estão descritos no Apêndice C. A análise foi realizada com dois diferentes tipos

de catalisador e o erro absoluto médio percentual (E_m) foi calculado como mostrado na equação (4). Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 4-2.

$$E_m = \frac{\frac{1}{n} \sum_{i=0}^n |\bar{X} - x_i|}{\bar{X}} \quad (4)$$

onde:

n = número de amostras

\bar{X} = média

Nota-se que o erro máximo verificado foi de 5%, que está de acordo com o erro experimental esperado. Isso mostra que mesmo quando os catalisadores foram sintetizados de forma independente, eles não apresentaram heterogeneidade perceptível nos ensaios de fotocatalise.

Tabela 4-2 - Repetibilidade da síntese dos catalisadores.

Amostra	Descoloração de rodamina B (%)	
	Bi ₂ MoO ₆ - EG/Et	Bi ₂ MoO ₆ - H ₂ O
Síntese 1	49	23
Síntese 2	50	25
Síntese 3	46	Não realizado
E_m	3%	5%

4.2 Síntese e caracterização do Bi₂MoO₆ obtidos com diferentes solventes

Com o objetivo de obter uma melhor compreensão sobre a síntese de catalisadores de Bi₂MoO₆, primeiramente realizou-se um estudo variando temperatura, pH e solvente, e os materiais obtidos foram caracterizados e tais resultados são apresentados a seguir.

4.2.1 Análise de DRX

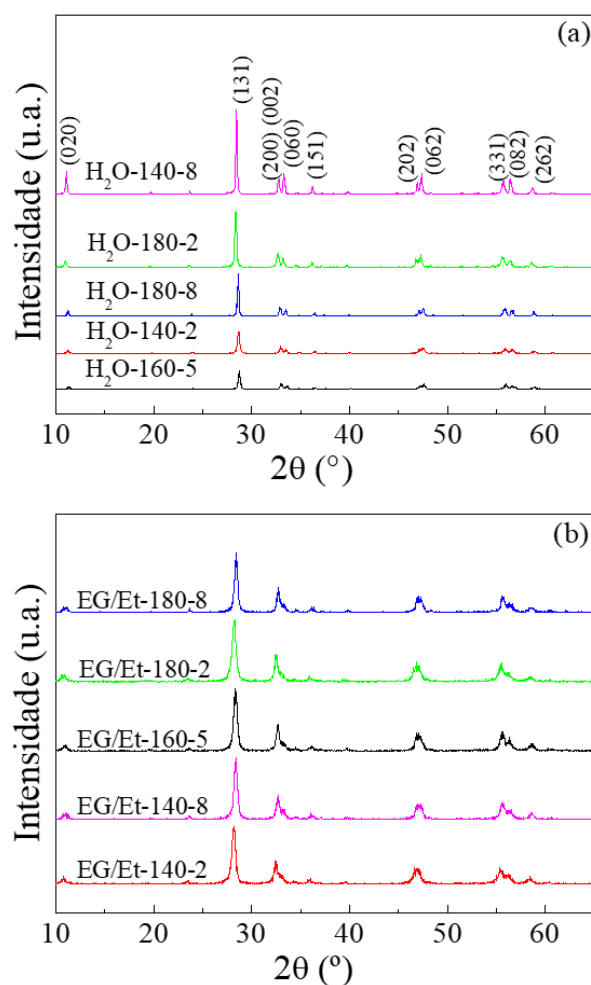
As análises de DRX das amostras preparadas com os diferentes solventes e sob diferentes condições podem ser vistas na Figura 4.6.

Como pode ser observado, em ambos os casos, as amostras apresentaram boa cristalinidade, com picos característicos da estrutura ortorrômbica do Bi₂MoO₆. Além disso, nenhum pico adicional relativo a impurezas foi encontrado, indicando que todas as amostras

são a forma pura do Bi_2MoO_6 . A mudança do solvente não afetou a estrutura cristalina das amostras, mas algumas diferenças podem ser observadas entre elas.

Nas amostras sintetizadas com água (Figura 4.6 - a), nota-se a presença de dez picos bem definidos: $10,92^\circ$ (0 2 0), $28,40^\circ$ (1 3 1), $32,64^\circ$ (0 2 0)(0 0 2), $33,34^\circ$ (0 6 0), $36,18^\circ$ (1 5 1), $46,92^\circ$ (2 0 2), $47,36^\circ$ (0 6 2), $55,70^\circ$ (3 3 1), $56,40^\circ$ (0 8 2) e $58,68^\circ$ (2 6 2) (JCPDS 76-2388) (Bi *et al.*, 2013). Pode-se constatar também que há uma diferença entre as intensidades relativas nos picos (1 3 1), (0 2 0), (0 0 2) e (0 6 0), o que indica a possibilidade de um crescimento preferencial diferente para cada uma das condições de síntese. A diminuição da intensidade do pico (1 3 1) em relação aos outros com o aumento do pH (dados disponíveis no APÊNDICE B), observado principalmente na temperatura de 140°C , é um comportamento já reportado anteriormente por outros autores e está relacionado com o crescimento anisotrópico ao longo do plano {010}, ocasionado pela maior presença de íons HO^- no meio reacional (Yang, Z. *et al.*, 2018).

Figura 4.6 - Difratomogramas de Raios - X dos catalisadores de Bi_2MoO_6 sintetizados com (a) água e (b) etilenoglicol/etanol.



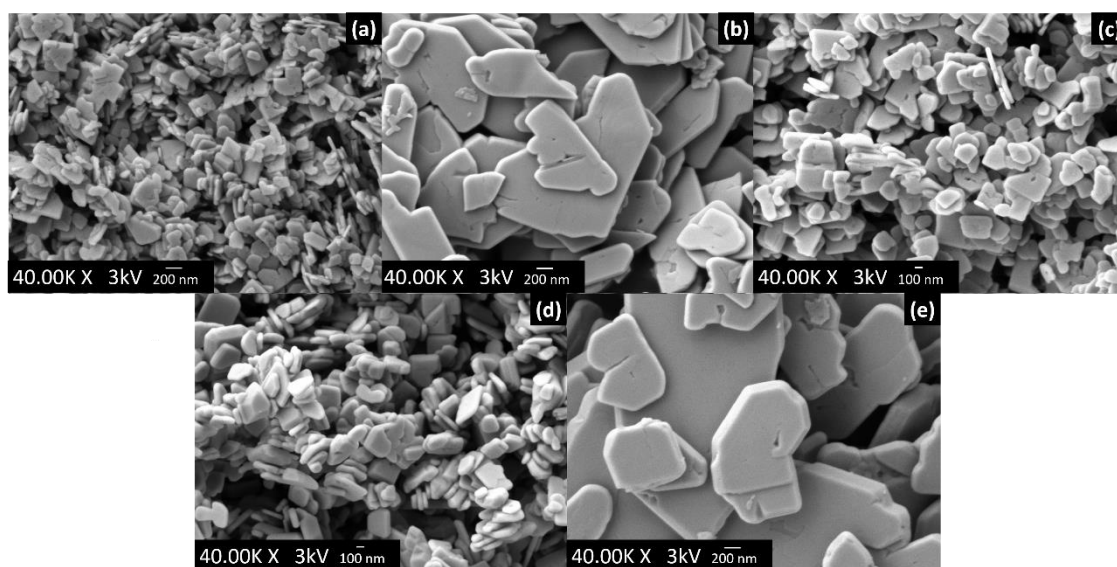
Em todas as amostras contendo etilenoglicol/etanol constata-se uma cristalinidade inferior às contendo água, com a supressão do crescimento de alguns picos (Figura 4.6 - b). Além disso, observa-se que os picos são mais largos e com menor intensidade do que as amostras H₂O-140-8, H₂O-180-2 e H₂O-180-8 (os dois gráficos não se encontram na mesma escala). Resultados semelhantes também foram obtidos para outros catalisadores à base de bismuto (Bi *et al.*, 2013; Hu *et al.*, 2014; Zhu, Y. N. *et al.*, 2016; Zhang, B. *et al.*, 2017). Nota-se também que as diferentes condições de síntese não provocaram mudanças na intensidade e nem nas proporções entre os picos, ou seja, nenhum crescimento preferencial foi observado.

4.2.2 Morfologia e área superficial

As Figura 4.7 e 4.8 mostram as imagens de MEV obtidas para os catalisadores sintetizados com água e etilenoglicol/etanol, respectivamente.

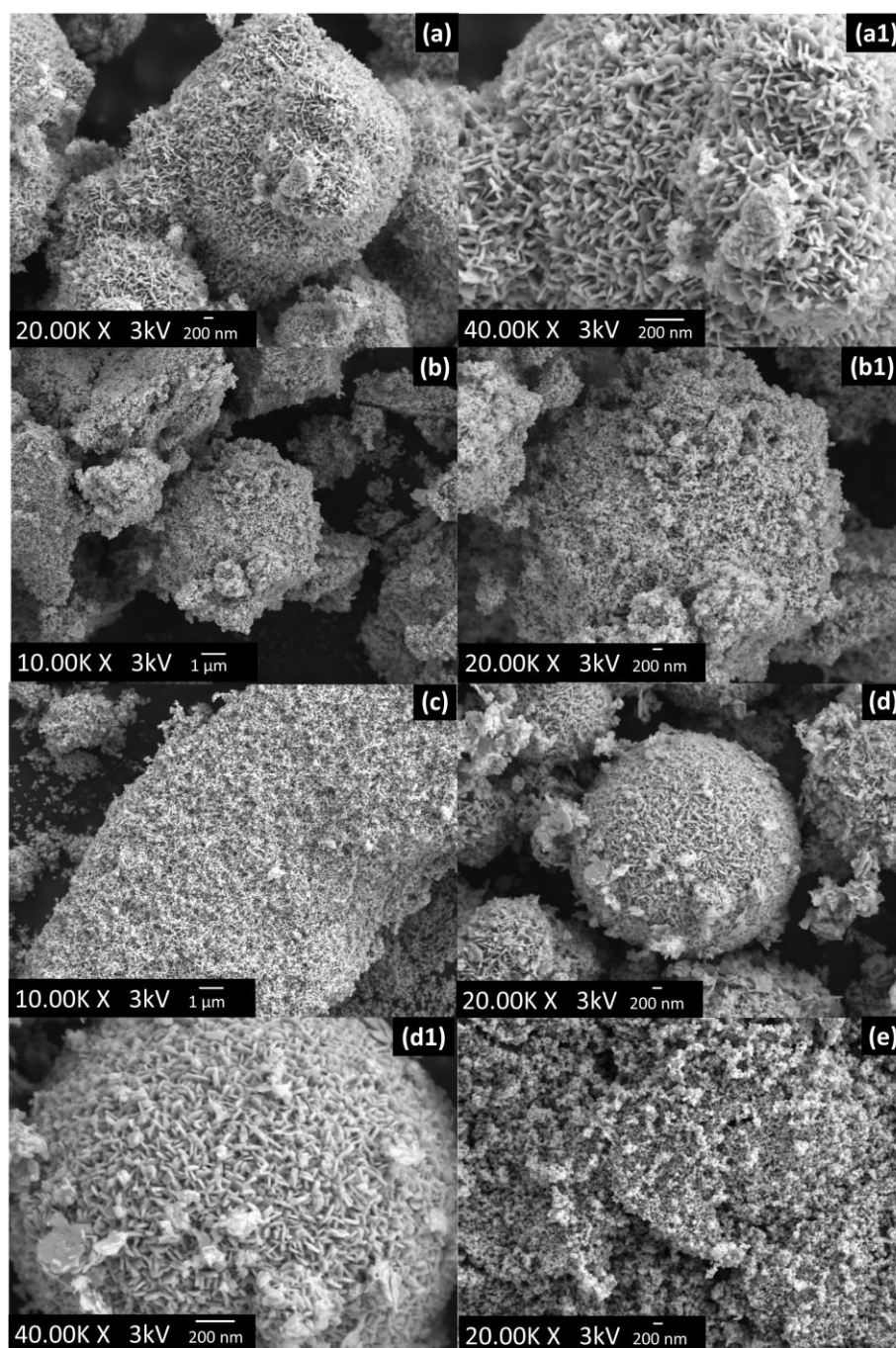
Como pode ser observado na Figura 4.7, todas as amostras sintetizadas com água apresentaram uma morfologia de nanoplacas, com formatos e tamanhos diferentes em cada amostra. As amostras sintetizadas com pH ácidos apresentaram placas menores, com tamanhos médios entre 180 – 230 nm, enquanto as amostras obtidas em pH alcalinos estão na faixa dos 800 nm. A temperatura, apesar de pouco influenciar no tamanho das nanoplacas, mostrou influência na espessura. As amostras H₂O - 140 - 2 e H₂O - 140 - 8 possuem espessuras cerca de duas vezes menores do que as encontradas em H₂O - 180 - 2 e H₂O - 180 - 8.

Figura 4.7 - Imagens de MEV dos catalisadores de Bi₂MoO₆ sintetizadas com água: (a) H₂O-140-2, (b) H₂O-140-8, (c) H₂O-160-5, (d) H₂O-180-2 e (e) H₂O-180-8.



Os catalisadores sintetizados com EG/Et, por sua vez, mostram morfologias bem distintas variando-se as condições experimentais. Em ambas amostras com pH 2 (Figura 4.8 - a e d) nota-se uma morfologia esférica com diâmetro médio de 2 μm . A superfície das esferas é composta de nanofolhas finas distribuídas de maneira uniforme e com espessura média de 17 nm (Figura 4.8 - a1 e d1).

Figura 4.8 - Imagens de MEV das amostras de Bi_2MoO_6 sintetizadas com EG/Et: (a e a1) EG/Et-140-2, (b e b1) EG/Et-140-8, (c) EG/Et-160-5, (d e d1) EG/Et-180-2 e (e) EG/Et-180-8.



As amostras EG/Et – 140 - 8 e EG/Et – 160 - 5 são formadas por blocos com formatos diversos e tamanhos médios entre 5 - 10 μm . Ambas apresentam uma superfície bem rugosa, composta de pequenas nanopartículas esféricas, semelhante a uma parede com chapisco. Essa rugosidade também foi vista na amostra EG/Et – 180 - 8, que não possui uma morfologia definida, tratando-se de um grande bloco aglomerado.

Essas diferenças de morfologia com a mudança do pH estão diretamente relacionadas à cinética de crescimento e nucleação dos cristais, afetados pela energia livre de superfície. A adsorção preferencial de moléculas e íons em solução, induzidas pela maior presença de íons H^+ ou HO^- , direciona o crescimento das nanopartículas em vários tamanhos e formatos, afetando a morfologia do catalisador (Peng *et al.*, 2017).

Além disso, observou-se grandes diferenças de morfologias com a mudança de água para etilenoglicol/etanol, mostrando o importante papel desempenhado pelo solvente na síntese de catalisadores de Bi_2MoO_6 . Esse comportamento reportado anteriormente por outros autores (Zhu, Y. N. *et al.*, 2016; Zhang, B. *et al.*, 2017; Patnam *et al.*, 2018).

A água e a mistura EG/Et possuem propriedades diferentes tais como: quantidade de grupos hidroxilas, viscosidade, condutividade térmica, constante dielétrica, entre outros, logo, proporcionam diferentes taxas de difusão e supersaturação dos íons no meio reacional. Acredita-se que o processo de crescimento dos catalisadores em presença de água siga o processo clássico de maturação de Ostwald: primeiro, núcleos muito pequenos são produzidos sob alta supersaturação, seguido pelo crescimento anisotrópico através da adição íon a íon, e, por último, as nanoplacas grandes e lisas se formam a partir da dissolução dos pequenos cristais formados (Zhu, L. *et al.*, 2011; Hu *et al.*, 2014).

A mistura EG/Et, por sua vez, além de possuir maior viscosidade, também possui grupos – OH, que podem reter os íons de bismuto no meio reacional, formando alcóxidos ($\text{Bi}^{\text{III}} - \text{EG}$). A formação dos alcóxidos afeta a velocidade de nucleação, permitindo um maior controle do crescimento e agregação dos catalisadores. Ou seja, o EG, além de ser o solvente, também age como um agente de coordenação, podendo levar à formação de estruturas denominadas hierárquicas, como as esferas obtidas em pH 2, por exemplo (Zhu, L. *et al.*, 2011).

A morfologia dos catalisadores impactou diretamente na área superficial específica dos mesmos, como pode ser observado na Tabela 4-3. As amostras sintetizadas com água apresentaram área específica uma ordem de grandeza menor que às sintetizadas com EG/Et, resultado atribuído principalmente ao formato e ao maior volume de poros dessas últimas. Uma

maior área superficial é uma característica comum dos catalisadores hierárquicos. Ademais, os catalisadores sintetizados podem ser considerados sólidos mesoporos por possuírem diâmetro de poros entre 2 e 50 nm (Mccusker; *et al.*, 2001).

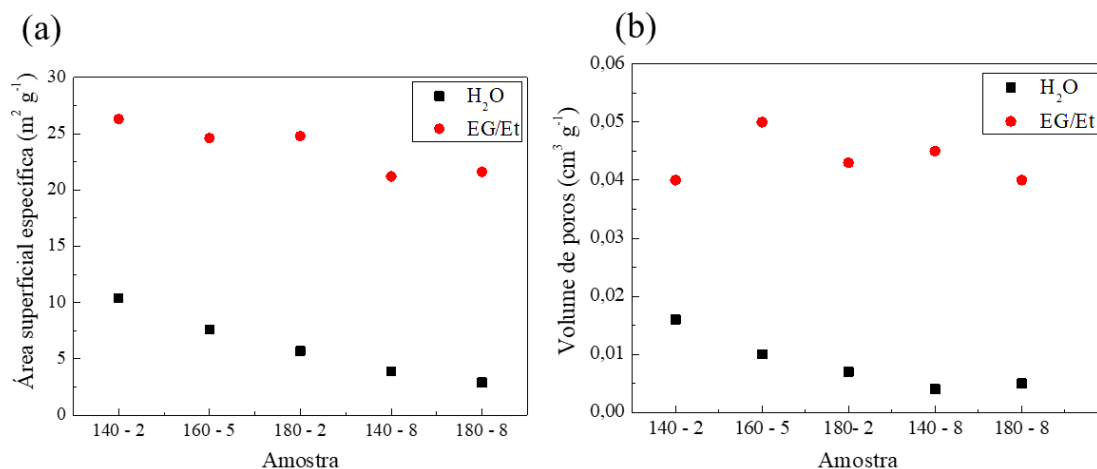
Tabela 4-3 - Área superficial específica, volume específico, diâmetro médio dos poros, band gap e potencial zeta das amostras de Bi₂MoO₆.

Amostra	Área superficial (m ² g ⁻¹)	Volume de poros (cm ³ g ⁻¹)	Diâmetro médio dos poros (nm)	Band gap (eV)	Potencial zeta (mV)
H ₂ O – 140 - 2	10,4	0,016	3,3	2,46	-26,9 ± 2,3
H ₂ O – 140 - 8	3,9	0,004	19,9	2,59	-55,5 ± 2,1
H ₂ O – 160 - 5	7,6	0,010	4,1	2,45	-32,8 ± 2,6
H ₂ O – 180 - 2	5,7	0,007	2,7	2,56	-28,9 ± 1,6
H ₂ O – 180 - 8	2,9	0,005	2,9	2,58	-32,8 ± 0,2
EG/Et – 140 - 2	26,3	0,040	2,7	2,59	-32,8 ± 1,2
EG/Et – 140 - 8	21,2	0,045	2,2	2,52	-30,2 ± 1,8
EG/Et – 160 - 5	24,6	0,050	3,9	2,54	-33,1 ± 1,8
EG/Et – 180 - 2	24,8	0,043	2,6	2,56	-29,4 ± 1,5
EG/Et – 180 - 8	21,6	0,040	2,2	2,52	-33,4 ± 1,4

Para as amostras com água e EG/Et, nota-se que há uma tendência no aumento da área superficial com a diminuição da temperatura e pH (Figura 4.9 - a) . Nas amostras com EG/Et, os catalisadores sintetizados em pH alcalinos apresentaram, em média, uma área 19% menor quando comparados com as amostras de pH ácidos, sob mesma temperatura. E, a mudança do solvente aumentou a área superficial dos catalisadores em 400%, aproximadamente

Com relação ao volume de poros, quando se usa água como solvente há uma significativa redução do volume com o aumento do pH e da temperatura. No entanto, nas amostras com EG/ET, não foi observada qualquer tendência (Figura 4.9 - b).

Figura 4.9 - Influência das mudanças de solvente e condições de síntese na (a) área superficial e (b) volume de poros dos catalisadores de molibdato de bismuto.



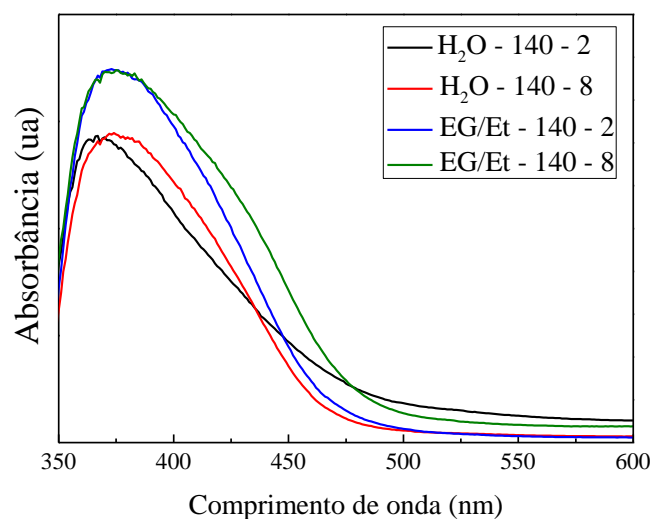
4.2.3 Energia de band gap e potencial zeta

A partir dos espectros de refletância difusa foi possível medir os valores de *band gap* dos catalisadores sintetizados. A Figura 4.10 apresenta os espectros de absorção de quatro das amostras sintetizadas, e os valores calculados de todos os catalisadores estão na Tabela 4-3.

