



INCORPORAÇÃO DE FERRO EM FOTOCATALISADORES DE
HIDROXIAPATITAS APLICADOS À FOTORREDUÇÃO DE CO₂ COM H₂

Dyego dos Santos Silva

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: Vera Maria Martins Salim
Neuman Solange de Resende

Rio de Janeiro
Março de 2020

INCORPORAÇÃO DE FERRO EM FOTOCATALISADORES DE
HIDROXIAPATITAS APLICADOS À FOTORREDUÇÃO DE CO₂ COM H₂

Dyego dos Santos Silva

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Orientadores: Vera Maria Martins Salim
Neuman Solange de Resende

Aprovada por: Prof^a. Vera Maria Martins Salim
Dr^a. Neuman Solange de Resende
Prof^a. Paula Mendes Jardim
Prof^a. Fabiana Valéria da Fonseca Araújo

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MARÇO DE 2020

Silva, Dyego dos Santos

Incorporação de Ferro em Fotocatalisadores de Hidroxiapatitas Aplicados à Fotorredução de CO₂ com H₂ / Dyego dos Santos Silva – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2020.

XI, 86 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Vera Maria Martins Salim

Neuman Solange Resende

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2020.

Referências Bibliográficas: p. 78-86.

1. Fotorredução Catalítica de CO₂. 2. Hidroxiapatita.
3. Ferro. I. Salim, Vera Maria Martins *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

Dedico esta dissertação de mestrado ao único e soberano Deus,

*Que me abriu esta porta
E a porta que Ele abre, ninguém fecha
Que me deu forças para prosseguir
Pois Ele faz forte ao cansado
Que nunca me deixou sozinho
Pois Ele é o Emanuel, o Deus conosco
Que me alegrou
Pois Ele converte a tristeza em alegria
E quando o medo batia a porta,
Ele se mostrava Fiel
Deus é Fiel
Deus nunca falha.*

*Durante esses anos,
Deus me abençoou,
Me guardou,
E agiu com provisão na minha vida
O Deus dos montes
Mas que sempre esteve comigo nos vales,
Nas dificuldades,
Nas lutas.*

Salmos 121

*“Elevo os olhos para os montes: de onde me virá o socorro?
O meu socorro vem do Senhor, que fez o céu e a terra.
Ele não permitirá que os teus pés vacilem; não dormitará aquele que te guarda.
É certo que não dormita, nem dorme o guarda de Israel.
O Senhor é quem te guarda; o Senhor é a tua sombra à tua direita.
De dia não te molestará o sol, nem de noite, a lua.
O Senhor te guardará de todo mal; guardará a tua alma.
O Senhor guardará a tua saída e a tua entrada, desde agora e para sempre.”*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por ter me dado a oportunidade para a realização deste mestrado, e também por ter me direcionado e sustentado na conclusão deste trabalho.

À minha falecida mãe, Marly Ribeiro dos Santos Silva, por todo amor, carinho, educação, incentivo e orientação dada à mim, e que foram fundamentais para minha formação.

Ao meu pai, José Carlos Jacinto da Silva, e à sua esposa, Adeilda Soares, pelo apoio, incentivo e compreensão durante esses anos.

Aos meus amigos que oraram por mim.

Às minha orientadoras, Vera Maria Martins Salim e Neuman Solange de Resende, pelo apoio, aprendizado e compreensão durante a realização deste trabalho.

Ao Núcleo de Catálise, pelo suporte, especialmente ao Rodrigo Bonfim e ao Marcos Anacleto, pela predisposição em me ajudar e pelas conversas que contribuíram para o meu aprendizado.

Ao Programa de Engenharia Química da COPPE.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

INCORPORAÇÃO DE FERRO EM FOTOCATALISADORES DE HIDROXIAPATITAS APLICADOS À FOTORREDUÇÃO DE CO₂ COM H₂

Dyego dos Santos Silva

Março/2020

Orientadores: Vera Maria Martins Salim
Neuman Solange de Resende

Programa: Engenharia Química

A demanda energética proporcionada pelo crescimento socioeconômico, em conjunto com as crescentes preocupações climáticas, tem incentivado a busca por alternativas energéticas mais sustentáveis. Diante deste cenário, a redução fotocatalítica de CO₂ se apresenta como uma alternativa atraente, pois além de usar CO₂ como matéria-prima e produzir combustíveis e químicos de alto valor agregado, ainda almeja empregar uma fonte energética renovável que é a luz solar. Visto isso, este trabalho visa contribuir com o avanço no desenvolvimento de materiais a serem empregados como fotocatalisadores. Para isso, foi estudado o comportamento das hidroxiapatitas dopadas com ferro em um processo de fotorredução catalítica de CO₂ com H₂, por meio de espectroscopia no infravermelho por reflectância difusa com transformada de Fourier. Os fotocatalisadores apresentaram superfície específica na faixa de 32,60-128,00 m².g⁻¹ e valores de energia de *bandgap* compreendidos entre 2,08 e 4,92 eV. A ausência de fases segregadas nos resultados de DRX, indicou a dispersão do ferro na estrutura da hidroxiapatita. Nos testes de desempenho, a formação de H₂O, CO e O₂ foi detectada para todos os fotocatalisadores. A partir da avaliação dos espectros no infravermelho, foram sugeridos três possíveis mecanismos de reação. A obtenção de CH₄ e C₂H₄ foi observada para os teores de ferro de 10 e 26,6%, indicando que hidroxiapatitas com alto teor deste metal são fotocatalisadores seletivos à formação de hidrocarbonetos.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

IRON INCORPORATION IN PHOTOCATALYSTS OF HYDROXYAPATITES
APPLIED TO CO₂ PHOTOREDUCTION WITH H₂

Dyego dos Santos Silva

March/2020

Advisors: Vera Maria Martins Salim
Neuman Solange de Resende

Department: Chemical Engineering

The energy demand provided by socioeconomic growth, together with growing climate concerns, has encouraged the search for more sustainable energy alternatives. Faced with this scenario, the photocatalytic reduction of CO₂ presents itself as an attractive alternative, because in addition to using CO₂ as a raw material and producing fuels and chemicals with high added value, it also aims to employ a renewable energy source which is sunlight. In view of this, this work aims to contribute to the advancement in the development of materials to be used as photocatalysts. For this purpose, the behavior of iron-doped hydroxyapatites in a catalytic process of CO₂ photoreduction with H₂ was studied, using diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy. The photocatalysts had a specific surface in the range of 32.60-128.00 m².g⁻¹ and bandgap energy values between 2.08 and 4.92 eV. The absence of segregated phases in the XRD results indicated the dispersion of iron in the hydroxyapatite structure. In the performance tests, the formation of H₂O, CO and O₂ was detected for all photocatalysts. From the evaluation of the infrared spectra, three possible reaction mechanisms have been suggested. Obtaining CH₄ and C₂H₄ was observed for iron contents of 10 and 26.6%, indicating that hydroxyapatites with a high content of this metal are selective photocatalysts for the formation of hydrocarbons.

Índice

1	Introdução.....	1
2	Revisão Bibliográfica.....	5
2.1	Fotorredução Catalítica de CO ₂	7
2.2	Mecanismo Reacional.....	10
2.3	Fotocatalisadores.....	12
2.3.1	Hidroxiapatita.....	16
2.3.2	Promotor de Fe.....	21
3	Metodologia.....	26
3.1	Síntese de fotocatalisadores.....	26
3.2	Caracterizações físico-químicas dos fotocatalisadores.....	27
3.2.1	Adsorção de N ₂	27
3.2.2	Difratometria de Raios-X.....	27
3.2.3	Fluorescência de Raios-X (FRX).....	28
3.2.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (FEG-MEV).....	28
3.2.5	Espectroscopia de Reflectância Difusa no UV-vis (DRS).....	28
3.3	Avaliação da Fotoatividade - Redução Fotocatalítica de CO ₂ com H ₂	29
3.3.1	Sistema de Avaliação <i>in-situ</i>	29
3.3.2	Teste de Desempenho.....	32
4	Resultados.....	33
4.1	Caracterização Físico-química.....	33
4.1.1	Fluorescência de Raios X – FRX.....	33
4.1.2	Fisissorção de N ₂	34
4.1.3	Difratometria de Raios X – DRX.....	35
4.1.4	Microscopia eletrônica de varredura – MEV.....	38
4.1.5	Espectroscopia de Reflectância Difusa no UV-vis (DRS UV-vis).....	42
4.2	Avaliação de desempenho.....	45
4.2.1	Avaliação por Espectroscopia no Infravermelho por Reflectância Difusa com Transformada de Fourier (DRIFTS).....	45
4.2.2	Efeito do Fe sobre a fotoatividade da hidroxiapatita.....	61
4.2.3	Avaliação por Espectrometria de Massas.....	68
4.2.4	Proposta de mecanismo de reação.....	72
5	Conclusão.....	76
6	Referências Bibliográficas.....	78

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Concentração de CO ₂ na atmosfera. (Fonte: NOAA, 2019).....	2
Figura 1.2 – Alternativas de mitigação de CO ₂	2
Figura 2.1 – Energia de <i>band gap</i> para diferentes fotocatalisadores. (Adaptação de CHOI, 2006; NETO, 2015).....	6
Figura 2.2 – Ativação e recombinação de um fotocatalisador.	7
Figura 2.3 – Reação de redução fotocatalítica de CO ₂	8
Figura 2.4 – Número de publicações com o tópico “Photocatalytic reduction of CO ₂ ”. (Fonte: Web of Science) Acessado em 05 de Fevereiro de 2020 às 10:30.....	9
Figura 2.5 – Mecanismo reacional proposto por CHENG <i>et al.</i> (2017).	10
Figura 2.6 – Mecanismo reacional proposto por PAULINO (2015).	11
Figura 2.7 – Mecanismo reacional proposto por CHONG <i>et al.</i> (2018).....	12
Figura 2.8 – Esquema ilustrativo da diferença da energia de <i>bandgap</i> de materiais.....	13
Figura 2.9 – Faixas de comprimento de onda do espectro solar (Fonte: PAULINO, 2015).	14
Figura 2.10 – Número de publicações sobre o uso da hidroxiapatita na fotocatalise (Fonte: Web of Science, acessado em 08 de Abril de 2018 às 14:23).....	15
Figura 2.11 – Configuração espacial da hidroxiapatita (Fonte: ELLIOT, 1994).....	17
Figura 3.1 – Sistema DRIFTS-MS	29
Figura 3.2 – Unidade de DRIFTS: a) DRIFTS; b) câmara de DRIFTS; c) central de gases.....	30
Figura 3.3 – Espectrômetro de massas: a) câmara de ionização; b) região livre de campo; c) analisador de massa.	30
Figura 4.1 – Isotermas de adsorção. a) Hap; b) 1,5%FeHap; c) 10%FeHap*; d) 26,6%FeHap.	35
Figura 4.2 – Difractogramas da Hap, 1,5%FeHap e 26,6%FeHap.	36
Figura 4.3 – Difractogramas da Hap* e da 10%FeHap*.	37
Figura 4.4 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura com emissão por campo das amostras: (I) Hap. a) 2000x; b) 50000x; e (II) Hap*. a) 25000x; b) 50000x; c) 100000x.....	39
Figura 4.5 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura com emissão por campo das amostras (I) 1,5%FeHap. a) 10000x; b) 20000x; c) 50000x, e (II) 10%FeHap*. a) 25000x; b) 50000x; c) 100000x.....	40
Figura 4.6 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura com emissão por campo da amostra 26,6%FeHap. a) 5000x; b) 10000x; c) 20000x.	41
Figura 4.7 – Espectros de DRS UV-vis. a) Hap, 1,5%FeHap, 26,6%FeHap; b) Hap*, 10%FeHap*.....	42
Figura 4.8 – Gráfico de Tauc para estimativa da energia de bandgap. a) Hap; b) 1,5%FeHap; c) Hap* e 10%FeHap*; d) 26,6%FeHap.	44
Figura 4.9 – Espectros de infravermelho no tempo t = 0 para as amostras Hap, 1,5%FeHap, 10%FeHap* e 26,6%FeHap.	46
Figura 4.10 – Espectros de infravermelho durante 4h de reação, com a amostra Hap. a) região 2250 – 1350 cm ⁻¹ ; b) região 1300 – 600 cm ⁻¹	47
Figura 4.11 – Espectros de Infravermelho da reação com a amostra Hap na região (a) 3900 – 3400 cm ⁻¹ ; (b) 3500-2900 cm ⁻¹	49

Figura 4.12 – Espectro de Infravermelho da reação com a amostra 1,5%FeHap na região 2250 – 1350 cm^{-1} . a) 0 até 30 minutos; b) 1 até 4 horas.	51
Figura 4.13 – Espectro de Infravermelho da reação com a amostra 1,5%FeHap na região 1300 – 600 cm^{-1}	52
Figura 4.14 – Espectro de Infravermelho da reação com a amostra 1,5%FeHap na região 3900 – 3400 cm^{-1}	53
Figura 4.15 – Espectro de Infravermelho da reação com a amostra 10%FeHap na região 2250 – 1350 cm^{-1} . a) 0 até 30 minutos; b) 1 até 4 horas.	54
Figura 4.16 – Espectro de Infravermelho da reação com a amostra 10%FeHap na região 1300 – 600 cm^{-1}	56
Figura 4.17 – Espectro de Infravermelho da reação com a amostra 10%FeHap na região (a) 3900 – 3400 cm^{-1} (b) 3500 – 2500 cm^{-1}	57
Figura 4.18 – Espectro de Infravermelho da reação com a amostra 26,6%FeHap na região 2250 – 1350 cm^{-1} . a) 0 até 30 minutos; b) 1 até 4 horas.	59
Figura 4.19 – Espectro de Infravermelho da reação com a amostra 26,6%FeHap na região 1300 – 500 cm^{-1}	59
Figura 4.20 – Espectro de Infravermelho do meio reacional da amostra 26,6%FeHap na região (a) 3900 – 3400 cm^{-1} (b) 3500 – 2500 cm^{-1}	61
Figura 4.21 – Espectros de infravermelho dos fotocatalisadores na região 2250 – 1800 cm^{-1}	62
Figura 4.22 – Espectros de infravermelho dos fotocatalisadores na região 1750 – 1350 cm^{-1}	64
Figura 4.23 – Mecanismo de adsorção de CO_2 nos sítios (I) PO_4^{3-} ; (II) OH (Fonte: DIALLO-GARCIA <i>et al.</i> , 2014a).	64
Figura 4.24 – Mecanismo de formação de carbonato nos sítios OH (Fonte: CHENG <i>et al.</i> , 1998a).	65
Figura 4.25 – Espectros de infravermelho dos fotocatalisadores na região de 3700 – 3550 cm^{-1}	66
Figura 4.26 – Mecanismo de protonação do grupo fosfato.	67
Figura 4.27 – Espectros de infravermelho dos fotocatalisadores na região 3100 – 2700 cm^{-1}	68
Figura 4.28 – Produção de H_2O , CO e O_2 detectada no espectrômetro de massas para os fotocatalisadores Hap, 1,5%FeHap, 10%FeHap* e 26,6%FeHap.	69
Figura 4.29 – Produção de CH_4 e C_2H_4 detectado no espectrômetro de massas para os fotocatalisadores 10%FeHap e 26,6%FeHap.	70
Figura 4.30 – Modelos de adsorção de hidrocarbonetos. a) etileno; b) metano.	70
Figura 4.31 – Modelo de adsorção em ponte do etileno.	71
Figura 4.32 – Oxidação Fotocatalítica do H_2	73
Figura 4.33 – Rota do íon carboxilato.	73
Figura 4.34 – Rota do monóxido de carbono e do radical C.	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 – Composição química dos fotocatalisadores por fluorescência de raios-X.	33
Tabela 4.2 – Caracterização textural dos fotocatalisadores	34
Tabela 4.3 – Tamanho dos cristalitos dos fotocatalisadores	37
Tabela 4.4 – Energia de bandgap dos fotocatalisadores	44
Tabela 4.5 – Referências de bandas de infravermelho para bicarbonatos e carbonatos.	66

Capítulo 1

Introdução

O crescimento econômico e populacional, aliado à melhora na qualidade de vida da população tem gerado um aumento da demanda por energia. Como os combustíveis fósseis representam uma grande parcela na matriz energética mundial, seu consumo tem-se elevado consideravelmente. Essa tendência acende um alerta vermelho no cenário mundial, pois traz consequências como a aproximação das reservas de combustíveis fósseis do seu esgotamento e danos ambientais como o agravamento do efeito estufa.

O efeito estufa é um fenômeno de fundamental importância para a existência de vida no planeta, devido à manutenção da temperatura da Terra. Porém, a ação humana caracterizada pela desenfreada queima de combustíveis fósseis, por exemplo, intensifica o efeito estufa, elevando a temperatura da terra e dos oceanos.

A queima de combustíveis fósseis, como o carvão, o gás natural e o petróleo, produz alguns dos gases chamados de “gases do efeito estufa”, entre os quais se destaca o dióxido de carbono (CO_2), um dos que mais contribui para o aquecimento global. De acordo com o *Relatório do Estado do Clima*, emitido pela NOAA (Administração Oceânica e Atmosférica Nacional) junto com a Sociedade Meteorológica Americana, dois terços do desequilíbrio energético total que está provocando a elevação da temperatura da terra, tem como causa o aumento do teor de CO_2 na atmosfera. Esse teor atingiu um novo recorde em 2018, no valor de 407,4 ppm, como pode ser visto na Figura 1.1, que exhibe o perfil da concentração atmosférica do CO_2 nos últimos 800000 anos. Essa concentração excedeu em 2,5 ppm a registrada em 2017.

Além dos danos ambientais, esse gás diminui o poder calorífico do gás natural, causando também corrosão nas tubulações e equipamentos em virtude da formação de ácido carbônico na presença de água. Todos esses fatores, aliados à pressão pública e de órgãos ambientais, ressaltam a necessidade da diminuição das emissões e da destinação segura para o CO_2 .



Figura 1.1 – Concentração de CO₂ na atmosfera. (Fonte: NOAA, 2019)

Dentre as alternativas adotadas por diversos países para diminuir a emissão de gases poluentes, podemos destacar a diversificação de suas respectivas matrizes energéticas, tornando-as mais limpas. Isso pode ser alcançado por meio do uso de combustíveis não-fósseis, como o hidrogênio, e também pelo emprego de energia nuclear e energias renováveis - hidroeletricidade, eólica, solar, etc. Outra forma de diminuir as emissões seria a redução do desmatamento e o aperfeiçoamento de unidades industriais visando obter processos mais eficientes no sentido de diminuir a formação de subprodutos como o CO₂ (Figura 1.2).

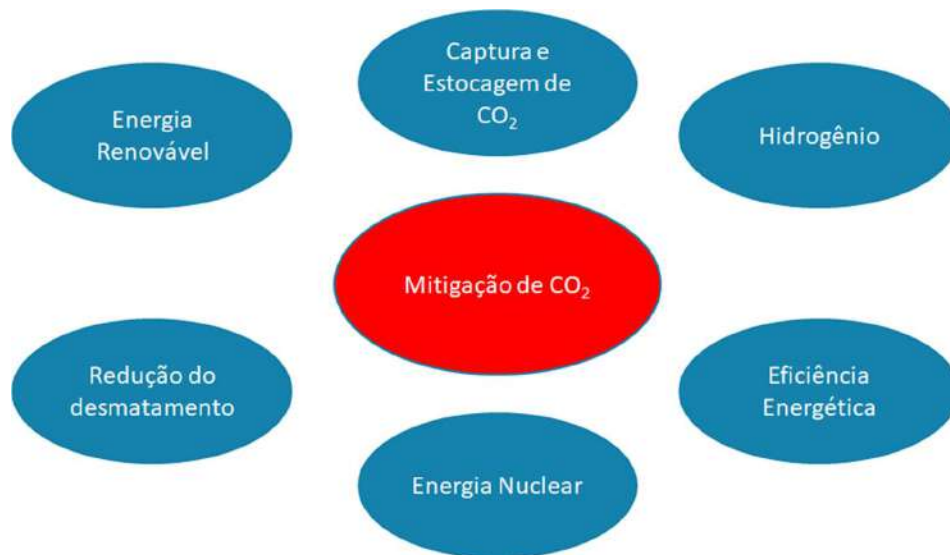


Figura 1.2 – Alternativas de mitigação de CO₂.

A captura e armazenamento de CO₂ (CCS) mostra-se um método bastante interessante na diminuição das suas emissões. Este processo consiste na remoção do CO₂ de correntes industriais por meio de técnicas como absorção química, utilizando solvente de aminas e membranas. Em seguida, a corrente rica em dióxido de carbono é injetada em formações geológicas. Em um CCS típico, o uso de formações geológicas como destino para a corrente rica em CO₂ apresenta lacunas do conhecimento a serem preenchidas.

Neste contexto, alguns processos químicos como a redução eletroquímica, a reforma térmica e a fotocatalise, aparecem como alternativas interessantes para o uso e abatimento do CO₂. Além de consumir o CO₂, esses processos produzem combustíveis e compostos químicos de alto valor agregado.

Dentre essas rotas químicas, uma opção bastante interessante é a fotorredução catalítica do CO₂, processo que consiste na sua conversão fotocatalítica em combustíveis e produtos químicos de alto valor agregado. Um fator de destaque da reação fotocatalítica do CO₂ pode ser a utilização de luz solar como insumo. OLA *et al.* (2015) destacam que embora a conversão de CO₂ seja endotérmica, ela pode ser realizada sob condições ambientes, com uso de fontes renováveis livres de carbono, como a luz solar, que fornece energia contínua e necessária para esse processo. LEWIS *et al.* (2006) assinalam que a energia proveniente da luz solar que incide sobre a terra em um período de uma hora é maior que a quantidade de energia consumida no mundo anualmente.

Além do consumo de CO₂, a fotorredução catalítica de CO₂ apresenta como vantagens características, a utilização de uma fonte de energia renovável e a produção de combustíveis e compostos químicos de alto valor agregado, que fazem dela um processo bastante atrativo e um fator motivacional para realização de estudos nesta área.

As pesquisas nesta área tem dado maior enfoque no desenvolvimento de fotocatalisadores, além do clássico dióxido de titânio, objetivando maior atividade fotocatalítica na luz visível, a mais abundante no espectro solar. Nessa perspectiva, o uso da hidroxiapatita como fotocatalisador tem se tornado objeto de investigação, nos últimos anos. Sua aplicação tem se concentrado na decomposição fotocatalítica de proteínas, lipídeos e na fotodegradação de corantes. Entretanto, destaca-se uma escassez de estudos quanto à sua aplicação na redução fotocatalítica de CO₂.

Visto isso, este trabalho tem como objetivo contribuir para o desenvolvimento de fotocatalisadores de hidroxiapatita dopados com íons de ferro, para serem utilizados

na redução fotocatalítica do CO₂. Mais especificamente, pretende-se entender o funcionamento desses materiais nanoestruturados nesta reação, investigando a influência do teor de ferro na morfologia e na fotoatividade destes materiais, determinando assim, sua potencialidade como fotocatalisadores.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

A fotocatalise foi definida por BRASLAVSKY (1988) como “uma reação catalítica envolvendo absorção de luz por um catalisador ou por um substrato”. A ocorrência da reação se dá pela ativação do fotocatalisador por uma irradiação de luz, que pode ser solar ou artificial. Para que isso ocorra, a luz incidida deve conter fótons com energia igual ou maior que a diferença de energia entre o fundo da banda de condução e o topo da banda de valência, a chamada energia de *band gap*, do fotocatalisador. Quando essa exigência é satisfeita, os elétrons da banda de valência são excitados migrando para a banda de condução, formando assim o par elétron-lacuna.

O par elétron-lacuna, formado pela incidência de luz com fótons de energia suficiente, consiste nos elétrons e lacunas fotogerados que se encontram nas bandas de condução e valência, respectivamente. Tal par elétron-lacuna pode migrar para a superfície do fotocatalisador e reagir com as espécies adsorvidas na superfície, em uma reação de oxi-redução. Além da incidência de luz com fótons de energia igual ou maior ao *band gap*, outra condição deve ser satisfeita para que a reação de oxi-redução ocorra: o potencial redox da espécie doadora de elétrons adsorvida deve estar acima do potencial da lacuna fotogerada e o potencial redox da espécie aceptora de elétrons adsorvida deve estar abaixo do potencial redox dos elétrons fotogerados. A Figura 2.1 apresenta os valores de potencial redox para algumas substâncias, além dos valores de energia *band gap* para alguns fotocatalisadores mais utilizados. Pode-se observar que no caso dos clássicos TiO_2 e ZnO , seu amplo *band gap* permite serem empregados na maioria das reações mostradas. Uma exceção é a formação de HCOOH , cujo potencial redox de obtenção não está inserido na região de *band gap* de ambos os fotocatalisadores.

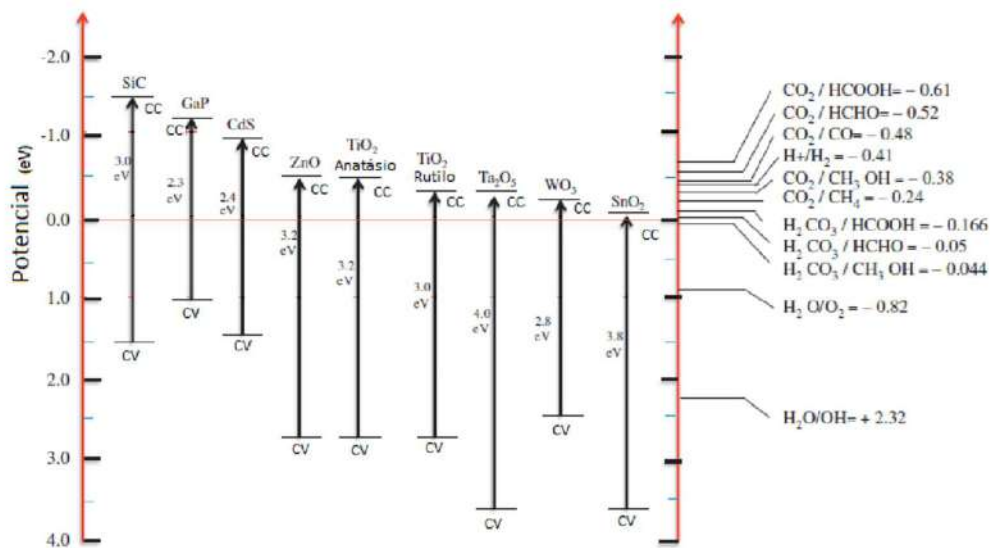
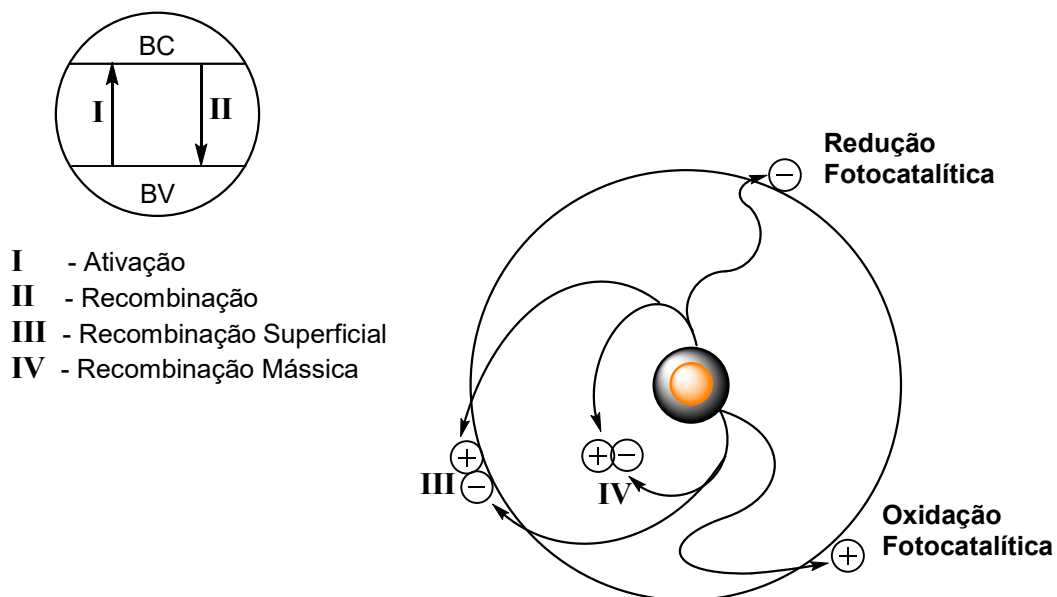


Figura 2.1 – Energia de *band gap* para diferentes fotocatalisadores. (Adaptação de CHOI, 2006; NETO, 2015)

Em virtude da variedade de produtos capazes de serem formados em uma reação de fotocatalise, a seletividade e a taxa de formação são variáveis que merecem muita atenção. A viabilidade e a taxa dos processos de transferência de carga foto gerada é uma função da energia de *band gap*, bem como do potencial redox das espécies adsorvidas (LINSEBIEGLER *et al.*, 1995). ABDULLAH *et al.* (2017) comentam que a demanda de elétrons em uma reação redox para a formação de um produto influencia na seletividade do mesmo. Baseado nisto, os pesquisadores exemplificam a dificuldade de formação de CH₄, que demanda uma quantidade maior elétrons, embora possua um potencial redox menos negativo que outros produtos.