A queda abrupta da borda dos espectros indica que a absorção é resultado da transição intrínseca entre as bandas de valência e de condução e não por níveis de impurezas (Mu *et al.*, 2017). Nota-se que todos os catalisadores possuem absorção na região do ultravioleta e do visível, sendo capazes, portanto, de serem excitados por uma boa parte do espectro solar.

De forma geral, os diferentes tratamentos pouco modificaram os valores de *band gap* e todos os valores calculados estão coerentes com o valor encontrado na literatura para o Bi₂MoO₆: 2,63 eV (Meng, Xiangchao e Zhang, 2016).

O potencial zeta fornece informações sobre as cargas elétricas na superfície do catalisador. Os valores obtidos na análise de potencial zeta encontram-se na Tabela 4-3. Para todas as amostras foram obtidos valores negativos, sendo que quanto mais negativo o valor, maior a presença de cargas negativas na superfície. Pouca variação entre os valores de potencial foi encontrada nos catalisadores, exceto para a amostra H₂O – 140 - 8, que possui um potencial, aproximadamente, 80% mais negativo do que as demais amostras.

Figura 4.10 - Curvas de absorção UV-visível para diferentes amostras de Bi_2MoO_6 .

4.2.4 Redução fotocatalítica do CO_2

A avaliação da atividade fotocatalítica dos catalisadores sintetizados na fotorredução do CO_2 foi realizada através de um planejamento de experimentos. Dentre os possíveis produtos, somente etanol foi detectado na fase líquida e, em vista disso, a taxa de produção de etanol foi escolhida como sendo a variável de resposta do planejamento.

Os resultados obtidos encontram-se nas Tabela 4-4 e 4-5. O desvio médio dos planejamentos, calculados a partir das repetições dos pontos centrais, foram 6% e 5% para a H_2O e EG/Et, respectivamente. Os coeficientes de determinação dos modelos utilizados foram de 0,897 para H_2O e 0,836 para o EG/Et, indicando que os valores preditos se adaptam a aproximadamente, 90 e 84%, dos pontos estudados em cada um dos modelos.

Erros grosseiros foram encontrados em alguns pontos em ambos planejamentos, sendo maiores no planejamento com as amostras $\text{Bi}_2\text{MoO}_6 - \text{H}_2\text{O}$. Desta forma, os modelos não foram considerados adequados para prever os valores, mas foram utilizados para a avaliação qualitativa da influência das variáveis, com 95% de confiança.

Como os resultados dos planejamentos de experimentos foram diferentes para cada solvente, eles serão discutidos separadamente para uma melhor compreensão.

Tabela 4-4 - Valores observados (obs), calculados (calc) e erro relativo para a variável “produção de etanol” para as amostras de Bi_2MoO_6 sintetizadas com água.

Ensaio	Temperatura (°C)	pH	Produção de etanol ($\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$) _{obs}	Produção de etanol ($\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$) _{calc.}	Erro (%)
1	140 (-1)	2 (-1)	34,4	36,5	6
2	140 (-1)	8 (+1)	6,6	8,7	32
3	180 (+1)	2 (-1)	15,4	17,6	14
4	180 (+1)	8 (+1)	13,6	15,7	16
5	160 (0)	5 (0)	20,4	19,6	4
6	160 (0)	5 (0)	23,4	19,6	16
7	160 (0)	5 (0)	23,7	19,6	17

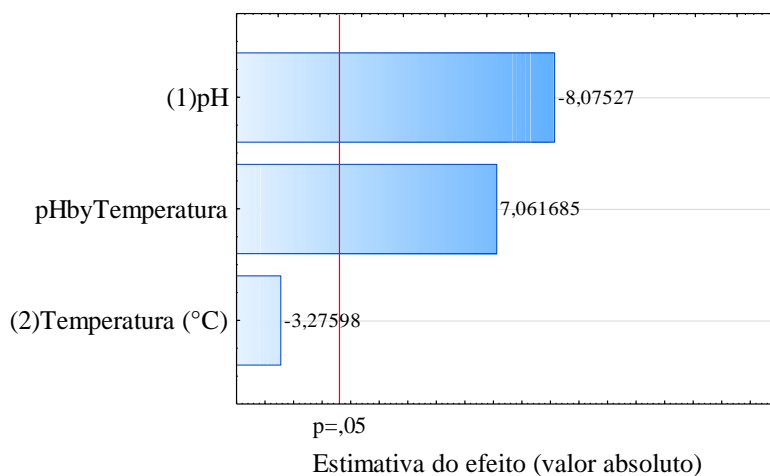
Tabela 4-5 - Valores observados (obs), calculados (calc) e erro relativo para a variável “produção de etanol” para as amostras de Bi_2MoO_6 sintetizadas com a mistura EG/Et.

Ensaio	Temperatura (°C)	pH	Produção de etanol ($\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$) _{obs}	Produção de etanol ($\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$) _{calc.}	Erro (%)
1	140 (-1)	2 (-1)	20,5	21,62	6
2	140 (-1)	8 (+1)	12,6	13,69	9
3	180 (+1)	2 (-1)	24,4	25,56	5
4	180 (+1)	8 (+1)	15,5	16,60	7
5	160 (0)	5 (0)	22,5	19,37	14
6	160 (0)	5 (0)	19,7	19,37	2
7	160 (0)	5 (0)	20,4	19,37	5

4.2.4.1 Bi_2MoO_6 - H_2O

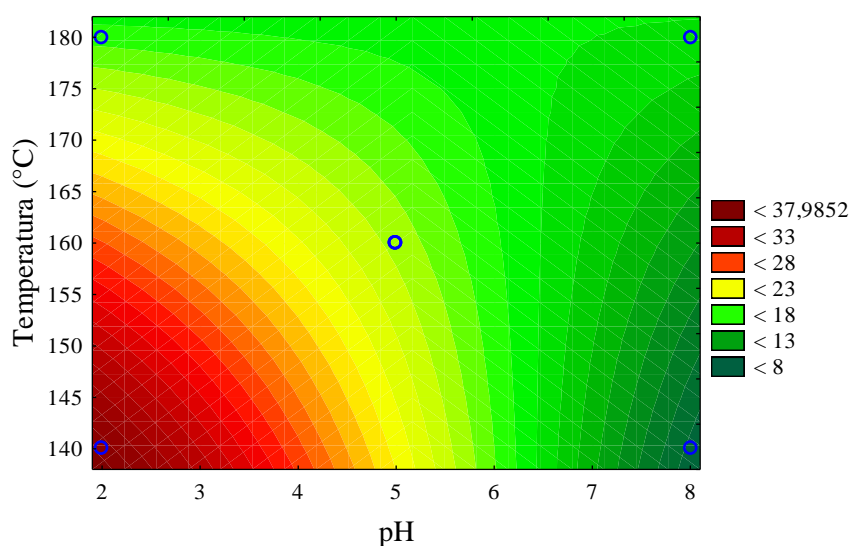
A Figura 4.11 apresenta o diagrama de Pareto obtido para as amostras de Bi_2MoO_6 - H_2O . Verifica-se que as variáveis significativas foram o pH e a interação entre temperatura e pH, sendo essa última a variável independente de maior influência na produção de etanol. Assim, dentro dos limites desse planejamento, pode-se afirmar que quanto menor o pH na síntese do catalisador, maior a produção de etanol através da redução fotocatalítica do CO_2 .

Figura 4.11 - Diagrama de Pareto da estimativa do efeito do pH e da temperatura empregados durante a síntese do catalisador e sua respectiva interação na variável produção de etanol para as amostras de $\text{Bi}_2\text{MoO}_6 - \text{H}_2\text{O}$.



No gráfico de contorno, Figura 4.12, é possível observar que o efeito do pH na fotorredução do CO_2 é mais significativo em menores temperaturas, que, por sua vez, também apresenta efeito mais pronunciado em pH menores. Esse efeito pode ser explicado através das diferentes características dos catalisadores. Como pode ser visto na Figura 4.9, quando a síntese é realizada nas temperaturas e pH mais baixos, se obtém uma maior área superficial e um maior volume de poros.

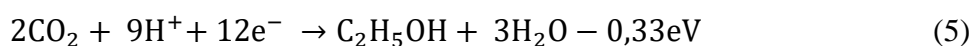
Figura 4.12 - Gráfico de contorno da produção de etanol em função do pH e da temperatura para os catalisadores de $\text{Bi}_2\text{MoO}_6 - \text{H}_2\text{O}$.



As amostras sintetizadas com menores pH e temperaturas apresentaram menores tamanho de placas, o que significou uma tendência de aumento da área superficial. Usualmente,

quanto maior a área superficial de um catalisador, maior a quantidade de sítios ativos e, conseqüentemente, maior a sua atividade fotocatalítica. Além disso, essas amostras também apresentaram um leve deslocamento de comprimento de onda para o vermelho, possuindo menores valores band gap, e conseqüentemente, maior capacidade de captura de elétrons da região de radiação visível.

Como dito no Capítulo 2, para que ocorra a reação de redução do CO₂, a BC do catalisador deve possuir um potencial mais negativo do que o da reação de redução. Considerando que o potencial da BC do Bi₂MoO₆ é, em média, igual a -0,22 eV (He, Q. *et al.*, 2017) e que a redução do CO₂ em etanol ocorre segundo a reação (5), é impossível que a BC do Bi₂MoO₆ reduza a molécula de CO₂ diretamente em etanol.



Isso significa que o etanol não é diretamente formado a partir da molécula de CO₂ adsorvida na superfície do catalisador. O uso de NaHCO₃, entretanto, propicia a formação de espécies intermediárias tais como H₂CO₃, HCO₃⁻ e CO₃²⁻, que possuem potenciais de redução, menores do que o CO₂ (como pode ser visto na Tabela 2-3), podendo, portanto, ser reduzidos pelo Bi₂MoO₆ (Liu, Y. *et al.*, 2009).

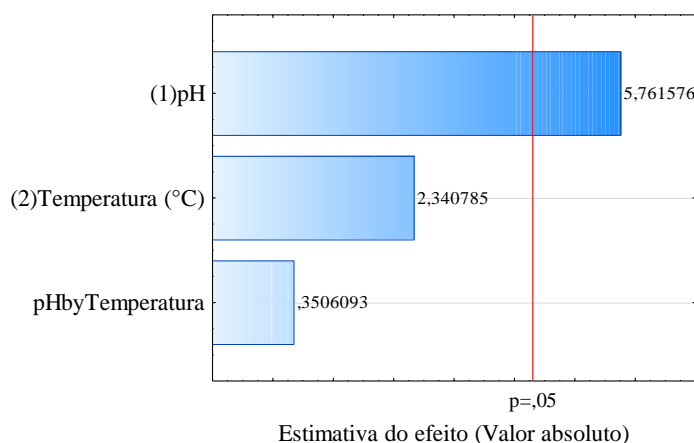
O mecanismo detalhado de como ocorre a formação do etanol ainda não está totalmente claro, mas, uma vez que não foi detectado metanol na reação, a formação do etanol ocorre, provavelmente, através dos intermediários aderidos na superfície do catalisador (Hurtado *et al.*, 2016). Segundo Mao *et al.* (2013), especula-se que, quando adsorvidas na superfície do catalisador, essas espécies podem dar origem ao radical CO₂^{•-}, que, combinado com H[•], geram o radical metóxi (•OCH₃). Após essa etapa, em um ambiente com poucos íons H⁺, muitas espécies intermediárias contendo 1 carbono podem ancorar na superfície do catalisador, e, posteriormente, levar à formação do etanol (Liu, Y. *et al.*, 2009; Dai *et al.*, 2015).

A necessidade de adsorção desses íons na superfície do catalisador para que ocorra a reação pode explicar o pior desempenho da amostra H₂O – 140 - 8, que possui o potencial zeta mais negativo entre todos. Quanto mais negativa a superfície do catalisador, menor a atração eletrostática com os íons negativos presentes no meio reacional, levando a uma menor adsorção das espécies, e, conseqüente, menor produção de etanol.

4.2.4.2 Bi_2MoO_6 - EG/Et

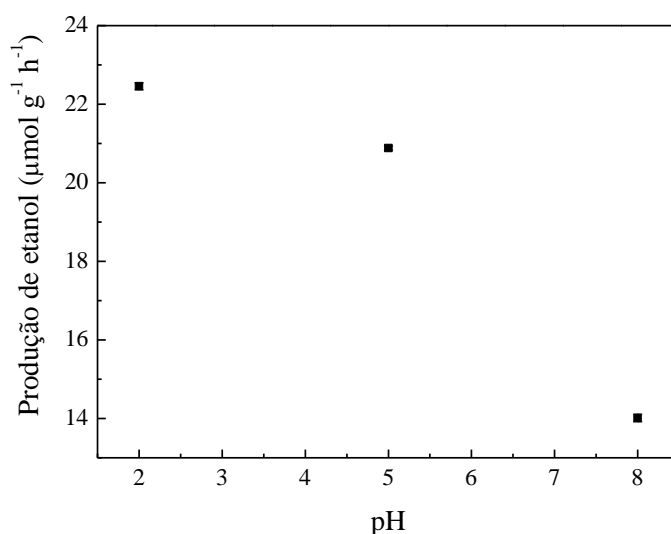
Os catalisadores sintetizados com EG/Et apresentaram um comportamento diferente do encontrado com a água. A Figura 4.13 mostra o diagrama de Pareto para essas amostras no qual a única variável significativa foi o pH, também apresentando um efeito negativo.

Figura 4.13 - Diagrama de Pareto da estimativa do efeito do pH e da temperatura empregados durante a síntese dos catalisadores e sua respectiva interação na variável produção de etanol para as amostras de Bi_2MoO_6 - EG/Et.



A Figura 4.14 exibe a média dos resultados das amostras de igual temperatura, e as respectivas faixas de erro, mostrando a influência do pH na síntese dos catalisadores de Bi_2MoO_6 - EG/Et. O aumento do pH claramente prejudicou a atividade fotocatalítica das amostras sintetizadas, sendo o melhor resultado obtido em pH 2.

Figura 4.14 - Influência do pH da síntese dos catalisadores de Bi_2MoO_6 - EG/Et na produção de etanol.



A principal diferença entre estes catalisadores, observada a partir das caracterizações, foi a morfologia das amostras, associada a mudança do pH, o que impactou diretamente nas suas áreas (superficial específica). Catalisadores esféricos mostraram maior área quando comparados com os outros formatos e, quanto maior a área, maior a taxa de produção de etanol. Esse resultado é compatível com aquele obtido no planejamento, no qual somente o pH foi significativo. Salienta-se, ainda, que a diferença entre o maior e o menor valor de área é 19,4% do maior valor, sendo, portanto, significativa.

Em ambos os planejamentos, pH menores produziram catalisadores mais ativos, pois propiciaram a formação de γ - Bi_2MoO_6 com melhores características para a reação de redução fotocatalítica do CO_2 . As amostras contendo água mostraram sofrer maior influência na mudança dos parâmetros de síntese do que as contendo EG/Et.

Comparando todas as amostras, o catalisador com a maior taxa de produção de etanol foi o sintetizado com água, a 140 °C e pH igual a 2. A maior eficiência dessa amostra pode ser atribuída à combinação de fatores como potencial zeta, cristalinidade e morfologia.

Além do mais, os catalisadores sintetizados com água são considerados mais ambientalmente amigáveis do que os com solventes orgânicos e, para a metodologia adotada neste trabalho, apresentaram menor custo. Para a produção de 1 g de Bi_2MoO_6 - H_2O gastou-se, em média, R\$ 3,70, valor 4,6 vezes menor do que o necessário para a produção de Bi_2MoO_6 - EG/Et (R\$ 17,00). Por essas razões, optou-se somente pelo uso do Bi_2MoO_6 - H_2O , nas melhores condições encontradas no planejamento, especificamente a amostra H_2O -140-2, para a continuidade do trabalho.

4.3 Influência da morfologia no desempenho dos catalisadores Bi_2WO_6 e Bi_2MoO_6

Na busca por aprimorar os catalisadores de bismuto, faz-se necessário o estudo da influência da morfologia na redução fotocatalítica do CO_2 . A morfologia dos fotocatalisadores tem grande influência no desempenho fotocatalítico devido, principalmente, à presença de diferentes sítios ativos, à capacidade de adsorção-dessorção do reagente e produtos, entre outros aspectos. Assim, o seu controle é de grande importância para alcançar a eficiência e conversão desejada (Kou *et al.*, 2017).

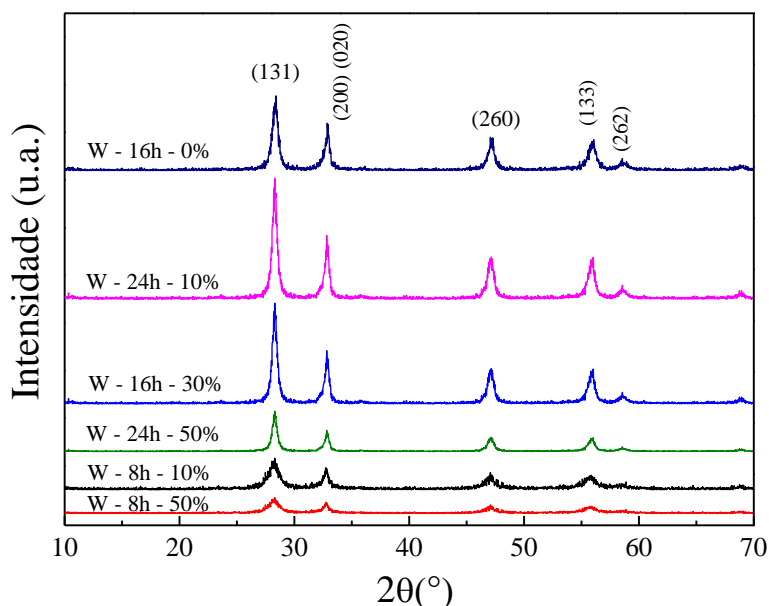
O controle morfológico de catalisadores pode ser obtido, principalmente, através da mudança das concentrações dos reagentes precursores e das condições da síntese (solvente, pH,

tempo, temperatura, adição de surfactantes, etc.) (He, R. A. *et al.*, 2014; Li, X. *et al.*, 2016; Kou *et al.*, 2017). Baseado nos resultados obtidos nas etapas anteriores deste trabalho, nos dados disponíveis na literatura sobre catalisadores de bismuto (He, R. A. *et al.*, 2014) e em estudos realizados previamente (Ribeiro *et al.*, 2019), escolheu-se o tempo e a concentração de PVP como variáveis de estudo nesta etapa.

4.3.1 Análise de DRX

Os difratogramas dos catalisadores de Bi_2WO_6 - PVP estão dispostos na Figura 4.15.

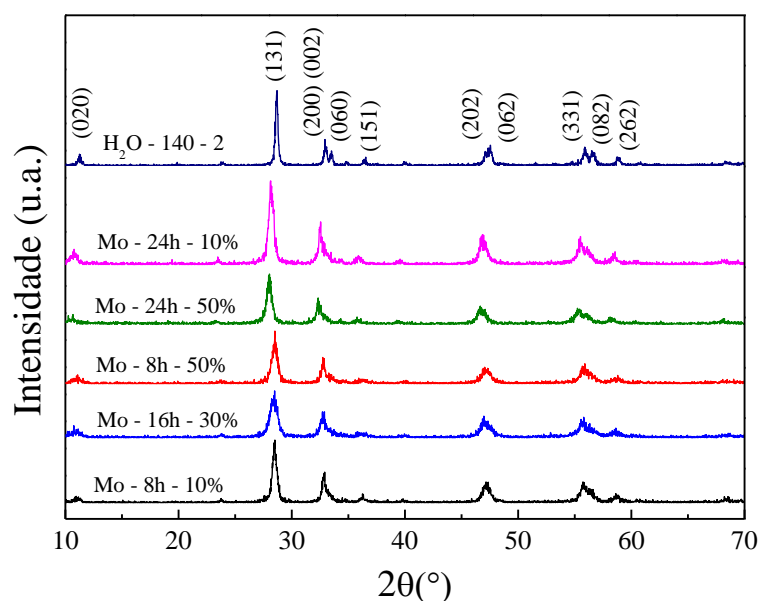
Figura 4.15 - Difratogramas de Raios - X dos catalisadores de Bi_2WO_6 com e sem a adição de PVP.



A análise permite concluir que em todos os casos, a fase ortorrômbica pura do Bi_2WO_6 foi obtida, com a presença dos principais picos de difração característicos do material: $28,3^\circ$ (131), $32,8^\circ$ (200)(020), $47,0^\circ$ (260), $55,9^\circ$ (133) e $58,5^\circ$ (262) (JCPDS 39-0256) (Dai *et al.*, 2017). Também é possível notar que nenhuma impureza foi encontrada. Ou seja, a inserção de PVP na síntese não mostrou influência na estrutura cristalina das amostras, tal como relatado por outros autores (Zhong *et al.*, 2016; Zhang, X. e Gai, 2017). A quantidade do surfactante e o tempo, por sua vez, mostraram ser de grande importância na cristalinidade das amostras. Catalisadores sintetizados com menor quantidade de PVP e com maior tempo, apresentaram picos mais definidos e com maior intensidade. E, comparando as amostras com e sem a adição do surfactante, sob o mesmo tempo, observa-se que o PVP melhorou a cristalinidade do Bi_2WO_6 .

A Figura 4.16, por sua vez, apresenta o resultado da análise de DRX para os catalisadores de Bi_2MoO_6 . Novamente, os picos obtidos são correspondentes à fase ortorrômbica do Bi_2MoO_6 (JCPDS 76-2388) e nenhum pico adicional foi encontrado. Houve, entretanto, uma diminuição da cristalinidade do material, para todas as amostras (exceto Mo – 24h – 10%), quando comparado com os difratogramas obtidos para o catalisador sintetizado sem a adição do surfactante. Para um mesmo tempo, o aumento da concentração da concentração de PVP, provoca uma diminuição da cristalinidade, o que ocorre também quando se mantém constante o PVP, mas diminui-se o tempo. Nota-se, ainda, que a adição de PVP provocou uma supressão no crescimento do pico (060), mas aumentou o crescimento do pico (200).

Figura 4.16 - Difratogramas de Raios - X dos catalisadores de Bi_2MoO_6 com e sem a presença do surfactante PVP.



Além disso, em todas as amostras e para ambos catalisadores, foi observada uma redução nas intensidades relativas entre os picos (131) e (200) (dados no Apêndice B). Para o Bi_2WO_6 , o valor médio da razão (131)/(200) é 1,70, resultado inferior ao catalisador sintetizado sem o surfactante (2,30) e para o padrão do material (4,70). Nos catalisadores de Bi_2MoO_6 essa diferença foi ainda maior. A média da razão foi 1,95, valor muito inferior à do catalisador sem adição de PVP e ao padrão: 4,03 e 4,65, respectivamente. Isso ocorre porque há uma absorção seletiva do PVP em alguns planos específicos, levando a um crescimento anisotrópico dos catalisadores (Dai *et al.*, 2016; Zhong *et al.*, 2016).

4.3.2 Morfologia e área superficial

A Figura 4.17 mostra as imagens de MEV obtidas para os catalisadores de Bi_2WO_6 - PVP nas diferentes condições do planejamento.

Os diferentes tratamentos claramente modificaram a morfologia das amostras de Bi_2WO_6 . Para a amostra sintetizada com menor concentração do surfactante e menor tempo (W- 8h - 10%), foi obtida uma mistura de catalisadores esféricos com diâmetro médio de 4 μm , sendo alguns com formato semelhante a um novelo de lã e outros com a morfologia conhecida como tipo flor (Figura 4.17 - a1). A amostra W - 8h - 50% (Figura 4.17 - b) não apresentou uma morfologia específica, sendo obtidos vários aglomerados, com uma superfície rugosa.

As amostras W- 16h - 30% e W - 24h - 10% (Figura 4.17 - c e d) apresentaram esferas com diâmetros médio de 3 e 5 μm . As imagens com maior magnificação desses catalisadores (Figura 4.17 - c1 e d1) mostram que as esferas são formadas por pequenas nanoplacas bem organizadas e com espessuras média de 12 e 15 nm, respectivamente. Na amostra W - 24h - 10%, no entanto, as nanoplacas também se acumularam ao redor das esferas, formando aglomerados e não permitindo a obtenção de uma estrutura com a superfície lisa tal como a W - 16h - 30%.

Com o aumento do tempo e da quantidade de PVP (W - 24h - 50%), foram formadas partículas mais densas e com diâmetro médio de 3 μm (Figura 4.17 - e), mas também foi observada a presença de aglomerados, com tamanhos diversos e sem uma morfologia específica.

A Figura 4.18 mostra os catalisadores obtidos nos tempos 8, 16 e 24 horas sem a presença de PVP obtidos no trabalho de Ribeiro *et al.* (2019). No trabalho em questão, a autora mostrou que o tempo de síntese isoladamente não foi capaz de modificar a morfologia das amostras. Comparando as imagens com as obtidas neste trabalho, entretanto, é possível notar que a variação da quantidade de PVP e o tempo de síntese nitidamente influenciaram a morfologia e o tamanho dos catalisadores de Bi_2WO_6 .

Figura 4.17 - Imagens MEV das amostras Bi_2WO_6 em presença de PVP: (a e a1) W-8h-10%, (b) W-8h-50%, (c e c1) W-16h-30%, (d e d1) W-24h-10% e (e) W-24h-50%.

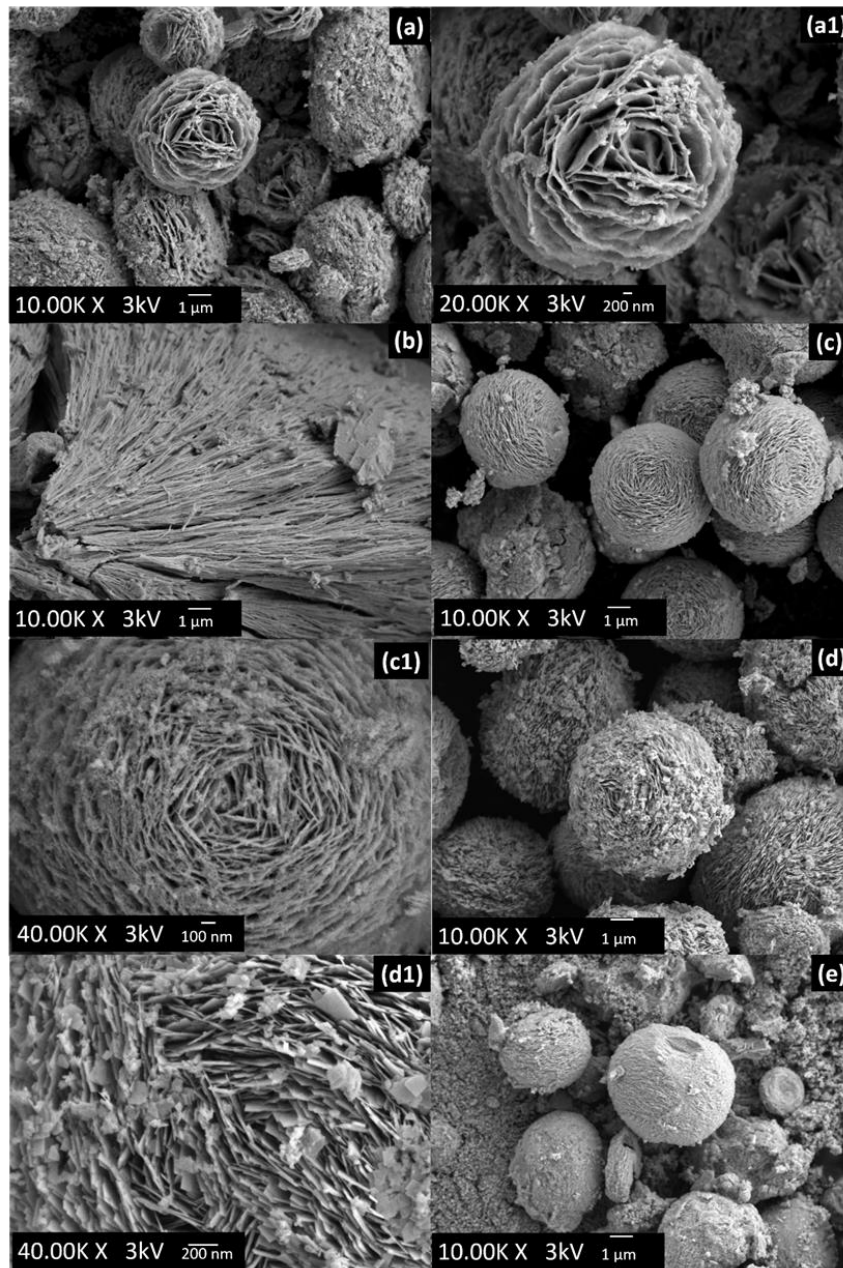
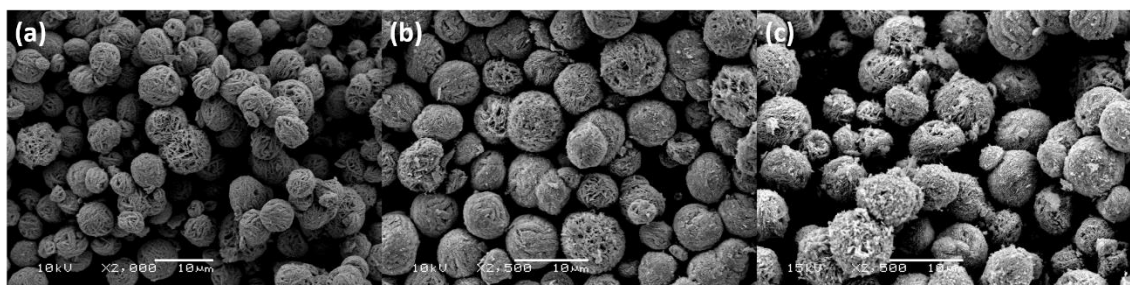


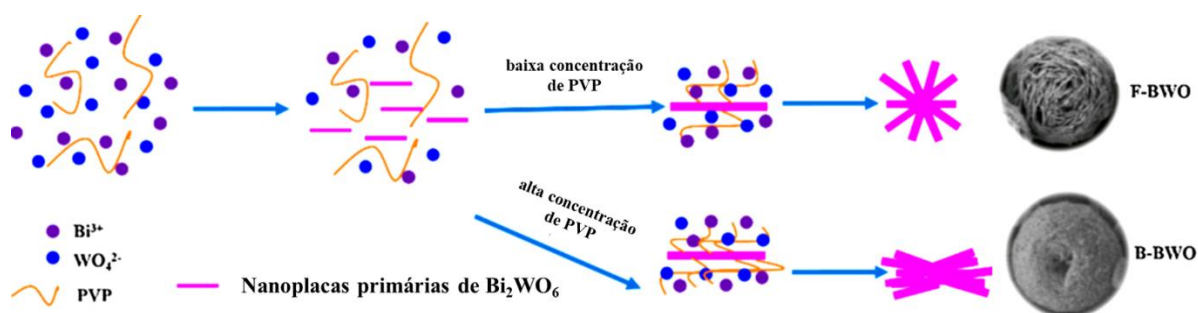
Figura 4.18 - Imagens MEV das amostras de Bi_2WO_6 sintetizadas sem a presença de PVP após (a) 8 horas, (b) 16 horas e (c) 24 horas.



Fonte: Ribeiro *et al.* (2019)

Uma possível explicação para a ação do PVP é dada por Zhang, Q. *et al.* (2016) e está exemplificada na Figura 4.19. No início da síntese, são formados núcleos ortorrômnicos de Bi_2WO_6 , que consiste em camadas de $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ intercaladas entre camadas de WO_6 , dando origem a nanoplacas primárias 2D. Essas placas podem ser estabilizadas através da adsorção superficial de cadeias moleculares de PVP. Em presença de PVP de cadeias longas, como a utilizada neste trabalho, a geração das nanoplacas é cada vez mais favorecida, o que induz a formação das esferas bem estruturadas. Com o aumento da concentração de PVP, no entanto, a grande quantidade de nanoplacas presentes no meio pode levar à geração de partículas mais densas e aglomeradas.

Figura 4.19 - Representação esquemática do efeito do surfactante PVP na formação de diferentes morfologias de Bi_2WO_6 .



Fonte: adaptado de Zhang, Q. *et al.* (2016).

Em contrapartida, para as amostras de Bi_2MoO_6 - PVP (Figura 4.20), a ação do PVP na morfologia dos catalisadores foi menos visível do que nos de tungstato. A morfologia continuou sendo de nanoplacas, todavia com tamanhos e, principalmente, espessuras menores do que as encontradas na ausência do surfactante (Figura 4.20 - f). O aumento do tempo e da concentração do surfactante proporcionou a formação de grandes aglomerados formados pelas nanoplacas. Esse resultado vai de encontro ao relatado no trabalho de Dai *et al.* (2016) no qual, em maiores tempos (24 h) e maiores concentrações de PVP (15%), foram formadas estruturas mais organizadas, com morfologia do tipo flor.

Os resultados da análise de adsorção de nitrogênio para o Bi_2WO_6 e o Bi_2MoO_6 encontram-se na Tabela 4-6 e Tabela 4-8, respectivamente. Para o Bi_2WO_6 , as amostras obtidas com menor tempo e menor concentração de PVP apresentaram maior área superficial específica. A maior área foi obtida com o catalisador W- 8h - 10%, resultado atribuído, principalmente, à presença de esferas com a morfologia tipo flor.

Além disso, em quase todos os casos, quando comparado com as amostras sem surfactante (Tabela 4-7), a presença de PVP aumentou o volume de poros dos catalisadores, e conseqüentemente, a sua área superficial.

Figura 4.20 - Imagens MEV das amostras de Bi_2MoO_6 sintetizadas com PVP: (a) Mo-8h-10%, (b) Mo-8h-50%, (c) Mo-16h-30%, (d) Mo-24h-10%, (e) Mo-24h-50% e (f) H_2O -140-2.

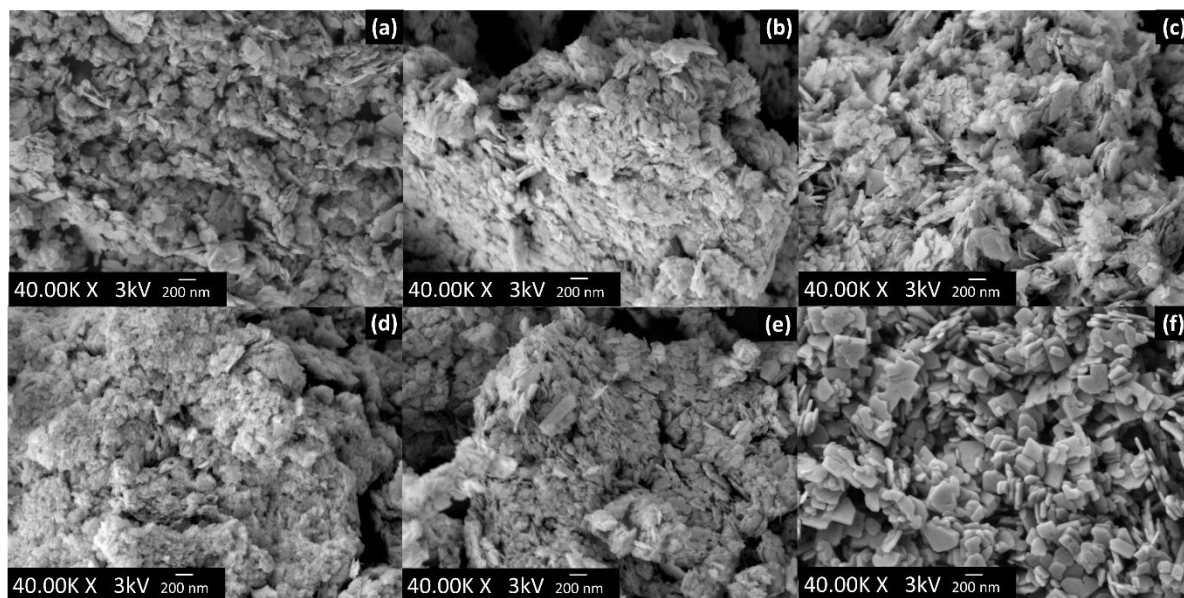


Tabela 4-6 - Área superficial específica, volume específico, diâmetro médio dos poros, band gap e potencial zeta dos catalisadores de Bi_2WO_6 em presença de PVP.

Amostra	Área superficial ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Volume de poros ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Diâmetro médio dos poros (nm)	Band gap (eV)	Potencial zeta (mV)
W - 8h - 10%	45,9	0,072	3,9	2,84	$-27,1 \pm 2,1$
W - 8h - 50%	35,0	0,080	6,4	2,63	$-25,0 \pm 0,8$
W - 16h - 30%	33,9	0,058	3,8	2,80	$-22,2 \pm 0,6$
W - 24h - 10%	26,9	0,077	5,1	2,77	$-29,9 \pm 0,7$
W - 24h - 50%	15,1	0,033	5,9	2,67	$-30,4 \pm 1,3$

Para os catalisadores de Bi_2MoO_6 , a variação do tempo e a adição do surfactante elevaram a área superficial das amostras em relação ao catalisador sintetizado sem o PVP. Esse aumento de área está novamente relacionado ao aumento do volume ocasionado pela inserção do PVP na síntese. Além disso, observou-se também que a área superficial diminuiu com o aumento da quantidade de surfactante, sob o mesmo tempo de síntese.

Tabela 4-7 - Área superficial específica, volume específico, diâmetro médio dos poros, de amostras de Bi₂WO₆ sem adição de surfactante.

Amostra	Área superficial (m ² g ⁻¹)	Volume de poros (cm ³ g ⁻¹)	Diâmetro médio dos poros (nm)
Bi ₂ WO ₆ - 8 h	17,7	0,04	6,6
Bi ₂ WO ₆ - 16 h	17,8	0,04	6,4
Bi ₂ WO ₆ - 24 h	15,5	0,04	6,8

Fonte: Ribeiro *et al.* (2019).

Tabela 4-8 - Área superficial específica, volume específico, diâmetro médio dos poros, band gap e potencial zeta dos catalisadores de Bi₂MoO₆ em presença de PVP.

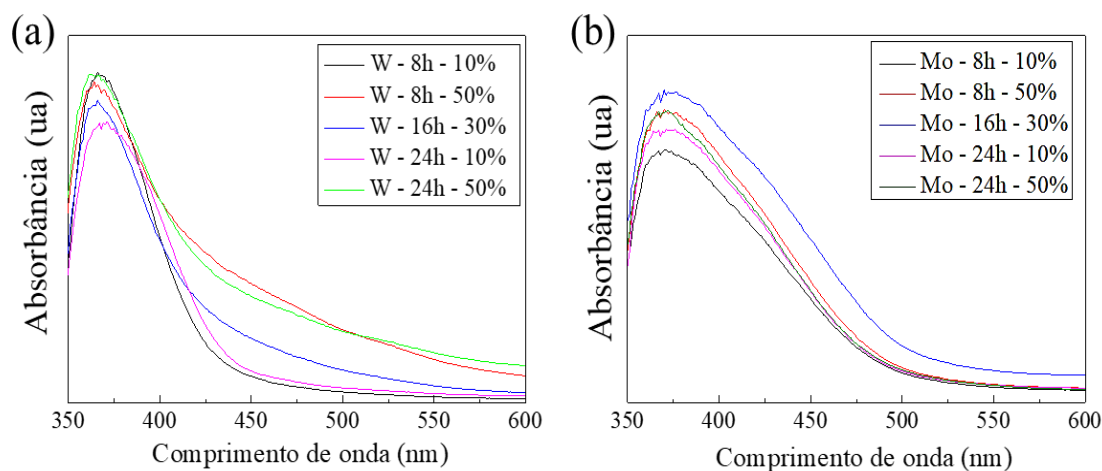
Amostra	Área superficial (m ² g ⁻¹)	Volume de poros (cm ³ g ⁻¹)	Diâmetro médio dos poros (nm)	Band gap (eV)	Potencial zeta (mV)
Mo - 8h - 10%	24,9	0,056	6,4	2,42	-27,4 ± 0,8
Mo - 8h - 50%	22,2	0,058	5,8	2,43	-23,4 ± 1,5
Mo - 16h - 30%	12,2	0,035	4,9	2,31	-21,2 ± 1,3
Mo - 24h - 10%	24,5	0,070	6,2	2,44	-11,0 ± 0,5
Mo - 24h - 50%	16,8	0,049	6,4	2,44	-24,2 ± 2,0

4.3.3 Energia de band gap e potencial zeta

A Figura 4.21 apresenta as curvas de absorção dos catalisadores de Bi₂WO₆ e Bi₂MoO₆ em presença de PVP. Novamente, observa-se que a absorção é intrínseca aos materiais e não devido às impurezas, e que, para ambos os catalisadores, todas as amostras possuem absorção nas regiões visível e UV.

No Bi₂WO₆, percebe-se que, sob mesmo tempo, o aumento da concentração de PVP provoca um deslocamento para o vermelho, diminuindo levemente o valor de *band gap* do catalisador. Ou seja, a presença de PVP na síntese é capaz de modificar a largura da banda proibida dos catalisadores de Bi₂WO₆, aumentando a sua capacidade de absorção de radiação visível. Esse comportamento já foi reportado anteriormente nos trabalhos de Zhong *et al.* (2016) e Zhang, Q. *et al.* (2016). Os valores de *band gap* calculados para as amostras encontram-se na Tabela 4-6, e estão coerentes com os encontrados na literatura: 2,77 eV (Meng, Xiangchao e Zhang, 2016).

Figura 4.21 - Curvas de absorção UV-visível para diferentes amostras de: (a) Bi_2WO_6 e (b) Bi_2MoO_6 .