Um dos principais obstáculos enfrentado na fotocatalise é a recombinação do par elétron-lacuna, ilustrada na Figura 2.2. Nesse processo, após a formação do par elétron-lacuna, ocorre sua migração para a superfície do fotocatalisador para reagir com as espécies adsorvidas. Ao invés disso, no entanto, pode ocorrer a recombinação desse par elétron-lacuna, na superfície ou no interior da estrutura do fotocatalisador, liberando energia na forma de calor ou luz, levando a uma baixa eficiência fotocatalítica.



Recombinação = Recombinação Superficial + Recombinação Mássica

Figura 2.2 – Ativação e recombinação de um fotocatalisador.

O emprego da fotocatalise na redução de CO_2 vem se destacando, muito além do ultrapassado uso em descontaminação de água residual, como uma alternativa para a síntese de compostos de alto valor agregado, podendo contribuir para diminuição dos níveis de CO_2 na atmosfera. Dessa forma, este processo, bem como o desenvolvimento de fotocatalisadores para esse fim, será detalhado nas próximas seções.

2.1 Fotorredução Catalítica de CO_2

A fotorredução catalítica de CO_2 consiste em uma reação de oxi-redução, na qual ocorrerá a redução das moléculas de CO_2 e oxidação de um agente redutor, que pode ser H_2O , NaOH , H_2 , $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, entre outros. Dentre estes, a água é o agente redutor mais utilizado. Isso faz com que esse processo seja também conhecido como fotossíntese artificial, pelo fato de processar os mesmos reagentes que na fotossíntese natural. Enquanto, que na fotossíntese natural, a clorofila atua como fotocatalisador formando oxigênio e glicose, na fotossíntese artificial ocorre a formação de produtos químicos de alto valor agregado, sob a ação de materiais semicondutores. A Figura 2.3 é uma ilustração da fotorreação com sua variedade de produtos.

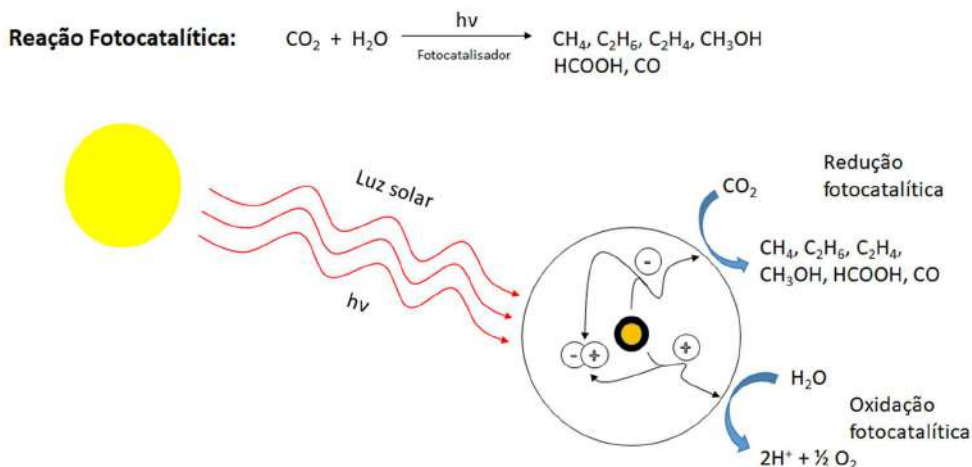


Figura 2.3 – Reação de redução fotocatalítica de CO_2

O dióxido de carbono é uma molécula muito estável e inerte, em virtude da alta entalpia de ligação das duas ligações $\text{C}=\text{O}$, cujo valor é 805 kJ/mol. Assim, a energia de ativação para a quebra dessas ligações e formação de compostos à base de carbono é alta. Logo, há a necessidade de uma entrada de energia suficiente para que a reação ocorra. Na fotorredução catalítica de CO_2 , essa energia pode ser proveniente da luz solar, que é uma fonte de energia renovável e livre de carbono, logo não causando danos ao meio ambiente. OLA *et al.* (2015) destacam que, embora a conversão de CO_2 seja endotérmica, fontes renováveis, livres de carbono, como a luz solar podem fornecer energia contínua e necessária para que esse processo seja realizado sob condição ambiente.

Nos últimos anos, a fotorredução catalítica de CO_2 vem se destacando como uma alternativa atraente na mitigação de CO_2 na atmosfera e na solução do esgotamento de combustíveis fósseis. Isso se deve a algumas características como a utilização de fonte de energia renovável, consumo de CO_2 e produção de combustíveis e produtos químicos de alto valor agregado. Essas características fazem deste processo alvo de estudo de muitos centros e grupos de pesquisa. Isso pode ser observado na Figura 2.4, que exibe o aumento de publicações relacionadas ao tema nos últimos anos.

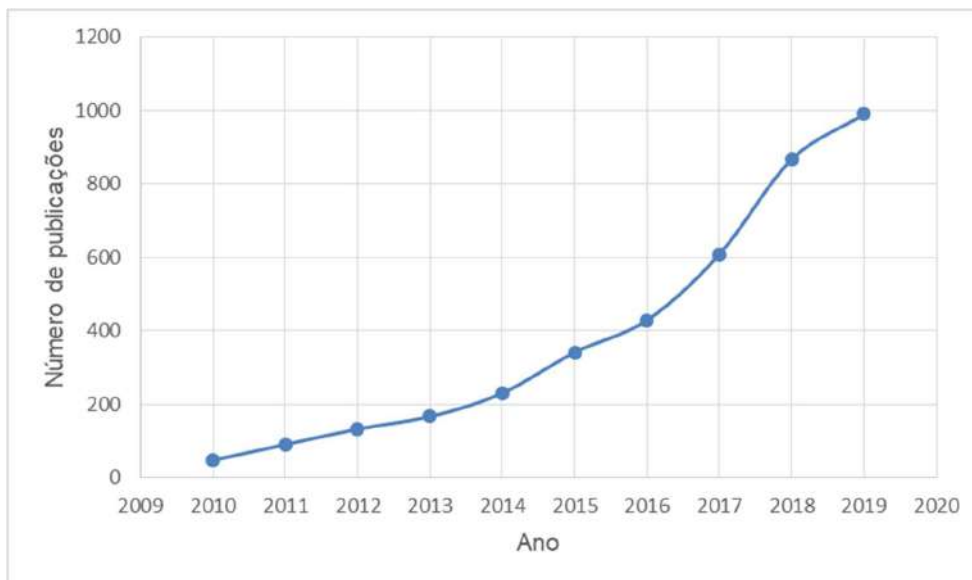


Figura 2.4 – Número de publicações com o tópico “Photocatalytic reduction of CO₂”.

(Fonte: Web of Science) Acessado em 05 de Fevereiro de 2020 às 10:30.

O início das pesquisas sobre o tema de fotorredução catalítica de CO₂ data da década de 90. Um dos primeiros trabalhos de destaque foi realizado por ANPO *et al.* em 1992, que realizaram uma redução fotocatalítica de CO₂ com H₂O usando óxido de titânio altamente disperso ancorado em vidro Vycor. Neste estudo obteve-se produtos como CH₄, CH₃OH e CO, além de se investigar o mecanismo de reação para obtenção dos mesmos. Este trabalho foi de grande relevância na época, pois consistiu no primeiro registro de fotorredução catalítica de CO₂ com H₂O, em um sistema gás-sólido. Desde então, as pesquisas nesta área se destacam em três vertentes: desenvolvimento de fotocatalisadores, mecanismo de reação e configuração de fotorreatores.

A maior parte das pesquisas na área de fotorredução catalítica de CO₂ tem se concentrado no desenvolvimento de fotocatalisadores, visando obter um aumento na eficiência do processo e um melhoramento na seletividade do mesmo. Em virtude da grande gama de produtos possíveis, o estudo dos mecanismos da redução fotocatalítica de CO₂ torna-se uma ferramenta valiosa para o desenvolvimento de novos fotocatalisadores. ABDULLAH *et al.* (2017) alegam que poucos esforços tem sido feitos para o esclarecimento dos mecanismos e incentivam o uso de métodos espectroscópicos *in situ* para este fim.

2.2 Mecanismo Reacional

O mecanismo de fotorredução catalítica de CO₂ é bastante complexo e ainda não está muito bem esclarecido. Na literatura, há muitos trabalhos que propõem mecanismos distintos para a formação de diversos produtos.

CHENG *et al.* (2017) elaboraram um mecanismo, visto na Figura 2.5, para obtenção de CO e CH₄, com nanobastões de TiO₂ dopados com nanopartículas de Ag. O CO foi produzido em maior quantidade, além de atuar como intermediário para a formação do CH₄.

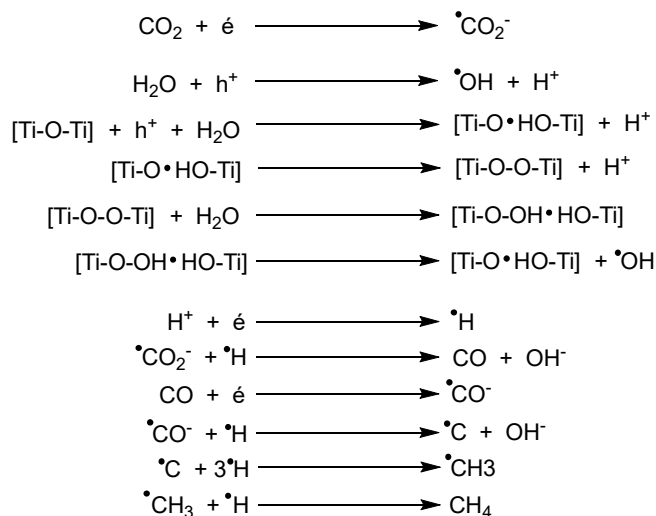


Figura 2.5 – Mecanismo reacional proposto por CHENG *et al.* (2017).

No grupo do NUCAT, PAULINO (2015) sintetizou fotocatalisadores de TiO₂, com promotores de óxido de ferro e óxido de cobre, para um processo de redução fotocatalítica de CO₂ com H₂O. Esses fotocatalisadores foram utilizados com o propósito de investigar a influência do teor de ferro na fotoatividade e seletividade da reação. A rota do glioxal foi o mecanismo proposto para a formação do CH₄, CO, CH₃OH e C₃H₆O, como pode ser visto na Figura 2.6.

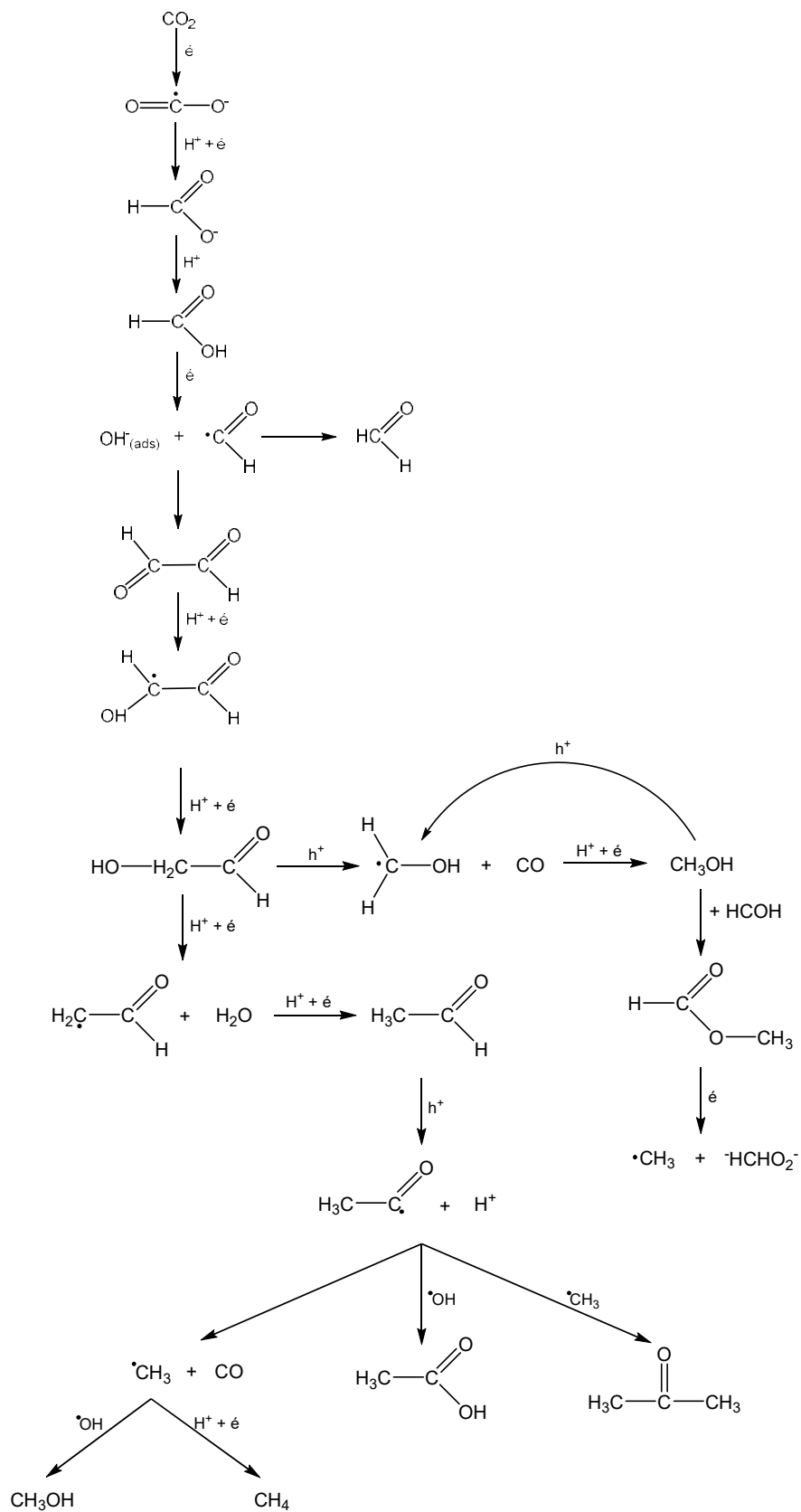


Figura 2.6 – Mecanismo reacional proposto por PAULINO (2015).

Empregando um fotocatalisador Pt/Hap/TiO₂, CHONG *et al.* (2018) propuseram um mecanismo para a formação de CH₄, apresentado na Figura 2.7.

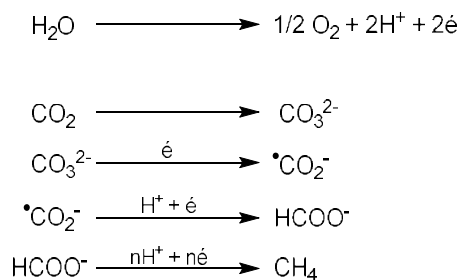


Figura 2.7 – Mecanismo reacional proposto por CHONG *et al.* (2018).

De acordo com esses pesquisadores, a utilização da hidroxiapatita como dopante proporcionou a formação de intermediários mais estáveis, sendo responsável pela alta seletividade de CH₄ (95%). Neste estudo, obteve-se, para o metano, uma taxa de rendimento 40 vezes maior em comparação ao sistema fotocatalítico sem hidroxiapatita.

2.3 Fotocatalisadores

Os semicondutores inorgânicos são os materiais mais empregados como fotocatalisadores devido a características óticas e elétricas inerentes. São sólidos cristalinos cujos valores de condutividade elétrica se encontram entre os de materiais isolantes e metais, sendo classificados em intrínsecos e extrínsecos. Há um interesse especial nos semicondutores extrínsecos para a catálise. Esses materiais compreendem os óxidos e sulfetos, tais como: ZnO, Cu₂O, NiO, ZnS, MoS₂, NiS.

A condução de elétrons nesse tipo de material é explicada pela teoria das bandas. Segundo essa teoria, os materiais são representados por duas bandas, a de valência e a de condução. A banda de valência é compreendida pelos mais altos níveis de energia ocupados por elétrons, já a banda de condução pelos níveis de energia acima da banda de valência, porém completamente vazios. Entre o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução, há um espaço vazio, sem a presença de orbitais, não sendo permitido qualquer movimentação de elétrons ou condução elétrica. Esse espaço se chama *band gap* e a sua magnitude determina a classificação dos materiais sólidos entre metal, semicondutor e isolante, ilustrado na Figura 2.8.

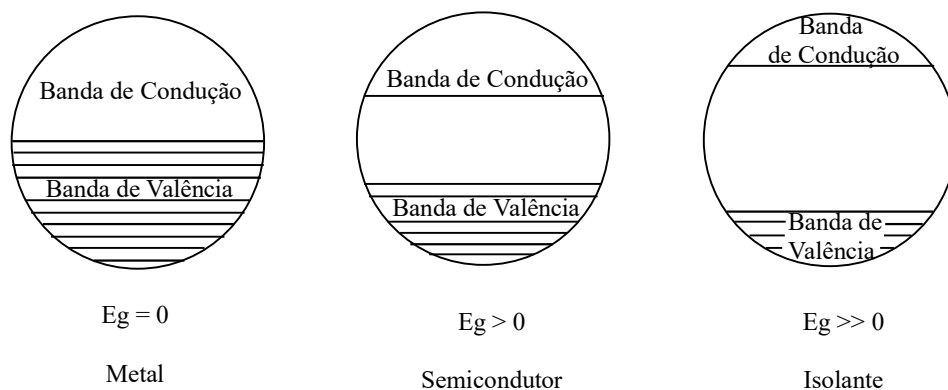


Figura 2.8 – Esquema ilustrativo da diferença da energia de *bandgap* de materiais.

No caso dos metais, os elétrons transitam livremente pelas bandas de valência e condução, não havendo a necessidade de inserção de energia para ativá-los. Os materiais semicondutores possuem condutividade intermediária, em virtude da magnitude de seu *band gap*. Para que haja condução nos semicondutores, os elétrons na banda de valência, precisam receber energia para migrarem para a banda de condução vazia e assim se locomoverem, dando origem a condução de elétrons. No caso dos materiais isolantes, o *band gap* é muito grande, de modo que a excitação dos elétrons para a banda de condução não é possível, logo os isolantes não apresentam condutividade.

Quando o semicondutor recebe uma irradiação com fótons cuja energia é maior que a energia de *bandgap*, o mesmo se torna fotoativado. Com isso, ocorre migração de elétrons (e^-) na banda de valência para a banda de condução, e conseqüentemente formação de lacunas (h^+) na banda de valência. O par elétron-lacuna formado constitui sítios de redução e oxidação, respectivamente, promovendo a fotocatalise.

Um fotocatalisador ideal deve possuir, propriedades como grande superfície específica, resistência a fotocorrosão, baixa energia de *band gap*, posição adequada da banda de condução e valência para atuar como doador e acceptor de elétrons, boa capacidade de absorção de luz, boa seletividade, eficiente separação de carga, dentre outras (OLA *et al.*, 2015; MARSZEWSKI *et al.*, 2015; NAHAR *et al.*, 2017).

Os principais problemas relacionados ao desenvolvimento de fotocatalisadores e aperfeiçoamentos dos já existentes são a alta recombinação dos pares elétron-lacuna e a baixa capacidade de absorção de luz visível.

Visto que a energia solar é uma fonte natural, e até onde se sabe, inesgotável, o uso da luz visível, prontamente disponível e abundante a partir desta fonte, promove um balanço energético positivo no processo de redução fotocatalítica de CO₂ (ABDULLAH *et al.*, 2017, NAHAR *et al.*, 2017). Pode ser observado na Figura 2.9, que a luz visível, localizada na faixa de comprimento de onda entre 380 e 770 nm, representa em torno de 44 % de todo o espectro solar.

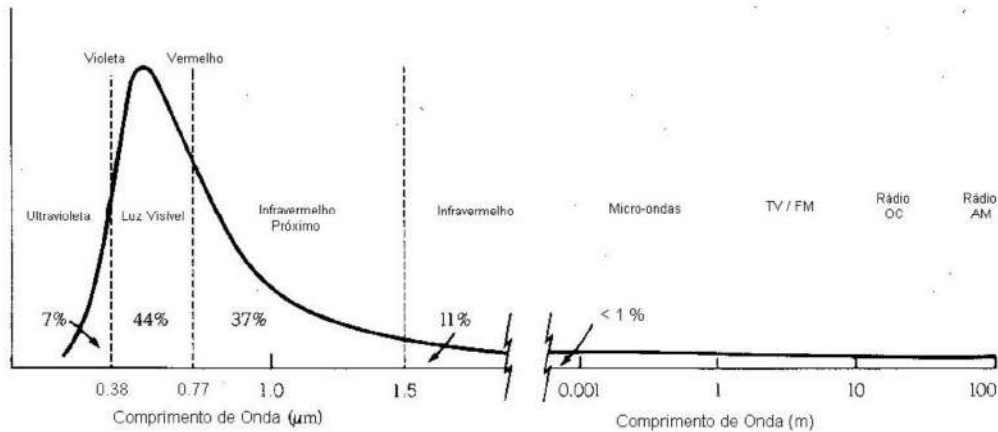


Figura 2.9 – Faixas de comprimento de onda do espectro solar (Fonte: PAULINO, 2015).

A natureza da radiação eletromagnética é descrita pela teoria da dualidade onda-partícula. Segundo esta teoria, a radiação eletromagnética se comporta como onda, possuindo propriedades tais como frequência, comprimento de onda, e velocidade de propagação, e também como partícula, sendo formada por pacotes de energia chamados fótons. A energia desses fótons é calculada pela equação de Planck-Einstein, descrita abaixo:

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

onde E é a energia do fóton, h é a constante de Planck, c é a velocidade de propagação e λ é o comprimento de onda.

A maioria dos estudos na área de fotocatalise apresenta fotocatalisadores que absorvem radiação apenas na região do UV ($\lambda < 380$ nm), que representa apenas 7% do espectro solar. Isso acontece devido ao amplo *band gap* dos fotocatalisadores, incluindo o TiO₂ e o ZnO, que são os mais estudados. Uma alta energia de *band gap* significa que a radiação incidente deve conter fótons com alta energia, ou seja, a radiação deve conter um comprimento de onda curto, para que o efeito fotoelétrico ocorra. Pela Figura 2.9,

observa-se que a faixa do visível apresenta comprimentos de onda maiores que a faixa do UV, consequentemente requerendo energia menores.

Com a finalidade de aumentar a eficiência fotocatalítica e aproveitar, de forma mais eficaz, a luz visível, mais abundante no espectro solar, muitos estudos tem se concentrado em modificações de caráter morfológico e eletrônico do fotocatalisador. Muitos fotocatalisadores têm sido estudados visando melhorar a eficiência do processo fotocatalítico, mais especificamente da fotorredução catalítica de CO_2 , tais como: LiNbO_3 , $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, $\text{CaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, AgIO_3 , Ag_2SO_3 , entre outros (NAHAR *et al.*, 2017). Contudo, dentre a ampla gama de materiais avaliados, o TiO_2 continua sendo a base mais utilizada, devido a características como: disponibilidade, baixo custo, baixa toxicidade, estabilidade química e fotoquímica. Este cenário incentiva a busca por materiais com características adequadas que favoreçam seu uso como fotocatalisador.

Recentemente, como pode ser observado no gráfico da Figura 2.10, tem crescido o interesse dos pesquisadores na aplicação de hidroxiapatita na fotocatalise, principalmente relacionado à decomposição fotocatalítica de proteínas, lipídeos e à fotodegradação de corantes.

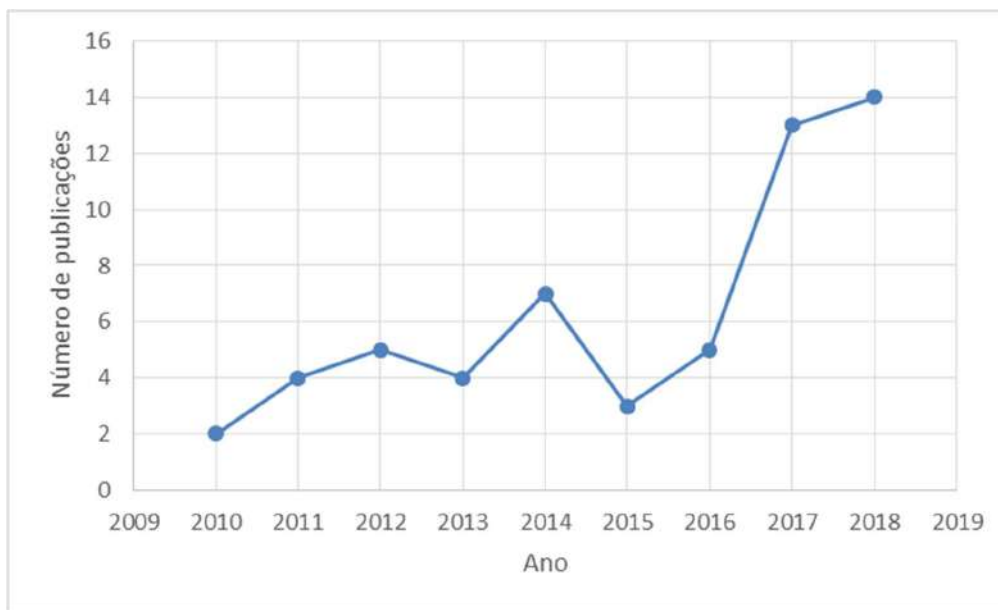


Figura 2.10 – Número de publicações sobre o uso da hidroxiapatita na fotocatalise (Fonte: Web of Science, acessado em 08 de Abril de 2018 às 14:23).

2.3.1. Hidroxiapatita

As apatitas são materiais de grande acessibilidade e de baixo custo, encontradas em rochas ígneas e metamórficas, assim como no material ósseo. A apatita é um conjunto de minerais do grupo fosfato, composta pelos seguintes fosfatos: cloroapatita, fluorapatita e hidroxiapatita (REIS, 2008).

A hidroxiapatita apresenta a seguinte fórmula geral: $\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$, onde $0 < x < 1$. Baseado na fórmula geral, a hidroxiapatita será estequiométrica quando x é zero, e a razão Ca/P for igual a 1,67, e não estequiométrica quando $1,5 < \text{Ca/P} < 1,67$ (MEYER e FOWLER, 1982). A baixa razão Ca/P da hidroxiapatita não estequiométrica pode ser interpretada pela existência de defeitos ou vacâncias na estrutura em virtude da deficiência de cálcio.