Nas amostras de Bi_2MoO_6 , porém, a variação do tempo e da concentração de PVP não provocaram mudanças no *band gap*, com exceção da amostra Mo - 16h - 30%, que, como pode ser visto na Tabela 4-8, apresentou uma redução de 5%.

E, por último, através dos dados encontrados nas Tabela 4-6 e 4-8, observou-se que, em todos os casos, os valores de potencial zeta foram negativos e na mesma ordem de grandeza. As exceções são os catalisadores W- 16h - 30% e Mo - 24h - 10%, que possuem os menores valores, em módulo, tendo esse último, um potencial com metade do valor das demais amostras.

4.3.4 Redução fotocatalítica do CO_2

Os resultados obtidos na fotorredução de CO_2 , para cada um dos catalisadores, encontram-se na Tabela 4-9 e na Tabela 4-10. O erro experimental foi de 7% e 6% e os coeficientes de determinação dos modelos foram 0,971 e 0,631 para Bi_2WO_6 e Bi_2MoO_6 , respectivamente.

Novamente, erros grosseiros foram encontrados em alguns pontos do planejamento do Bi_2WO_6 , e em todos os pontos do Bi_2MoO_6 , uma vez que, para esse último, o modelo somente se ajusta a, aproximadamente, 64% dos pontos. Sendo assim, mais uma vez, os modelos foram utilizados somente para a análise qualitativa da influência das variáveis estudadas.

Tabela 4-9 - Valores observados (obs), calculados (calc) e erro relativo para a variável “produção de etanol” para as amostras de Bi_2WO_6 sintetizadas com PVP.

Ensaio	tempo (h)	PVP (m/m%)	Produção de etanol ($\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$) _{obs}	Produção de etanol ($\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$) _{calc.}	Erro (%)
1	8 (-1)	10 (-1)	68,9	67,09	3
2	8 (-1)	50 (+1)	24,9	23,08	8
3	24 (+1)	10 (-1)	34,6	32,73	5
4	24 (+1)	50 (+1)	13,1	11,22	14
5	16 (0)	30 (0)	27,9	33,53	20
6	16 (0)	30 (0)	31,3	33,53	7
7	16 (0)	30 (0)	33,8	33,53	1

Tabela 4-10 - Valores observados (obs), calculados (calc) e erro relativo para a variável “produção de etanol” para as amostras de Bi_2MoO_6 sintetizadas com PVP.

Ensaio	tempo (h)	PVP (m/m%)	Produção de etanol ($\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$) _{obs}	Produção de etanol ($\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$) _{calc.}	Erro (%)
1	8 (-1)	10 (-1)	37,2	28,90	22
2	8 (-1)	50 (+1)	28,9	20,57	29
3	24 (+1)	10 (-1)	67,9	59,55	12
4	24 (+1)	50 (+1)	25,1	16,76	33
5	16 (0)	30 (0)	20,4	31,45	54
6	16 (0)	30 (0)	22,0	31,45	43
7	16 (0)	30 (0)	18,3	31,45	71

De maneira a facilitar a discussão, os resultados dos planejamentos de experimentos para cada tipo de catalisador serão discutidos separadamente a seguir.

4.3.4.1 Bi_2WO_6 - PVP

O diagrama de Pareto obtido com os resultados das amostras de Bi_2WO_6 - PVP pode ser visto na Figura 4.22. Nota-se que tanto a concentração de PVP como o tempo foram significativos, sendo a primeira variável a de maior influência na variável de resposta “produção de etanol”. Além disso, ambas as variáveis apresentaram efeito negativo, ou seja, dentro dos

limites do planejamento, quanto menor a concentração de PVP e menor o tempo de síntese, maior atividade fotocatalítica das amostras de Bi_2WO_6 . Esse comportamento também pode ser verificado na Figura 4.23.

Quanto menor o tempo de síntese, maior foram as áreas superficiais das amostras, assim como para as amostras sintetizadas com menor concentração de PVP sob o mesmo tempo. A amostra que mais reduziu o CO_2 a etanol foi a W - 8h - 10%, que além de possuir um menor potencial zeta, também contava com a presença de morfologias tipo flor. Esse formato já é conhecido na literatura por aprimorar a atividade fotocatalítica de catalisadores de bismuto, o que explica o excelente desempenho dessa amostra. Comparado com outras morfologias, a estrutura tipo flor, por ser mais aberta, proporciona a exposição de mais sítios para adsorção do CO_2 , além de facilitar a captura de elétrons (Dai *et al.*, 2016).

Figura 4.22 - Diagrama de Pareto da estimativa do efeito da concentração de PVP e do tempo e sua respectiva interação na variável produção de etanol para as amostras de Bi_2WO_6 - PVP.

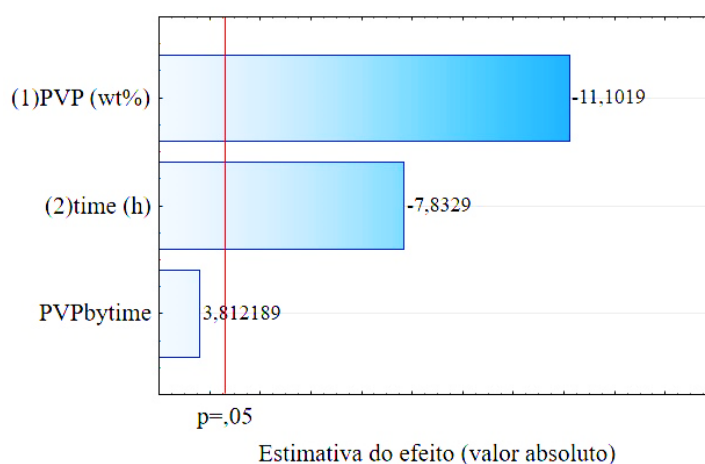
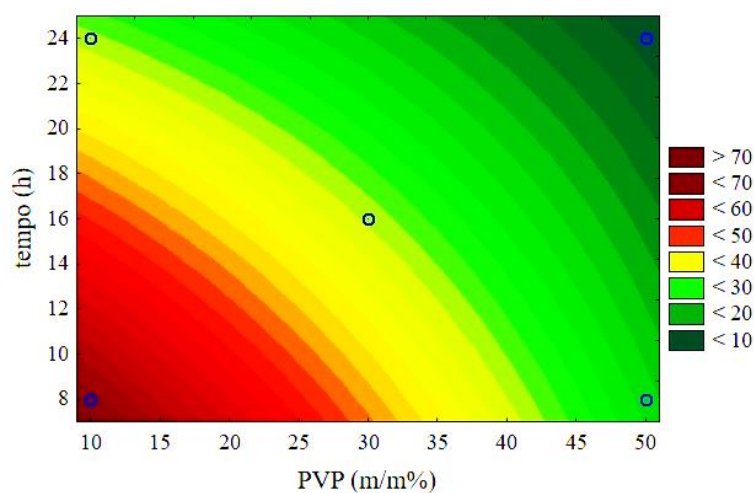


Figura 4.23 - Gráfico de contorno da produção de etanol em função do tempo e da concentração de PVP para o planejamento com o Bi_2WO_6 - PVP.



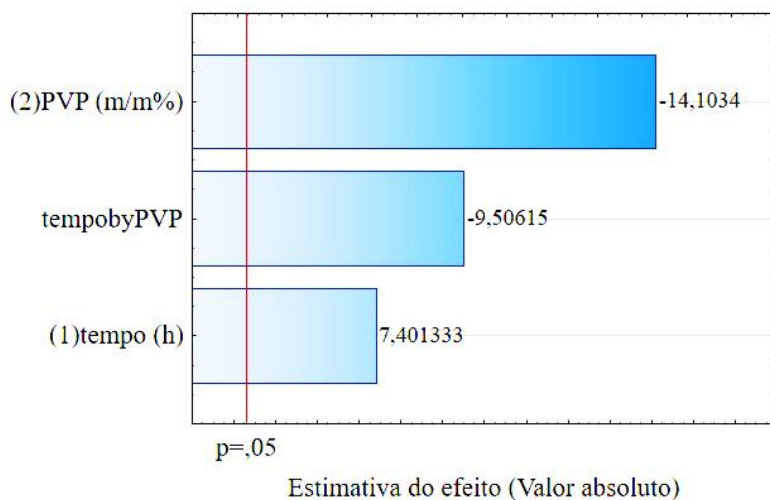
Para efeito de comparação, ensaios realizados com um catalisador de Bi_2WO_6 sintetizado com um tempo de 16 horas e sem a presença de surfactante (Figura 4.5), mostraram que, sem a adição de PVP, a produção de etanol foi 1,6 vezes menor do que a obtida com a amostra W – 16h – 30%.

4.3.4.2 Bi_2MoO_6 - PVP

Para o planejamento com as amostras de Bi_2MoO_6 , o diagrama de Pareto é mostrado na Figura 4.24. A concentração de PVP, mais uma vez, foi a variável de maior influência, e possuindo um efeito negativo. Ou seja, pode-se afirmar que quanto menor a concentração do surfactante utilizado dentro dos limites do planejamento, maior a produção de etanol. Esse resultado pode ser justificado pela tendência dessas amostras a aumentar a área superficial, o que proporciona um maior número de sítios ativos para que ocorra a reação.

O efeito do tempo, porém, foi contrário ao resultado obtido para o Bi_2WO_6 , apresentando um efeito positivo. Isto é, quanto maior o tempo de síntese, maior foi a produção de etanol. A principal diferença observada entre as amostras está na diminuição da razão entre os picos (131)/(200) com o aumento do tempo, e esse comportamento, como mostrado por outros autores, tende a favorecer a atividade fotocatalítica de catalisadores de Bi_2MoO_6 (Zhang, Liwu *et al.*, 2010; Yang, Z. *et al.*, 2018).

Figura 4.24 - Diagrama de Pareto da estimativa do efeito da concentração de PVP e do tempo e sua respectiva interação na variável produção de etanol para as amostras de Bi_2MoO_6 sintetizadas em presença de PVP.



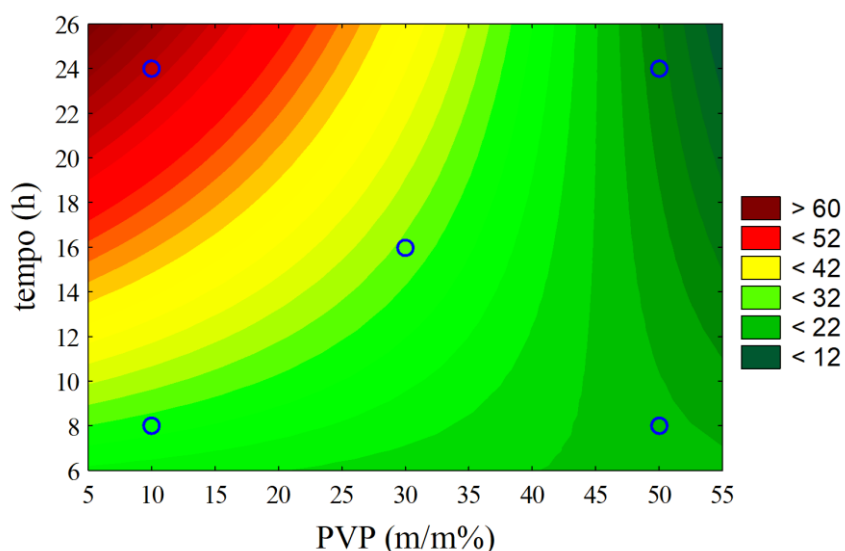
Como pode ser visto na Figura 4.25, em concentrações de PVP maiores, entretanto, o aumento do tempo não aumentou a atividade fotocatalítica das amostras. Isso ocorreu devido à

diminuição da área superficial, atribuído à formação dos aglomerados como mostrado na Figura 4.20.

A amostra Mo-16h-30%, apesar de possuir, em média, uma área 2 vezes menor que as outras, possuía uma ligeira diminuição de *band gap*, sendo capaz, portanto, de absorver maior quantidade de radiação visível, o que acabou compensando o seu desempenho fotocatalítico.

E, novamente, o potencial zeta mostrou grande influência na produção de etanol em catalisadores à base de bismuto. A amostra com potencial menos negativo, Mo-24h-10%, foi a que mais produziu etanol, indicando, mais uma vez, que o mecanismo de redução está relacionado aos íons derivados do NaHCO_3 presentes no meio reacional. Além disso, comparando com a amostra H₂O-140-2, nas duas amostras sintetizadas com menores concentrações de PVP, Mo-8h-10% e Mo-24h-10%, houve um aprimoramento da atividade, concordando com o resultado do planejamento no qual essa foi a variável mais significativa.

Figura 4.25 - Gráfico de contorno da produção de etanol em função do tempo e da concentração de PVP para o planejamento com o Bi_2MoO_6 - PVP.



A fim de se obter uma melhor compreensão dos efeitos do PVP na síntese do tungstato e molibdato de bismuto, catalisadores com menores concentrações de PVP foram preparados e avaliados para a fotorredução de CO_2 .

Conforme revela a Tabela 4-11, para o Bi_2WO_6 , pode-se verificar que os catalisadores sintetizados com menor quantidade de surfactante (5 e 7%) apresentaram menor atividade fotocatalítica do que a amostra com 10%. Pequenas concentrações de PVP não foram suficientes para induzir a formação de morfologia semelhante à flor, nem fornecer um grande

aumento na área superficial do catalisador. Já para o Bi_2MoO_6 , a redução da concentração do PVP pouco influenciou a área superficial das amostras e a sua atividade fotocatalítica.

Tabela 4-11 - Resultados das caracterizações e ensaio de fotorredução das amostras sintetizadas com menores concentrações de PVP.

Amostra	Área superficial ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Volume de poros ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Diâmetro médio dos poros (nm)	Band gap (eV)	Produção de etanol ($\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$)
W - 8h - 5%	22,9	0,064	12,5	2,76	33,0
W - 8h - 7%	21,4	0,061	12,4	2,80	37,2
W - 8h - 10%	45,9	0,072	3,9	2,84	68,9
Mo - 24h - 5%	22,5	0,053	6,3	2,47	55,6
Mo - 24h - 7%	25,4	0,070	6,3	2,42	64,3
Mo - 24h - 10%	24,9	0,056	6,4	2,42	67,9

De forma geral, a morfologia, e conseqüentemente, a área superficial dos catalisadores de bismuto, mostraram grande influência na fotorredução do CO_2 em meio aquoso. A adição do surfactante PVP aprimorou a atividade das amostras na maioria dos casos, e tanto o Bi_2WO_6 quanto o Bi_2MoO_6 apresentaram, em média, eficiências semelhantes na produção de etanol sob radiação visível, mostrando serem ambos fotocatalisadores promissores.

Uma vez que a reação de redução do CO_2 pode ocorrer em meio líquido ou gasoso, é interessante entender como esses catalisadores se comportam na fase gasosa. Assim sendo, escolheu-se os catalisadores descritos abaixo para dar continuidade ao trabalho:

- Bi_2MoO_6 sintetizado com H_2O e 10% de PVP, em pH 2, a 140 °C por 24 horas (Mo - 24h - 10%);
- Bi_2WO_6 sintetizado com H_2O e 10% de PVP, a 160 °C por 8 horas (W - 8h - 10%).

A partir desse ponto, esses catalisadores passarão a ser chamados, simplesmente, de Bi_2MoO_6 e Bi_2WO_6 , para a conveniência do leitor.

4.4 Ensaios preliminares em fase gasosa

4.4.1 Comparação entre Bi_2MoO_6 e Bi_2WO_6

Inicialmente, foram realizados ensaios com o intuito de avaliar o comportamento dos dois catalisadores, Bi_2WO_6 e Bi_2MoO_6 , na fotorredução do CO_2 em fase gasosa. Entre os três principais produtos formados (CO , CH_4 e H_2), optou-se pelo CO como variável de resposta, uma vez que a presença dos outros dois foi muito pequena quando comparada com o primeiro, para os dois catalisadores. A Figura 4.26 apresenta o resultado obtido. Pode-se observar que o Bi_2WO_6 apresentou uma maior atividade fotocatalítica, tendo uma produção acumulada de CO , após 4 horas de reação, de $1,72 \mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}$, resultado quase 4 vezes superior ao obtido com o Bi_2MoO_6 ($0,45 \mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}$).

Uma possível explicação para a melhor atividade fotocatalítica do Bi_2WO_6 pode estar na maior área superficial desse catalisador, como apresentando anteriormente, além de ele possuir uma maior eficiência de separação do par elétron-lacuna, como mostra a Figura 4.27. Observa-se que o tungstato apresenta uma densidade de corrente aproximadamente 1,3 vezes superior à do molibdato. Quanto maior a eficiência de separação do par elétron-lacuna, menor a recombinação, logo, maior a quantidade de elétrons para a redução do CO_2 .

Figura 4.26 - Comparação entre catalisadores de bismuto na redução fotocatalítica do CO_2 sob radiação UV/vis ($V_{\text{CO}_2} = 0,350 \text{ mL min}^{-1}$, $m_{\text{cat}} = 20 \text{ mg}$, $U_{\text{R}} = 40\%$ e 165 mW cm^{-2}).

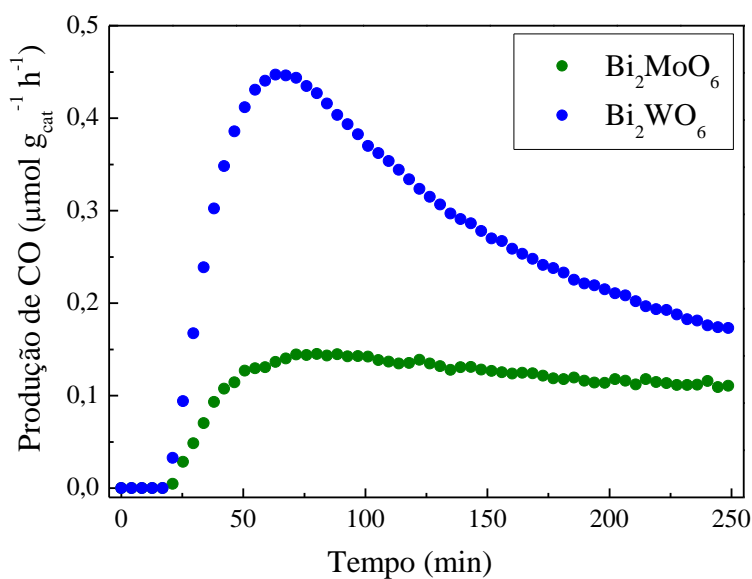
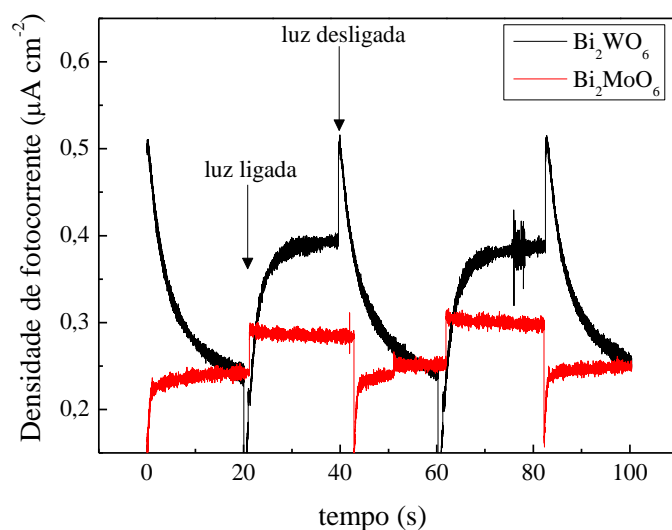


Figura 4.27 - Densidade de fotocorrente transiente dos catalisadores Bi_2WO_6 e Bi_2MoO_6 .

A partir desse resultado, o catalisador Bi_2WO_6 foi escolhido para dar continuidade aos ensaios preliminares e ser o primeiro a ser testado no planejamento de experimentos.

4.4.2 Massa de catalisador

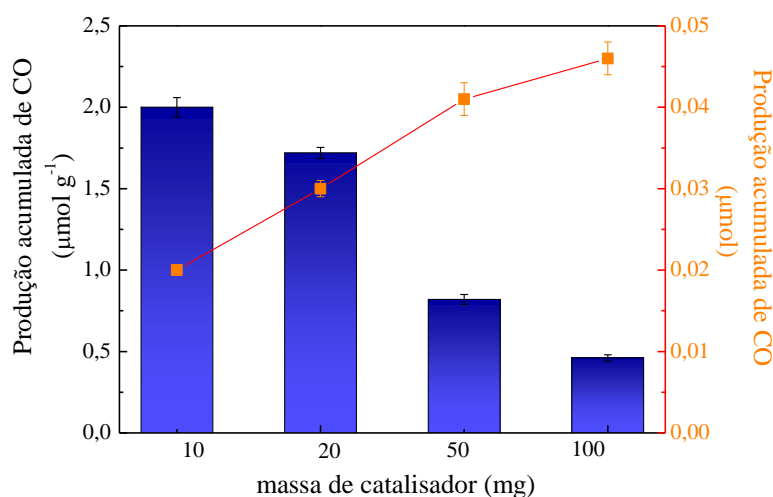
O efeito da massa de catalisador imobilizada no vidro, foi avaliado mudando-se a quantidade de Bi_2WO_6 depositado. Na Figura 4.28, nota-se que quanto maior a massa de catalisador, maior a produção acumulada de CO. Isso ocorre, pois, quanto maior a quantidade de catalisador, e enquanto não ocorrer a formação de aglomerados, maior será número de sítios ativos para que ocorra a reação. Analisando, porém, a eficiência de produção do CO por massa de catalisador adicionado, observa-se que ocorre uma inversão na análise, sendo o ensaio com 10 mg de catalisador o mais eficiente. Ou seja, uma maior produção de CO considerando a quantidade de massa de catalisador utilizada. Assim, foi escolhida a faixa entre 10 e 20 mg de catalisador para o planejamento de experimentos.

4.4.3 Taxa volumétrica de CO_2

A taxa volumétrica (ou vazão) dos reagentes é um fator importante quando se trabalha em reatores contínuos. Para reações onde a resistência a transferência de massa é significativa, quando se eleva a vazão dos reagentes essa resistência diminui, melhorando a taxa da reação. No entanto, o aumento da vazão diminui o tempo de residência e quanto menor o tempo de contato entre os reagentes e o catalisador, menores as chances de a molécula de CO_2 e H_2O

serem adsorvidas na superfície do catalisador para que ocorram as reações de redução e oxidação, logo menor a eficiência da reação.

Figura 4.28 - Efeito da massa de Bi_2WO_6 depositado no vidro na fotorredução do CO_2 sob radiação UV/vis ($V_{\text{CO}_2} = 0,350 \text{ mL min}^{-1}$, $U_R = 40\%$ e 165 mW cm^{-2}).



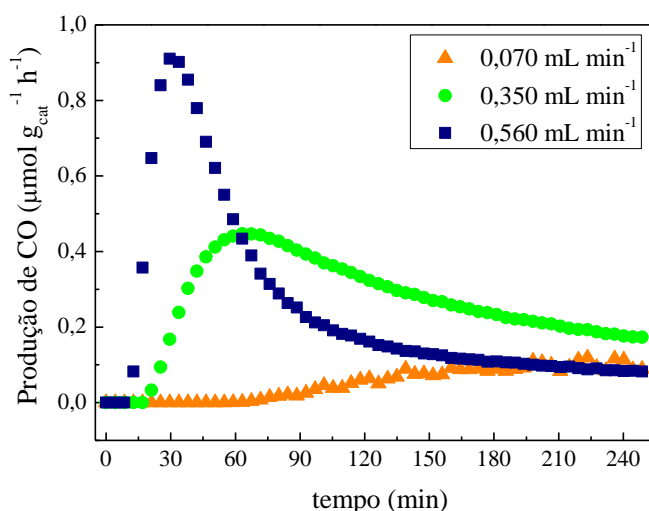
Logo, a influência da vazão de CO_2 no sistema foi estudada e o resultado encontra-se na Figura 4.29. O número de Reynolds (Re) foi calculado para as três vazões e os valores variam de 9 a 78, ou seja, $Re < 2100$, o que indica que o fluxo ao longo do reator é laminar. Verifica-se que na menor vazão, a produção de CO é extremamente pequena, sendo a quantidade de CO acumulado após 4 horas de apenas $0,25 \mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}$. Aumentando-se a vazão de CO_2 , aumenta-se também a produção de CO, e as vazões de $0,35$ e $0,56 \text{ mL min}^{-1}$ apresentaram uma produção acumulada de CO de $1,72$ e $1,81 \mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}$, respectivamente. Embora as produções acumuladas para as duas últimas vazões sejam muito próximas, o ideal seria aumentar ainda mais a vazão para garantir que não influenciaria mais a produção de CO. Ao aumentar a vazão, aumenta-se a turbulência próxima à superfície do catalisador, o que reduz a espessura da camada limite, aumentando a taxa de transferência de massa. Assim, o crescimento da taxa de conversão com o aumento vazão indica que a resistência a transferência de massa na fase gasosa desempenha um papel importante na reação.

No entanto, por questões operacionais, não foi possível aumentar ainda mais a vazão de CO_2 e o valor médio foi escolhido como a vazão de trabalho para o planejamento de experimentos, de forma a facilitar a comparação entre os resultados aqui obtidos e os trabalhos de outros integrantes do grupo de pesquisa do RCCS.

Ainda, na Figura 4.29 também é possível notar que, para as duas maiores vazões, a curva de produção de CO apresentou um padrão similar, no qual atinge-se um pico de produção,

seguido por uma brusca redução, sendo que na maior vazão esse pico foi atingido mais rapidamente. As possíveis causas desse comportamento serão discutidas mais adiante.

Figura 4.29 - Produção de CO a partir da redução fotocatalítica do CO₂ com o Bi₂WO₆ a diferentes taxas volumétrica de reagente ($m_{\text{cat}} = 20 \text{ mg}$, $U_R = 40\%$ e 165 mW cm^{-2}).



4.5 Redução fotocatalítica do CO₂ com Bi₂WO₆ em fase gasosa

Buscando compreender como os parâmetros reacionais afetam a reação de redução do CO₂, em fase gasosa, utilizando um catalisador de bismuto, foi realizado um planejamento de experimentos, e os resultados obtidos encontram na Tabela 4-12.

O motivo pelo qual se escolheu a temperatura do impinger do saturador como uma variável foi pela intenção de se estudar a influência da pressão parcial de água no meio reacional, visto que essas variáveis estão diretamente relacionadas. Assim, os resultados e discussões do planejamento serão com base na pressão parcial de H₂O, cujos valores também se encontram na Tabela 4-12, e não na temperatura.

Tendo em vista que a reação de redução fotocatalítica de CO₂ pode produzir uma variedade de produtos, pode-se afirmar que o catalisador de Bi₂WO₆ é bastante seletivo para a produção de CO, uma vez que a seletividade para esse composto foi superior a 90% em quase todos os pontos do planejamento. Essa alta seletividade do Bi₂WO₆ para o CO já foi reportada por outros autores, e está atribuída ao potencial da banda de condução desse catalisador (Sun, Zhuxing *et al.*, 2014; Li, M. *et al.*, 2015; Ren *et al.*, 2020). Em consequência disso, somente essa variável foi escolhida como a variável de resposta do planejamento.

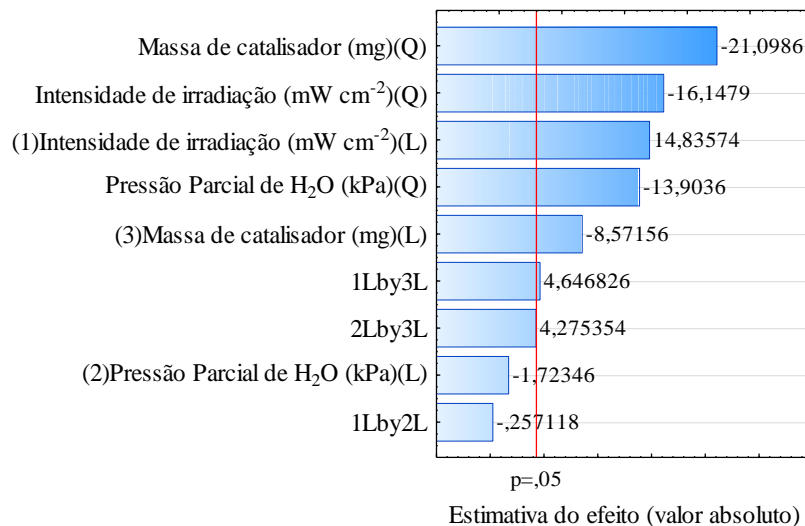
Tabela 4-12 - Valores observados, preditos e erro relativo para variável 'Produção total de CO' e valores observados para Produção total de CH₄ e H₂ e seletividade.

Ensaio	Intensidade de irradiação (mW cm ⁻²)	Temperatura (°C)	Pressão Parcial H ₂ O (kPa)	Massa de catalisador (mg)	Produção total de CO (μmol g _{cat} ⁻¹)			Produção total de CH ₄ (μmol g _{cat} ⁻¹)	Produção total de H ₂ (μmol g _{cat} ⁻¹)	Seletividade do CO (%)
					Observado	Predito	Erro (%)			
1	80 (-1)	25 (-1)	2,2	10 (-1)	1,42	1,46	3%	0	0,01	99%
2	160 (+1)	25 (-1)	2,2	10 (-1)	2,04	1,94	5%	0,12	0,03	93%
3	80 (-1)	55 (+1)	3,1	10 (-1)	1,60	1,08	32%	0	0,13	91%
4	160 (+1)	55 (+1)	3,1	10 (-1)	1,38	1,53	11%	0,01	0,14	92%
5	80 (-1)	25 (-1)	2,2	20 (+1)	0,65	0,38	41%	0,01	0,04	94%
6	160 (+1)	25 (-1)	2,2	20 (+1)	1,17	1,51	29%	0,01	0,14	89%
7	80 (-1)	55 (+1)	3,1	20 (+1)	0,66	0,60	9%	0,01	0,05	92%
8	160 (+1)	55 (+1)	3,1	20 (+1)	1,83	1,70	7%	0,03	0,02	97%
9	52,8 (-1,68)	40 (0)	2,7	15 (0)	0,41	0,82	100%	0,02	0,15	71%
10	187,2 (+1,68)	40 (0)	2,7	15 (0)	2,37	2,15	9%	0,15	0,01	94%
11	120 (0)	15 (-1,68)	1,9	15 (0)	1,59	1,62	3%	0,03	0	98%
12	120 (0)	65 (+1,68)	3,3	15 (0)	1,47	1,79	22%	0	0,20	88%
13	120 (0)	40 (0)	2,7	7 (-1,68)	1,22	1,43	15%	0	0,13	91%
14	120 (0)	40 (0)	2,7	23 (+1,68)	0,64	0,72	0%	0,01	0,02	96%
15	120 (0)	40 (0)	2,7	15 (0)	3,08	2,81	3%	0,02	0	99%
16	120 (0)	40 (0)	2,7	15 (0)	2,64	2,81	3%	0,02	0	99%
17	120 (0)	40 (0)	2,7	15 (0)	2,90	2,81	3%	0,03	0	99%

O modelo para a produção de CO não apresentou falta de ajuste, os resultados preditos se ajustaram a 92% dos dados experimentais e o erro experimental foi de 5%. E, novamente, foram observados erros de ajustes em alguns dos pontos do planejamento, principalmente para as menores valores de produção de CO.

A Figura 4.30 apresenta o diagrama de Pareto dos dados do planejamento de experimentos realizado. As variáveis significativas foram: massa de catalisador, intensidade de irradiação, pressão parcial de água e a interação entre massa de catalisador e intensidade de irradiação.

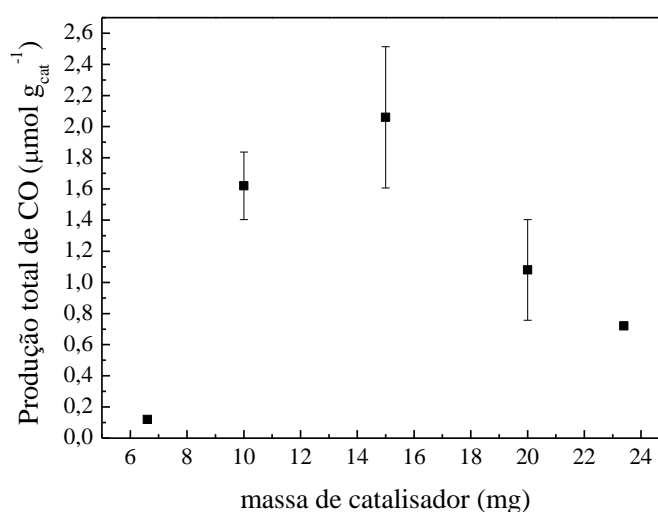
Figura 4.30 - Diagrama de Pareto da estimativa do efeito da massa de catalisador, intensidade de irradiação, pressão parcial de H₂O e suas respectivas interações na variável 'produção total de CO'.



A massa de catalisador foi uma das variáveis de maior influência na produção de CO, sendo, tanto o termo linear quanto o quadrático, significativos. Assim, pode-se afirmar que, dentro dos limites do planejamento, quanto maior a massa de catalisador utilizada, maior foi a redução do CO₂ obtida, até que se atingisse um ponto máximo, próximo de 15 mg. A partir desse ponto, maiores quantidades de catalisador proporcionam uma menor produção de CO (por grama de catalisador), o que indica uma diminuição na atividade fotocatalítica. Esse comportamento pode ser verificado na Figura 4.31, onde é comparada a média das amostras de igual massa de catalisador, com as barras de erro representando a variabilidade dos outros fatores.

Como dito anteriormente, quanto maior a massa de catalisador, maior a quantidade de sítios ativos para que ocorra a reação de redução. O aumento excessivo da massa de catalisador, porém, ocasiona a formação de aglomerados, ou seja, o excedente de catalisador começa a ser depositado sobre o catalisador já depositado. Isso resulta na diminuição da área de catalisador exposta ao meio reacional e à radiação, prejudicando o desempenho do catalisador (Srikanth *et al.*, 2017).

Figura 4.31 - Influência da massa de catalisador na produção total de CO em diferentes condições do planejamento de experimentos.



A outra variável de maior influência foi a intensidade de radiação UV/vis, também com os termos linear e quadrático significativos. As reações fotocatalíticas são altamente dependentes da absorção da radiação, uma vez que ela é a responsável pela excitação do fotocatalisador. De forma geral, a baixas intensidades, a taxa da reação aumenta linearmente com o aumento da intensidade de luz incidente; a médias intensidades, a taxa varia com a raiz quadrada da intensidade e a altas intensidades, a taxa se torna independente. Isso ocorre, pois, à medida que a intensidade de irradiação aumenta, aumenta-se também a competição entre a separação e a recombinação do par elétron-lacuna, o que acaba prejudicando a taxa da reação não permitindo que ela aumente mais (Kočí *et al.*, 2008; Zeghioud *et al.*, 2016).

É possível observar na Figura 4.32 que a produção total de CO aumenta com o aumento da intensidade de irradiação até um valor máximo, por volta de 135 mW cm^{-2} . Após, a produção de CO tem uma leve queda com o aumento da intensidade de irradiação. Esse resultado pode ter ocorrido devido ao aumento da competição com a recombinação, ou, porque, como visto na Figura 4.33, a qual apresenta os valores médios da produção do metano em função da intensidade, o aumento da intensidade de irradiação favorece a formação de CH_4 ao invés do

CO. Como discutido no Capítulo 2, o mecanismo de formação do metano é muito mais complexo e envolve um maior número de elétrons do que o do monóxido de carbono, logo, pode ser favorecido em condições em que há uma maior quantidade de elétrons disponíveis na superfície do catalisador. Resultados semelhantes foram obtidos por Mahmodi *et al.* (2013) e Delavari e Amin (2016), porém para os catalisadores TiO_2 e ZnO , respectivamente.

Figura 4.32 - Gráfico de contorno da produção total de CO em função da massa de catalisador e intensidade de irradiação, na pressão parcial central (2,7 kPa).

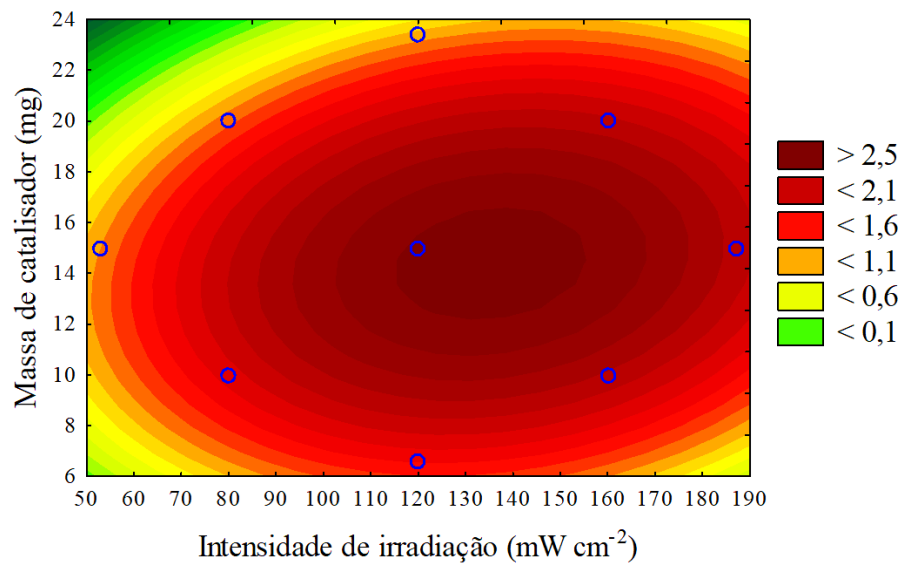
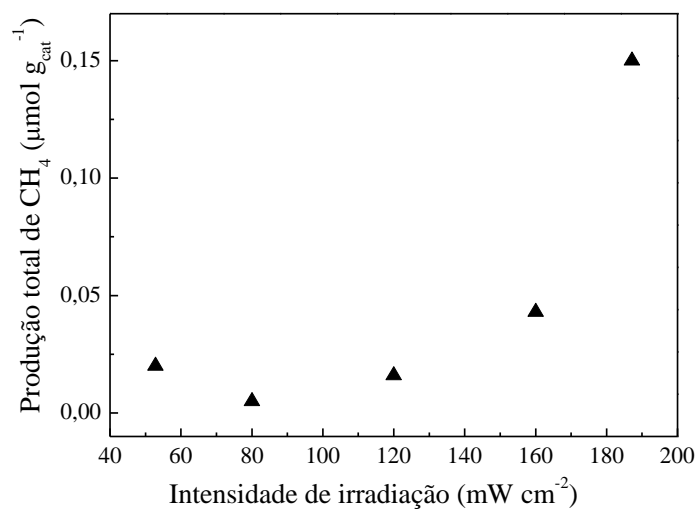


Figura 4.33 - Influência da intensidade de irradiação na produção de CH_4 em diferentes condições de pressão parcial e massa de catalisador.



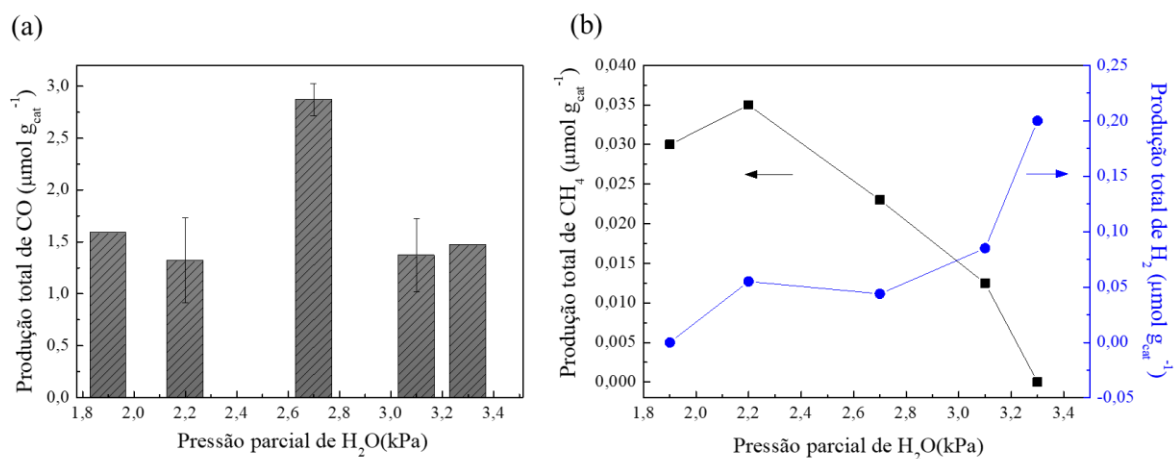
Na Figura 4.32 também é possível constatar a interação entre a massa de catalisador e a intensidade de irradiação, outro fator significativo. De forma geral, para uma mesma quantidade

de massa de catalisador, quanto maior a intensidade de irradiação, maior a produção de CO. Isso ocorre pois quanto maior a quantidade de catalisador, maior o número de fótons necessários para que ocorra a excitação de todo o material. No entanto, existe um ponto de máximo, que ocorre quando a quantidade de fótons fornecida ao reator é suficiente para interagir com todo o catalisador exposto a irradiação.

Cabe salientar que o fato do sistema se mostrar sensível às variações de massa de catalisador e intensidade de irradiação confirma que a resistência devida a reação química também exerce um papel importante no processo.

E, por último, um outro fator significativo no planejamento foi o efeito quadrático da pressão parcial de H₂O. Como já relatado, a presença de vapor de água no meio reacional é muito importante no processo de fotorredução do CO₂, uma vez que, durante a reação, as lacunas fotogeradas reagem com a água para produzir íons H⁺ e radicais HO, ambos necessários em algumas etapas desse processo, além de diminuir a recombinação do par elétron-lacuna. No entanto, a água também compete com o CO₂ pelos sítios ativos do catalisador, o que pode acabar favorecendo a reação de redução da água em oposição à do CO₂ (Tan *et al.*, 2017). Essa necessidade de equilíbrio entre a relação CO₂/H₂O é observada na Figura 4.34 - a, onde nota-se que pressões parciais altas ou baixas demais produzem menos CO, sendo o ponto ótimo obtido em torno de 2,6 kPa (Tabela 4-13). Na Figura 4.34 - b, observa-se que o CH₄ apresenta um comportamento semelhante ao CO, porém a maior produção foi obtida em uma pressão menor (2,2 kPa) do que para o CO. Já para o H₂, o aumento da pressão parcial provocou um gradativo aumento da produção de H₂.