A estrutura da hidroxiapatita pode ser representada como um conjunto de grupos funcionais Ca^{2+} , PO_4^{3-} e OH^- . Nesta estrutura, os íons cálcio (Ca^{2+}) se comportam como sítios ácidos de Lewis, já os átomos de oxigênio presentes no grupo fosfato (PO_4^{3-}) são caracterizados como sítios básicos de Lewis, e por último as hidroxilas (OH^-) que podem se comportar como sítios básicos de Bronsted. Em virtude de ser uma estrutura flexível, a hidroxiapatita é capaz de sofrer substituições iônicas, conferindo novas propriedades e/ou aperfeiçoando as existentes, como a cristalinidade, dimensões dos cristais, estabilidade, solubilidade e propriedades texturais, como o aumento da superfície específica. Os íons cálcio podem ser substituídos por metais, o grupo fosfato por carbonatos ou vanadatos, e os grupos hidroxilas por carbonatos, flúor ou cloro (COSTA *et al.*, 2009).

Estruturalmente, a hidroxiapatita consiste em um arranjo hexagonal, cujo plano de maior simetria é perpendicular ao eixo z. Nesta célula unitária hexagonal, há a presença de 10 íons cálcio espalhados em dois sítios distintos, nos quais 4 átomos de cálcio se encontram no sítio I (Ca1), localizados nos cantos da célula, enquanto os outros 6 átomos de cálcio se encontram no sítio II (Ca2), localizados mais ao centro da célula. A Figura 2.11 mostra a configuração espacial da hidroxiapatita. Pode ser observado que os átomos de cálcio que se encontram no sítio II (Ca2) estão localizados em $z = \frac{1}{4}$ e $z = \frac{3}{4}$. Além disso, os átomos de Ca do sítio I estão coordenados por 6 átomos de oxigênio contidos nos tetraedros de PO_4^{3-} e por outros três pertencentes ao grupo OH^- , que estão mais distantes na estrutura (ARAÚJO, 2004).

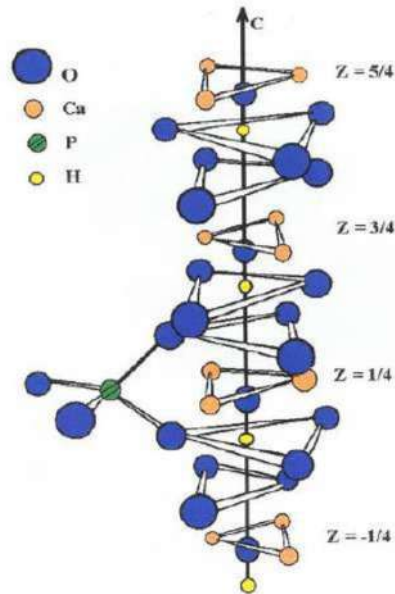


Figura 2.11 – Configuração espacial da hidroxiapatita (Fonte: ELLIOT, 1994)

Os métodos de síntese de hidroxiapatita são classificados em dois tipos: métodos de síntese em alta temperatura e baixa temperatura. Os métodos que envolvem reações a altas temperatura são conduzidos no estado sólido e dão origem a uma hidroxiapatita com alta cristalinidade, tamanho de cristais grandes e baixas superfícies específicas. Já a síntese a baixa temperatura forma hidroxiapatitas não estequiométricas com superfícies específicas elevadas. Esta última engloba técnicas convencionais de precipitação, em meio aquoso, hidrólise e envelhecimento de precursores. A precipitação em solução aquosa pode ser realizada a partir de dois métodos cuja diferença está na ordem que os reagentes são adicionados. No método direto, uma solução contendo íons cálcio é adicionada sobre outra de íons fosfato, já no método inverso, a solução contendo íons fosfato é adicionada sobre a que possui íons cálcio (ASADA *et al.*, 1988).

Vale a pena mencionar que a escolha do método tem influência determinante em suas propriedades, bem como na sua reatividade, pois interfere na sua composição e microestrutura (CALDAS, 2016). Muitas dessas propriedades justificam seu uso na fotocatalise, em combinação com outros materiais.

A alta taxa de recombinação do par elétron-lacuna é um dos fatores críticos no desenvolvimento de materiais como o TiO_2 e que dificulta sua aplicação (WANG *et al.*, 2011; LIU *et al.*, 2016). Alguns estudos identificaram que a presença da hidroxiapatita em sistemas fotocatalíticos contribuiu para a diminuição da recombinação. YAO *et al.*

(2017) sintetizaram compósitos TiO₂/Hap cuja eficiência na remoção de compostos NO_x foi maior em comparação ao TiO₂ e a Hap isoladamente. Mediante análises de densidade de fotocorrente e espectroscopia de impedância eletroquímica, os autores atribuíram este resultado ao aumento da separação de pares elétron-lacuna no compósito. De acordo com os autores, os elétrons fotoexcitados no TiO₂ são transferidos e aprisionados nas vacâncias de oxigênio da hidroxiapatita, onde reagem com o oxigênio adsorvido, formando radicais [•]O₂⁻, inibindo a recombinação.

Esse tipo de mecanismo foi detectado em outros sistemas fotocatalíticos através de ressonância spin-elétron. CHAI *et al.* (2015) utilizaram a hidroxiapatita como suporte para o AgPO₄ (AgPO₄/Hap) em um processo de degradação fotocatalítica do corante rodamina B sob luz visível. Da mesma forma, os elétrons migram da banda de condução do AgPO₄ para as vacâncias da hidroxiapatita e as lacunas permanecem no fosfato, com isso aumentando a separação dos pares elétron-lacuna. Neste trabalho obteve-se uma eficiência de degradação equivalente a 97%, enquanto utilizando apenas AgPO₄, a eficiência foi de 60%. XU *et al.* (2019) verificaram o aumento da atividade fotocatalítica em decorrência da melhor separação das cargas fotogeradas, na degradação da tetraciclina, ao utilizar g-C₃N₄/Hap.

O mecanismo de aprisionamento de elétrons nas vacâncias da hidroxiapatita não é o único fenômeno responsável pela diminuição da recombinação e, conseqüentemente, do aumento da fotoatividade. Apatitas foram objeto de estudo quanto a polarização elétrica. NAGAI *et al.* (2011) detectaram uma densidade de carga armazenada equivalente a 4300 μC/cm² para uma carboxiapatita. FU *et al.* (2015) sintetizaram eletroquimicamente filmes de Hap com uma densidade de carga armazenada igual a 70000 μC/cm². Esses valores são superiores aos encontrados em materiais ferroelétrico com potencial para a fotocatalise, tais como LiNbO₃ e BiFeO₃, com densidade de carga armazenada igual a 70 μC/cm² e 146 μC/cm², respectivamente. (YUN *et al.*, 2004) e (YANG *et al.*, 2004). Logo, a provável polarização elétrica nas hidroxiapatitas promove a separação dos pares elétron-lacuna e conseqüentemente o aumento da fotoatividade.

Recentemente, o efeito da polarização elétrica de filmes de hidroxiapatitas dopadas com flúor e ítrio, utilizado como suporte para o TiO₂, foi investigado em uma redução fotocatalítica de Ag⁺ à Ag⁰ sob luz UV (ZHANG e YATES, 2018). Para isso, os autores despolarizaram alguns filmes, testando com e sem polarização. Os resultados mostraram que a quantidade de Ag⁰ produzida utilizando os filmes polarizados foi maior que sem polarização, evidenciando o aumento da fotoatividade em decorrência da

polarização elétrica. De acordo com os autores, os pares elétron-lacuna fotogerados nas nanopartículas de TiO₂ sofrem ação do potencial elétrico proveniente do suporte, forçando-os a caminhar em direções opostas. Os elétrons fotogerados migram para a superfície, onde reduzem o íon Ag⁺ à Ag⁰. Já as lacunas migram para a interface entre as nanopartículas de TiO₂ e o suporte YF-Hap, onde provavelmente reagem com OH⁻ para gerar radicais [•]OH.

A capacidade da hidroxiapatita em mitigar a taxa de recombinação de cargas fotogeradas faz dela um material bastante atrativo para ser utilizado como suporte de fotocatalisadores. Além do mais, possuem boa capacidade de adsorção (MOHSENI-SALEHI *et al.*, 2018; MISHRA *et al.*, 2019). Essa característica propicia um maior número de moléculas adsorvidas capazes de sofrer oxidação e redução fotocatalítica e assim aumentando a eficiência do processo fotocatalítico. HU *et al.* (2018) realizaram um estudo cinético com os fotocatalisadores TiO₂/Hap e TiO₂ em uma degradação fotocatalítica de formaldeído sob UV. O estudo mostrou que a energia de ativação estimada para o TiO₂/Hap foi menor, indicando maior fotoatividade. Essa diminuição foi em virtude do aumento da capacidade de adsorção ao utilizar a hidroxiapatita como suporte, de acordo com o estudo. MISHRA *et al.* (2019) alcançaram uma degradação de 90% de cianeto utilizando o fotocatalisador TiO₂-Pd-Hap empregando um sensibilizador Fe-TCPP. A utilização da hidroxiapatita aumentou a quantidade de cianeto adsorvido próximo aos sítios de TiO₂.

Como pode ser visto na revisão apresentada acima, o uso da hidroxiapatita como fotocatalisador em combinação com outros materiais, contribui com o objetivo de minimizar problemas como a alta recombinação e a baixa capacidade de adsorção, encontrados em grande parte dos materiais comumente usados na fotocatalise. Além das vantagens citadas, estudos mostram que ao utilizar a hidroxiapatita como suporte para o TiO₂, a mesma inibe a transformação da fase anatase para rutilo (GUO *et al.*, 2018; MONSOURMIA *et al.*, 2018), além de prevenir aglomerações das partículas de TiO₂ (GUO *et al.*, 2018; GIANNAKOPOULOU *et al.*, 2012). Em sistemas de fase aquosa, pode haver aglomeração de nanopartículas com consequente diminuição da fotoatividade (MISHRA *et al.*, 2019). De acordo com MOHSENI-SALEHI *et al.* (2018), uma maior dispersão das partículas aumenta o número de sítios ativos na superfície.

A estequiometria da hidroxiapatita influencia na sua condutividade elétrica: a Hap estequiométrica não apresenta boa condução elétrica, em virtude do seu alto valor

de *band gap*, o que lhe confere características de um material isolante. Na literatura, pode ser encontrado estudos sobre hidroxiapatita estequiométrica, cujo valor de *band gap* é maior que 6 eV (TSUKADA *et al.*, 2011). Porém, a presença de defeitos na estrutura pode ser responsável por reduzir esse valor e conferir à hidroxiapatita não-estequiométrica propriedades de um fotocatalisador (PICCIRILLO *et al.*, 2017). A partir de cálculos da teoria do funcional da densidade (DFT), BYSTROV *et al.* (2016) mostraram que a criação de vacâncias de oxigênio no grupo fosfato reduziu o valor de *band gap* para 3,45 eV. De acordo com os autores, as vacâncias de OH representam níveis de energia com função eficaz no processo de aprisionamento e recombinação de elétrons e lacunas. Além disso, a presença conjunta deste tipo de vacância com as de oxigênio no grupo PO_4^{3-} gera níveis de energia que corresponde a bandas na faixa do UV. Em uma fotooxidação de metil mercaptana na presença de luz UV, NISHIKAWA (2007) verificou que a fotoatividade deste material está relacionada à presença de vacâncias de oxigênio geradas por luz UV. Essa constatação foi baseada na detecção da modificação no grupo fosfato de superfície e na formação de radicais superóxidos $\cdot\text{O}_2^-$. A formação desses radicais decorre da transferência, para a molécula de O_2 , de elétrons aprisionados nas vacâncias, e sua consequente ativação.

Além da presença de defeitos, outra forma de conferir atividade fotocatalítica à hidroxiapatita, consiste na realização de dopagem no material. TSUKADA *et al.* (2011) investigaram o efeito da dopagem de Ti na hidroxiapatita, constatando uma redução do valor de *band gap* de 6 eV para 3,65 eV. Essa redução ocorreu em virtude da formação de um orbital híbrido pelo orbital 3d do Ti e 2p do O. A atividade fotocatalítica foi comprovada utilizando tanto uma luz UV, como uma combinação de UV + visível, na reação de decomposição de acetaldeído em fase gasosa.

O impacto das substituições iônicas na estrutura da hidroxiapatita e consequentemente nas suas propriedades é uma função do raio iônico e da fração substituída. Quanto aos pares de íons cálcio presentes na hidroxiapatita, os cátions divalentes com raio iônico maior que o Ca^{+2} , substituem estes íons nos sítios Ca(II), caso contrário, substituem nos sítios Ca(I). Porém, se o cátion substituinte possuir carga diferente dos átomos de cálcio, o mecanismo de compensação de carga também é capaz de exercer influência na estrutura da hidroxiapatita. No caso titânio que possui menor raio iônico que o cálcio, porém sua carga é maior, TSUKADA *et al.* (2011), por meio de cálculos utilizando a teoria do funcional da densidade, verificaram que provavelmente este cátion substitui os íons cálcio no sítio Ca(I).

Tornar a hidroxiapatita dopada com titânio com capacidade para absorver luz visível, induz ao aumento de teor de Ti^{4+} em sua estrutura. Porém, o aumento do teor de Ti^{4+} na rede, diminui a cristalinidade, provocando uma diminuição da fotoatividade do material (PICCIRILLO *et al.*, 2017).

WAKAMURA *et al.*, (2003) relataram que cristais de hidroxiapatita podem ser dopados com Ti^{4+} até uma razão atômica de 0,1. Para razões maiores há formação de partículas irregulares de fosfatos de titânio amorfo. Logo, pode-se concluir que a atividade fotocatalítica da hidroxiapatita dopada com titânio é limitada, pelo fato do teor máximo de dopagem de Ti^{4+} ser 0,1. Visto isso, NISHIKAWA *et al.* (2013) realizaram uma co-dopagem com Cu^{2+} , observando atividade fotocatalítica e aumento na eficiência do processo apenas sob luz ultravioleta. Já na luz visível, nenhuma atividade fotocatalítica foi detectada. Também com o objetivo de promover a absorção na região da luz visível na hidroxiapatita, WAKAMURA *et al.* (2011) usaram Ti^{4+} e Cr^{3+} como dopantes da estrutura. A atividade fotocatalítica sob luz visível foi evidenciada em uma reação de decomposição de acetaldeído.

Modificações na estrutura da hidroxiapatita com outros tipos de metais, incluindo o ferro, também são encontradas na literatura. Estudando a influência de íons metálicos trivalentes, WAKAMURA *et al.* (2000) observaram que, pelo método de coprecipitação, a cristalinidade do material foi diminuída com o teor de metal, e que os íons Fe^{3+} se distribuíram de maneiras diferentes, dependendo do seu teor. Já pelo método de imersão, essa distribuição ocorreu por toda a partícula, além de ser notado que os cristais se tornaram amorfos. LIU *et al.* (2014) sintetizaram uma hidroxiapatita dopada com ferro amorfo, que apresentou atividade fotocatalítica sob luz visível, na degradação da rodamina.

Em virtude da carência de estudos acerca da dopagem da hidroxiapatita com ferro, consideramos oportuno realizar uma investigação mais detalhada dos efeitos que a introdução de ferro provoca na morfologia, estrutura e fotoatividade da hidroxiapatita.

2.3.2 Promotor de Fe

A dopagem com metais proporciona a modificação das propriedades óticas e eletrônicas de materiais. Tais modificações são realizadas através da adição de níveis de energia no *band gap*. Essa adição resulta na redução do *band gap*, tornando possível, no caso de um fotocatalisador, absorver luz em maiores comprimentos de onda, como a luz visível. Além disso, os dopantes metálicos atuam como armadilhas de elétrons

fotogerados e viabilizam a migração dos elétrons para a superfície do fotocatalisador. Isso promove a separação espacial dos pares elétron-lacuna, diminuindo a taxa de recombinação.

Para modificação de um fotocatalisador, a maioria dos estudos investiga a dopagem metálica usando metais, tais como: Cu, Co, Fe, Ni, Mn, Zn, Au, Pt, Ag, etc. O baixo custo dos metais de transição, em comparação com os metais nobres, favorece o uso dos mesmos, com a finalidade de viabilizar sua aplicação industrial (TONG *et al.*, 2018). Dentre esses metais de transição, o ferro se destaca por apresentar boa capacidade de absorção de luz visível.

Como já mencionado, o dióxido de titânio é o fotocatalisador mais estudado na fotocatalise. Todavia, seu uso é limitado a processos que utilizam luz ultravioleta, em virtude do seu *band gap*. Assim, este material é muito atrativo para alterações de suas propriedades através da dopagem com ferro, por exemplo, com a finalidade de estender sua absorção para regiões do espectro que compreende a luz visível.

KHALILZADEH *et al.* (2018) sintetizaram amostras de TiO₂ dopadas com Fe e N, utilizando-as na redução fotocatalítica de CO₂ com água obtendo CH₄ e CH₃OH. A amostra co-dopada, 0,12%Fe-0,5%N/TiO₂, apresentou uma taxa de produção para o metano 51 vezes maior que a apresentada com o TiO₂. A ampliação no espectro de absorção em direção a luz visível, decorrente da dopagem, foi uma das grandes responsáveis por esse aumento. Segundo os autores, a absorção da luz visível foi possível, devido a incorporação de íons Fe³⁺ na estrutura do fotocatalisador, possibilitando a excitação dos elétrons dos orbitais 3d do Fe³⁺ para a banda de condução do TiO₂.

PAULINO (2015) investigou o teor de Fe na fotoatividade do TiO₂ em um processo de produção de álcoois. O estudo concluiu que a fotoatividade aumenta com o teor de ferro até um certo teor (10%), a partir do qual diminui.

O deslocamento da absorção para a região da luz visível, também foi observado em outros tipos de materiais. MUHAMMAD *et al.* (2018) sintetizaram pela primeira vez um fotocatalisador do tipo perovskita de SrTiO₃ co-dopados com Fe e B. A amostra foi utilizada em um processo fotocatalítico para redução de CO₂ e produção de H₂, utilizando luz UV e visível.

O aumento excessivo de concentração de metal dopado, incentivado pela boa capacidade do ferro de absorver luz visível, pode levar à diminuição da fotoatividade. Entre as possíveis causas para a diminuição são sugeridas as hipóteses como o aumento

dos centros de recombinação (PAULINO, 2015; KHALILZADEH *et al.*, 2018) e a cobertura excessiva da superfície, inibindo a transferência de carga interfacial (KHALILZADEH *et al.*, 2018). No primeiro caso, o aumento da concentração de dopante metálico na parte mássica, conduz ao aumento da probabilidade de cargas fotogeradas interagirem com esses dopantes, sendo assim aprisionadas. Isto devido ao seu papel de armadilhas de pares elétron-lacuna. Quando o número de armadilhas é excessivo, a mobilidade aparente dos transportadores de carga diminui, aumentando a chance de recombinação (ZHU *et al.*, 2006).

Uma vez que íons metálicos podem estar presentes na superfície ou na estrutura do fotocatalisador, o método e a temperatura de preparação do fotocatalisador, bem como o controle da quantidade e distribuição do dopante, são muito importantes para uma boa fotoatividade.

Posto que há uma divergência entre a captura da luz visível e a separação de cargas fotogeradas, KONG *et al.* (2017) propuseram um método para a síntese de TiO₂ dopado com Fe com vacâncias de oxigênio na superfície e espécies de Fe na forma de FeOOH. Segundo os autores, a presença de vacâncias de oxigênio na superfície foi responsável pela absorção na luz visível. Já o ferro atuou como co-catalisador, aprisionando elétrons fotogerados, e assim promovendo a reação de redução.

Nanocompósitos de nitreto de carbono grafítico (g-C₃N₄) e porfirinas de ferro modificadas com grupo carboxílico foram utilizadas para separar espacialmente centros de captura de luz visível da catálise (LIN *et al.*, 2018). Nesse trabalho, foi verificado uma absorção de luz visível combinada, pelo g-C₃N₄, em sua maior parte, como também pelos átomos de ferro presentes na porfirina. O ferro, além de contribuir na absorção da luz visível, aprisionou os elétrons fotoinduzidos transferidos do g-C₃N₄, reduzindo o CO₂ a CO e CH₄, obtendo uma seletividade de 98% para o CO.

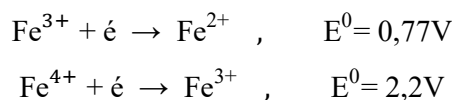
Em muitos estudos, pode-se observar a função catalítica do Fe ativando o CO₂. PUGA *et al.* (2018) mostraram que a presença do Fe ajudou na ativação de CO₂, em uma reação de hidrogenação de CO₂ por luz solar. Além disso, esse mesmo dopante promoveu o crescimento da cadeia, provando que seu uso é um meio eficaz na produção de hidrocarbonetos de cadeia longa a partir do CO₂. Já TAHIR (2018) utilizou nanocompósitos de TiO₂ e argila montmorilonita, usando ferro como dopante. O autor utilizou H₂ como agente redutor, obtendo CO como principal produto, sendo seu rendimento 33 vezes maior do que a amostra de TiO₂ puro. Neste estudo, foi detectado

uma leve diminuição do *band gap*. Porém, a contribuição do ferro esteve associada ao aumento da separação de cargas fotogeradas, diminuindo a recombinação.

A capacidade do ferro em atuar como armadilhas de pares elétron-lacuna se deve ao conjunto de estados de oxidação ($\text{Fe}^{+4}/\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$) que o mesmo apresenta, diminuindo a recombinação (TEH *et al.*, 2011). Tal característica é de suma importância, visto que a baixa eficiência fotocatalítica tem como uma das principais causas a alta taxa de recombinação do par elétron-lacuna.

XIE *et al.* (2016) assinalam que, pelo fato do processo de recombinação elétron-lacuna ($\sim 10^{-9}$) ser mais rápido que a reação de oxi-redução ($\sim 10^{-3} - 10^{-8}$ s), a aceleração da separação das cargas fotogeradas é muito importante. Desta forma, ressalta-se que o aumento no tempo de vida dos elétrons e lacunas fotogerados é crucial para se obter uma boa eficiência.

JEYALAKSHMI *et al.* (2018) modificaram materiais perovskita do tipo tantalato de sódio (NaTaO_3) incorporando lantânio, ferro e nitrogênio, adequados à redução fotocatalítica de CO_2 . Os autores associam à capacidade do ferro de aprisionar e liberar cargas fotogeradas como um dos fatores responsáveis pelo aumento da fotoatividade para obtenção de metanol e etanol como produtos principais. Isso é possível, pois os valores do potencial redox dos pares ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$) e ($\text{Fe}^{4+}/\text{Fe}^{3+}$) estão abaixo da banda de condução (-1,06V) e acima da banda de valência (2,94V) do NaTaO_3 , respectivamente.



Esse conjunto de estados de oxidação torna o Fe capaz de promover a transferência de carga. Segundo a teoria do campo de cristal, o Fe^{3+} é a forma mais estável do Fe, em virtude da configuração eletrônica semi-preenchida $3d^5$. Logo, os íons Fe^{2+} e Fe^{4+} tem a tendência de liberar os elétrons e as lacunas fotogerados, respectivamente, retornando para sua forma mais estável, Fe^{3+} , e assim, transferindo as cargas geradas para as espécies adsorvidas na superfície (ZHU *et al.*, 2004).

Como pode ser verificado nesta revisão, o ferro possui características, tais como: capacidade de absorção na luz visível, eficiência na atuação como armadilha e transporte de cargas fotogeradas e capacidade de ativar o CO_2 . Desta forma, espera-se que seu uso como dopante, venha a proporcionar uma boa fotoatividade aos materiais

usados como matriz original. Visto isso, estudos sobre a modificação de apatitas com ferro, tema ainda pouco explorado, seria bastante interessante, visando o desenvolvimento de fotocatalisadores adequados ao processo de redução fotocatalítica de CO₂.

Capítulo 3

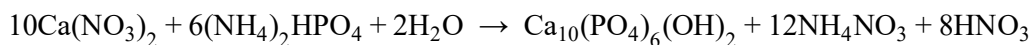
Metodologia

Este capítulo apresenta os fotocatalisadores selecionados para a avaliação da atividade fotocatalítica e o procedimento de síntese utilizado. Uma breve descrição acerca das técnicas de caracterização físico-químicas e óticas foi realizada, como também o objetivo e as condições empregadas para cada uma delas. Por fim, o sistema de avaliação para o estudo da fotorredução catalítica do CO₂ com hidrogênio e a metodologia de avaliação foram apresentados.

3.1 Síntese de fotocatalisadores

O conjunto de fotocatalisadores nanoestruturados utilizados neste trabalho compreende quatro hidroxiapatitas, sendo três delas dopadas com teores distintos de ferro. Esses materiais à base de fosfato de cálcio foram sintetizados e cedidos por CRUZ (2016), com exceção da 10%FeHap que foi sintetizado neste trabalho, e são designados como: Hap, 1,5%FeHap, 10%FeHap, 26,6%FeHap. Estas amostras inicialmente selecionadas serão utilizadas como prospecção para direcionar a síntese de novos materiais.

A hidroxiapatita foi sintetizada pelo método direto, utilizando como precursores o fosfato dibásico de amônio ((NH₄)₂HPO₄ – 98%) e o nitrato de cálcio tetra hidratado (Ca(NO₃)₂.4H₂O – 99%), ambos da Vetec. A reação de síntese deste material obedece a seguinte estequiometria:



A dopagem com Fe, para a síntese da 1,5%FeHap, foi realizada pelo método de precipitação assistida por CTAB (brometo de cetiltrimetilamônio). Utilizou-se uma solução de nitrato de ferro III nonohidratado (Fe(NO₃)₃.9H₂O – 98%) da Vetec, que foi adicionada à solução concomitantemente com a solução de nitrato de cálcio

tetrahidratado ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – 99%). A amostra foi calcinada a 300°C durante 4 horas. Já a amostra 26,6%FeHap, foi sintetizada por troca iônica, utilizando a amostra 1,5%FeHap como precursor (CRUZ, 2016).

Conforme já dito, o fotocatalisador 10%FeHap foi o único sintetizado neste trabalho. Nesse caso foi empregado o método de troca iônica, na qual 100 mL de uma solução 0,027M de nitrato de ferro III nonohidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ – 98%) da Vetec foi adicionada a 1,5g de hidroxiapatita. Solução e sólido permaneceram em contato por um período de 3 horas sob agitação magnética constante. Em seguida, a solução foi filtrada e o sólido obtido foi lavado e submetido a secagem por um período de 24 horas à 90°C na estufa. Após isso, o material foi calcinado à 300°C com uma taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ e vazão de 40 ml/min de N_2 .

3.2 Caracterizações físico-químicas dos fotocatalisadores

A seguir, serão apresentadas as técnicas para determinação das propriedades óticas e físico-químicas dos materiais usados como fotocatalisadores neste trabalho. Os equipamentos utilizados para realização das caracterizações descritas a seguir fazem parte do laboratório de Caracterização do Núcleo de Catálise da COPPE, na Universidade Federal do Rio de Janeiro.

3.2.1 Adsorção de N_2

A técnica de adsorção de N_2 a -196°C foi usada para determinação das propriedades texturais, tais como, diâmetro e volume do poro (método BJH) e superfície específica (método BET), usando um equipamento Micromeritics ASAP 2010. As amostras foram previamente submetidas a um tratamento térmico a 300°C , durante 12 horas. Em seguida, foram resfriadas e pesadas, dando prosseguimento a análise.

As isotermas foram obtidas pelo método volumétrico que consiste em variar a pressão parcial do meio em contato com a amostra e monitorar a quantidade de nitrogênio adsorvido na mesma.

3.2.2 Difratometria de Raios-X

A técnica de difração de raios-X é uma das mais utilizadas na caracterização de catalisadores. A aplicação desta técnica consiste na identificação de fases cristalinas presentes no material, como também na determinação do tamanho dos cristalitos.

A análise foi realizada em um aparelho Rigaku, modelo Miniflex TG, com radiação $\text{CuK}\alpha$ gerada a 30kV e 15 mA. Os valores de 2θ variaram de 20 a 80°C, com passo de 0,05° e tempo de contagem de 2 segundos. O tamanho médio do cristalito foi obtido com o auxílio do software JADE 5.0. Já a identificação das fases foi realizada através de uma comparação do difratograma com a base de dados PDF (Powder Diffraction File) da ICDD presente neste software.