Figura 4.34 - Influência da pressão parcial de H₂O na produção total de CO, CH₄ e H₂.



Essa dependência da relação $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ na fotorredução do CO_2 já foi observada em outros trabalhos, realizados com o TiO_2 (puro ou dopado) (Tahir, M. e Amin, 2013a; Olivo *et al.*, 2015; Tan *et al.*, 2017; Thompson *et al.*, 2020). Todos esses autores concluíram que há uma faixa ótima de pressão parcial de H_2O , independente do produto a base de carbono desejado, e que maiores pressões favorecem a redução da H_2O , observado através da maior geração de H_2 .

Usando catalisadores de bismuto, encontra-se o trabalho de Sun, Zhuxing *et al.* (2014), que avaliou apenas a influência da presença ou ausência de água no meio reacional na fotorredução do CO_2 com o Bi_2WO_6 . E, segundo os autores, nos ensaios com ausência de vapor de água, ou seja, uma corrente pura de CO_2 , a produção total de CO foi 5 vezes superior ao ensaio em que a água estava presente no meio reacional. Resultado esse que vai de encontro ao encontrado no presente trabalho, e ao constatado pelos outros autores já citados com diferentes catalisadores. Vale salientar, porém, que Sun, Zhuxing *et al.* (2014) foram os únicos autores a realizar ensaios com CO_2 puro.

O modelo fornecido pelo planejamento de experimentos, representado pela equação (5), permitiu obter o valor crítico de cada variável, ou seja, as condições que forneceriam a maior produção de CO. Esses valores foram calculados pelo *software* Statistica e encontra-se na Tabela 4-13. A validação do modelo, entretanto, ainda se encontra pendente. Os ensaios 15, 16 e 17 (ponto central do planejamento), no entanto, foram realizados em condições muito próximas das críticas, como se observa na Tabela 4-13. O valor de produção de CO observado, inclusive, está dentro da faixa de erro do valor máximo predito pelo planejamento, com 95% de confiança. Logo, comparando-se os resultados obtidos nos testes preliminares e a média da produção desses pontos, nota-se que houve um aumento de 60% na produção total de CO, demonstrando assim a importância de se aprimorar não somente o catalisador, como otimizar as condições de reação.

$$\text{produção total de CO } (\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}) = 2,82 (\pm 0,25) + 0,39x (\pm 0,11) - 0,47x^2 (\pm 0,12) - 0,46y^2 (\pm 0,14) - 0,23z (\pm 0,11) - 0,61z^2 (\pm 0,13) + 0,16xz (\pm 0,15) \quad (5)$$

onde:

x = intensidade de irradiação (mW cm^{-2})

y = pressão parcial de H_2O (kPa)

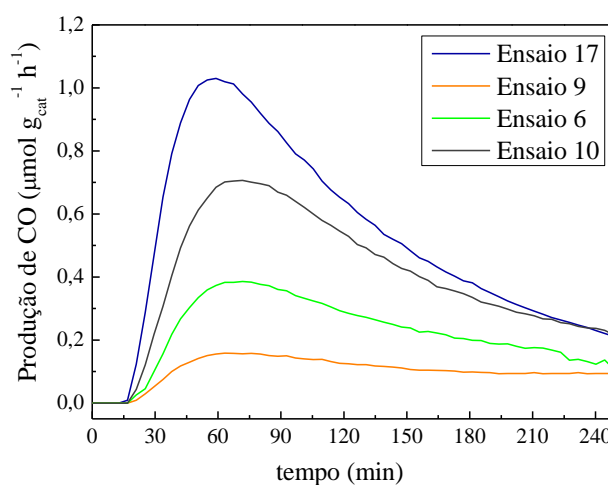
z = massa de catalisador (mg)

Tabela 4-13 - Valores críticos e do ponto central para as variáveis independentes do planejamento de experimentos.

Variável	Intensidade de irradiação (mW cm ⁻²)	Pressão parcial de H ₂ O	Massa de catalisador (mg)	Produção total de CO (μmol g _{cat} ⁻¹)
Valor crítico	135,9	2,61	14,3	2,92 (predito)
Ensaio no ponto central	120	2,7	15	2,87 (média observada)

Como já reportado anteriormente, foi observada uma diminuição na produção de CO ao longo da reação. Esse comportamento também foi encontrado em outros trabalhos, para a mesma reação, quando se opera em fluxo contínuo ou não, e o principal produto formado é o CO (Li, Y. *et al.*, 2010; Liu, Lianjun, Gao, *et al.*, 2013; Liu, Lianjun, Zhao, *et al.*, 2013; Dilla *et al.*, 2017; Pipelzadeh *et al.*, 2017; Thompson *et al.*, 2020). Como mostra a Figura 4.35, esse comportamento foi observado para os diferentes ensaios do planejamento (escolhidos de modo a mostrar produções de CO baixa, média e alta), sendo que nos ensaios onde a produção de CO foi menor, o catalisador se manteve estável por mais tempo.

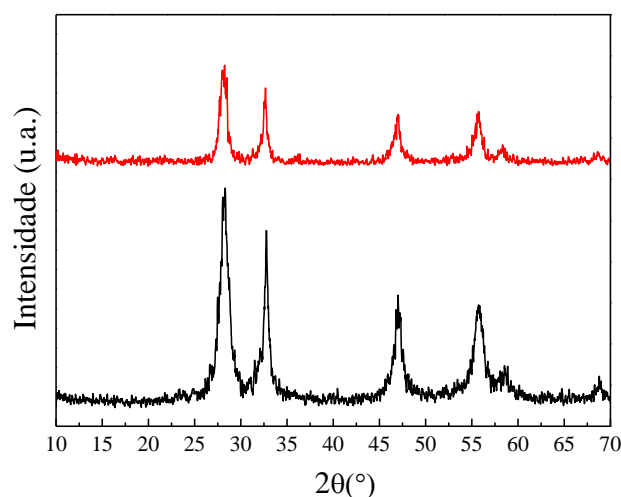
Há dois fatores principais que podem causar esse efeito: (1) a desativação do catalisador e (2) a oxidação do CO a CO₂.

Figura 4.35 - Curvas de produção de CO, a partir da fotoredução do CO₂, ao longo do tempo para diferentes ensaios do planejamento de experimentos.

Na tentativa de compreender melhor os efeitos da reação na superfície do catalisador que poderiam causar a desativação, foram realizados ensaios de DRX e FTIR no Bi₂WO₆ após a reação de redução. A Figura 4.36 mostra o resultado do DRX do catalisador antes e após a

reação. Nota-se que os picos característicos do material permanecem inalterados, ou seja, mesmo após a reação, a estrutura ainda é pertencente ao Bi_2WO_6 . Houve, porém, uma diminuição na intensidade após a reação, indicando que houve alguma alteração no catalisador.

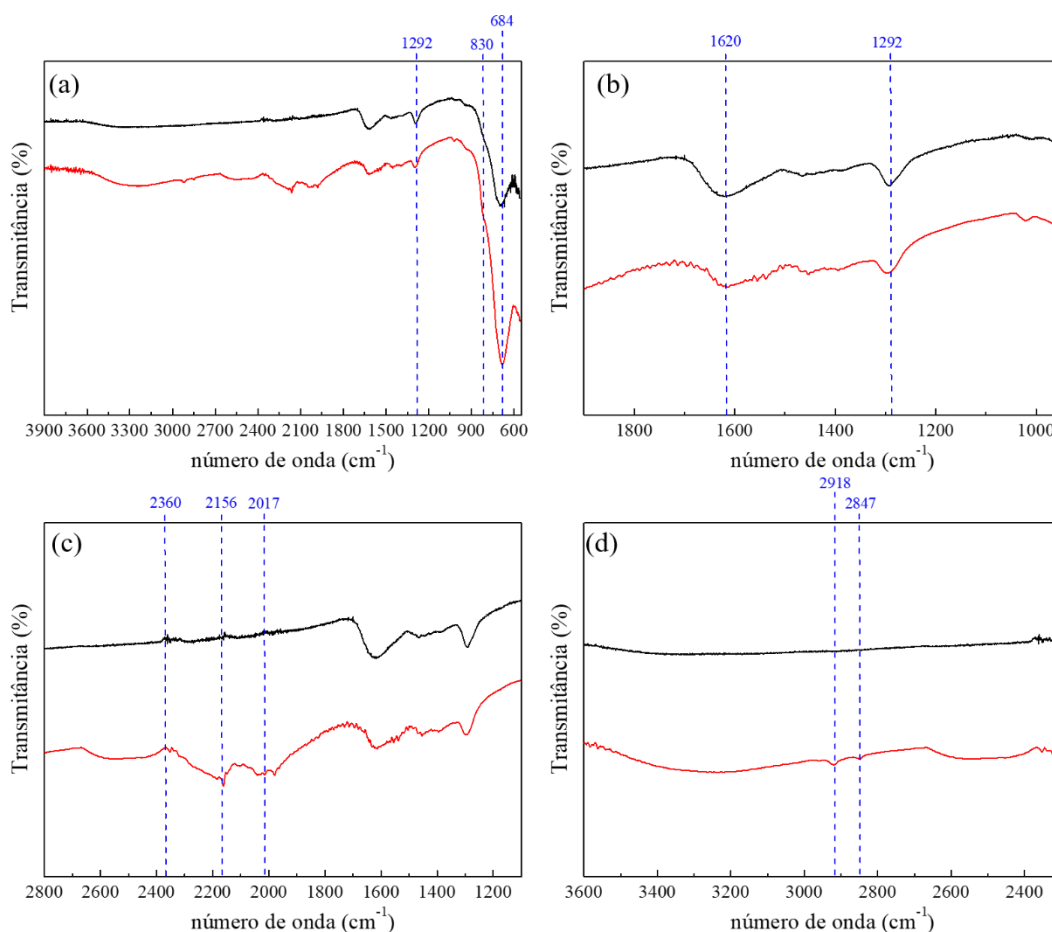
Figura 4.36 - Difratomogramas de Raios - X dos catalisadores de Bi_2MoO_6 antes (linha preta) e depois (linha vermelha) da reação de fotorredução do CO_2 sob radiação UV/vis.



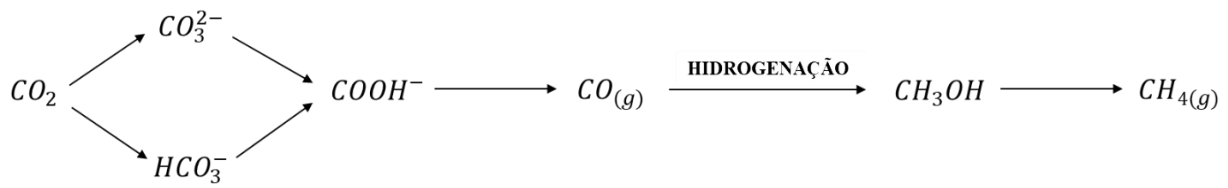
A Figura 4.37 apresenta as análises de FTIR do catalisador Bi_2WO_6 antes e após a reação de redução. Em ambos os casos, é possível notar a presença, entre $600 - 1300 \text{ cm}^{-1}$, das principais bandas de absorção típicas do material, que correspondem as vibrações de estiramento $\text{W} - \text{O}$ e $\text{Bi} - \text{O}$ e as vibrações de deformação $\text{W} - \text{O} - \text{W}$ (Figura 4.37 - a) (Geng *et al.*, 2014). Também é possível observar a presença de um pico a 1620 cm^{-1} (Figura 4.37 - b), e que está associado à H_2O fisicamente adsorvida na superfície do catalisador (Zhang, Ling *et al.*, 2015).

Já na análise da amostra utilizada na reação, é possível constatar uma leve redução na intensidade das bandas entre $1400 - 1700 \text{ cm}^{-1}$ (Figura 4.37 - b), que podem estar associadas à redução do Bi^{3+} a Bi^0 . Há a presença também de uma larga banda entre $3100 - 3600 \text{ cm}^{-1}$, relacionadas às vibrações de estiramento do grupo $-\text{OH}$ (Figura 4.37 - d). O surgimento de uma banda em 2360 cm^{-1} , além dos picos duplos por volta de 2100 cm^{-1} , que estão ligados à formação de espécies de CO adsorvidas na superfície do bismuto, evidenciando que uma parte do produto ainda permanece adsorvida na superfície do catalisador (Figura 4.37 - c) (Zhang, Ling *et al.*, 2015; Ma, Z. *et al.*, 2017; Bai, Yang *et al.*, 2019). Esse CO adsorvido na superfície diminui o número de sítios ativos disponíveis para a reação com o CO_2 , o que pode explicar a desativação do material ao longo da reação. Salienta-se que no catalisador antes da reação, não foram observados picos correspondentes a ligações com o carbono.

Figura 4.37 - Análise de FTIR do catalisador Bi_2WO_6 antes (linha preta) e depois (linha vermelha) da reação de redução fotocatalítica do CO_2 em diferentes escalas de número de onda.



Ainda, dois pequenos picos (2918 e 2847 cm^{-1}) aparecem na amostra após a reação (Figura 4.37 - d). Esses picos são característicos dos modos vibracionais do CH_3 nas espécies $\text{H}_3\text{CO}-$, como o metanol, por exemplo. Esse resultado indica que um possível mecanismo de reação para esse catalisador, pode ser tal como o sugerido por Ma, Z. *et al.* (2017), e mostrado de forma resumida na Figura 4.38. O primeiro passo seria a formação de COOH , que é posteriormente transformado em CO . O CO seria então hidrogenado para formar espécies como CHO , CH_2O , CH_3OH , que, na sequência, dariam origem ao CH_4 . Além disso, através de cálculos por DFT (teoria do funcional da densidade), os autores observaram que a etapa determinante do processo, por requerer maior quantidade de energia, é a hidrogenação do CO , o que explicaria a menor formação de CH_4 .

Figura 4.38 - Sugestão de mecanismo para a redução fotocatalítica do CO_2 .

Fonte: Ma, Z. *et al.* (2017).

A presença dessas espécies adsorvidas na superfície do catalisador faz com que tenham menos sítios ativos para a adsorção do CO_2 e da H_2O , prejudicando, portanto, a reação fotocatalítica. Desta forma, para que o catalisador tenha um melhor desempenho, é necessário pensar, futuramente, em alternativas para que haja a sua recuperação ao longo da reação, tal como, por exemplo, uma lavagem através de um ar inerte ou a calcinação do catalisador após a reação.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Neste trabalho foram sintetizados catalisadores de Bi_2WO_6 e Bi_2MoO_6 pelos métodos solvo e hidrotérmico e investigada a influência de parâmetros das suas sínteses na redução fotocatalítica do CO_2 , sob radiação visível. Além disso, esses catalisadores foram aplicados na fotorredução do CO_2 em fase gasosa sob radiação UV/vis, onde as variáveis de reação foram estudadas de maneira sistemática.

De maneira geral, os dois catalisadores de bismuto se mostraram ativos sob radiação UV e visível, para a redução fotocatalítica do CO_2 . Tanto o Bi_2WO_6 e Bi_2MoO_6 foram bastante seletivos, sendo os principais produtos o etanol e o CO, nas fases líquida e gasosa, respectivamente.

Os ensaios em fase líquida permitiram concluir que:

✓ para os catalisadores de Bi_2MoO_6 - H_2O , foram obtidas amostras com morfologia de nanoplacas, com tamanhos e espessuras diferentes de acordo com as condições de síntese. Os difratogramas mostraram que a mudança do pH provocou um crescimento anisotrópico dos catalisadores. Nas amostras de Bi_2MoO_6 - EG/Et, morfologias esféricas foram observadas em pH 2, e os difratogramas revelaram que houve uma perda de cristalinidade com a mudança do solvente, quando comparando algumas amostras. Além disso, a mudança do solvente, de H_2O para EG/Et, aumentou a área superficial em 400%, aproximadamente;

✓ os resultados dos planejamentos de experimentos para os Bi_2MoO_6 com diferentes solventes evidenciaram que a variável significativa mais importante para a produção de etanol foi o pH, com a maior atividade encontrada em pH ácidos, para ambos os casos. Esse resultado foi atribuído às características dos catalisadores como potencial zeta, cristalinidade e área superficial;

✓ catalisadores de Bi_2MoO_6 sintetizados com água apresentaram maior atividade fotocatalítica, além de menor custo, quando comparados com os sintetizados com a mistura etilenoglicol/etanol;

✓ nos catalisadores sintetizados com adição de PVP sob diferentes tempos, as amostras de Bi_2WO_6 apresentaram diferentes morfologias, inclusive tipo flor, com a variação das condições de síntese. Nos catalisadores de Bi_2MoO_6 , a morfologia continuou sendo de nanoplacas, mas com menores espessuras e tamanhos do que a amostra sem o PVP. Nos dois casos, houve um

aumento da área superficial com a adição do surfactante, resultado do maior volume de poros ocasionado pelo PVP;

✓ o tempo e a concentração de PVP foram variáveis significativas, sendo a última a mais importante para os dois catalisadores. Menores concentrações do surfactante produziram mais etanol, enquanto o efeito do tempo foi diferente para cada um dos catalisadores. De forma geral, comparando os melhores pontos dos planejamentos, a mudança do tempo e a adição de PVP modificou a morfologia das amostras e aprimorou o desempenho fotocatalítico das amostras, principalmente através do aumento da área superficial.

Nos ensaios em fase gasosa, por sua vez, os resultados mostraram que:

✓ comparando o Bi_2WO_6 e o Bi_2MoO_6 na reação em fase gasosa, o primeiro obteve um desempenho 4 vezes superior ao segundo, nas mesmas condições experimentais;

✓ o resultado do planejamento de experimentos mostrou que todas as variáveis (pressão parcial de H_2O , massa de catalisador e intensidade de irradiação) foram significativas para a produção de CO com o Bi_2WO_6 , e que nos três casos foi obtido um ponto ótimo, que permitiram obter as condições que levariam à produção máxima de CO, na faixa estudada.

✓ os ensaios mostraram que o catalisador vai desativando ao longo da reação em fase gás e análises de FTIR e DRX indicaram que, apesar da estrutura do material não se modificar, espécies química à base de carbono, foram encontradas na superfície do catalisador, o que pode ser a causa da desativação do material.

Este estudo mostrou que a redução fotocatalítica do CO_2 utilizando catalisadores à base de bismuto sob radiação UV e visível é possível, e que a atividade desses catalisadores pode ser aprimorada alterando as condições de síntese, sendo, portanto, uma alternativa promissora para a solução do problema ambiental e energético.

Para o aprimoramento e continuidade do trabalho sugere-se:

- a realização de um planejamento de experimentos com o Bi_2MoO_6 , para que se possa fazer uma comparação entre o comportamento dos dois catalisadores nas suas melhores condições experimentais. Sugere-se também a realização de um planejamento de experimentos para a otimização das condições de reação em meio líquido, para ambos os catalisadores;
- o desenvolvimento de um reator que possibilite a análise das fases líquida e gás simultaneamente, durante a reação;

- a análise *in situ* da superfície do catalisador ao longo da reação de fotorredução do CO₂ para que se tenha uma melhor compreensão do mecanismo da reação, possibilitando o desenvolvimento de catalisadores ainda mais específicos para essa reação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKPLE, M. S. *et al.* Fabrication and enhanced CO₂ reduction performance of N-self-doped TiO₂ microsheet photocatalyst by bi-cocatalyst modification. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 16, p. 442-449, 2016.

ALI, K. A.; ABDULLAH, A. Z.; MOHAMED, A. R. Visible light responsive TiO₂ nanoparticles modified using Ce and La for photocatalytic reduction of CO₂: Effect of Ce dopant content. **Applied Catalysis A: General**, v. 537, p. 111-120, 2017.

ALPER, E.; YUKSEL ORHAN, O. CO₂ utilization: Developments in conversion processes. **Petroleum**, v. 3, n. 1, p. 109-126, 2017.

AMBROŽOVÁ, N. *et al.* Copper and Platinum Doped Titania for Photocatalytic Reduction of Carbon Dioxide. **Applied Surface Science**, 2017.

ANVISA, A. N. D. V. S. **RESOLUÇÃO Nº 899: GUIA PARA VALIDAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS E BIOANALÍTICOS MÉTODOS ANALÍTICOS ANVISA**, A. N. D. V. S. 2003.

BAFAQEER, A.; TAHIR, M.; AMIN, N. A. S. Synergistic effects of 2D/2D ZnV₂O₆/RGO nanosheets heterojunction for stable and high performance photo-induced CO₂ reduction to solar fuels. **Chemical Engineering Journal**, v. 334, p. 2142-2153, 2018.

BAI, Y. *et al.* Synthesis of hierarchical bismuth-rich Bi₄O₅Br_xI_{2-x} solid solutions for enhanced photocatalytic activities of CO₂ conversion and Cr(VI) reduction under visible light. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 203, p. 633-640, 2017.

BAI, Y. *et al.* Ultrathin Bi₄O₅Br₂ nanosheets for selective photocatalytic CO₂ conversion into CO. **Chemical Engineering Journal**, v. 360, p. 473-482, 2019.

BI, J. *et al.* Effects of the solvent on the structure, morphology and photocatalytic properties of Bi₂MoO₆ in the solvothermal process. **Materials Research Bulletin**, v. 48, n. 6, p. 2071-2075, 2013.