3.2.3 Fluorescência de Raios-X (FRX)

A análise de fluorescência de raios-X foi utilizada para determinar a composição química dos fotocatalisadores, como também identificar prováveis impurezas oriundas das técnicas de preparação. Nessa análise foi empregado um equipamento RIX-3100 Rigaku, com fonte de Rutênio (Ru), usando amostras em forma de pastilhas. As linhas de $\text{CaO}\alpha$ e $\text{P}_2\text{O}_5\alpha$ foram verificadas na determinação da razão Ca/P para cada amostra de hidroxiapatita. Para as amostras dopadas com ferro, foi verificada a linha $\text{Fe}_2\text{O}_3\alpha$.

3.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (FEG-MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para avaliação da composição química, morfologia e topografia da amostra. A análise foi realizada em um microscópio com canhão de emissão por campo da marca FEI Company, modelo Quanta 400, com tensão máxima de operação de 30kV e resolução nominal de 1,2 nm em alto vácuo em SE (elétrons secundários).

3.2.5 Espectroscopia de Reflectância Difusa no UV-vis (DRS)

A espectroscopia de reflectância difusa no UV-vis foi realizada para gerar informações, qualitativas e quantitativas, que dizem respeito à faixa do espectro que a amostra tem potencial de absorção e a energia de *bandgap*, respectivamente. Para este fim, foi utilizado um espectrofotômetro Varian Cary 5000, com acessório de reflectância difusa Harrick de geometria Praying Martins. Uma secagem da amostra em estufa a 100°C precede a análise, que é realizada em temperatura ambiente. Os espectros obtidos estão na faixa de comprimento de onda de 200 a 800 nm.

Esta técnica baseia-se na reflexão difusa de um feixe de luz sobre a amostra. Essa radiação atravessa a amostra interagindo com a mesma, através de fenômenos de absorção e espalhamento. A radiação volta a superfície trazendo consigo informações de caráter qualitativo e quantitativo a respeito da amostra, tais como o *bandgap* e estados

químicos de partículas presentes na amostra. A análise qualitativa é realizada pela função de Kubelka-Munk que relaciona os espectros de reflectância difusa com a concentração de cada molécula presente na amostra, conforme mostrado na Equação 4.1.

$$f(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad \text{Eq. 4.1}$$

onde $R_{\infty} = 1/10^{\text{absorbância}}$ é a reflectância difusa.

O cálculo da energia de *bandgap* é feito através do gráfico de Tauc, que consiste na função Kubelka Munk modificada, $(F(R)hv)^{1/2}$, versus E. A determinação desse valor foi realizada por extrapolação linear do espectro com a abscissa.

3.3 Avaliação da Fotoatividade - Redução Fotocatalítica de CO₂ com H₂

3.3.1 Sistema de Avaliação *in-situ*

Neste trabalho, o teste de atividade na redução fotocatalítica de CO₂ foi realizado associando a técnica de DRIFTS a uma fonte de iluminação UV. A realização do teste fotocatalítico utilizando DRIFTS tem como vantagem obter informações em tempo real acerca das modificações que ocorrem no catalisador, bem como a identificação de intermediários de reação adsorvidos e dos compostos formados no decorrer da reação. Para realização desses testes foi usado um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier por reflectância difusa (DRIFTS), com alimentação de luz ultravioleta, gerada por uma lâmpada de mercúrio de 100 W, com filtro para 365 nm da EXFO (OmniCure Series 1000), tendo acoplado um espectrômetro de massas (MS). O sistema DRIFTS-MS é mostrado na Figura 3.1.

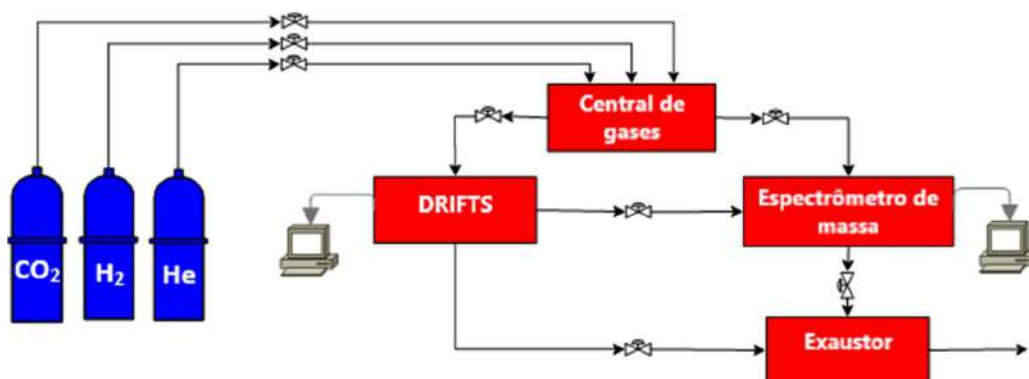


Figura 3.1 – Sistema DRIFTS-MS

O equipamento de DRIFTS, modelo Spectrum 100 FTIR, da Perkin Elmer, mostrado na Figura 3.2, consta de uma câmara de aquecimento, detector MCT (HgCdTe) resfriado com nitrogênio líquido e janela de ZnSe. O acessório de reflectância difusa possui geometria Praying Mantis da marca Harricks. A câmara para aquecimento e com fluxo de gás permite análise *in situ* nesse sistema. Assim, a leitura do espectro é realizada simultaneamente ao desenvolvimento da reação, alternando com a alimentação da luz UV incidente na câmara.

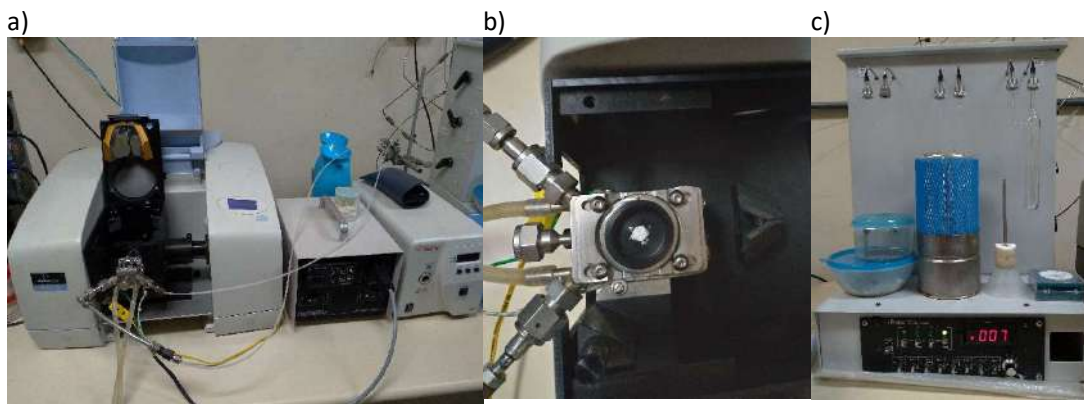


Figura 3.2 – Unidade de DRIFTS: a) DRIFTS; b) câmara de DRIFTS; c) central de gases

Para identificação dos produtos de reação, foi acoplado ao DRIFTS um espectrômetro de massa quadrupolo, modelo QME 200, da fabricante PFEIFFER VACCUM. As partes que compõe o equipamento podem ser visualizadas na Figura 3.3.



Figura 3.3 – Espectrômetro de massas: a) câmara de ionização; b) região livre de campo; c) analisador de massa.

a) Espectroscopia no Infravermelho por Reflectância Difusa com Transformada de Fourier (DRIFTS)

A análise por DRIFTS se baseia na interação entre a radiação no infravermelho e a matéria. Tal interação é um processo quântico baseado na transição entre níveis

vibracionais que ocorrem pela absorção de fótons com determinada frequência. Praticamente, todos os compostos que possuem ligações covalentes absorvem em frequências na região do infravermelho. Quando as frequências da radiação infravermelha que estão em ressonância com as frequências vibracionais das ligações em uma molécula são absorvidas, ocorre um aumento na amplitude dos movimentos vibracionais *stretching* ou *bending*. Esse aumento é observado na forma de bandas no espectro de infravermelho. Porém, para que ocorra a absorção, o momento de dipolo da ligação deve variar em função do tempo.

Para fins de análise, a região do infravermelho é composta por três regiões (Near-IR, Mid-IR e Far-IR), localizadas no intervalo 12800-10 cm⁻¹. A região de interesse, que compreende as vibrações características, é a Mid-IR, no intervalo 4000-400 cm⁻¹. Vale ressaltar que, para moléculas em fase gasosa, além das transições vibracionais, existem as transições rotacionais originando duas ramificações nas bandas.

O espectro de infravermelho é representado por um gráfico de reflectância ou absorbância versus número de onda (cm⁻¹). A reflectância é a razão percentual entre a intensidade da radiação refletida pela amostra e o background, que pode ser visualizada abaixo, junto com a conversão para absorbância.

$$\%R = \left(\frac{I_A}{I_B}\right) \times 100 \quad A = \log\left(\frac{1}{R}\right)$$

onde, I_A é a intensidade da radiação infravermelho refletida pela amostra, I_B, a intensidade da radiação infravermelho do background, R é a reflectância e A a absorbância.

b) Detector de Espectrometria de Massas

O princípio que rege a espectrometria de massa é baseado nos padrões de fragmentação. Através de um sistema de entrada, as moléculas são introduzidas na câmara de ionização, onde serão bombardeadas por um feixe de elétrons de alta energia emitido por um filamento. Esse bombardeamento ionizará as moléculas, com a remoção de elétrons, convertendo-as em íons positivos. Além disso, ocorre a quebra de ligações da molécula gerando fragmentos carregados positivamente. Ainda na câmara de ionização, os íons serão acelerados, seguindo para a uma região livre de campo e daí para o analisador de massa. Lá, os íons gerados são separados, de acordo com sua razão massa/carga (m/é), através da ação de um campo magnético. Nesta etapa, ou a diferença

de potencial de aceleração ou a força do campo magnético sofre variação a fim de que todos os íons formados possam ser encaminhados para o detector e serem registrados.

3.3.2 Teste de Desempenho

O teste de desempenho consistiu em uma reação de redução fotocatalítica de CO_2 utilizando H_2 como agente redutor, realizada em um intervalo de 4 horas a 70°C , utilizando luz UV (100 W, com filtro para 365 nm). A luz ultravioleta foi inserida na câmara de DRIFTS através de uma fibra ótica.

Durante esse período, foi realizada a leitura dos espectros de infravermelho, em intervalos de tempo fixados, nos quais a reação foi momentaneamente interrompida, interrompendo-se o fornecimento de luz UV. Ao final das 4 horas de reação, a mistura reacional presente na câmara de DRIFTS foi carregada com fluxo de hélio (40 ml/min) para o espectrômetro de massas. As etapas da análise no sistema DRIFTS-MS são descritas a seguir.

- 1) Pré-tratamento da amostra com fluxo de 40 ml/min de gás hélio a 70°C , durante 60 minutos, seguido de realização da leitura de *background*, ou seja, espectro do infravermelho apenas da amostra, sem interrupção do fluxo de hélio;
- 2) Fechamento das câmaras de entrada e saída dos gases para fazer o ajuste dos fluxos de CO_2 e H_2 na razão 3:1 (30 ml/min de CO_2 + 10 ml/min de H_2);
- 3) Abertura das câmaras de entrada e saída dos gases para o DRIFTS, para a passagem da mistura gasosa (CO_2 + H_2);
- 4) Realização da leitura dos espectros de infravermelho da amostra sem a presença de luz UV, durante os períodos de 5 e 15 minutos;
- 5) Fechamento das câmaras de entrada e saída dos gases e leitura dos espectros de infravermelho ao longo de 30 minutos.
- 6) Acionamento da luz UV durante 4 horas, com interrupção apenas durante a realização dos espectros de infravermelho nos intervalos de tempo de 15, 30, 60, 120, 180 e 240 minutos;
- 7) Abertura das câmaras para o envio da mistura reacional presente na câmara de DRIFTS para o espectrômetro de massas, pela passagem de um fluxo de 40 ml/min de gás hélio.

Capítulo 4

Resultados

Neste capítulo são apresentados os resultados e discussões acerca das técnicas de caracterização físico-químicas das amostras utilizadas como fotocatalisadores: hidroxiapatita (Hap), hidroxiapatitas dopadas com ferro (1,5%FeHap, 10%FeHap e 26,6%FeHap). Será dada mais ênfase aos resultados da amostra sintetizada nesse trabalho. As demais como já foi ressaltado, foram cedidas por CRUZ (2016). O teste de desempenho para a avaliação da fotoatividade das amostras citadas, na reação de redução fotocatalítica de CO₂, também é contemplado aqui. Nesta seção, além de serem exibidos os resultados para cada fotocatalisador, será discutido o comportamento de cada um nesta reação, dando ênfase ao papel do ferro como promotor.

4.1 Caracterização Físico-química

4.1.1 Fluorescência de Raios X – FRX

Na Tabela 4.1 constam os resultados de composição química e razão estequiométrica de cátions obtidos pela técnica de FRX para cada material. Destaca-se o teor metálico real muito próximo ao teor nominal para a amostra 10%FeHap, na qual a incorporação do Fe³⁺ foi realizada pelo método da troca iônica.

Tabela 4.1 – Composição química dos fotocatalisadores por fluorescência de raios-X

Fotocatalisador	Teor de Fe (%p/p)	Razão Estequiométrica		
		Ca/P	Fe/P	(Ca+Fe)/P
Hap*	-	1,57	-	1,57
Hap	-	1,48	-	1,48
1,5%FeHap	1,50	1,45	0,05	1,50
10%FeHap*	10,30	1,19	0,30	1,49
26,6%FeHap	26,60	0,46	0,75	1,21

* Hap usada no fotocatalisador sintetizado neste trabalho, 10%FeHap.

Observa-se que todas as amostras apresentam razão (Ca/P) abaixo de 1,67, valor estabelecido para hidroxiapatitas estequiométricas. Estes resultados indicam a formação de estruturas deficientes em cálcio que podem ser representadas pelas fórmulas Ca₁₀.

$x\text{Fe}_x^{+3}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-x}\text{O}_x$, ou $\text{Ca}_{10-x}\text{Fe}_x^{+3}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, usualmente aceitas para representar estes materiais.

Adicionalmente, observa-se um aumento do teor de ferro e, portanto, da razão (Fe/P) simultaneamente à diminuição da razão (Ca/P). Estes resultados indicam que a incorporação do ferro na matriz da hidroxiapatita ocorre via substituição dos íons Ca^{2+} pelos íons Fe^{3+} e não pelo preenchimento de lacunas. Este dado pode ser confirmado também pelo simultâneo decréscimo do valor da razão (Ca+Fe)/P.

4.1.2 Fisissorção de N_2

Os resultados gerados pela fisissorção de N_2 são apresentados na Tabela 4.2. A fisissorção de N_2 a 196°C foi realizada para determinar propriedades texturais como superfície específica, diâmetro médio de poro e volume de poro. A superfície específica foi obtida pelo método B.E.T, já o diâmetro e o volume do poro foram calculados pelo método B.J.H.

Tabela 4.2 – Caracterização textural dos fotocatalisadores

Fotocatalisador	Superfície Específica ($S_{\text{BET}} - \text{m}^2/\text{g}$)	Volume de Poro ($V_p - \text{cm}^3/\text{g}$)	Diâmetro de Poro ($d_p - \text{Å}$)	Referência
Hap*	32,60	0,13	239,48	Este trabalho
Hap	53,51	0,34	301,21	(CRUZ, 2016)
1,5%FeHap	128,00	0,53	201,38	(CRUZ, 2016)
10%FeHap*	64,55	0,24	191,54	Este trabalho
26,6%FeHap	93,41	0,40	188,70	(CRUZ, 2016)

* Hap usada no fotocatalisador sintetizado neste trabalho, 10%FeHap.

A hidroxiapatita (Hap) apresentou superfície específica, volume de poros e diâmetro médio de poro de $53,51 \text{ m}^2/\text{g}$, $0,34 \text{ cm}^3/\text{g}$ e $301,21 \text{ Å}$, respectivamente. Para a amostra com teor de 1,5% de Fe^{3+} observa-se um aumento da superfície específica. Este fato foi também observado por CRUZ (2016), que afirmou que a introdução de ferro na estrutura da hidroxiapatita na amostra de 1,5%FeHap provocou uma alteração expressiva das propriedades texturais. Um aumento de superfície específica também foi observado para a amostra 10%FeHap* ($S_{\text{BET}} = 64,55 \text{ m}^2/\text{g}$), sintetizada via troca iônica a partir da Hap* ($S_{\text{BET}} = 32,6 \text{ m}^2/\text{g}$). No entanto, com a incorporação de maiores teores de ferro, como é o caso da 26,6%FeHap sintetizada pelo método de troca iônica usando a amostra 1,5%FeHap como precursora, ocorreu uma diminuição da superfície específica.

O aumento da superfície específica para teores de ferro abaixo de 10% (1,5%FeHap e 10%FeHap) se deve à elevação da energia de superfície provocada pela presença deste metal. Já para teores elevados, 26,6%FeHap, provavelmente ocorre uma diminuição da energia de superfície, explicando a diminuição da superfície específica.

Observa-se que os fotocatalisadores estudados possuem diâmetro de poro dentro da faixa de 20 a 500 Å, atribuída a materiais mesoporosos. A interpretação destes dados está de acordo com a análise qualitativa das isotermas como sendo do tipo II, características de materiais mesoporosos, como pode ser observado na Figura 4.1.

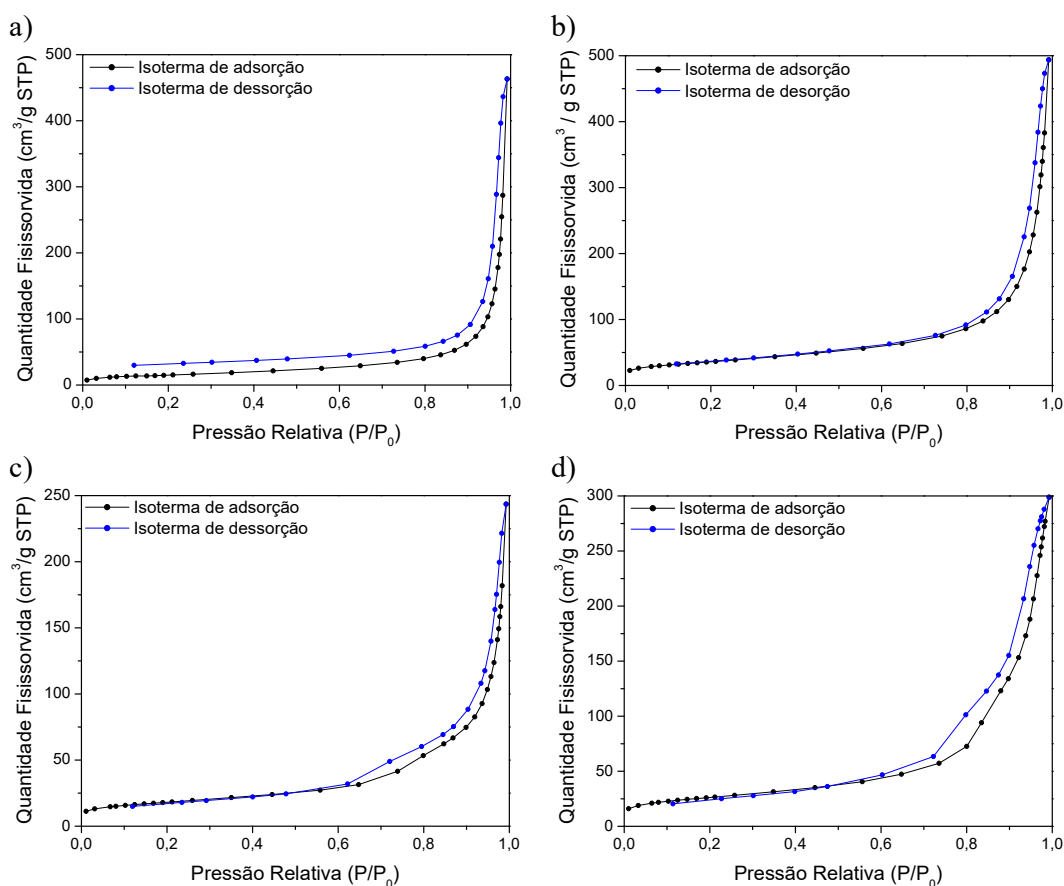


Figura 4.1 – Isotermas de adsorção. a) Hap; b) 1,5%FeHap; c) 10%FeHap*; d) 26,6%FeHap.

4.1.3 Difratometria de Raios X – DRX

As Figuras 4.2 e 4.3 exibem os difratogramas obtidos para os fotocatalisadores 1,5%FeHap, 10%FeHap* e 26,6%FeHap, além da Hap e Hap*. Nesses difratogramas estão identificados os picos referentes à fase de hidroxiapatita em $2\theta = 21,819^\circ - 22,902^\circ - 25,879^\circ - 28,126^\circ - 28,966^\circ - 31,773^\circ - 32,196^\circ - 32,902^\circ - 34,048^\circ -$

35,480° – 39,204° – 39,818° – 42,029° – 43,804° – 45,305° – 46,711° – 48,103° – 48,623° – 49,468° – 50,493° – 51,283° – 52,100° – 53,143° – 54,440° – 55,879° – 57,128° – 58,073° – 60,457° – 61,660° – 63,011° – 64,078° – 65,031° – 66,386° – 69,699° – 71,651° – 72,286° – 73,995° – 75,583° – 77,175° – 78,227°, correspondentes aos dados da ficha cristalográfica JCPDS 09-04032. A ausência das fases segregadas de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), magnetita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e fosfato férrico (FePO_4) é um indicativo de uma boa dispersão do Fe^{+3} na matriz de hidroxiapatita.

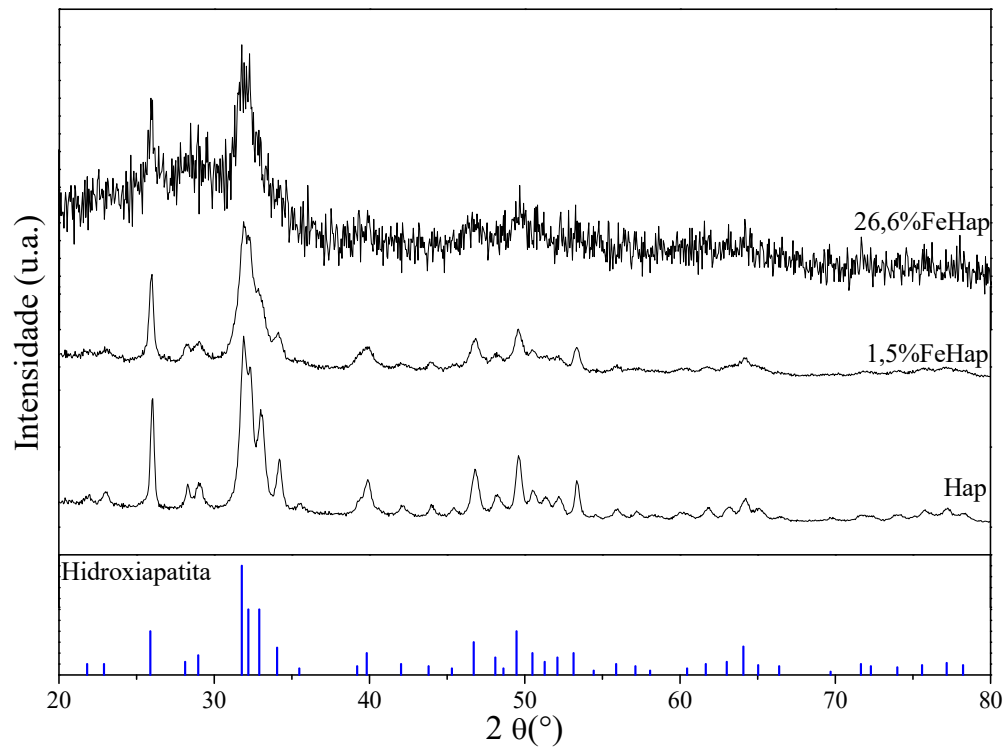


Figura 4.2 – Difratomogramas da Hap, 1,5%FeHap e 26,6%FeHap.

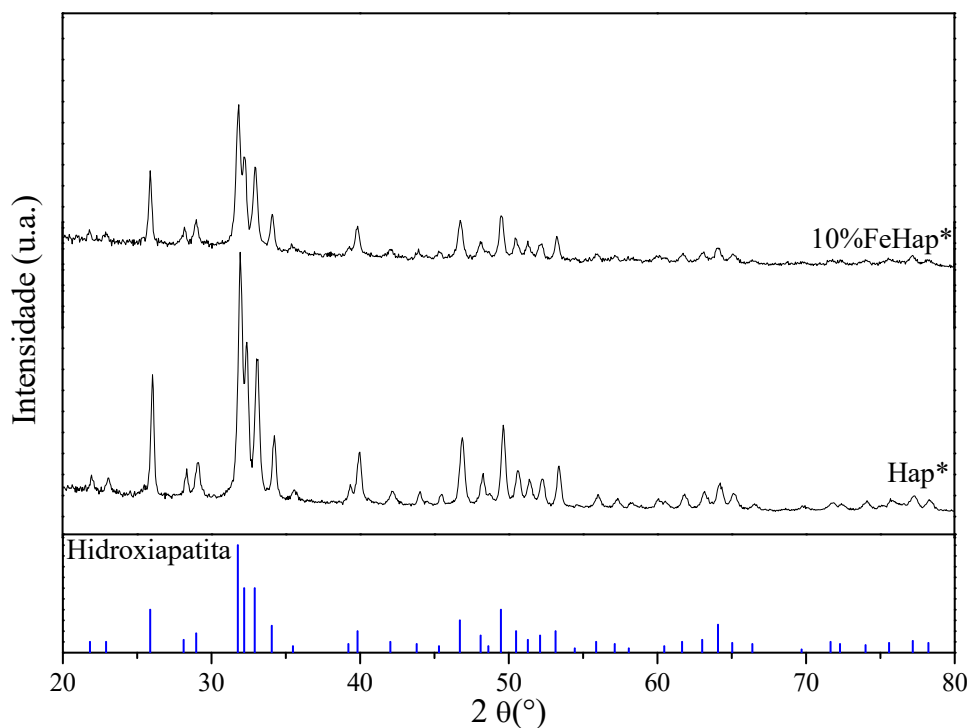


Figura 4.3 – Difratoogramas da Hap* e da 10%FeHap*.

A posição dos picos referentes às amostras de Hap dopadas com ferro apresenta deslocamento em comparação com a hidroxiapatita usada como padrão (Hap). Isso se deve a deformações na rede cristalina causadas pela incorporação do Fe^{3+} . Como o Fe^{3+} possui menor raio iônico do que o Ca^{2+} , a substituição deste pelo Fe^{3+} provoca uma contração da rede cristalina. Conforme o teor de ferro aumenta na estrutura, a rede cristalina apresenta maiores deformações.

O tamanho dos cristalitos foi estimado com o auxílio do software JADE 5.0, usando a equação de Scherrer, e tendo como parâmetro o FWHM (Full Width at Half Maximum). Cada plano cristalino é designado pelos seus respectivos índices de Miller (h,k,l). Na Tabela 4.3 são apresentados os tamanhos estimados dos cristalitos para os planos cristalinos referentes aos dois picos de maior intensidade no difratograma.

Tabela 4.3 – Tamanho dos cristalitos dos fotocatalisadores

Amostra	Plano Cristalino (h k l)	Tamanho do cristalito (nm)
Hap*	(0 0 2)	35,9
	(2 1 1)	21,8
Hap	(0 0 2)	30,1

	(2 1 1)	11,3
1,5%FeHap	(0 0 2)	25,4
	(2 1 1)	8,7
10%FeHap*	(0 0 2)	39,8
	(2 1 1)	20,5
26,6%FeHap		9

* Hap usada no fotocatalisador sintetizado neste trabalho, 10%FeHap.

4.1.4 Microscopia eletrônica de varredura – MEV

A microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão por campo (FEG) foi realizada com a finalidade de obter a morfologia das partículas e verificar possíveis modificações provocadas pela dopagem com ferro. As micrografias referentes aos fotocatalisadores estudados são apresentadas nas Figuras 4.4 a 4.6.

Observa-se nas Figuras 4.4 e 4.5, que as amostras de Hap e 1,5%FeHap apresentaram morfologia elipsoide indicando que a adição do ferro em baixo teor pelo método de co-precipitação não provocou modificações na morfologia da amostra. Contudo para a 26,6%FeHap cuja síntese foi realizada via troca iônica a partir da amostra 1,5%FeHap houve alteração na morfologia, sendo observado aglomeração de partículas esféricas (Figura 4.6).

A Hap* apresenta morfologia semelhante a nanobastonete, como é mostrado na Figura 4.4. Morfologia análoga a bastão foi observada em estudos com hidroxiapatita (FU *et al.*, 2015; GUO *et al.*, 2018; MOHSENI-SALEHI *et al.*, 2018).

A introdução de ferro na estrutura da hidroxiapatita não ocasionou mudanças na morfologia da amostra 10%FeHap* em comparação com a Hap*, contudo houve a formação de aglomerações de nanobastonetes, como pode ser visto na Figura 4.5. Este resultado está de acordo com o encontrado por WAKAMURA *et al.* (2000), que observaram uma morfologia semelhante para o mesmo tipo de material dopado com ferro.

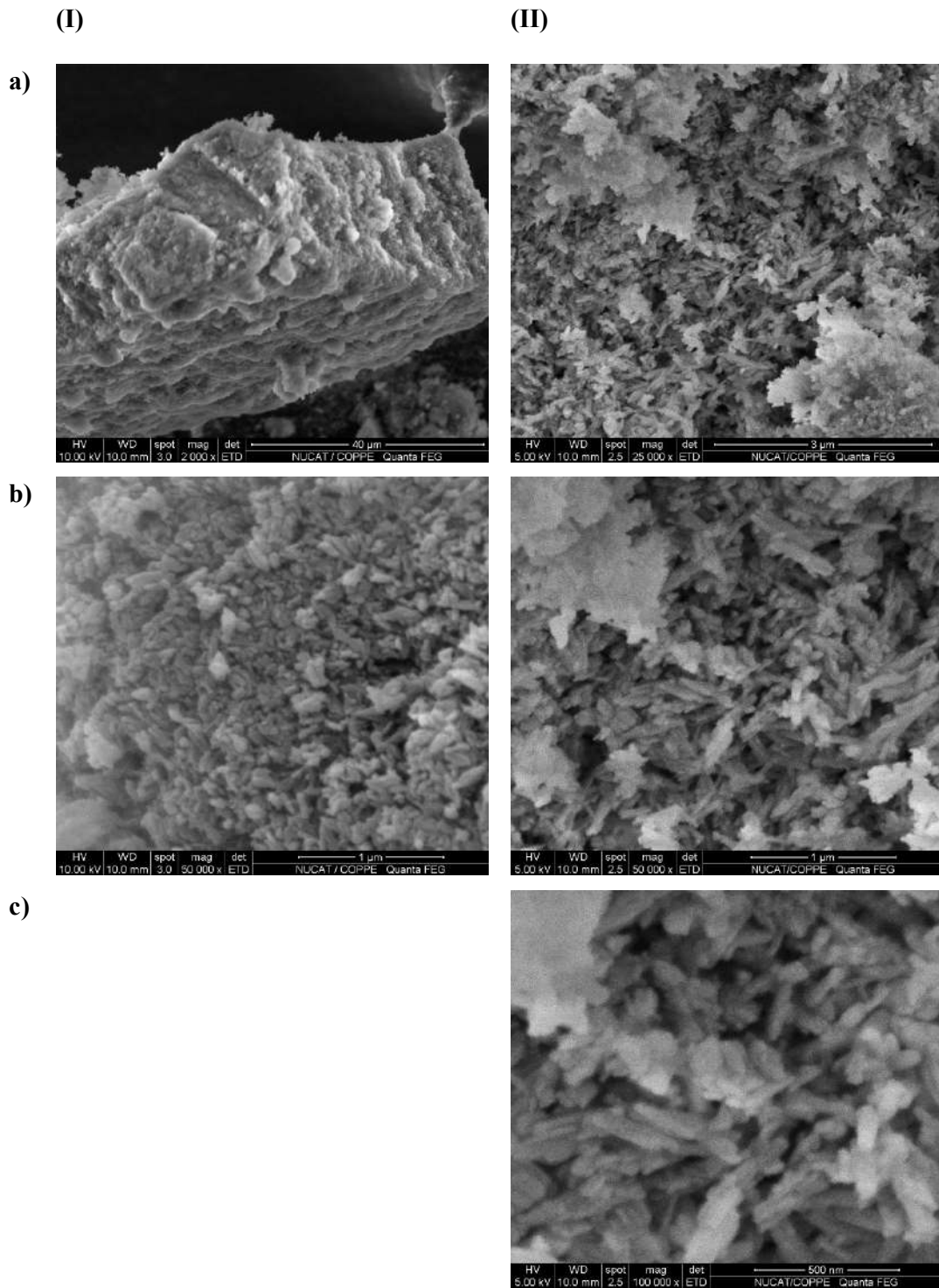


Figura 4.4 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura com emissão por campo das amostras: (I) Hap. a) 2000x; b) 50000x; e (II) Hap*. a) 25000x; b) 50000x; c) 100000x.

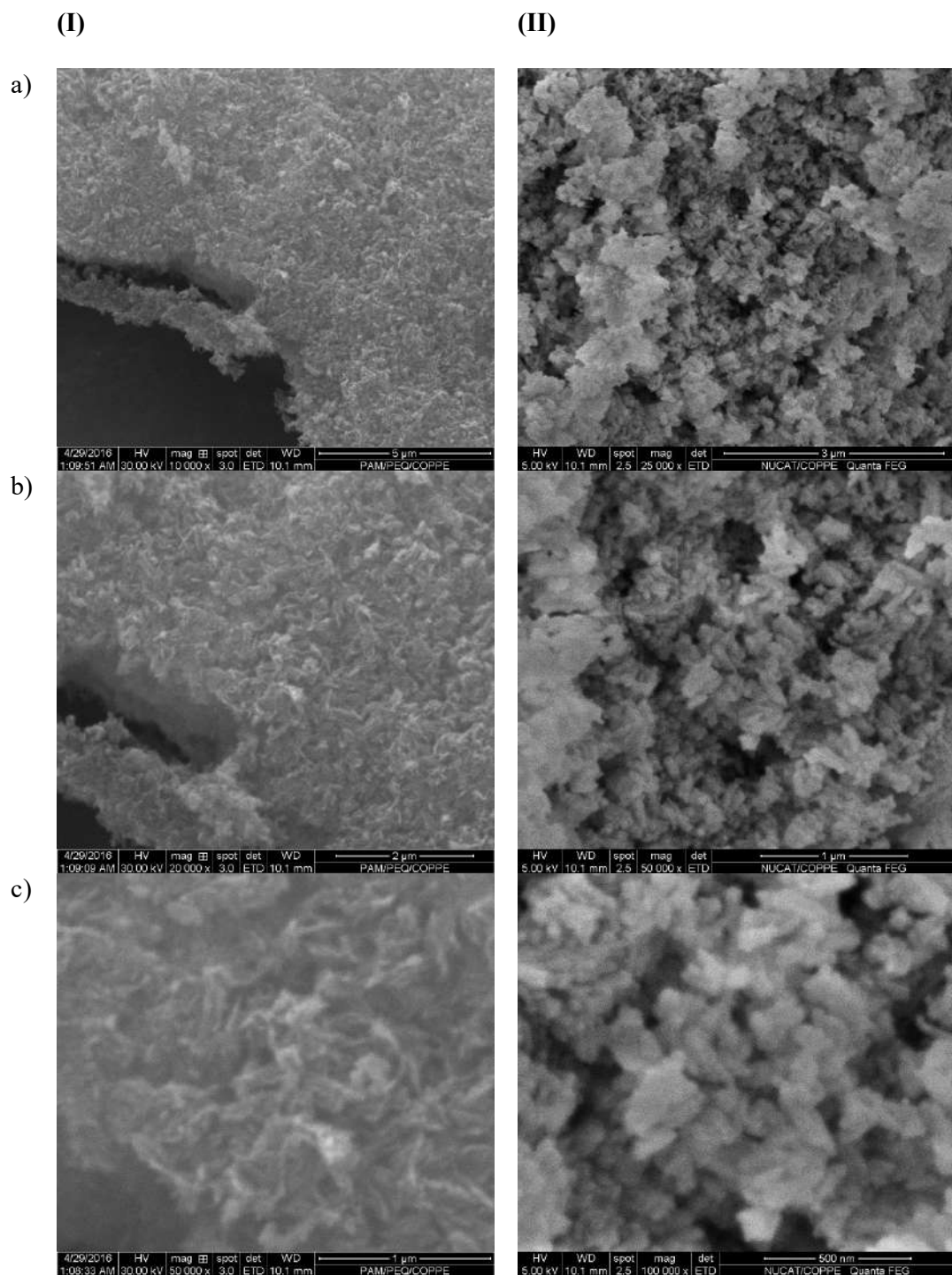


Figura 4.5 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura com emissão por campo das amostras (I) 1,5%FeHap. a) 10000x; b) 20000x; c) 50000x, e (II) 10%FeHap*. a) 25000x; b) 50000x; c) 100000x.

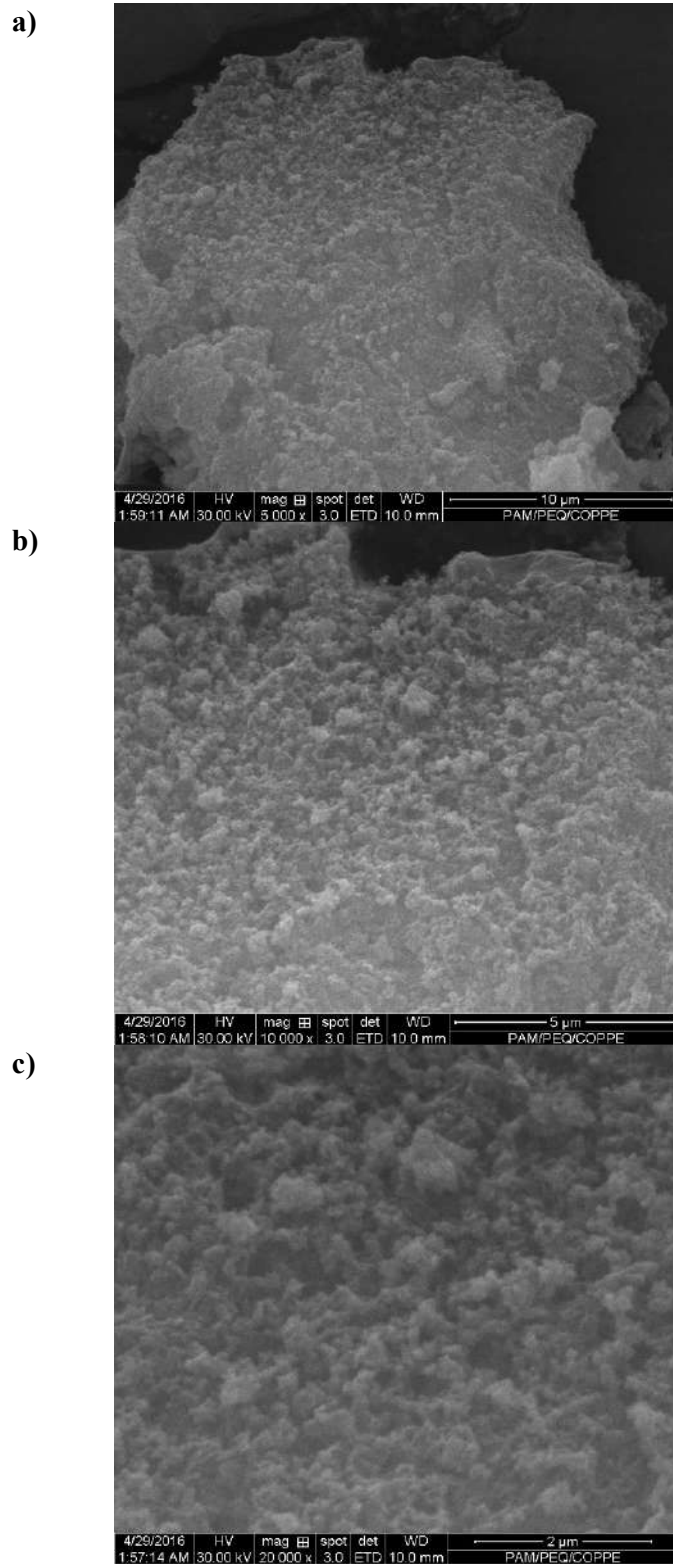
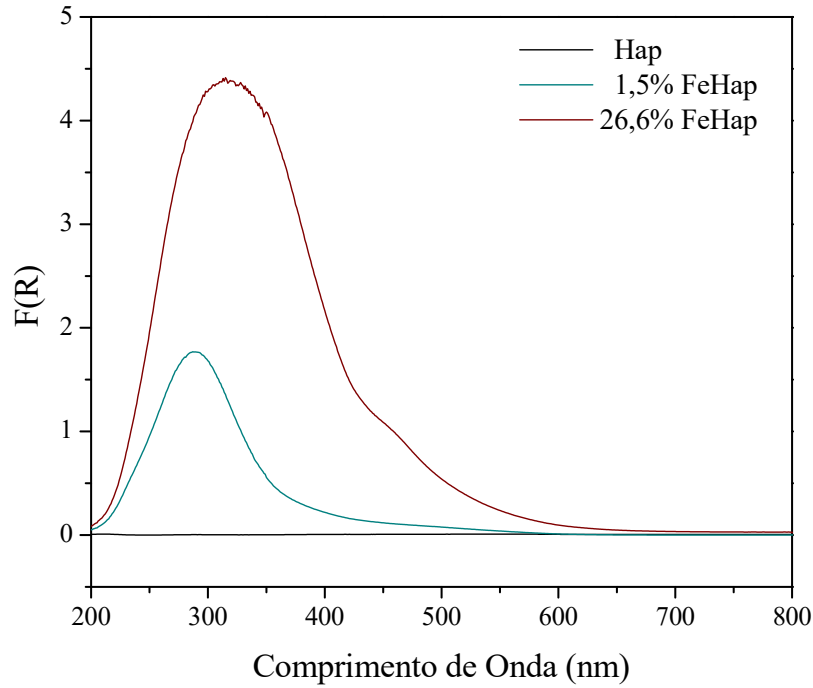


Figura 4.6 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura com emissão por campo da amostra 26,6%FeHap. a) 5000x; b) 10000x; c) 20000x.

4.1.5 Espectroscopia de Reflectância Difusa no UV-vis (DRS UV-vis)

Os espectros de reflectância difusa no ultravioleta visível, referentes aos materiais estudados, são apresentados na Figura 4.7.

a)



b)

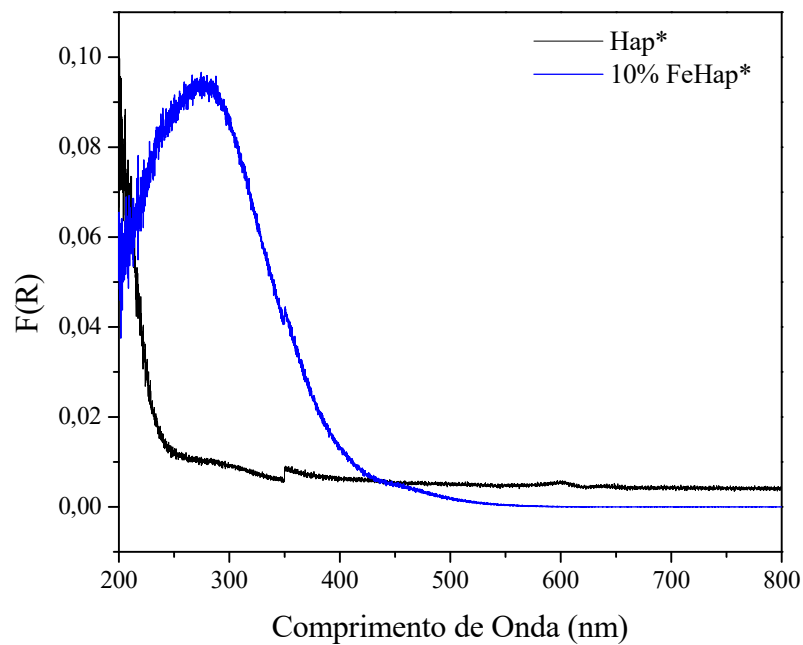


Figura 4.7 – Espectros de DRS UV-vis. a) Hap, 1,5%FeHap, 26,6%FeHap; b) Hap*, 10%FeHap*.

Como pode ser verificado na Figura 4.7 (a), a Hap não absorve na região do UV e visível. A incorporação do ferro na estrutura da hidroxiapatita confere, portanto, ao material a capacidade de absorver luz nesta região. A amostra 1,5%FeHap apresenta absorção na faixa espectral compreendida entre 200 à 600 nm, com máximo em 290 nm. Já a amostra 26,6%FeHap absorve na faixa de 200 à 650 nm, com um comprimento de onda de absorção máxima em 315 nm.

A Hap* vista na Figura 4.7 (b) apresenta uma faixa de absorção de 200 até 300 nm, com um máximo de absorção em 200 nm. Com a introdução do ferro via troca iônica, obtendo a amostra 10%FeHap*, ocorre uma ampliação da faixa de absorção que passa a estar compreendida entre 200 à 550 nm, como também um deslocamento do comprimento de onda de absorção máxima em 280 nm.

A faixa de absorção encontrada para a Hap* está de acordo com as encontradas em estudos que utilizaram hidroxiapatita (YAO *et al.*, 2017; XU *et al.* 2019). Igualmente, a ampliação da banda de absorção, para maiores comprimentos de onda, para a amostra 10%FeHap*, está coerente com os resultados de VALIZADEH *et al.* (2014), que identificaram uma absorção máxima na região do ultravioleta abaixo de 350 nm para um nanocompósito de hidroxiapatita com magnetita.

As bandas nos espectros das amostras dopadas com Fe³⁺, são atribuídas ao processo de transferência de carga O²⁻ (2p) → Fe³⁺ (3d). Já a banda apresentada pela Hap* é referente à transferência de carga O²⁻ (2p) → Ca²⁺ (3d).

A energia de *bandgap* foi estimada através da interseção da extrapolação da região linear do espectro com a abscissa no gráfico de Tauc. A Figura 4.8 apresenta o gráfico de Tauc para cada amostra. O ponto de interceptação da reta tracejada com a abscissa fornece então o valor da energia de *bandgap*. Os valores obtidos para cada fotocatalisador estão registrados na Tabela 4.4.

Observa-se uma discrepância nos valores de energia de *bandgap* das hidroxiapatitas sem dopagem (Hap e Hap*), apresentando uma diferença de 0,35 eV. De acordo com BYSTROV *et al.* (2016), a energia de *bandgap* das hidroxiapatitas apresenta variações consideráveis. Os autores encontraram um valor de 4,92 eV para uma hidroxiapatita comercial. ROJAS-TRIGOS *et al.* (2019) sintetizaram um conjunto de hidroxiapatitas cujas energias de *bandgap* variaram de 5,08 à 5,30 eV. HU *et al.* (2018) obtiveram um valor de 4,85 eV.

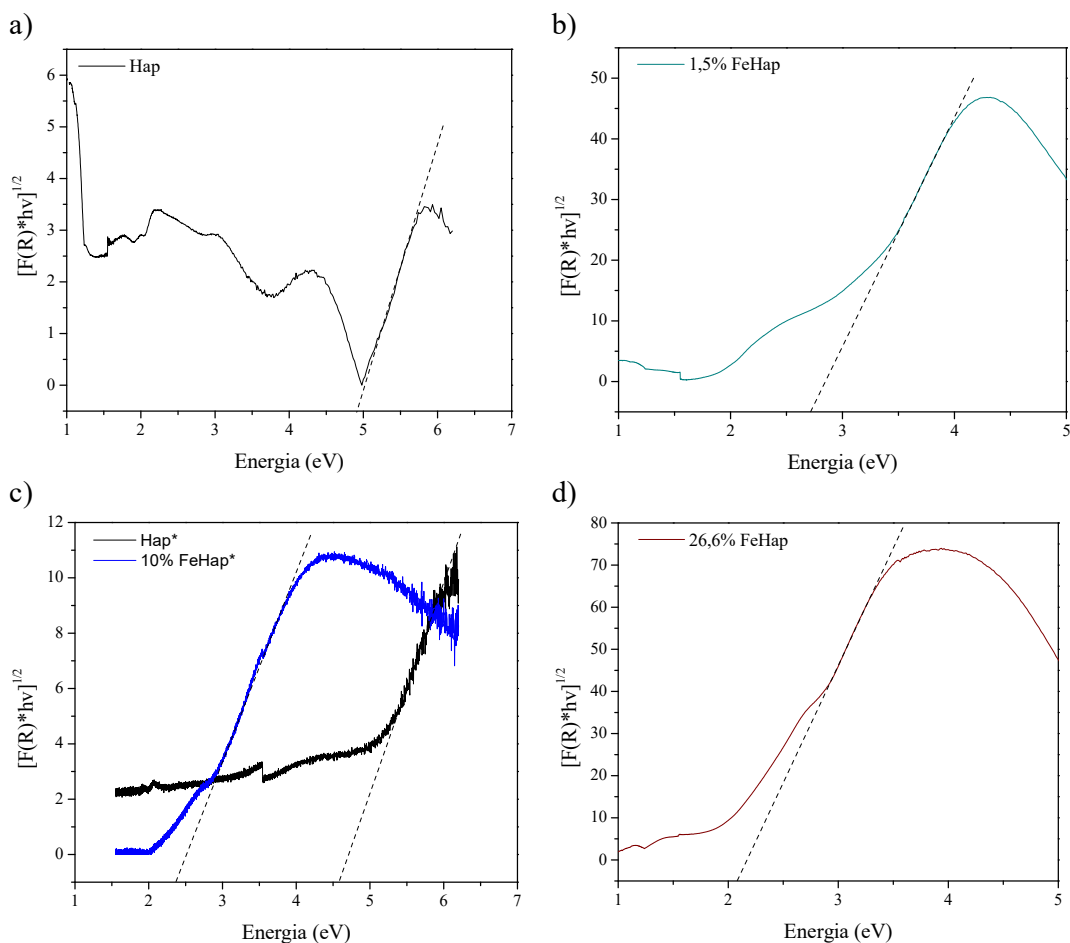


Figura 4.8 – Gráfico de Tauc para estimativa da energia de bandgap. a) Hap; b) 1,5%FeHap; c) Hap* e 10%FeHap*; d) 26,6%FeHap.

Tabela 4.4 – Energia de bandgap dos fotocatalisadores

Amostra	Energia de <i>Bandgap</i> (eV)
Hap	4,92
Hap*	4,57
1,5%FeHap	2,72
10%FeHap*	2,37
26,6%FeHap	2,08

As amostras de hidroxiapatitas dopadas com ferro apresentam valores de energia de *bandgap* inferiores a hidroxiapatita sem dopagem, na faixa de 2 à 3 eV para diferentes teores de ferro. À medida que o teor de ferro aumenta, o decréscimo é mais

acentuado. VALIZADEH *et al.* (2014) calcularam a energia de *bandgap* para um nanocompósito de hidroxiapatita com magnetita, encontrando um valor igual a 2,3 eV.

Por meio de uma análise conjunta dos espectros de reflectância difusa no UV-vis e as estimativas de energia de *bandgap*, nota-se o potencial do ferro em modificar as propriedades óticas da hidroxiapatita. Mesmo em baixos teores, este metal atribui ao material uma capacidade de absorção em maiores comprimento de onda, tornando-o apto a atuar como fotocatalisador em um processo de redução fotocatalítica.

4.2 Avaliação de desempenho

Os resultados dos testes de desempenho das amostras de hidroxiapatita e hidroxiapatitas dopadas com Fe na reação de redução fotocatalítica de CO₂, obtidos em uma unidade DRIFTS-MS, são apresentados e discutidos a seguir.

4.2.1 Avaliação por Espectroscopia no Infravermelho por Reflectância Difusa com Transformada de Fourier (DRIFTS)

Os espectros de DRIFTS obtidos no tempo $t=0$ (antes da incidência de luz UV) para os fotocatalisadores analisados são apresentados na Figura 4.9. Observa-se a presença de bandas características do CO₂. A mais intensa delas, em 2352 cm⁻¹, caracteriza-se como um modo de vibração por deformação axial (*stretching*) assimétrico das ligações C=O. Já as quatro bandas na forma de dubletes, localizadas em 3728-3706 e 3627-3596 cm⁻¹, indicam, respectivamente, a contribuição da transição rotacional e vibracional. A presença de uma transição rotacional indica que o CO₂ está livre na fase gasosa. Somando-se a isso, nota-se a presença de uma banda em 670 cm⁻¹, referente ao modo de vibração por deformação angular (*bending*).

Nas regiões 3900-3400 cm⁻¹ e 3500-2500 cm⁻¹, são identificadas também as bandas referentes a hidroxilas das moléculas de água e de bicarbonato, além das bandas associadas a ligações C-H de hidrocarbonetos. Já na região 2250-1350 cm⁻¹, estão presentes bandas atribuídas ao monóxido de carbono, carbonatos e bicarbonatos. Estes dois últimos também apresentam bandas no intervalo entre 1300-600 cm⁻¹.

A presença do H₂ na câmara de reação não pode ser detectada, pois o mesmo possui ligação simétrica, seu momento de dipolo não varia, e assim não absorve radiação infravermelho.

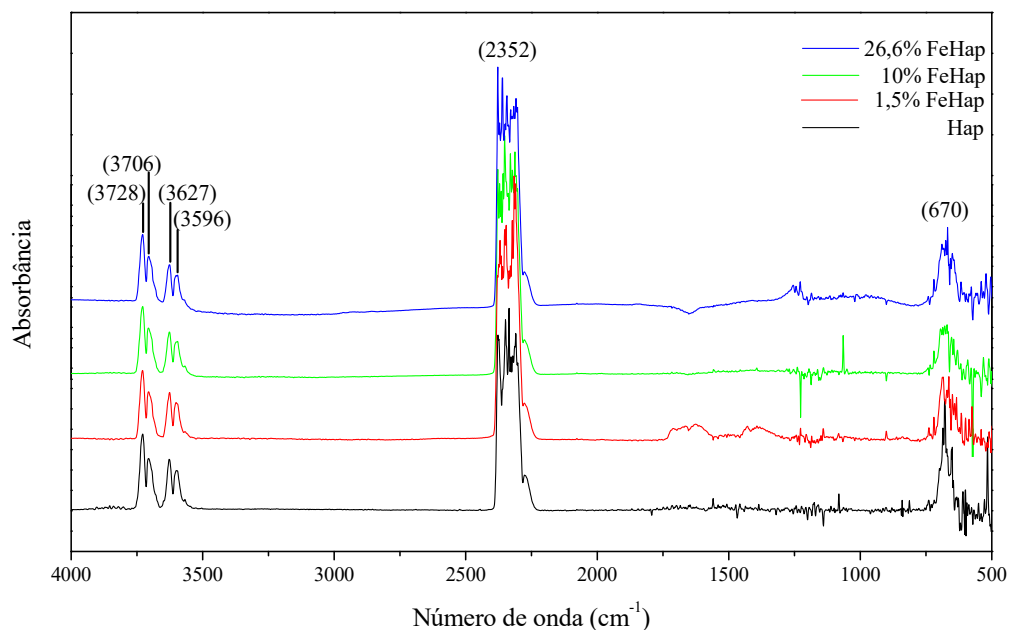


Figura 4.9 – Espectros de infravermelho no tempo $t = 0$ para as amostras Hap, 1,5%FeHap, 10%FeHap* e 26,6%FeHap.