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

CHEN, C.-Y. *et al.* Reactor Design for CO₂ Photo-Hydrogenation toward Solar Fuels under Ambient Temperature and Pressure. **Catalysts**, v. 7, n. 2, p. 63, 2017.

CHEN, X.; JIN, F. Photocatalytic reduction of carbon dioxide by titanium oxide-based semiconductors to produce fuels. **Frontiers in Energy**, v. 13, n. 2, p. 207-220, 2019.

CHENG, H. *et al.* An anion exchange approach to Bi₂WO₆ hollow microspheres with efficient visible light photocatalytic reduction of CO₂ to methanol. **Chemical Communications**, v. 48, n. 78, p. 9729-9731, 2012.

CHENG, X. *et al.* An optofluidic planar microreactor for photocatalytic reduction of CO₂ in alkaline environment. **Energy**, v. 120, p. 276-282, 2017.

CORMA, A.; GARCIA, H. Photocatalytic reduction of CO₂ for fuel production: Possibilities and challenges. **Journal of Catalysis**, v. 308, p. 168-175, 2013.

CORRADINI, P. G. *et al.* Artificial photosynthesis for alcohol and 3-C compound formation using BiVO₄-lamellar catalyst. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 36, p. 187-195, 2020.

DAI, W. *et al.* Facile synthesis of MoS₂/Bi₂WO₆ nanocomposites for enhanced CO₂ photoreduction activity under visible light irradiation. **Applied Surface Science**, v. 403, p. 230-239, 2017.

DAI, W. *et al.* Photocatalytic reduction of CO₂ into methanol and ethanol over conducting polymers modified Bi₂WO₆ microspheres under visible light. **Applied Surface Science**, v. 356, p. 173-180, 2015.

DAI, W. *et al.* Synthesis of hierarchical flower-like Bi₂MoO₆ microspheres as efficient photocatalyst for photoreduction of CO₂ into solar fuels under visible light. **CrystEngComm**, v. 18, n. 19, p. 3472-3480, 2016.

DE_RICHTER, R. K.; MING, T.; CAILLOL, S. Fighting global warming by photocatalytic reduction of CO₂ using giant photocatalytic reactors. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 19, p. 82-106, 2013.

DELAVARI, S.; AMIN, N. A. S. Photocatalytic conversion of CO₂ and CH₄ over immobilized titania nanoparticles coated on mesh: Optimization and kinetic study. **Applied Energy**, v. 162, p. 1171-1185, 2016.

DILLA, M.; SCHLÖGL, R.; STRUNK, J. Photocatalytic CO₂ Reduction Under Continuous Flow High-Purity Conditions: Quantitative Evaluation of CH₄ Formation in the Steady-State. **ChemCatChem**, v. 9, n. 4, p. 696-704, 2017.

FENG, S. *et al.* Na₂V₆O₁₆·xH₂O nanoribbons: large-scale synthesis and visible-light photocatalytic activity of CO₂ into solar fuels. **Nanoscale**, v. 6, n. 3, p. 1896-1900, 2014.

FRESNO, F. *et al.* Mechanistic View of the Main Current Issues in Photocatalytic CO₂ Reduction. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 9, n. 24, p. 7192-7204, 2018.

GENG, Y.; ZHANG, P.; KUANG, S. Fabrication and enhanced visible-light photocatalytic activities of BiVO₄/Bi₂WO₆ composites. **RSC Advances**, v. 4, n. 86, p. 46054-46059, 2014.

GOEPPERT, A. *et al.* Recycling of carbon dioxide to methanol and derived products - closing the loop. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 23, p. 7995-8048, 2014.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. **Advances in Environmental Research**, v. 8, n. 3-4, p. 501-551, 2004.

GUAN, G.; KIDA, T.; YOSHIDA, A. Reduction of carbon dioxide with water under concentrated sunlight using photocatalyst combined with Fe-based catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 41, n. 4, p. 387-396, 2003.

HABISREUTINGER, S. N.; SCHMIDT-MENDE, L.; STOLARCZYK, J. K. Photocatalytic Reduction of CO₂ on TiO₂ and Other Semiconductors. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 52, n. 29, p. 7372-7408, 2013.

HAN, M. *et al.* Carbon Dots-Implanted Graphitic Carbon Nitride Nanosheets for Photocatalysis: Simultaneously Manipulating Carrier Transport in Inter- and Intralayers. **Solar RRL**, v. n/a, n. n/a, p. 1900517, 2019.

HAYNES, W. M. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. 97th. CRC Press, 2016-2017.

HE, Q.; NI, Y.; YE, S. Heterostructured Bi₂O₃/Bi₂MoO₆ nanocomposites: simple construction and enhanced visible-light photocatalytic performance. **RSC Advances**, v. 7, n. 43, p. 27089-27099, 2017.

HE, R. A. *et al.* Recent advances in visible light Bi-based photocatalysts. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 35, n. 7, p. 989-1007, 2014.

HERRMANN, J.-M. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. **Catalysis Today**, v. 53, n. 1, p. 115-129, 1999.

HERRMANN, J. M. Heterogeneous photocatalysis: an emerging discipline involving multiphase systems. **Catalysis Today**, v. 24, n. 1-2, p. 157-164, 1995.

HU, J. *et al.* Solvents mediated-synthesis of BiOI photocatalysts with tunable morphologies and their visible-light driven photocatalytic performances in removing of arsenic from water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 264, p. 293-302, 2014.

HURTADO, L.; NATIVIDAD, R.; GARCÍA, H. Photocatalytic activity of Cu₂O supported on multi layers graphene for CO₂ reduction by water under batch and continuous flow. **Catalysis Communications**, v. 84, p. 30-35, 2016.

JARAMILLO-PÁEZ, C.; NAVÍO, J. A.; HIDALGO, M. C. Effect of synthesis pH on the physicochemical properties of a synthesized Bi₂WO₆ and the type of substrate chosen, in assessing its photo-catalytic activities. **Arabian Journal of Chemistry**, 2017.

JIN, J.; HE, T. Facile synthesis of Bi₂S₃ nanoribbons for photocatalytic reduction of CO₂ into CH₃OH. **Applied Surface Science**, v. 394, p. 364-370, 2017.

KANECO, S. *et al.* Photocatalytic reduction of high pressure carbon dioxide using TiO₂ powders with a positive hole scavenger. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 115, n. 3, p. 223-226, 1998.

KANECO, S. *et al.* Photocatalytic reduction of CO₂ using TiO₂ powders in liquid CO₂ medium. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 109, n. 1, p. 59-63, 1997.

KAR, P. *et al.* 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. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 16, p. 194-203, 2016.

KAVIL, Y. N. *et al.* Photocatalytic conversion of CO₂ into methanol over Cu-C/TiO₂ nanoparticles under UV light and natural sunlight. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 347, n. Supplement C, p. 244-253, 2017.

KOČÍ, K.; OBALOVÁ, L.; LACNÝ, Z. Photocatalytic reduction of CO₂ over TiO₂ based catalysts. **Chemical Papers**, v. 62, n. 1, p. 1-9, 2008.

KOČÍ, K. *et al.* ZnS/MMT nanocomposites: The effect of ZnS loading in MMT on the photocatalytic reduction of carbon dioxide. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 158, n. Supplement C, p. 410-417, 2014.

KOU, J. *et al.* Selectivity Enhancement in Heterogeneous Photocatalytic Transformations. **Chemical Reviews**, v. 117, n. 3, p. 1445-1514, 2017.

KUDO, A.; HIJII, S. H₂ or O₂ Evolution from Aqueous Solutions on Layered Oxide Photocatalysts Consisting of Bi³⁺ with 6s² Configuration and d⁰ Transition Metal Ions. **Chemistry Letters**, v. 28, n. 10, p. 1103-1104, 1999.

KUMAR, P. *et al.* Photo-induced reduction of CO₂ using a magnetically separable Ru-CoPc@TiO₂@SiO₂@Fe₃O₄ catalyst under visible light irradiation. **Dalton Transactions**, v. 44, n. 10, p. 4546-4553, 2015.

KUMAR, P. *et al.* Nitrogen-doped graphene-supported copper complex: a novel photocatalyst for CO₂ reduction under visible light irradiation. **RSC Advances**, v. 5, n. 68, p. 54929-54935, 2015.

KUMAR, P. *et al.* Heterostructured nanocomposite tin phthalocyanine@mesoporous ceria (SnPc@CeO₂) for photoreduction of CO₂ in visible light. **RSC Advances**, v. 5, n. 53, p. 42414-42421, 2015.

LE QUÉRÉ, C. *et al.* Global Carbon Budget 2018. **Earth Syst. Sci. Data**, v. 10, n. 4, p. 2141-2194, 2018.

LI, C. *et al.* Doping effect of phosphate in Bi₂WO₆ and universal improved photocatalytic activity for removing various pollutants in water. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 188, n. Supplement C, p. 39-47, 2016.

LI, J. *et al.* Mesoporous yolk-shell structure Bi₂MoO₆ microspheres with enhanced visible light photocatalytic activity. **Ceramics International**, v. 41, n. 7, p. 8592-8598, 2015.

LI, K.; PENG, B.; PENG, T. Recent Advances in Heterogeneous Photocatalytic CO₂ Conversion to Solar Fuels. **ACS Catalysis**, v. 6, n. 11, p. 7485-7527, 2016.

LI, K. *et al.* A critical review of CO₂ photoconversion: Catalysts and reactors. **Catalysis Today**, v. 224, p. 3-12, 2014.

LI, M. *et al.* Highly selective CO₂ photoreduction to CO over g-C₃N₄/Bi₂WO₆ composites under visible light. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 9, p. 5189-5196, 2015.

LI, P. *et al.* The Effects of Crystal Structure and Electronic Structure on Photocatalytic H₂ Evolution and CO₂ Reduction over Two Phases of Perovskite-Structured NaNbO₃. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 14, p. 7621-7628, 2012.

LI, P. *et al.* Surface-coordination-induced selective synthesis of cubic and orthorhombic NaNbO₃ and their photocatalytic properties. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 4, p. 1185-1191, 2013.

LI, P. *et al.* Direct Growth of Fe₂V₄O₁₃ Nanoribbons on a Stainless-Steel Mesh for Visible-Light Photoreduction of CO₂ into Renewable Hydrocarbon Fuel and Degradation of Gaseous Isopropyl Alcohol. **ChemPlusChem**, v. 78, n. 3, p. 274-278, 2013.

LI, P. *et al.* Synthesis of Bi₆Mo₂O₁₅ sub-microwires via a molten salt method and enhancing the photocatalytic reduction of CO₂ into solar fuel through tuning the surface oxide vacancies by simple post-heating treatment. **CrystEngComm**, v. 15, n. 46, p. 9855-9858, 2013.

LI, X.; YU, J.; JARONIEC, M. Hierarchical photocatalysts. **Chemical Society Reviews**, v. 45, n. 9, p. 2603-2636, 2016.

LI, Y. *et al.* Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on mesoporous silica supported Cu/TiO₂ catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 100, n. 1, p. 386-392, 2010.

LIAO, Y. *et al.* Amine-Functionalized ZnO Nanosheets for Efficient CO₂ Capture and Photoreduction. **Molecules**, v. 20, n. 10, p. 18847, 2015.

LIN, X. *et al.* Controllable synthesis and photocatalytic activity of spherical, flower-like and nanofibrous bismuth tungstates. **Materials Science and Engineering: B**, v. 188, p. 35-42, 2014.

LIU, B.-J. *et al.* Effect of solvents on photocatalytic reduction of carbon dioxide using TiO₂ nanocrystal photocatalyst embedded in SiO₂ matrices. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 108, n. 2, p. 187-192, 1997.

LIU, L. Controllable ZnO nanorod arrays@carbon fibers composites: Towards advanced CO₂ photocatalytic reduction catalysts. **Ceramics International**, v. 42, n. 10, p. 12516-12520, 2016.

LIU, L. *et al.* 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. *et al.* Tailoring Cu valence and oxygen vacancy in Cu/TiO₂ catalysts for enhanced CO₂ photoreduction efficiency. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 134, n. Supplement C, p. 349-358, 2013.

LIU, L. *et al.* Porous microspheres of MgO-patched TiO₂ for CO₂ photoreduction with H₂O vapor: temperature-dependent activity and stability. **Chemical Communications**, v. 49, n. 35, p. 3664-3666, 2013.

LIU, L. *et al.* CO₂ photoreduction with H₂O vapor by porous MgO-TiO₂ microspheres: effects of surface MgO dispersion and CO₂ adsorption-desorption dynamics. **Catalysis Science & Technology**, v. 4, n. 6, p. 1539-1546, 2014.

LIU, Q. *et al.* Solution-Chemical Route to Generalized Synthesis of Metal Germanate Nanowires with Room-Temperature, Light-Driven Hydrogenation Activity of CO₂ into Renewable Hydrocarbon Fuels. **Inorganic Chemistry**, v. 53, n. 1, p. 359-364, 2014.

LIU, S.; XIA, J.; YU, J. Amine-Functionalized Titanate Nanosheet-Assembled Yolk@Shell Microspheres for Efficient Cocatalyst-Free Visible-Light Photocatalytic CO₂ Reduction. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 7, n. 15, p. 8166-8175, 2015.

LIU, Y. *et al.* Selective ethanol formation from photocatalytic reduction of carbon dioxide in water with BiVO₄ photocatalyst. **Catalysis Communications**, v. 11, n. 3, p. 210-213, 2009.

MA, Y. *et al.* Titanium Dioxide-Based Nanomaterials for Photocatalytic Fuel Generations. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 19, p. 9987-10043, 2014.

MA, Z. *et al.* Oxygen vacancies induced exciton dissociation of flexible BiOCl nanosheets for effective photocatalytic CO₂ conversion. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, n. 47, p. 24995-25004, 2017.

MAHMODI, G. *et al.* Photocatalytic conversion of CO₂ and CH₄ using ZnO coated mesh: Effect of operational parameters and optimization. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 111, p. 31-40, 2013.

MAO, J. *et al.* Selective methanol production from photocatalytic reduction of CO₂ on BiVO₄ under visible light irradiation. **Catalysis Communications**, v. 28, p. 38-41, 2012.

MAO, J. *et al.* Effect of graphitic carbon nitride microstructures on the activity and selectivity of photocatalytic CO₂ reduction under visible light. **Catalysis Science & Technology**, v. 3, n. 5, p. 1253-1260, 2013.

MCCUSKER, L. B.; LIEBAU, F.; ENGELHARDT, G. Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts (IUPAC Recommendations 2001). **Pure and Applied Chemistry**, v. 73, n. 2, p. 14, 2001.

MENG, X.; ZHANG, Z. Bismuth-based photocatalytic semiconductors: Introduction, challenges and possible approaches. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 423, n. Supplement C, p. 533-549, 2016.

MENG, X. *et al.* Photocatalytic CO₂ conversion over alkali modified TiO₂ without loading noble metal cocatalyst. **Chemical Communications**, v. 50, n. 78, p. 11517-11519, 2014.

MILLER, H. M. M. J. M. **Basic Gas Chromatography**. 2. New Jersey: Wiley, 2009.

MIZUNO, T. *et al.* Effect of CO₂ pressure on photocatalytic reduction of CO₂ using TiO₂ in aqueous solutions. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 98, n. 1, p. 87-90, 1996.

MKHALID, I. A. Preparation and characterization of NaBiO₃ nanopowders by different methods for photocatalytic reduction of CO₂. **Ceramics International**, v. 40, n. 4, p. 5795-5800, 2014.

MU, J. J. *et al.* A superior visible light-driven photocatalyst: rare earth-loaded Bi₂MoO₆ catalysts. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 28, n. 19, p. 14747-14757, 2017.

NAHAR, S. *et al.* Advances in Photocatalytic CO₂ Reduction with Water: A Review. **Materials**, v. 10, n. 6, p. 629, 2017.

NAKANISHI, H. *et al.* Highly Active NaTaO₃-Based Photocatalysts for CO₂ Reduction to Form CO Using Water as the Electron Donor. **ChemSusChem**, v. 10, n. 1, p. 112-118, 2017.

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

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

OLIVO, A. *et al.* CO₂ photoreduction with water: Catalyst and process investigation. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 12, p. 86-94, 2015.

OLLIS, D. F.; PELIZZETTI, E.; SERPONE, N. Photocatalyzed destruction of water contaminants. **Environmental Science & Technology**, v. 25, n. 9, p. 1522-1529, 1991.

PAN, B. *et al.* Photocatalytic CO₂ reduction with H₂O over LaPO₄ nanorods deposited with Pt cocatalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 168, p. 458-464, 2015.

PAN, B. *et al.* Self-assembly synthesis of LaPO₄ hierarchical hollow spheres with enhanced photocatalytic CO₂-reduction performance. **Nano Research**, v. 10, n. 2, p. 534-545, 2017.

PATNAM, H. *et al.* Effect of solvents on the morphology and optical properties of rare-earth ions doped BiOBr 3D flower-like microparticles via solvothermal method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 763, p. 478-485, 2018.

PENG, Y. *et al.* Structure Tuning of Bi₂MoO₆ and Their Enhanced Visible Light Photocatalytic Performances. **Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences**, v. 42, n. 5, p. 347-372, 2017.

PIPELZADEH, E. *et al.* Photoreduction of CO₂ on ZIF-8/TiO₂ nanocomposites in a gaseous photoreactor under pressure swing. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 218, p. 672-678, 2017.

POUDYAL, S.; LAURSEN, S. Insights into Elevated-Temperature Photocatalytic Reduction of CO₂ by H₂O. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 122, n. 15, p. 8045-8057, 2018.

POUGIN, A.; DILLA, M.; STRUNK, J. Identification and exclusion of intermediates of photocatalytic CO₂ reduction on TiO₂ under conditions of highest purity. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 18, n. 16, p. 10809-10817, 2016.

RAN, J.; JARONIEC, M.; QIAO, S.-Z. Cocatalysts in Semiconductor-based Photocatalytic CO₂ Reduction: Achievements, Challenges, and Opportunities. **Advanced Materials**, v. 30, n. 7, p. 1704649, 2018.

REN, G. *et al.* Synergetic effect of Bi₂WO₆ micro-spheres and activated carbon mm-spheres for enhancing photoreduction activity of CO₂ to CO. **Materials Letters**, v. 264, p. 127201, 2020.

REVERBERI, A. P. *et al.* Bismuth oxide-related photocatalysts in green nanotechnology: A critical analysis. **Frontiers of Chemical Science and Engineering**, v. 12, n. 4, p. 878-892, 2018.

RIBEIRO, C. S. **Síntese de catalisadores à base de bismuto e suas aplicações em fotocatalise heterogênea sob radiação visível**. 2016. Dissertação de mestrado (Mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

RIBEIRO, C. S. *et al.* A fair comparison between bismuth catalysts for application in photodegradation under visible and solar light **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 36, p. 201-208, 2019.

SALADIN, F.; ALXNEIT, I. Temperature dependence of the photochemical reduction of CO₂ in the presence of H₂O at the solid/gas interface of TiO₂. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 93, n. 23, p. 4159-4163, 1997.

SHI, G. *et al.* Photocatalytic reduction of CO₂ to CO over copper decorated g-C₃N₄ nanosheets with enhanced yield and selectivity. **Applied Surface Science**, v. 427, n. Part A, p. 1165-1173, 2018.

SHKROB, I. A. *et al.* Photoredox Reactions and the Catalytic Cycle for Carbon Dioxide Fixation and Methanogenesis on Metal Oxides. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 17, p. 9450-9460, 2012.

SOHN, Y.; HUANG, W.; TAGHIPOUR, F. Recent progress and perspectives in the photocatalytic CO₂ reduction of Ti-oxide-based nanomaterials. **Applied Surface Science**, v. 396, p. 1696-1711, 2017.

SONG, C. Global challenges and strategies for control, conversion and utilization of CO₂ for sustainable development involving energy, catalysis, adsorption and chemical processing. **Catalysis Today**, v. 115, n. 1, p. 2-32, 2006.

SONG, G. *et al.* Photocatalytic reduction of CO₂ in cyclohexanol on CdS-TiO₂ heterostructured photocatalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 473, p. 90-95, 2014.

SRIKANTH, B. *et al.* Recent advancements in supporting materials for immobilised photocatalytic applications in waste water treatment. **Journal of Environmental Management**, v. 200, p. 60-78, 2017.

STOLARCZYK, J. K. *et al.* Challenges and Prospects in Solar Water Splitting and CO₂ Reduction with Inorganic and Hybrid Nanostructures. **ACS Catalysis**, v. 8, n. 4, p. 3602-3635, 2018.

SUN, S.; WANG, W. Advanced chemical compositions and nanoarchitectures of bismuth based complex oxides for solar photocatalytic application. **RSC Advances**, v. 4, n. 88, p. 47136-47152, 2014.

SUN, Z. *et al.* Visible-light CO₂ photocatalytic reduction performance of ball-flower-like Bi₂WO₆ synthesized without organic precursor: Effect of post-calcination and water vapor. **Applied Surface Science**, v. 315, p. 360-367, 2014.

SUN, Z. *et al.* Catalysis of Carbon Dioxide Photoreduction on Nanosheets: Fundamentals and Challenges. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 57, n. 26, p. 7610-7627, 2017.