4.2.1.1 Hidroxiapatita – Hap

Os espectros de infravermelho gerados durante as quatro horas de reação utilizando o fotocatalisador Hap podem ser visualizados nas Figuras 4.10 e 4.11.

Na Figura 4.10 (a), observa-se a presença de várias bandas relativas ao CO_2 adsorvido na superfície da hidroxiapatita como carbonatos e bicarbonatos. No intervalo entre 1875 e 1600 cm^{-1} , nota-se a presença de bandas atribuídas aos modos de vibração por deformação axial do grupo carbonila $\nu(\text{CO})$, possivelmente presente em um bicarbonato ou carbonato adsorvido. As bandas neste intervalo, principalmente aquelas em 1717 e 1648 cm^{-1} , apresentam uma leve diminuição até o tempo de 1 hora. Em números de onda abaixo de 1600 cm^{-1} , encontram-se bandas referentes aos modos de vibração por deformação axial assimétrico das duas ligações conjugadas entre carbono e oxigênio, $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$, como também aos correspondentes simétricos, $\nu_{\text{s}}(\text{OCO})$. Algumas dessas bandas podem ser referenciadas a carbonatos como as localizadas em 1558 , 1541 , 1507 , 1418 , 1458 e 1375 cm^{-1} .

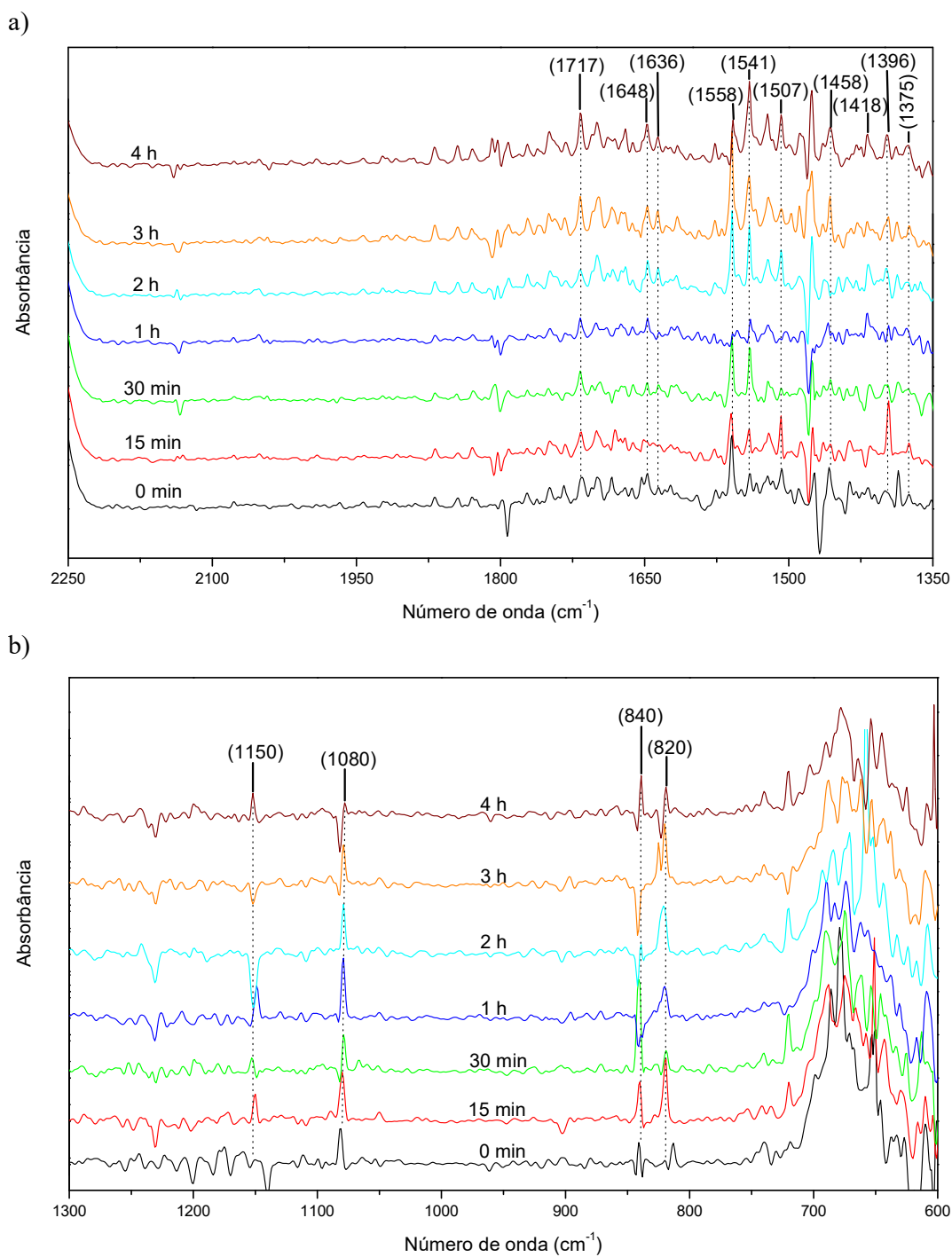


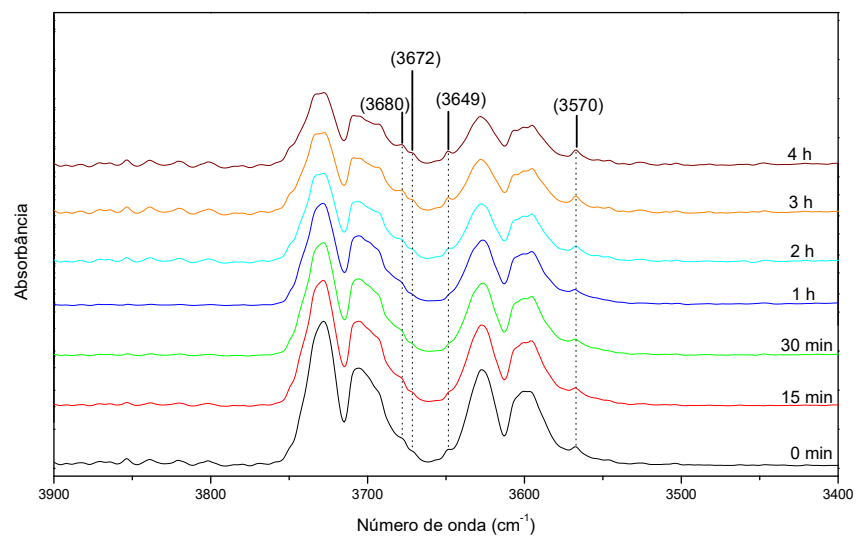
Figura 4.10 – Espectros de infravermelho durante 4h de reação, com a amostra Hap. a) região 2250 – 1350 cm^{-1} ; b) região 1300 – 600 cm^{-1} .

No instante equivalente a $t = 1h$, percebe-se uma diminuição notória na intensidade das bandas abaixo de 1875 cm^{-1} , indicando que esses compostos podem estar atuando como intermediários. Além da variação da intensidade, observa-se que algumas destas bandas apresentaram deslocamentos. A banda em 1558 cm^{-1} se desloca para 1560 cm^{-1} (15 min), 1559 cm^{-1} (30 min) e retorna para 1558 cm^{-1} em 4 horas de fotorreação. Já a banda 1396 cm^{-1} se desloca para 1398 cm^{-1} (2 h), 1396 cm^{-1} (3 h) e por fim 1398 cm^{-1} (4 h). Esses deslocamentos de números de onda podem ocorrer em virtude das interações existentes entre grupos adsorvidos no fotocatalisador, como também da transferência de prótons H^+ intramolecular ou intermolecular no bicarbonato adsorvido nos sítios OH. Na figura 4.10 (b), nota-se a evolução com o tempo de algumas bandas referentes aos modos de vibração por deformação axial, em 1150 e 1080 cm^{-1} , e deformação angular, em 840 e 820 cm^{-1} , de bicarbonato e/ou carbonato.

Na região de $3900\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$, vista na Figura 4.11, observa-se uma banda em 3570 cm^{-1} referente ao modo de vibração por deformação axial da ligação O-H dos íons OH^- que ocupam vacâncias na rede da hidroxiapatita. Possivelmente, a origem desses íons OH^- está vinculada à formação de H_2O , que é produto da reação fotocatalítica. A partir de 30 minutos, uma banda ampla de baixa intensidade em 3250 cm^{-1} pode ser visualizada na Figura 4.11 (b). Esta banda está associada a ligações de hidrogênio entre moléculas de água, e/ou a interação entre o grupo hidroxila da água fortemente adsorvido com um grupo funcional na superfície do fotocatalisador.

A presença de bandas de baixa intensidade em 3680 e 3672 cm^{-1} é um indicativo da protonação dos grupos fosfato presentes na superfície do fotocatalisador. Tais bandas são atribuídas a um modo de vibração por deformação axial da ligação O-H no grupo POH. No primeiro minuto de fotorreação, observa-se uma banda em 3649 cm^{-1} , cuja intensidade diminui com o tempo, mas a partir de 1 hora de fotorreação começa a aumentar. Esta banda pode se referir a um modo de vibração por deformação axial da ligação O-H do fosfato protonado (POH), ou do bicarbonato.

(a)



(b)

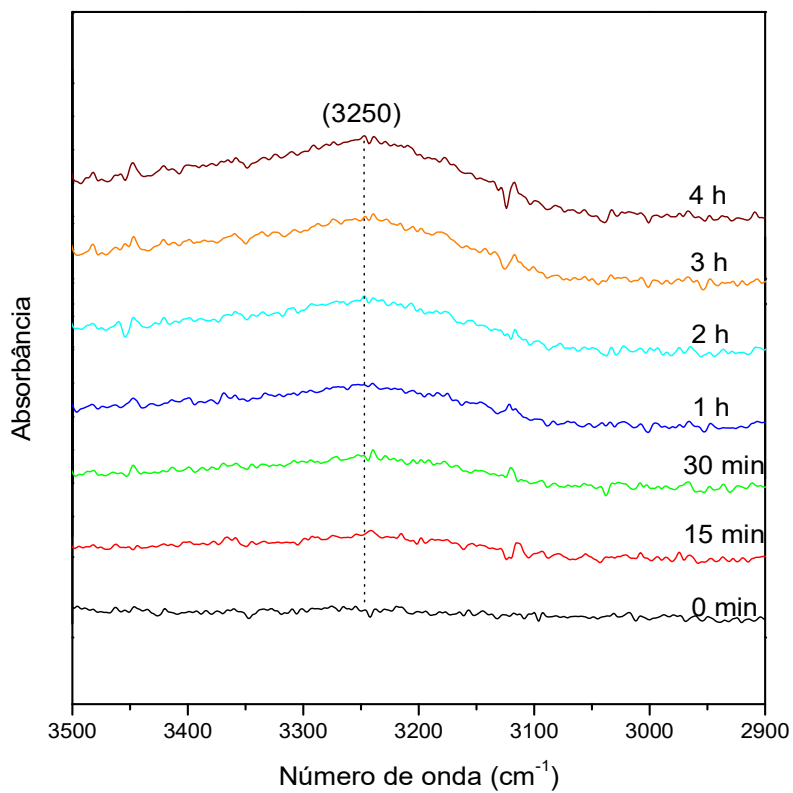


Figura 4.11 – Espectros de Infravermelho da reação com a amostra Hap na região (a) 3900 – 3400 cm⁻¹; (b) 3500-2900 cm⁻¹.

4.2.1.2 Hidroxiapatita dopada com ferro – 1.5%FeHap

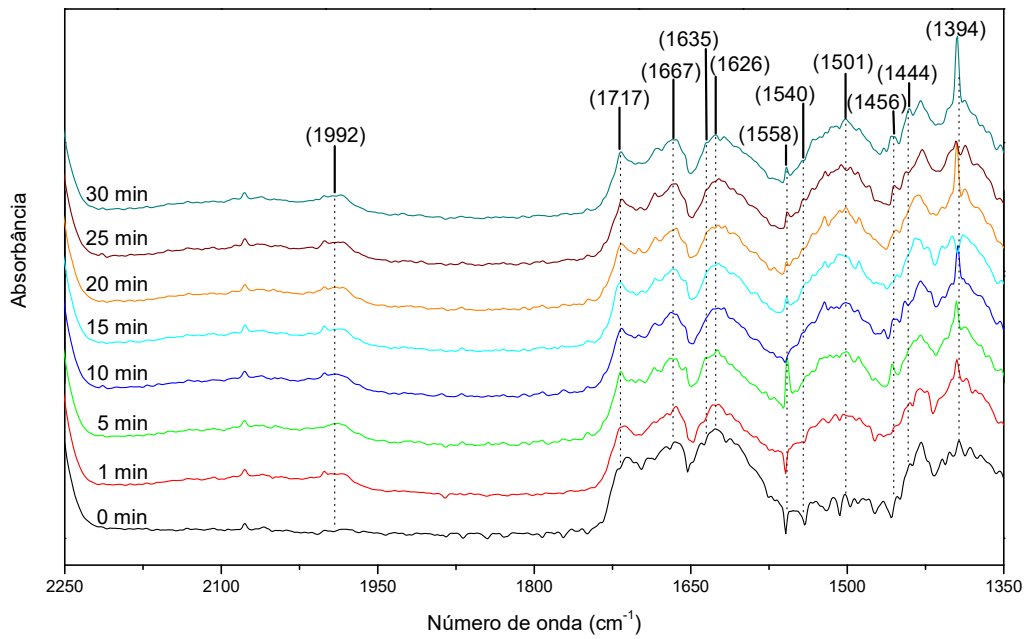
Os espectros de infravermelho obtidos durante as quatro horas de reação utilizando o fotocatalisador 1,5%FeHap podem ser visualizados nas Figuras 4.12 a 4.14.

Inicialmente, na Figura 4.12, pode ser observado o aparecimento de uma banda em 1992 cm^{-1} , nos primeiros minutos de reação. Esta banda é atribuída ao modo de vibração por deformação axial do grupo carbonila monodentado quimissorvido ao átomo de ferro. O surgimento deste grupamento decorre da redução do CO_2 nos átomos de ferro, formando o monóxido de carbono. Este resultado é corroborado pelo surgimento de uma banda larga, de baixa intensidade, na região entre 2170 e 2030 cm^{-1} associada ao monóxido de carbono fisissorvido nos átomos de ferro.

Observa-se na Figura 4.12 (a), que em números de onda abaixo de 1750 cm^{-1} , há várias bandas relacionadas à adsorção do CO_2 nos sítios OH e PO_4^{3-} como carbonato e bicarbonato. Bandas relacionadas a modos de vibração por deformação axial do grupo carbonila $\nu(\text{CO})$ presente no bicarbonato como em 1717 , 1667 e 1626 cm^{-1} . Abaixo de 1600 cm^{-1} , há contribuições indicativas de modos de vibração por deformação axial assimétrico de ligações conjugadas entre carbono e oxigênio, $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$, como também do correspondente simétrico, $\nu_{\text{s}}(\text{OCO})$. Algumas dessas bandas, como as localizadas em 1540 , 1501 , 1456 e 1444 cm^{-1} , podem estar associadas a presença de carbonatos.

Na Figura 4.12 (b), percebe-se que, ao longo da fotorreação, algumas dessas bandas sofreram deslocamentos. A banda em 1717 cm^{-1} sofreu um deslocamento de 2 cm^{-1} para maiores números de onda (1719 cm^{-1}) no tempo de 2 horas. Já a banda localizada em 1394 cm^{-1} se deslocou para 1395 cm^{-1} nos instantes 1, 5 e 20 minutos, como também em 2 e 4 horas de fotorreação. Os desvios sofridos por essas bandas provavelmente ocorrem em virtude das interações existentes entre grupos adsorvidos no fotocatalisador, como também da transferência de prótons H^+ intramolecular ou intermolecular no bicarbonato adsorvido nos sítios OH.

a)



b)

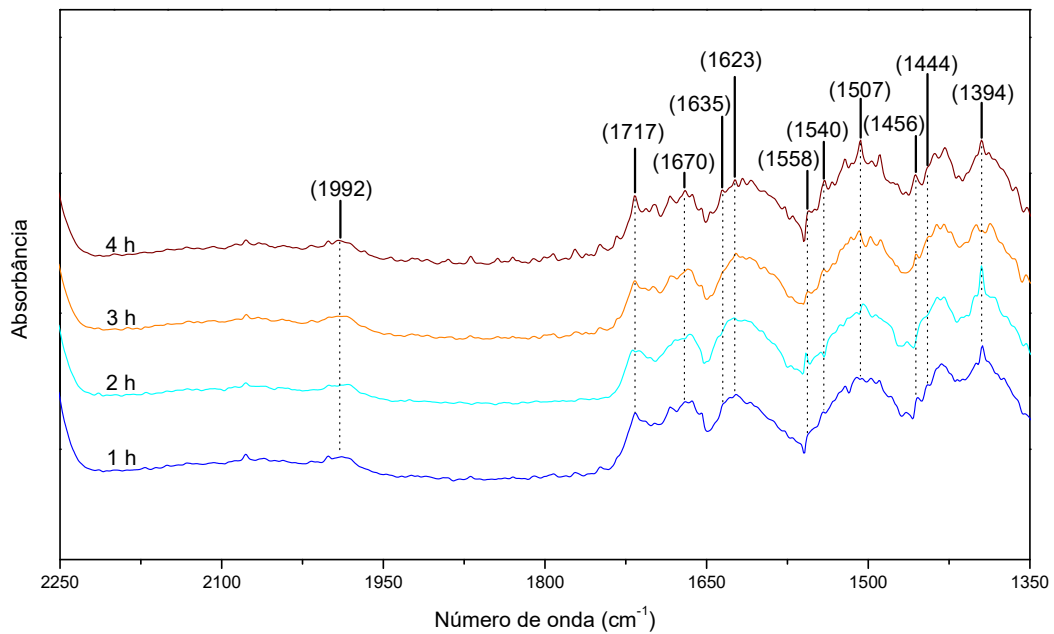


Figura 4.12 – Espectro de Infravermelho da reação com a amostra 1,5%FeHap na região 2250 – 1350 cm^{-1} . a) 0 até 30 minutos; b) 1 até 4 horas.

Na Figura 4.13, na região compreendida entre 1250 e 1000 cm^{-1} , observa-se variações na intensidade de bandas atribuídas provavelmente aos modos de vibração por deformação axial da ligação C-O, relacionadas à formação de bicarbonato e carbonato. A banda em 902 cm^{-1} , provavelmente se refere à deformação angular do grupo OH presente no bicarbonato.

A banda observada em 3570 cm^{-1} , na Figura 4.14, se refere ao modo de vibração por deformação axial da ligação O-H dos íons OH^- que ocupam vacâncias na rede da hidroxiapatita. A formação de água pode ser indicada pelo aparecimento de bandas referentes à ligação O-H em outras regiões, como a encontrada em 1635 cm^{-1} (Figura 4.12), atribuída ao modo de vibração por deformação angular $\delta(\text{H}_2\text{O})$.

A protonação dos grupos fosfato na superfície da hidroxiapatita fica evidenciada pela presença das bandas 3680 e 3672 cm^{-1} . Essas bandas são referentes ao modo de vibração por deformação axial da ligação O-H no grupo fosfato protonado $\nu(\text{O-H})$. Já a banda em 3649 cm^{-1} pode estar relacionada a um modo de vibração por deformação axial da ligação O-H do fosfato protonado (POH), ou do bicarbonato $\nu(\text{O-H})$.

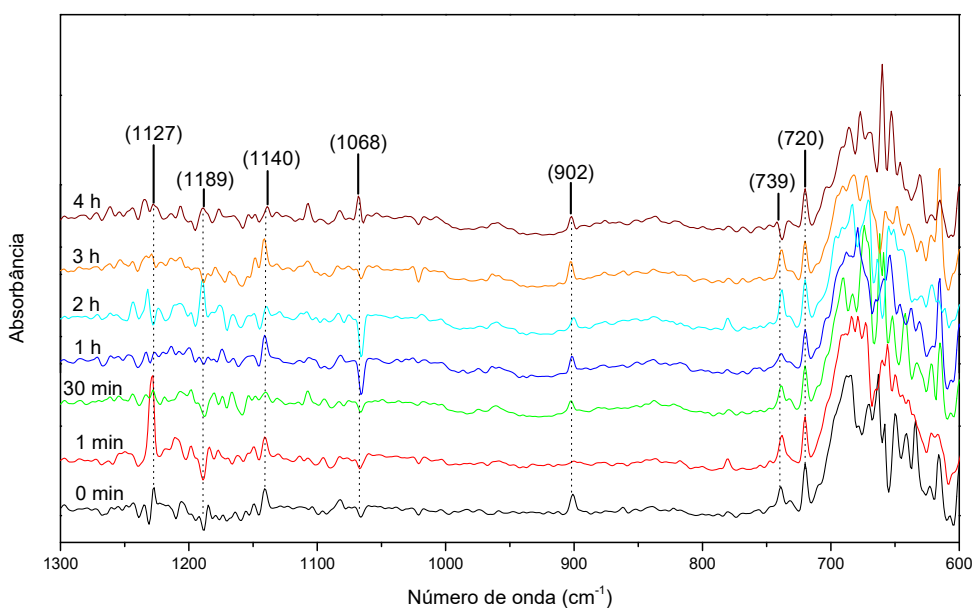


Figura 4.13 – Espectro de Infravermelho da reação com a amostra 1,5%FeHap na região 1300 – 600 cm^{-1} .

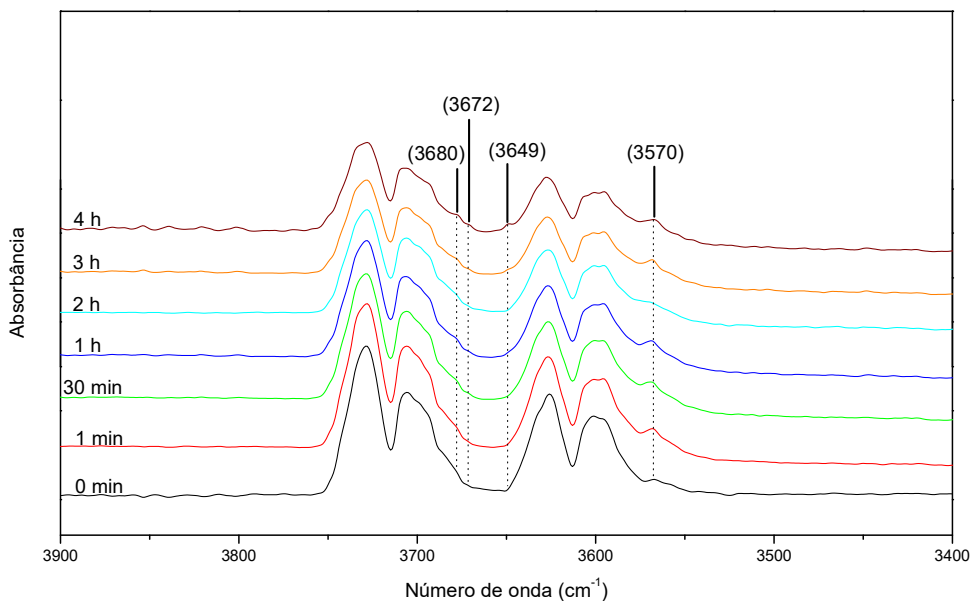


Figura 4.14 – Espectro de Infravermelho da reação com a amostra 1,5%FeHap na região 3900 – 3400 cm^{-1} .

4.2.1.3 Hidroxiapatita dopada com ferro – 10%FeHap

Os espectros de infravermelho gerados durante as quatro horas de reação utilizando o fotocatalisador 10%FeHap podem ser visualizados nas Figuras 4.15 a 4.17.

Na figura 4.15, observa-se o surgimento de duas bandas em 1992 e 1844 cm^{-1} , logo no primeiro minuto de fotoreação. Essas bandas são atribuídas ao modo de vibração por deformação axial do grupo carbonila ligado ao átomo de ferro. A primeira banda (1992 cm^{-1}) se refere ao grupamento carbonila monodentado quimissorvido no átomo de ferro, já a segunda banda (1844 cm^{-1}) é atribuída ao mesmo grupo funcional quimissorvido como ponte nos átomos de ferro. O surgimento destas bandas decorre da redução do CO_2 nos átomos de ferro, formando o monóxido de carbono. A atribuição destas duas bandas e a formação de monóxido de carbono é legitimada pela ampla banda presente no intervalo entre 2170 e 2030 cm^{-1} , concernente a presença de monóxido de carbono fisissorvido nos átomos de ferro.

Ao longo do tempo, percebe-se que a banda em 1844 cm^{-1} diminui até desaparecer em aproximadamente 2 horas de iluminação. Este comportamento indica que o monóxido de carbono adsorvido em ponte nos átomos de ferro está sendo consumido ou dessorvido. Simultaneamente a esta diminuição, a banda em 1992 cm^{-1} e a ampla banda referente ao CO fisissorvido, aumentam gradativamente.

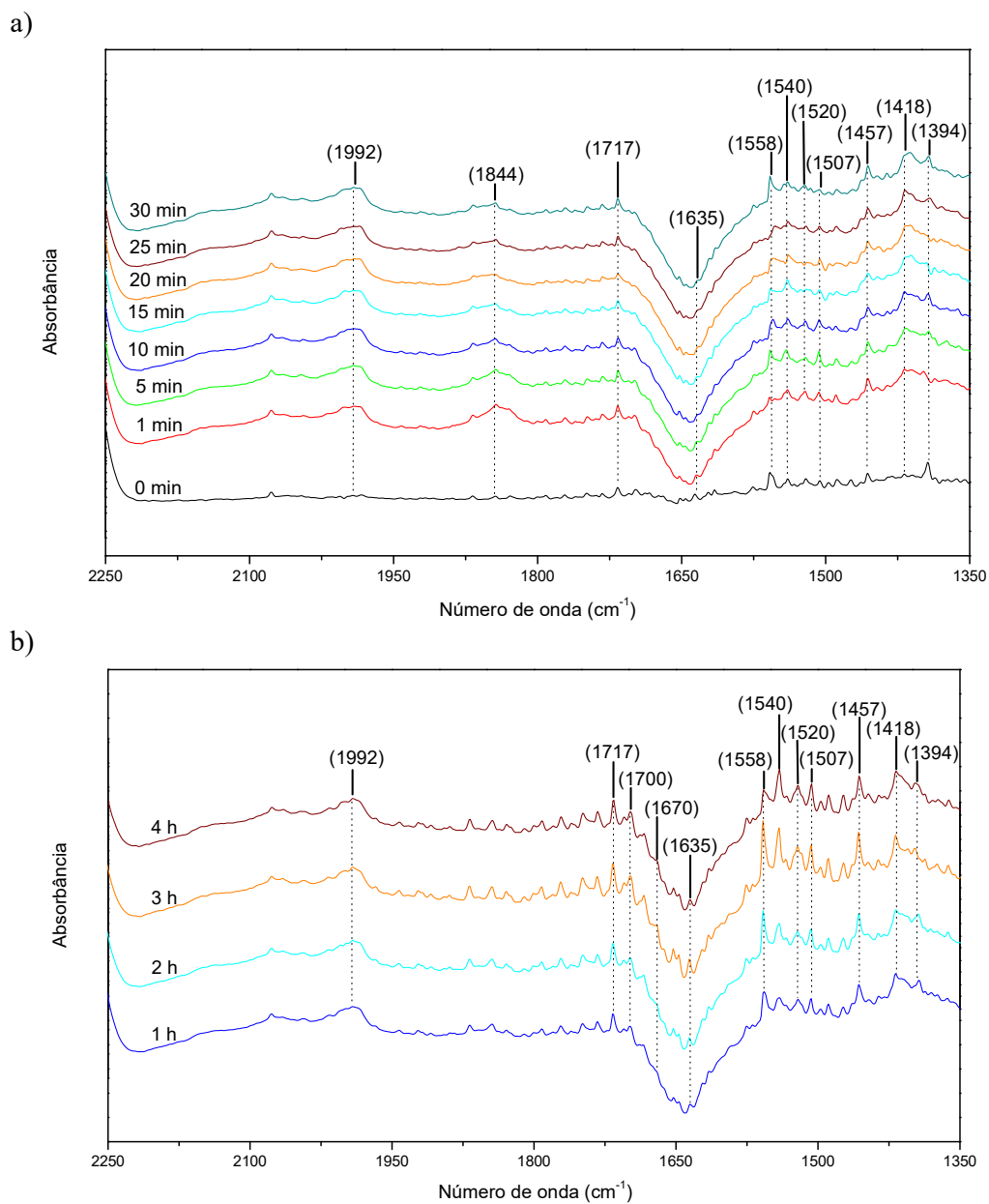


Figura 4.15 – Espectro de Infravermelho da reação com a amostra 10%FeHap na região 2250 – 1350 cm^{-1} . a) 0 até 30 minutos; b) 1 até 4 horas.

Concomitantemente à diminuição da banda em 1844 cm^{-1} , nota-se o surgimento de bandas abaixo de 1875 cm^{-1} . A evolução destas bandas fica mais notória a partir de 30 minutos de reação, quando a banda em 1844 cm^{-1} , referente a C=O adsorvido como ponte no ferro, já diminuiu consideravelmente.

No intervalo entre 1875 e 1600 cm^{-1} , constata-se a presença de bandas, como em 1717, 1700 e 1670 cm^{-1} , que indicam a presença de bicarbonatos e/ou carbonatos no meio reacional. Essas contribuições são atribuídas a modos de vibração por deformação axial do grupo carbonila, $\nu(\text{CO})$. Abaixo de 1600 cm^{-1} , há bandas referentes a vários modos de vibração por deformação axial assimétrico, $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$, e simétrico, $\nu_{\text{s}}(\text{OCO})$, da ligação OCO. Algumas bandas podem ser referentes a formação de carbonato, como as localizadas em 1540, 1507, 1457 e 1418 cm^{-1} .

Ao longo das 4 horas de fotorreação, observa-se que algumas destas bandas apresentaram deslocamentos. A banda em 1558 cm^{-1} se desloca para 1555 cm^{-1} (10 min), 1554 cm^{-1} (20 min), 1553 cm^{-1} (25 min) e retorna para 1558 cm^{-1} em 30 minutos de fotorreação. Já a banda 1394 cm^{-1} se desloca para 1393 cm^{-1} (5 min), 1392 cm^{-1} (25 min), 1393 cm^{-1} (30 min), e retorna para 1394 cm^{-1} em 2 horas. Esses deslocamentos de números de onda podem ocorrer em virtude das interações existentes entre grupos adsorvidos no fotocatalisador, como também da transferência de prótons H^+ intramolecular ou intermolecular no bicarbonato adsorvido nos sítios OH.

Na Figura 4.16, observa-se algumas bandas na faixa entre 1300-1000 cm^{-1} referentes aos modos de vibração por deformação axial da ligação C-O. Contudo, há grandes chances de que algumas dessas bandas estejam associadas a um modo de vibração por deformação axial da ligação OCO do carbonato, $\nu(\text{OCO})$. Uma ampla banda centrada em 930 cm^{-1} , provavelmente se refere a deformação angular do grupo OH presente no bicarbonato $\delta(\text{COH})$.

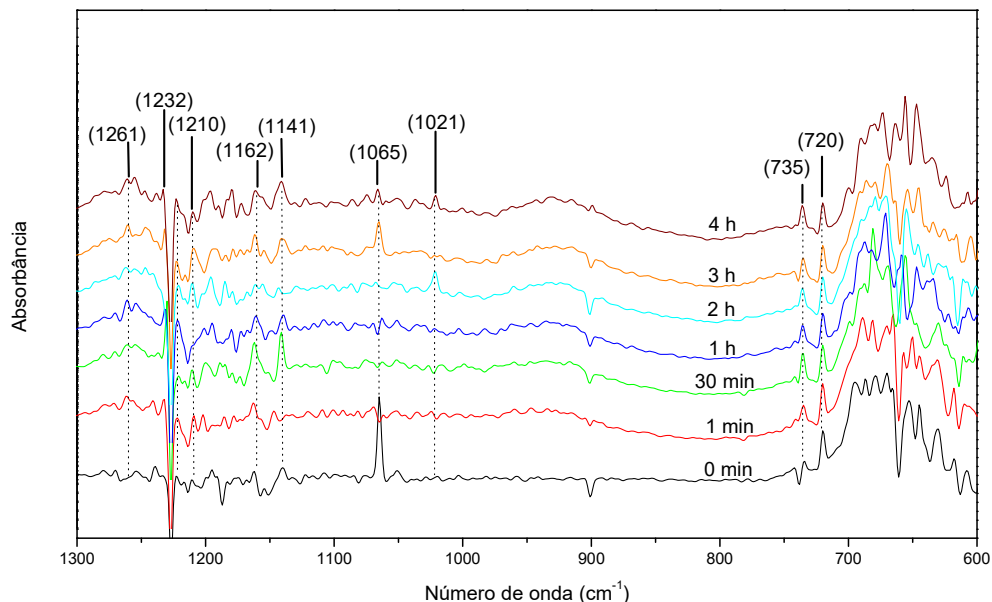


Figura 4.16 – Espectro de Infravermelho da reação com a amostra 10%FeHap na região 1300 – 600 cm^{-1} .

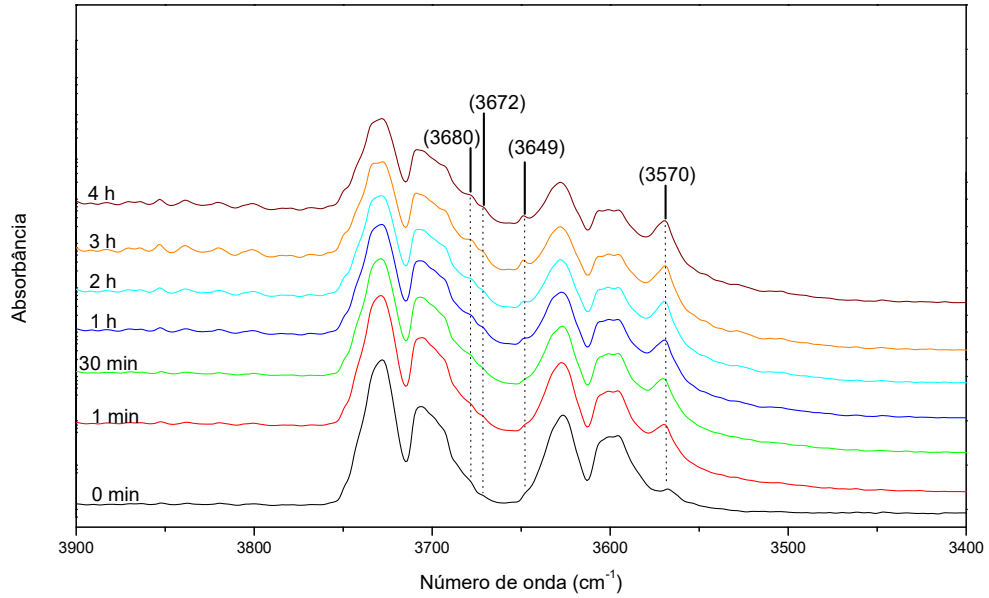
Na Figura 4.17, observa-se uma banda em 3570 cm^{-1} referente ao modo de vibração por deformação axial da ligação O-H dos íons OH^- que ocupam vacâncias na rede da hidroxiapatita. A provável formação de água é confirmada pelo aparecimento de outras bandas, como a situada em 1635 cm^{-1} (Figura 4.15), atribuída ao modo de vibração por deformação angular, $\delta(\text{H}_2\text{O})$. Uma ampla banda de baixa intensidade em 3250 cm^{-1} , pode ser visualizada a partir de 30 minutos na Figura 4.17. Esta banda está associada a ligações de hidrogênio entre moléculas de água, e/ou a interação entre o grupo hidroxila da água fortemente adsorvido com um grupo funcional na superfície do fotocatalisador.

Outras bandas associadas a contribuição da ligação O-H podem ser visualizadas em 3680 e 3672 cm^{-1} . Essas bandas são referentes ao modo de vibração por deformação axial do grupo fosfato protonado (PO-H). A partir de 30 minutos de fotorreação, uma outra banda em 3649 cm^{-1} começa a surgir e aumenta sua intensidade gradativamente ao longo do tempo, como pode ser visto na Figura 4.17 (a). Esta banda pode se referir a um modo de vibração por deformação axial da ligação O-H do fosfato protonado (POH), ou do bicarbonato.

A presença de duas bandas de baixa intensidade pode ser observada em 2950 e 2890 cm^{-1} , como pode ser visto na Figura 4.17 (b). A presença de bandas nessa região

se refere a um modo de vibração por deformação axial da ligação C-H, e está associada a presença de hidrocarboneto. Há a possibilidade de que estas bandas sejam referentes ao metano e etileno.

a)



b)

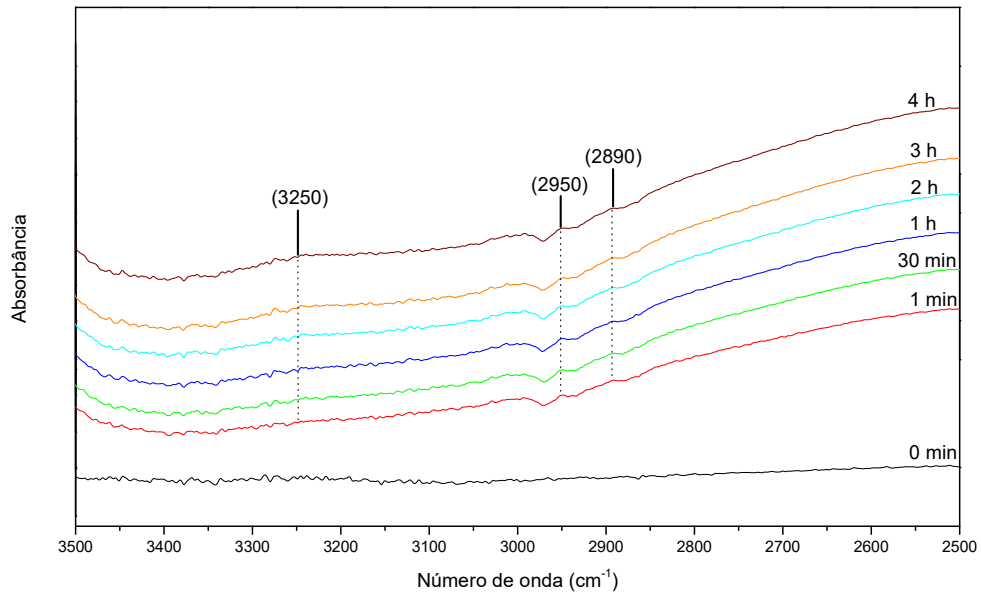


Figura 4.17 – Espectro de Infravermelho da reação com a amostra 10%FeHap na região (a) 3900 – 3400 cm⁻¹ (b) 3500 – 2500 cm⁻¹.

4.2.1.4 Hidroxiapatita dopada com ferro – 26,6%FeHap

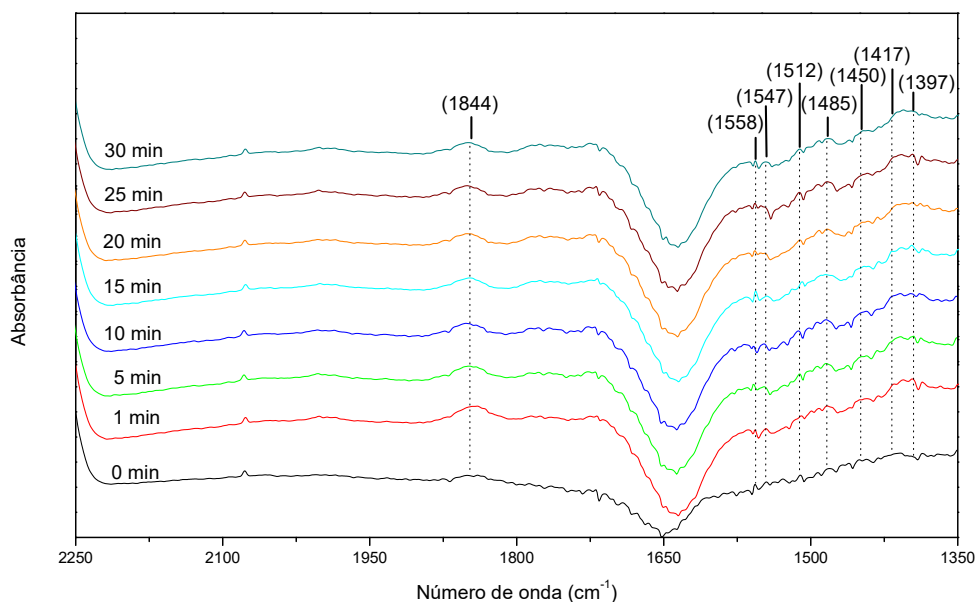
Os espectros de infravermelho obtidos para o fotocatalisador 26,6%FeHap podem ser visualizados nas Figuras 4.18 a 4.20.

Na Figura 4.18, percebe-se a presença de uma banda em 1844 cm^{-1} no primeiro minuto de fotorreação. Esta banda se refere ao modo de vibração por deformação axial do grupo carbonila quimissorvido como ponte nos átomos de ferro, cuja formação está relacionada com a redução do CO_2 em CO . A partir do primeiro minuto de reação, ocorre uma diminuição gradual desta banda até 3 horas de fotorreação, quando não é mais detectada sua presença nos espectros.

Na região abaixo de 1800 cm^{-1} , há bandas de intensidade muito fraca associadas a formação de carbonatos e bicarbonatos na superfície do material. Ao longo das 4 horas de fotorreação, percebe-se que as mesmas não apresentam uma evolução expressiva.

No intervalo entre 1800 e 1600 cm^{-1} , tais bandas são referentes aos modos de vibração por deformação axial assimétrico do grupamento carbonila do bicarbonato, $\nu_{\text{as}}(\text{CO})$. Abaixo de 1600 cm^{-1} , nota-se a presença de bandas referentes aos modos de vibração por deformação axial assimétrico, $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$, e simétrico, $\nu_{\text{s}}(\text{OCO})$. Algumas dessas bandas se referem a formação de carbonatos como as localizadas em 1547 , 1512 , 1485 , 1450 e 1417 cm^{-1} .

a)



b)

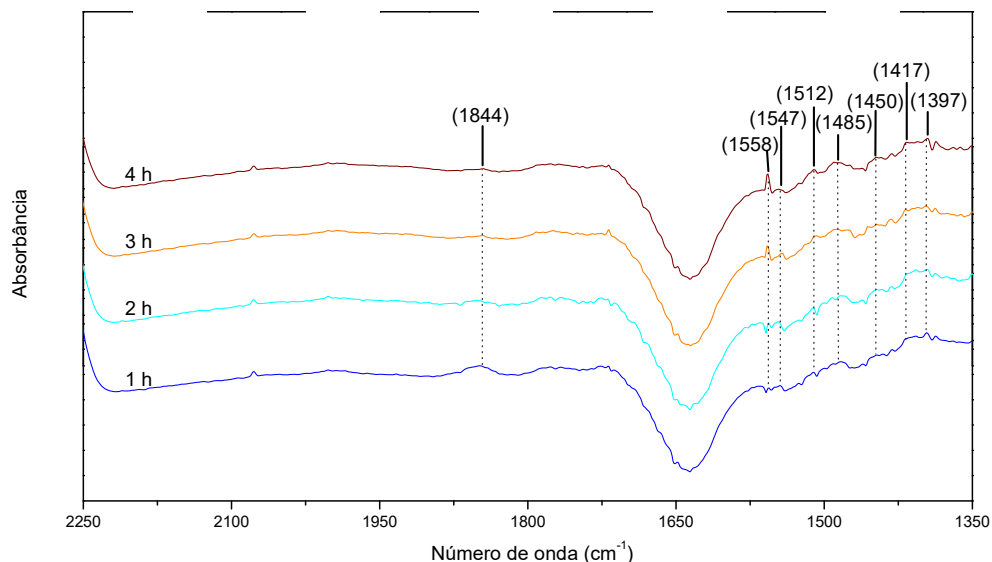


Figura 4.18 – Espectro de Infravermelho da reação com a amostra 26,6%FeHap na região 2250 – 1350 cm^{-1} . a) 0 até 30 minutos; b) 1 até 4 horas

Na figura 4.19, na faixa do espectro entre 1300-1000 cm^{-1} , observa-se algumas bandas referentes aos modos de vibração por deformação axial da ligação C-O. Contudo, há grandes chances de que algumas dessas bandas estejam associadas a um modo de vibração por deformação axial da ligação OCO do carbonato, $\nu(\text{OCO})$. Em 900 cm^{-1} , nota-se uma banda que provavelmente seja referente a um modo de vibração por deformação angular do grupo OH presente no bicarbonato $\delta(\text{COH})$.

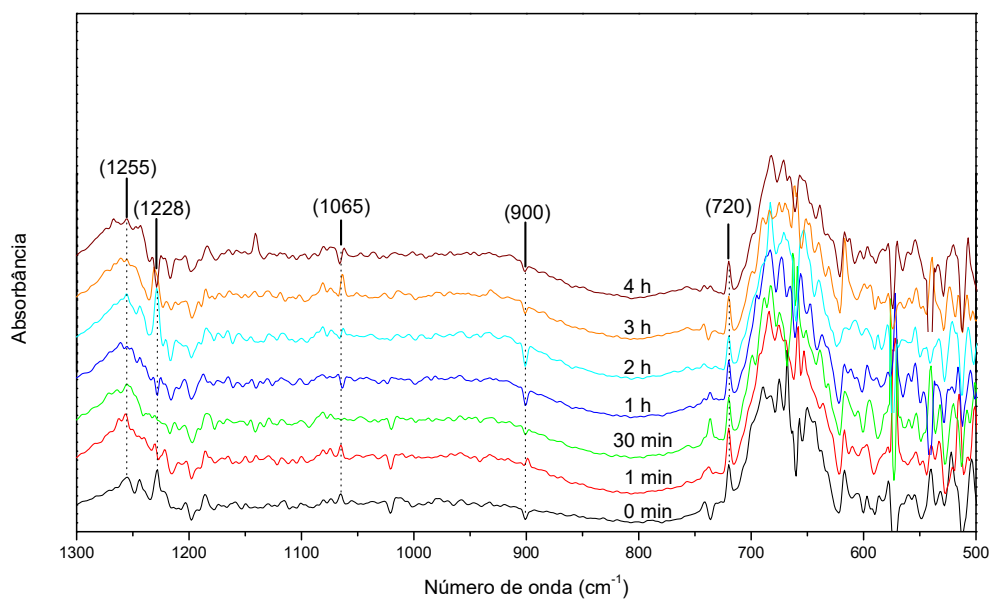
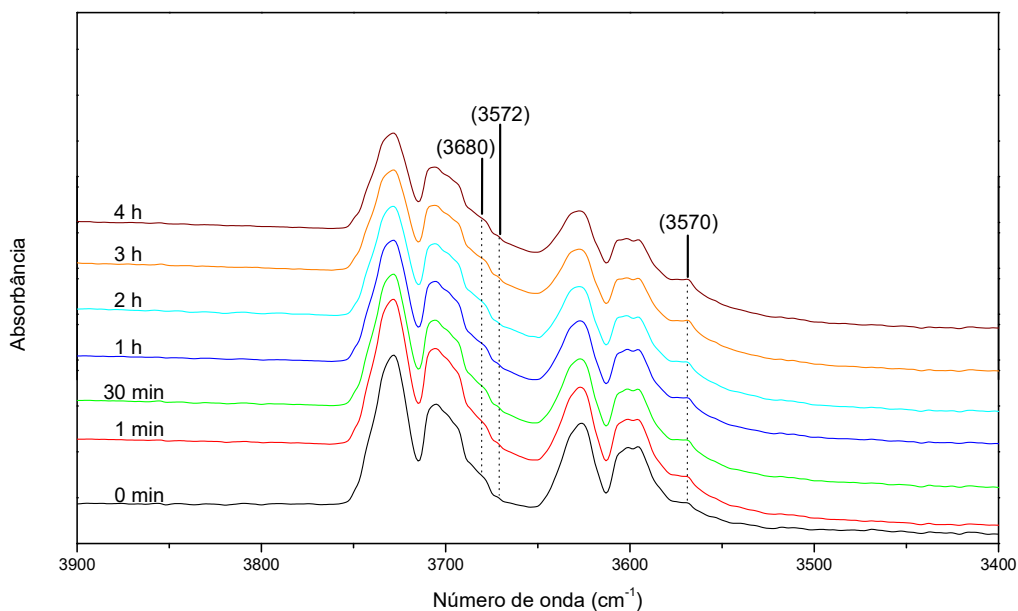


Figura 4.19 – Espectro de Infravermelho da reação com a amostra 26,6%FeHap na região 1300 – 500 cm^{-1} .

Na Figura 4.20 (a), observa-se uma banda de baixa intensidade em 3570 cm^{-1} referente ao modo de vibração por deformação axial da ligação O-H dos íons OH^- que ocupam vacâncias na rede do material. A presença de H_2O é confirmada pelo aparecimento de uma banda ampla de baixa intensidade centrada em 3250 cm^{-1} , a partir de 30 minutos, que pode ser visualizada na Figura 4.20 (b). Esta banda está associada a ligações de hidrogênio entre moléculas de água e/ou a interação entre as moléculas de água fortemente adsorvidas com um grupo funcional presente na superfície do fotocatalisador. A formação de grupos fosfatos protonados é evidenciada pelas bandas localizadas em 3680 e 3672 cm^{-1} . Essas bandas são referentes ao modo de vibração por deformação axial da ligação O-H neste grupo $\nu(\text{PO-H})$.

Na faixa de número de onda entre 3000 e 2850 cm^{-1} , nota-se a presença de duas bandas (2950 e 2890 cm^{-1}), como pode ser visto na Figura 4.20 (b). A presença dessas bandas são atribuídas a um modo de vibração por deformação axial da ligação C-H e está associada a presença de hidrocarbonetos. Logo estas bandas podem indicar a presença de metano e/ou etileno.

(a)



(b)

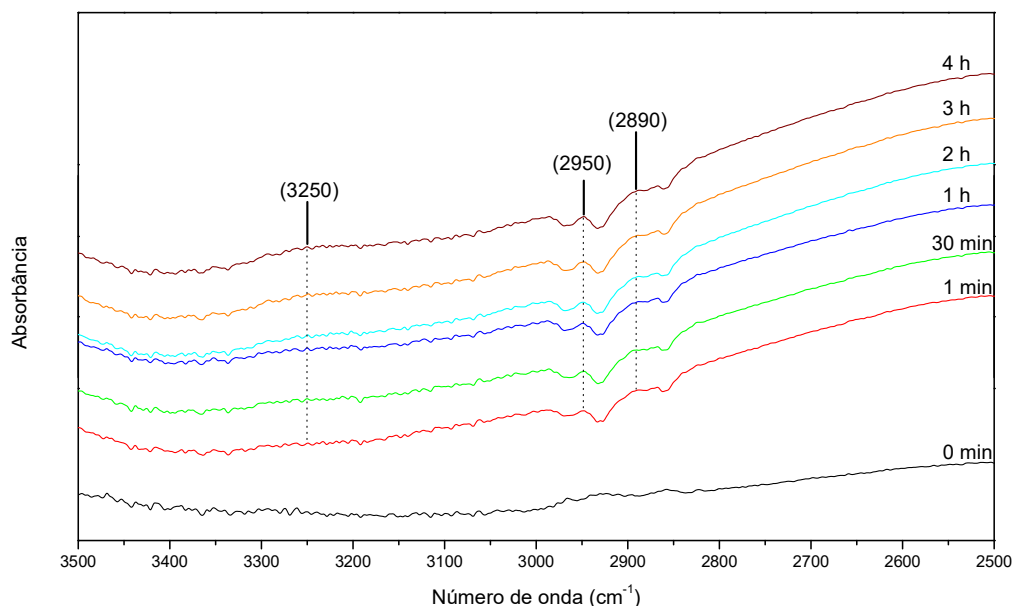


Figura 4.20 – Espectro de Infravermelho do meio reacional da amostra 26,6%FeHap na região (a) 3900 – 3400 cm^{-1} (b) 3500 – 2500 cm^{-1} .

4.2.2 Efeito do Fe sobre a fotoatividade da hidroxiapatita

Para ampliar o entendimento sobre o papel do ferro no fotocatalisador e sua influência na fotoatividade, realizou-se uma comparação mais detalhada, em regiões específicas dos espectros de infravermelho, nos instantes 15, 30, 120 e 240 minutos, entre os fotocatalisadores (Hap, 1,5%FeHap, 10%FeHap e 26,6%FeHap).

A região do espectro entre 2250 – 1800 cm^{-1} , mostrada na Figura 4.21, é caracterizada pela formação de monóxido de carbono livre na fase gasosa e adsorvido em metais. Observa-se, apenas no caso da Hap, ausência de bandas referentes ao monóxido de carbono. Os resultados de DRS estão de acordo com essa observação, visto que a energia de *bandgap* da Hap (4,92 eV) é maior que a energia do fóton (3,40 eV), indicando sua inatividade na fotorredução parcial do CO_2 , para esta fonte de luz. Contudo, a formação de compostos utilizando a Hap indica a presença de fotoatividade para este fotocatalisador. A fotoatividade da Hap pode estar relacionada à presença de defeitos na estrutura (NISHIKAWA *et al.*, 2007; BYSTROV *et al.*, 2016). As hidroxiapatitas não estequiométricas apresentam vacâncias na sua estrutura, que

correspondem a níveis de energia no *band gap*. Esses níveis de energia podem atuar como aprisionadores de elétrons que serão utilizados na ativação do CO_2 à $^{\bullet}\text{CO}_2^-$.

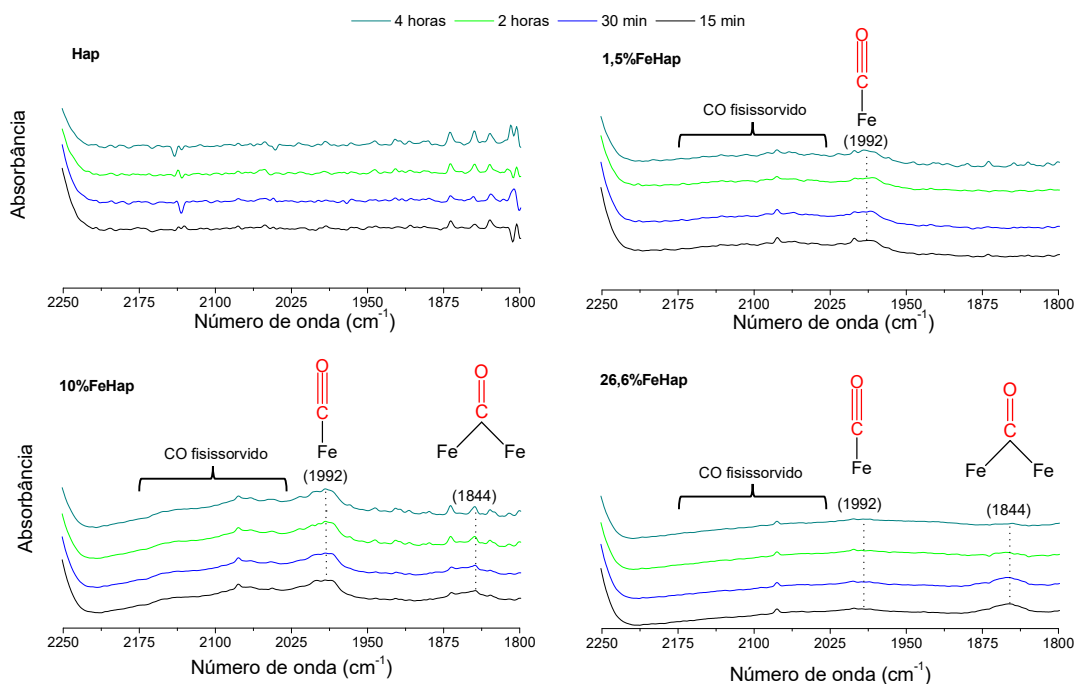


Figura 4.21 – Espectros de infravermelho dos fotocatalisadores na região 2250 – 1800 cm^{-1} .