TAHIR, B.; TAHIR, M.; AMIN, N. A. S. Photocatalytic CO₂ conversion over Au/TiO₂ nanostructures for dynamic production of clean fuels in a monolith photoreactor. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 18, n. 7, p. 2147-2160, 2016.

TAHIR, M.; AMIN, N. S. Photocatalytic reduction of carbon dioxide with water vapors over montmorillonite modified TiO₂ nanocomposites. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 142, p. 512-522, 2013a.

_____. Recycling of carbon dioxide to renewable fuels by photocatalysis: Prospects and challenges. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 25, p. 560-579, 2013b.

TAN, L.-L. *et al.* Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O over graphene oxide-supported oxygen-rich TiO₂ hybrid photocatalyst under visible light irradiation: Process and kinetic studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 308, p. 248-255, 2017.

TEIXEIRA, C. P. D. A. B.; JARDIM, W. D. F. **Processos Oxidativos Avançados Conceitos Teóricos**. Campinas/SP. 3 2004.

THOMPSON, W. A.; SANCHEZ FERNANDEZ, E.; MAROTO-VALER, M. M. Probability Langmuir-Hinshelwood based CO₂ photoreduction kinetic models. **Chemical Engineering Journal**, v. 384, p. 123356, 2020.

TSENG, I. H.; CHANG, W.-C.; WU, J. C. S. Photoreduction of CO₂ using sol-gel derived titania and titania-supported copper catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 37, n. 1, p. 37-48, 2002.

UDDIN, M. R. *et al.* Photocatalytic reduction of CO₂ into methanol over CuFe₂O₄/TiO₂ under visible light irradiation. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 116, n. 2, p. 589-604, 2015.

WANG, W. *et al.* Photocatalytic and electrocatalytic reduction of CO₂ to methanol by the homogeneous pyridine-based systems. **Applied Catalysis A: General**, v. 520, p. 1-6, 2016.

WANG, X. *et al.* Synergistic effect of N-Ho on photocatalytic CO₂ reduction for N/Ho co-doped TiO₂ nanorods. **Materials Research Bulletin**, v. 118, p. 110502, 2019.

WANG, Z.-Y. *et al.* CO₂ photoreduction using NiO/InTaO₄ in optical-fiber reactor for renewable energy. **Applied Catalysis A: General**, v. 380, n. 1, p. 172-177, 2010.

WANG, Z. *et al.* Reinforced photocatalytic reduction of CO₂ to CO by a ternary metal oxide NiCo₂O₄. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 24, p. 16040-16046, 2015.

XIE, S. *et al.* Photocatalytic and photoelectrocatalytic reduction of CO₂ using heterogeneous catalysts with controlled nanostructures. **Chemical Communications**, v. 52, n. 1, p. 35-59, 2016.

XIONG, Z. *et al.* Flame spray pyrolysis synthesized ZnO/CeO₂ nanocomposites for enhanced CO₂ photocatalytic reduction under UV-Vis light irradiation. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 18, p. 53-61, 2017.

YAMASHITA, H. *et al.* Photocatalytic synthesis of CH₄ and CH₃OH from CO₂ and H₂O on highly dispersed active titanium oxide catalysts. **Energy Conversion and Management**, v. 36, n. 6, p. 617-620, 1995.

YANG, Y. *et al.* BiOX (X = Cl, Br, I) photocatalytic nanomaterials: Applications for fuels and environmental management. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 254, p. 76-93, 2018.

YANG, Z. *et al.* Controllable synthesis of Bi₂MoO₆ nanosheets and their facet-dependent visible-light-driven photocatalytic activity. **Applied Surface Science**, v. 430, p. 505-514, 2018.

YE, L. *et al.* Facet-dependent photocatalytic reduction of CO₂ on BiOI nanosheets. **Chemical Engineering Journal**, v. 291, p. 39-46, 2016.

YE, L. *et al.* Thickness-ultrathin and bismuth-rich strategies for BiOBr to enhance photoreduction of CO₂ into solar fuels. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 187, p. 281-290, 2016.

ZEGHIOUD, H. *et al.* Photocatalytic Reactors Dedicated to the Degradation of Hazardous Organic Pollutants: Kinetics, Mechanistic Aspects, and Design – A Review. **Chemical Engineering Communications**, v. 203, n. 11, p. 1415-1431, 2016.

ZENG, Z. *et al.* Boosting the Photocatalytic Ability of Cu₂O Nanowires for CO₂ Conversion by MXene Quantum Dots. **Advanced Functional Materials**, v. 29, n. 2, p. 1806500, 2019.

ZHANG, B. *et al.* To boost photocatalytic activity in selective oxidation of alcohols on ultrathin Bi₂MoO₆ nanoplates with Pt nanoparticles as cocatalyst. **Journal of Catalysis**, v. 345, n. Supplement C, p. 96-103, 2017.

ZHANG, G. *et al.* Synthesis of BiOI flowerlike hierarchical structures toward photocatalytic reduction of CO₂ to CH₄. **Materials Research Bulletin**, v. 55, p. 43-47, 2014.

ZHANG, L. *et al.* Controllable synthesis of Bi₂MoO₆ and effect of morphology and variation in local structure on photocatalytic activities. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 98, n. 3-4, p. 138-146, 2010.

ZHANG, L. *et al.* Photoreduction of CO₂ on BiOCl nanoplates with the assistance of photoinduced oxygen vacancies. **Nano Research**, v. 8, n. 3, p. 821-831, 2015.

ZHANG, L. *et al.* Fabrication of flower-like Bi₂WO₆ superstructures as high performance visible-light driven photocatalysts. **Journal of Materials Chemistry**, v. 17, n. 24, p. 2526-2532, 2007.

ZHANG, Q. *et al.* Inductive effect of poly(vinyl pyrrolidone) on morphology and photocatalytic performance of Bi₂WO₆. **Applied Surface Science**, v. 368, p. 332-340, 2016.

ZHANG, X.; GAI, W. Effect of surfactant on the photocatalytic activity of Bi₂WO₆ nanoparticles. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 28, n. 13, p. 9777-9781, 2017.

ZHANG, Y. *et al.* Bi₂MoO₆ Nanostrip Networks for Enhanced Visible-Light Photocatalytic Reduction of CO₂ to CH₄. **ChemPhysChem**, v. 18, n. 22, p. 3240-3244, 2017.

ZHAO, H. *et al.* Bicrystalline TiO₂ with controllable anatase-brookite phase content for enhanced CO₂ photoreduction to fuels. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 28, p. 8209-8216, 2013.

ZHENG, Y. *et al.* Energy related CO₂ conversion and utilization: Advanced materials/nanomaterials, reaction mechanisms and technologies. **Nano Energy**, v. 40, p. 512-539, 2017.

ZHONG, S. *et al.* Synthesis of PVP-Bi₂WO₆ photocatalyst and degradation of tetracycline hydrochloride under visible light. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 27, n. 3, p. 3011-3020, 2016.

ZHOU, Y. *et al.* High-Yield Synthesis of Ultrathin and Uniform Bi₂WO₆ Square Nanoplates Benefitting from Photocatalytic Reduction of CO₂ into Renewable Hydrocarbon Fuel under Visible Light. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 3, n. 9, p. 3594-3601, 2011.

ZHU, L. *et al.* Solvothermal Synthesis of Bismuth Molybdate Hollow Microspheres with High Photocatalytic Activity. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 11, n. 6, p. 4948-4956, 2011.


ZHU, Y. N. *et al.* Morphology, photocatalytic and photoelectric properties of Bi₂MoO₆ tuned by preparation method, solvent, and surfactant. **Ceramics International**, v. 42, n. 15, p. 17347-17356, 2016.

APÊNDICE A – Trabalhos Oriundos da Tese

Artigo Aceito em Revista Qualis A2

Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis
<https://doi.org/10.1007/s11144-019-01591-z>

**Facile solvo-hydrothermal synthesis of Bi_2MoO_6 for the photocatalytic reduction of CO_2 into ethanol in water under visible light**

Camila Silva Ribeiro¹  · Marla Azário Lansarin¹

Received: 25 January 2019 / Accepted: 24 May 2019
© Akadémiai Kiadó, Budapest, Hungary 2019

Abstract

Bi_2MoO_6 photocatalysts were synthesized by the hydro- and solvothermal methods. Using different solvents, pH values of the precursor suspensions and temperature during synthesis were tested, by and experimental design, to investigate the effect of these variables on the catalysts' photocatalytic activity. To evaluate and compare the physical properties of the samples, X-ray diffraction analysis, SEM, BET measurements, UV–vis spectroscopy and zeta potential were applied. The results revealed that the pH is the statistically significant variable more important for both solvents and differences in catalysts characterizations, like morphology and crystallinity, were found with the solvents change. The as-synthesized samples exhibited good performance for the photoreduction of CO_2 into ethanol in liquid phase. The yields of ethanol obtained over $\text{Bi}_2\text{MoO}_6\text{-H}_2\text{O}$ and $\text{Bi}_2\text{MoO}_6\text{-EG/Et}$ catalysts, under the optimal conditions, were 34.44 and $24.43 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$, respectively.

Keywords Bi_2MoO_6 · CO_2 reduction · Photocatalysis · Visible light

Artigo Submetido em Revista Qualis B1 – Environmental Science and Pollution Research**Enhanced Photocatalytic Activity of Bi_2WO_6 with PVP addition for CO_2 Reduction into Ethanol under Visible Light**

Camila Silva Ribeiro and Marla Azário Lansarin

ABSTRACT

The conversion of CO_2 into new carbon-based products, such as fuels and chemicals, is an attractive and promising means of mitigating global energy needs and minimizing environmental damage. Although bismuth tungstate (Bi_2WO_6) as a photocatalyst can promote CO_2 photoreduction, a systematic study for the development of a low-cost and efficient catalyst is needed. Thus, Bi_2WO_6 with different morphologies was successfully synthesized using the hydrothermal method. An experimental design was applied to investigate the effect of synthesis time and PVP concentration on catalyst photocatalytic activity. Crystal structures, morphologies, optical absorption, and surface charges of the catalysts were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscope, UV–vis diffuse-reflection spectroscopy, nitrogen adsorption and zeta potential. Results showed that PVP concentration was the most important statistically significant variable. Changes in synthesis conditions induced differences in catalyst characteristics, such as morphology, crystallinity, and surface area. PVP addition improved photocatalytic efficiency by up to 258%. The best sample, W-8h-10%, had a flower-like morphology and ethanol yield of $68.9 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$.

Keywords: Bi_2WO_6 , hydrothermal, CO_2 reduction, PVP, photocatalysis, visible light.

Trabalho apresentado em Congresso

- IV CIPOA - Iberoamerican Conference on Advanced Oxidation Processes: Enhanced Photocatalytic Activity of Bi_2MoO_6 with PVP addition for CO_2 Reduction into Ethanol under Visible Light.

APÊNDICE B – DADOS EXPERIMENTAIS

B1 – Ensaios preliminares

Curva de calibração			
Concentração etanol ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Área _{ETANOL}	Área _{PI}	Área _{ETANOL/PI}
100	28,07	62,14	0,45
200	53,53	55,06	0,97
300	76,75	46,39	1,65
400	114,44	51,58	2,22
500	137,77	49,85	2,76

Concentração de catalisador	
Concentração de catalisador (g L^{-1})	Produção de etanol ($\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$)
0,5	$10,57 \pm 0,21$
1,0	$14,28 \pm 0,43$
1,5	$11,39 \pm 0,46$
2,0	$9,09 \pm 0,09$

Concentração de NaHCO_3	
Concentração de NaHCO_3 (mol L^{-1})	Produção de etanol ($\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$)
0,20	$6,19 \pm 0,12$
0,60	$7,61 \pm 0,08$
1,00	$9,81 \pm 0,5$
1,60	$14,28 \pm 0,43$
2,00	$19,22 \pm 1,15$

B2 – Ensaios de repetibilidade

Tempo (min)	rodamina B (C/C_0)				
	$\text{Bi}_2\text{MoO}_6 - \text{H}_2\text{O}$		$\text{Bi}_2\text{MoO}_6 - \text{EG/Et}$		
	Síntese 1	Síntese 2	Síntese 1	Síntese 2	Síntese 3
0	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
30	0,938	0,944	0,732	0,802	0,831
60	0,833	0,848	0,653	0,632	0,677
90	0,741	0,749	0,512	0,502	0,544
Descoloração (%)	23	25	49	50	46

B3 - Resultados dos planejamentos de experimentos para os catalisadores de bismuto em fase líquida.

Tabela B3.1 - Tabela ANOVA para a variável de resposta produção de etanol Bi_2MoO_6 - H_2O .

Fatores	SS	dF	MS	F	p
(1) pH	219,94	1	219,94	65,21	0,015
(2) Temperatura (°C)	36,20	1	36,20	10,73	0,082
1 by 2	168,19	1	168,19	49,87	0,019
Falta de ajuste	41,97	1	41,97	12,44	0,072
Erro puro	6,74	2	3,37		

Tabela B3.2 - Tabela ANOVA para a variável de resposta produção de etanol Bi_2MoO_6 - EG/Et.

Fatores	SS	dF	MS	F	p
(1) pH	71,24	1	71,24	33,19	0,028
(2) Temperatura (°C)	11,76	1	11,76	5,48	0,144
1 by 2	0,26	1	0,26	0,12	0,759
Falta de ajuste	12,04	1	12,04	5,61	0,141
Erro puro	4,29	2	2,15		

Tabela B3.3 - Tabela ANOVA para a variável de resposta produção de etanol Bi_2WO_6 - PVP.

Fatores	SS	dF	MS	F	p
(1) tempo (h)	133,61	1	133,61	60,39	0,016
(2) PVP (m/m%)	268,37	1	268,37	121,3	0,008
1 by 2	31,62	1	31,62	14,29	0,063
Falta de ajuste	8,21	1	8,21	3,71	0,194
Erro puro	4,42	2	2,21		

Tabela B3.4 - Tabela ANOVA para a variável de resposta produção de etanol Bi_2MoO_6 - PVP.

Fatores	SS	dF	MS	F	p
(1) tempo (h)	179,91	1	179,91	54,79	0,018
(2) PVP (m/m%)	653,27	1	653,27	198,91	0,005
1 by 2	296,79	1	296,79	90,37	0,0109
Falta de ajuste	655,27	1	655,27	199,52	0,005
Erro puro	6,57	2	3,28		

B1 – Ensaio preliminares em fase gasosa

Massa de catalisador		
Massa de catalisador (mg)	Produção acumulada de CO ($\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}$)	Produção acumulada de CO (μmol)
10	$2 \pm 0,06$	$0,02 \pm 6\text{E-}4$
15	$1,72 \pm 0,03$	$0,03 \pm 1\text{E-}3$
20	$0,82 \pm 0,03$	$0,041 \pm 0,002$
50	$0,46 \pm 0,02$	$0,046 \pm 0,002$

B4 - Resultados dos planejamentos de experimentos para os catalisadores de bismuto em fase gasosa.

Tabela B4.5 - Tabela ANOVA para a variável de resposta produção total de CO com Bi_2WO_6 .

Fatores	SS	dF	MS	F	p
(1) Intensidade de irradiação (mW cm^{-2})(L)	2,120290	1	2,120290	220,0993	0,004513
Intensidade de irradiação (mW cm^{-2})(Q)	2,511935	1	2,511935	260,7545	0,003813
(2) Pressão Parcial de H_2O (kPa)(L)	0,028614	1	0,028614	2,9703	0,226947
Pressão Parcial de H_2O (kPa)(Q)	1,862218	1	1,862218	193,3099	0,005133
(3) Massa de catalisador (mg)(L)	0,707777	1	0,707777	73,4717	0,013339
Massa de catalisador (mg)(Q)	4,288272	1	4,288272	445,1494	0,002239
1L by 2L	0,000637	1	0,000637	0,0661	0,821122
1L by 3L	0,208013	1	0,208013	21,5930	0,043324
2L by 3L	0,176084	1	0,176084	18,2787	0,050593
Falta de ajuste	0,873206	5	0,174641	18,1288	0,053099
Erro puro	0,019267	2	0,009633		

B5 - Análises de DRX

Tabela B5.1 – Relação entre as intensidades dos picos obtidos nos difratogramas das amostras de $\text{Bi}_2\text{MoO}_6 - \text{H}_2\text{O}$.

	I(131)/I(020)	I(131)/I(060)	I(131)/(200)	I(131)/I(062)
$\text{H}_2\text{O} - 140 - 2$	6,69	6,53	4,03	5,06
$\text{H}_2\text{O} - 140 - 8$	3,60	3,99	6,34	3,72
$\text{H}_2\text{O} - 160 - 5$	7,40	5,77	3,12	4,14
$\text{H}_2\text{O} - 180 - 2$	8,97	6,67	4,06	5,74
$\text{H}_2\text{O} - 180 - 8$	8,35	5,80	4,74	4,36

Tabela B5.2 – Relação entre as intensidades dos picos (131) e (200) obtidos nos difratogramas das amostras sintetizadas com PVP.

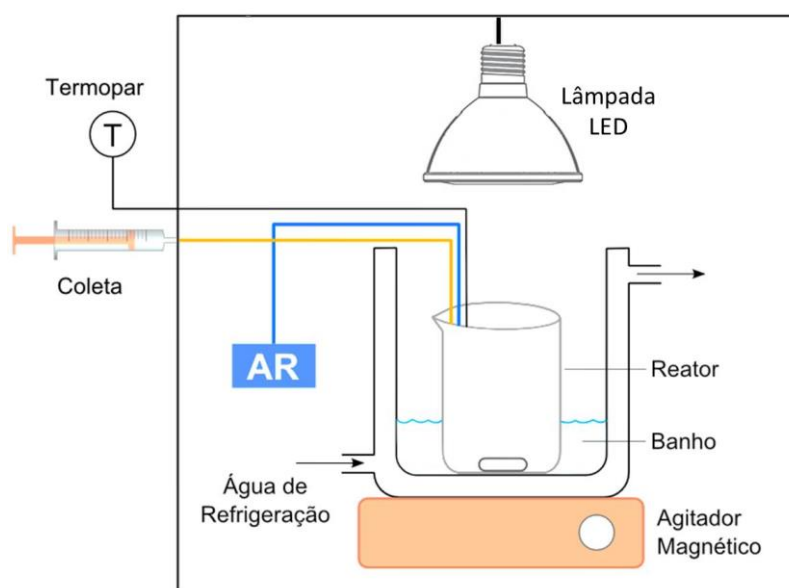
Amostra	I(131)/I(200)	Amostra	I(131)/I(200)
Mo – 8h – 10%	2,06	W – 8h – 10%	1,43
Mo – 8h – 50%	2,02	W – 8h – 50%	1,43
Mo – 16h – 30%	1,80	W – 16h – 30%	1,90
Mo – 24h – 10%	1,97	W – 24h – 10%	1,90
Mo – 24h – 50%	1,91	W – 24h – 50%	1,90
PADRÃO	4,65	PADRÃO	4,67

APÊNDICE C – ENSAIO COM RODAMINA B

Os ensaios de repetibilidade das sínteses foram realizados através da reação de degradação do corante rodamina B sob radiação visível, por se tratar de uma reação mais simples.

Em cada experimento, 50 mL de uma solução de rodamina B (25 mg L^{-1}) foram adicionadas a um reator de 100 mL contido em um compartimento totalmente fechado cuja única fonte de radiação era a lâmpada de LED (Brillia 20 W), e contendo 1 g L^{-1} de catalisador. A radiação foi ajustada para 600 W m^{-2} . Os experimentos foram divididos em duas etapas: 1 hora de escuro para atingir o equilíbrio de adsorção-dessorção e 90 minutos de reação, sendo coletadas amostras em tempos determinados, as quais foram centrifugadas e analisadas no espectrofotômetro UV-Visível ($\lambda_{\text{max}} = 553 \text{ nm}$). O aparato experimental utilizado pode ser visto na Figura C1.

Figura C1 - Esquema do aparato experimental utilizado nos experimentos fotocatalíticos com rodamina B.



APÊNDICE D – CÁLCULO DA ENERGIA DE BAND GAP

Os cálculos dos valores de band gap dos catalisadores foram realizados através da aproximação clássica de Tauc, dada pela equação (1):

$$(\alpha hv) = \llbracket A(hv - E_g) \rrbracket^{(n/2)} \quad (1)$$

onde:

α = *coeficiente de absorção*

hv = *energia do fóton da radiação incidente*

A = *constante de absorção do material*

E_g = *energia do band gap*

n = *valor relativo à natureza da transição eletrônica do material*

No modo de refletância difusa, o valor de α está relacionado à refletância (R) e é proporcional à função de Kubelka-Munk, dada pela equação (2):

$$F(R) = (1 - R)^2 / 2R \quad (2)$$

Além disso, para os catalisadores à base de bismuto, que possui transição direta, o valor de n é igual a 1.

Assim, utilizando os dados obtidos na análise de ERD, plota-se um gráfico $(F(R)hv)^2$ vs hv . Como demonstrado na Figura D1. Com o auxílio da ferramenta *Fit Linear* do software OriginPro 8 traça-se uma reta tangente à inclinação da curva, ilustrada pela linha vermelha na figura abaixo. Extrapolando a reta tangente, quando $(F(R)hv)^2 = 0$, obtém-se o valor do band gap do material.

Figura D1 - Espectro de absorção UV-visível de uma amostra de catalisador de bismuto.