Já nas amostras dopadas com átomos de ferro, observa-se a presença de bandas referentes ao monóxido de carbono quimissorvido nesses metais. A presença dessas bandas é um indicativo da fotorredução parcial do CO_2 à CO nos átomos de ferro. A utilização do ferro em sistemas fotocatalíticos tem se mostrado muito eficaz quanto a ativação de CO_2 em CO (CHEN *et al.*, 2019; DAO *et al.*, 2019; NISHIMURA *et al.*, 2019)

O monóxido de carbono livre na fase gasosa, absorve em 2143 cm^{-1} , dando origem ao modo de vibração por deformação axial. Porém, nos espectros de infravermelho obteve-se bandas em 1992 e 1844 cm^{-1} , atribuídas ao CO quimissorvido nos átomos de ferro, monodentado e em ponte, respectivamente. Além do CO fisissorvido que compreende a ampla banda localizada entre 2170 e 2030 cm^{-1} . Esse deslocamento para menores números de onda é decorrente da interação entre o ferro e o grupamento carbonila. Esta interação enfraquece a ligação entre carbono e oxigênio, refletindo no deslocamento para menores números de onda no qual o monóxido de

carbono absorve. O grau de deslocamento segue a ordem: ponte (quimissorção) > monodentado (quimissorção) > fisissorção.

As atribuições feitas neste estudo estão de acordo com as encontradas na literatura. LECLERC *et al.* (2011) identificaram uma banda em 2169 cm^{-1} como sendo do CO fisissorvido nos átomos de Fe no MIL-100(Fe). QUEAU e POILBLANC (1971) realizaram experimentos de quimissorção de CO sobre filmes metálicos de Fe, atribuindo ao monóxido de carbono monodentado a banda localizada em 1915 cm^{-1} . Já EISCHENS e PLINSKIN (1958) detectaram a forma de adsorção monodentada em 1960 cm^{-1} , utilizando partículas de Fe dispersadas em um suporte de sílica não poroso. As estruturas monodentada (2080 e 2034 cm^{-1}) e em ponte (1828 cm^{-1}) foram constatadas estarem presentes na estrutura da eneacarbonila de ferro $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (SHELIN e PITZER, 1950). Vale ressaltar que dados de espectroscopia de infravermelho de carbonilas metálicas foram muito utilizados em estudos de adsorção em metais na atribuição de bandas, visto que a energia de ligação em uma quimissorção possui ordem de ligação semelhante as de uma ligação química.

A estrutura de adsorção linear está presente em todas as amostras contendo ferro em sua estrutura. Para baixos teores de ferro ($1,5\%\text{FeHap}$), essa é a única forma de adsorção. Já a presença da estrutura de adsorção em ponte é notada para altos teores de ferro, sendo a mesma predominante na amostra $26,6\%\text{FeHap}$. Este comportamento revela que a adsorção em ponte é a preferencial. Com base nos dados de composição química por FRX, verifica-se que esta tendência é diretamente proporcional ao teor de Fe^{3+} na estrutura cristalina. Com o aumento do teor de Fe^{3+} , a distância entre os átomos de ferro diminui, tornando a adsorção em ponte mais favorável do ponto de vista estrutural. Isso se torna mais evidente conforme o teor de ferro na estrutura aumenta.

Passando à região entre $1750 - 1350\text{ cm}^{-1}$, localiza-se as bandas referentes aos modos de vibração de grupos funcionais presentes em bicarbonatos e carbonatos. Os modos de vibrações que esses compostos apresentam nesta região se caracterizam como deformações axiais do grupo carbonila e de ligações O-C-O conjugadas. Os espectros de infravermelho neste intervalo são apresentados na Figura 4.22, para cada fotocatalisador.

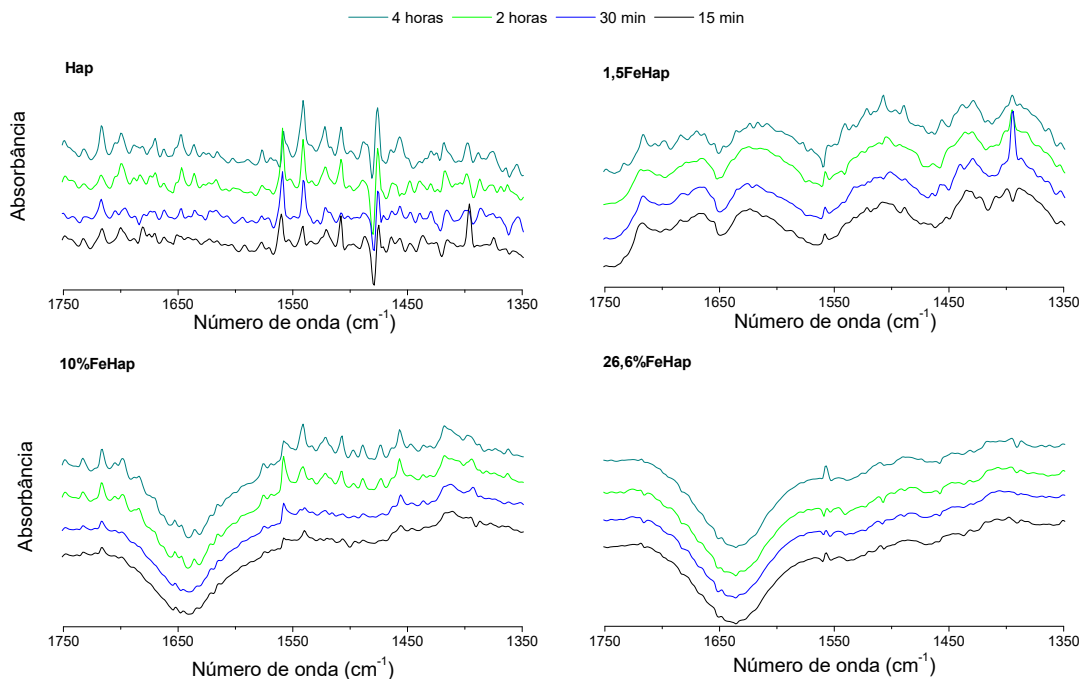


Figura 4.22 – Espectros de infravermelho dos fotocatalisadores na região 1750 – 1350 cm^{-1} .

A presença de bicarbonatos e carbonatos ocorre mediante a adsorção de CO_2 na hidroxiapatita. O bicarbonato se forma através da adsorção nos íons O^{2-} dos sítios OH. Quando a adsorção de CO_2 ocorre sobre os íons O^{2-} do grupo fosfato, o carbonato é formado. DIALLO-GARCIA *et al.* (2014a) propuseram mecanismos de adsorção do CO_2 sobre a hidroxiapatita, ilustrados na Figura 4.23.

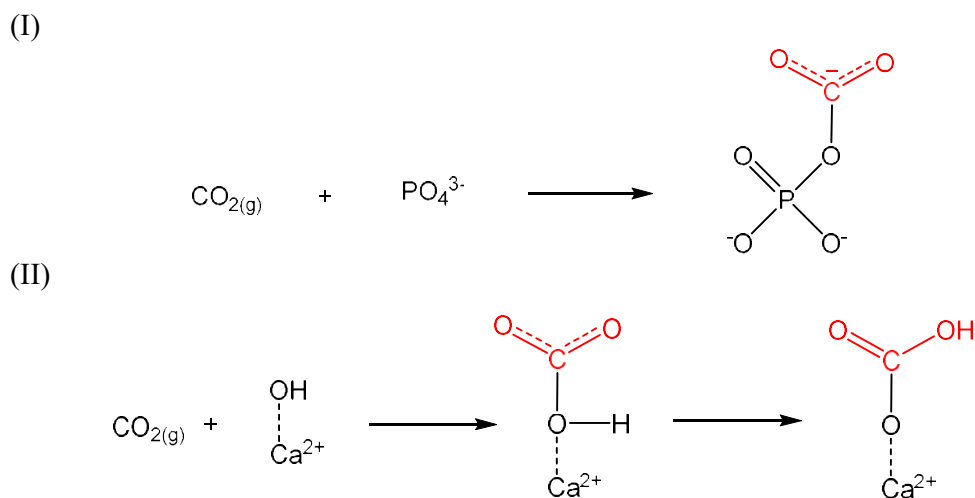


Figura 4.23 – Mecanismo de adsorção de CO_2 nos sítios (I) PO_4^{3-} ; (II) OH (Fonte: DIALLO-GARCIA *et al.*, 2014a).

Observa-se que há uma transferência de próton da hidroxila de superfície para o átomo de oxigênio do CO₂. Porém, os autores não mencionam como ocorre essa transferência que pode ser intramolecular ou intermolecular. Há registros na literatura que declaram a rota intermolecular como a mais provável. BALTRUSAITIS *et al.* (2006) fizeram uso de espectroscopia FTIR, marcação isotópica e cálculos de química quântica em experimentos de adsorção de CO₂ sobre óxidos metálicos. Os pesquisadores comentaram que ambas as transferências são viáveis do ponto de vista termodinâmico, porém a transferência intermolecular é energeticamente mais favorável.

Além de bicarbonatos e carbonatos, a formação de água também foi detectada na adsorção de CO₂ sobre hidroxiapatita (CHENG *et al.*, 1998a; CHENG *et al.*, 1998b; DIALLO-GARCIA *et al.*, 2014a; DIALLO-GARCIA *et al.*, 2014b). A explicação proposta nestes estudos consiste na incorporação de CO₂ como carbonato na superfície da hidroxiapatita, mediante a substituição de duas hidroxilas, mostrado na Figura 4.24.

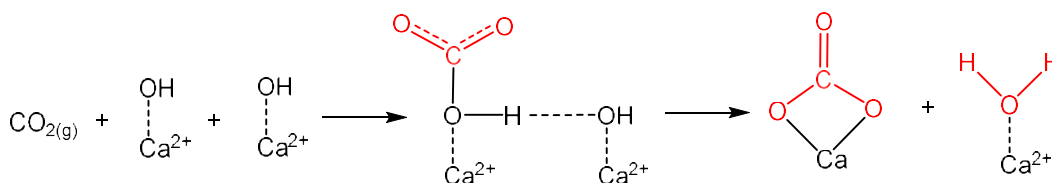


Figura 4.24 – Mecanismo de formação de carbonato nos sítios OH (Fonte: CHENG *et al.*, 1998a).

Por meio de uma análise qualitativa dos espectros, percebe-se que o fotocatalisador Hap apresenta bandas bem definidas com intensidade baixa à moderada, em todo o intervalo. Conforme o teor de ferro aumenta, observa-se bandas com intensidade cada vez menor, indicando a diminuição da formação de bicarbonatos e carbonatos que se formam nos sítios OH. Esta tendência pode ser explicada a partir da análise de FRX, através da qual verifica-se que com a elevação do teor de ferro, ocorre a diminuição da razão estequiométrica (Ca+Fe)/P e conseqüentemente da concentração de sítios OH, sobre o qual essas espécies se formam.

Os carbonatos adsorvidos nos sítios fosfato apresentam bandas com intensidade muito fraca, tendo em vista a temperatura de 70°C na qual a fotorreação foi realizada. DIALLO-GARCIA *et al.* (2014a) relatam em seu estudo a forte influência da

temperatura sobre essas bandas. CHENG *et al.* (1998b) afirmam que à temperatura ambiente, o dióxido de carbono não é adsorvido como carbonato nos sítios PO_4^{3-} .

Tabela 4.5 – Referências de bandas de infravermelho para bicarbonatos e carbonatos

	CHENG <i>et al.</i> (1998b)	DIALLO-GARCIA <i>et al.</i> (2014a)
OH – carbonato	1500, 1447 e 1414 cm^{-1}	1501, 1444, 1420, 1414 e 1409 cm^{-1}
PO_4^{3-} – carbonato	1550 e 1457 cm^{-1}	1545, 1485, 1456 e 1385 cm^{-1}
OH – bicarbonato	-	1758, 1704, 1673, 1664 e 1398 cm^{-1}

A região do espectro no intervalo 3700 – 3550 cm^{-1} abrange os modos vibracionais referentes ao grupo funcional OH presente na água, no fosfato e no bicarbonato, como pode ser visto na Figura 4.25.

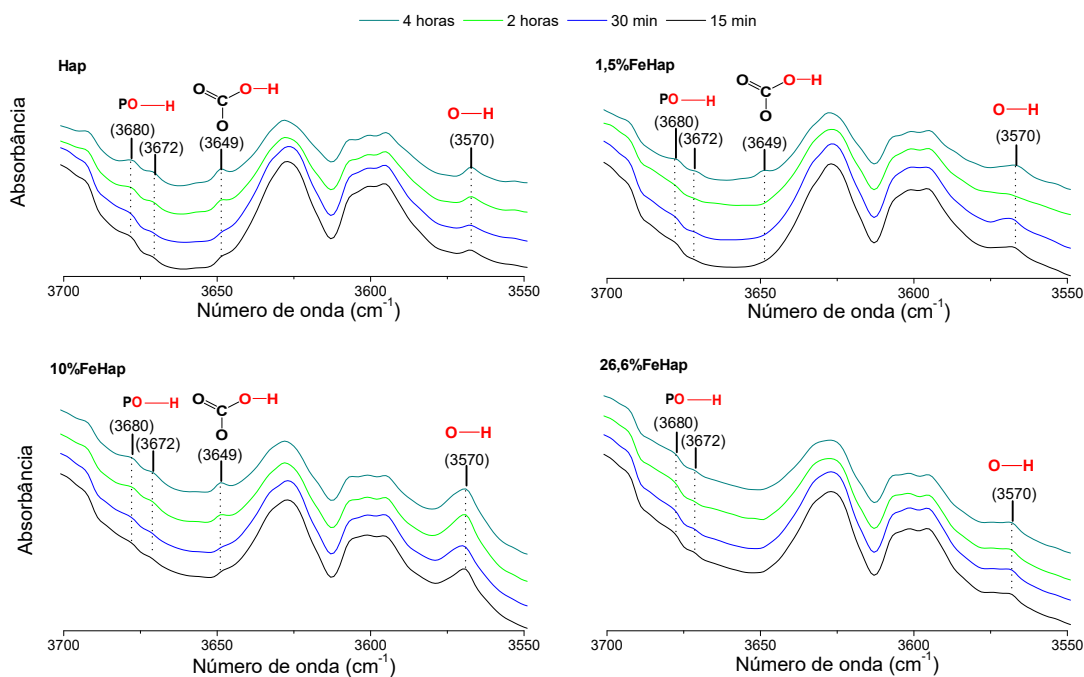


Figura 4.25 – Espectros de infravermelho dos fotocatalisadores na região de 3700 – 3550 cm^{-1} .

As bandas 3680 e 3672 cm^{-1} foram observadas em todos os fotocatalisadores e são referentes ao grupo fosfato protonado. A presença deste grupo é um indicativo de que todos os fotocatalisadores foram ativados durante a reação. Isso porque, a lacuna fotogerada na banda de valência (PO_4^{3-}) oxida a molécula de hidrogênio presente na câmara, gerando o próton H^+ , conforme ilustrado na Figura 4.26.

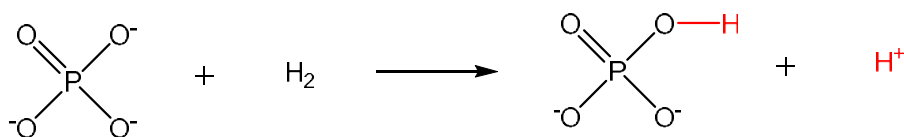


Figura 4.26 – Mecanismo de protonação do grupo fosfato.

Este próton, provavelmente será utilizado na redução fotocatalítica do CO_2 para formação de hidrocarbonetos. Também existe a possibilidade deste próton ser utilizado na protonação de bicarbonatos, competindo com o mecanismo de transferência de prótons.

A formação de água é identificada pela banda em 3570 cm^{-1} , referente a hidroxilas da molécula de água que ocupam vacâncias de rede do material. A identificação das bandas referentes a água e ao grupo fosfato protonado está de acordo com estudos de infravermelho encontrados na literatura (CHENG *et al.*, 1998a e b; DIALLO-GARCIA *et al.*, 2014a e b; ISHIKAWA *et al.*, 1988; ISHIKAWA *et al.*, 2000).

A região do espectro no intervalo 3100 – 2700 cm^{-1} é caracterizada pela presença de bandas atribuídas aos modos de vibração por deformação axial da ligação C-H presentes em hidrocarbonetos. A Figura 4.27 apresenta os espectros de infravermelho referentes a esta região para cada um dos fotocatalisadores.

A banda em 2950 cm^{-1} é atribuída ao modo de vibração por deformação axial assimétrico da ligação C-H presente no grupo metila ($-\text{CH}_3$). Esta banda está associada à formação do metano adsorvido nos átomos de ferro. Já a ampla banda centrada em 2890 cm^{-1} é referente ao modo de vibração por deformação axial da ligação C-H presente no etileno adsorvido. Vale ressaltar que a correspondente simétrica da banda 2950 cm^{-1} pode estar contribuindo com esta última.

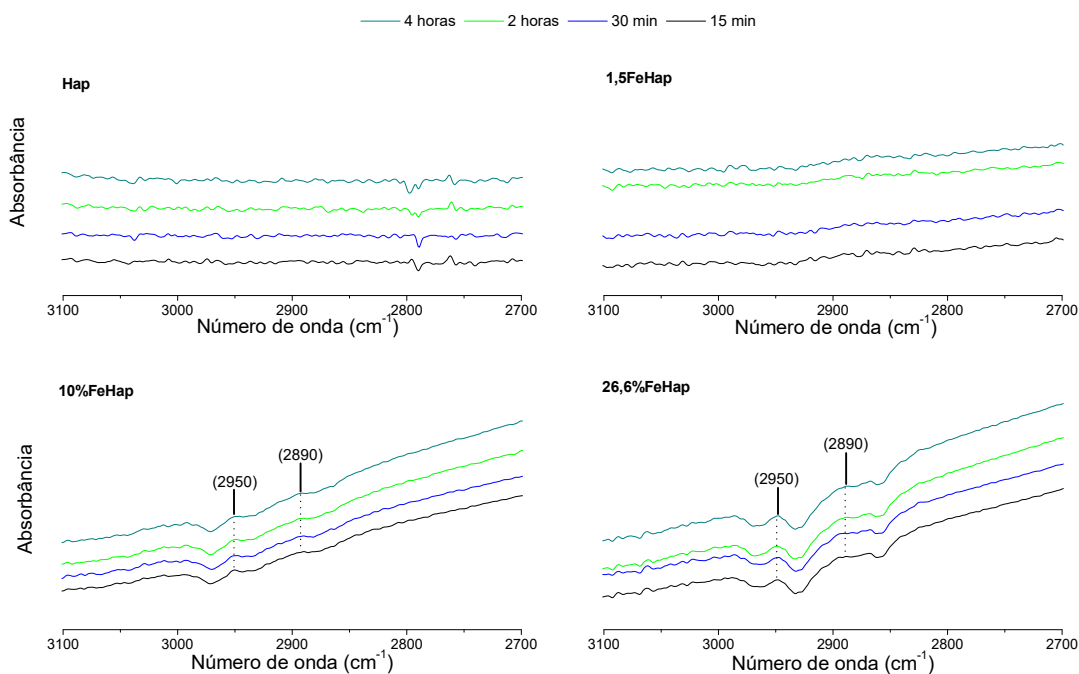


Figura 4.27 – Espectros de infravermelho dos fotocatalisadores na região 3100 – 2700 cm⁻¹.

4.2.3 Avaliação por Espectrometria de Massas

Uma análise qualitativa e semi-quantitativa dos perfis obtidos no espectrômetro de massas permitiu identificar os compostos presentes, como também detectar a atividade fotocatalítica do material estudado. Todos os compostos detectados ao final das 4 horas de fotorreação para todos os fotocatalisadores podem ser observados nos histogramas nas Figuras 4.28 e 4.29 e foram: H₂O, CO, O₂, CH₄ e C₂H₄.

Embora a presença de H₂ não possa ser detectada no DRIFTS, a formação de H₂O, CH₄ e C₂H₄ atesta sua presença atuando como fonte de próton H⁺.

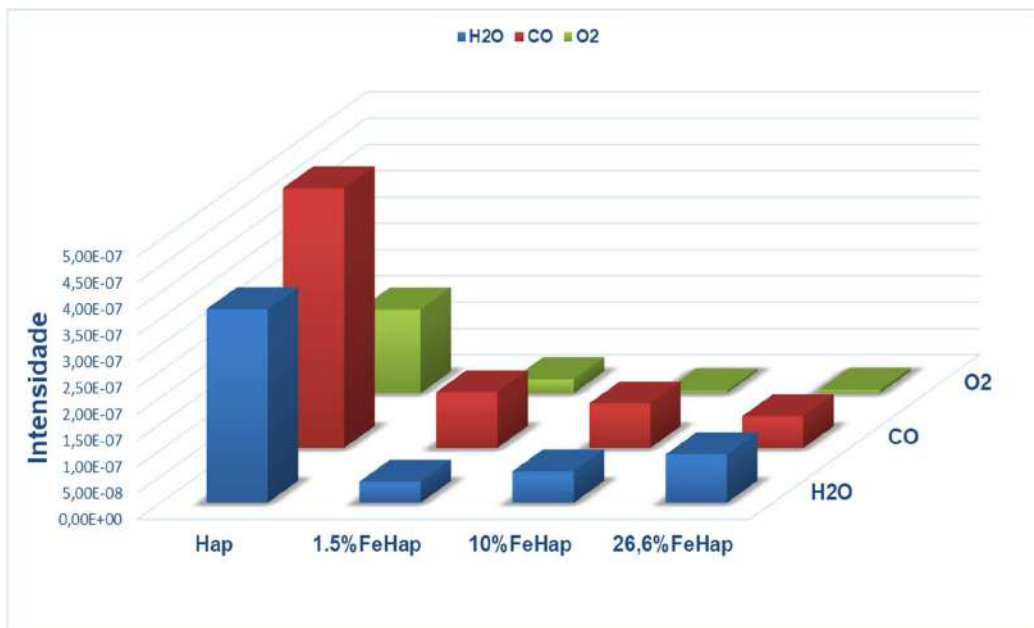


Figura 4.28 – Produção de H₂O, CO e O₂ detectada no espectrômetro de massas para os fotocatalisadores Hap, 1,5%FeHap, 10%FeHap* e 26,6%FeHap.

O monóxido de carbono e a água foram os produtos principais nas fotorreações para todos os fotocatalisadores, nesta ordem. Porém, a água foi o produto principal para o fotocatalisador 26,6%FeHap. A presença de água detectada no espectrômetro de massas é assegurada pelas atribuições feitas as bandas localizadas em 3570 e 3250 cm⁻¹ no DRIFTS referentes ao grupo OH da molécula de água. Já as bandas em 2077, 1992 e 1844 cm⁻¹ referentes ao CO adsorvido nos átomos de Fe são corroboradas pelo sinal de CO no espectrômetro de massas. Assim como o H₂, o oxigênio é detectado apenas na unidade de espectrômetro de massas.

Observa-se que os produtos de maior valor agregado como o CH₄ e o C₂H₄ foram formados utilizando os fotocatalisadores 10%FeHap e o 26,6%FeHap, como pode ser visto na Figura 4.29. A identificação destes compostos corrobora com os resultados de DRIFTS, com as bandas localizadas em 2950 e 2890 cm⁻¹ associadas aos mesmos.

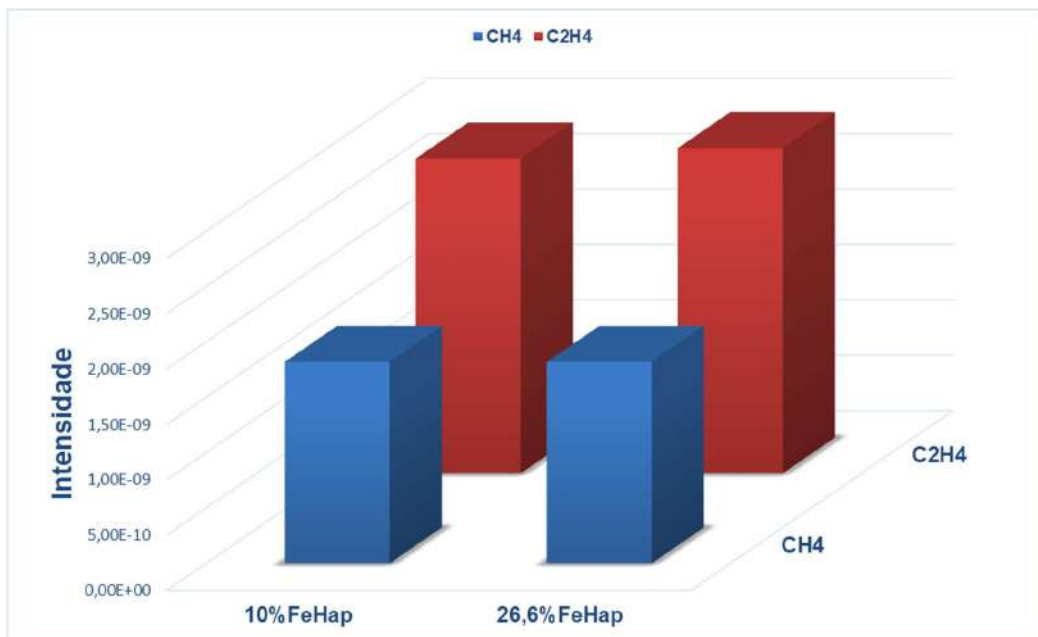
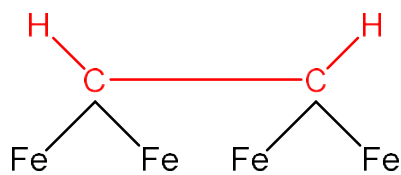


Figura 4.29 – Produção de CH₄ e C₂H₄ detectado no espectrômetro de massas para os fotocatalisadores 10%FeHap e 26,6%FeHap.

As formas de adsorção metano monodentado e etileno, cujos átomos de carbono estão adsorvidos em ponte, condizem com as correspondentes bandas e podem ser observadas na Figura 4.30.

a)



b)

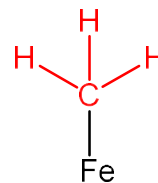


Figura 4.30 – Modelos de adsorção de hidrocarbonetos. a) etileno; b) metano.

Além do metano, há possibilidade do etileno formado contribuir com a banda em 2950 cm⁻¹. Para que isso seja possível, o etileno deve estar adsorvido de tal forma que haja um grupo metila e uma ligação C-H que justifique esta possibilidade, como pode ser visto na Figura 4.31.

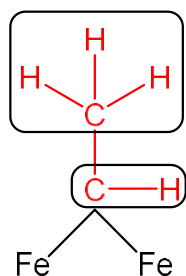


Figura 4.31 – Modelo de adsorção em ponte do etileno.

Considerações finais

Neste trabalho, pode-se observar que todas as hidroxiapatitas apresentaram atividade fotocatalítica. No fotocatalisador Hap, a fotoatividade provavelmente está relacionada com a presença de vacâncias de OH, como também prováveis vacâncias de oxigênio no grupo PO_4^{3-} , geradas pela incidência de luz UV no material. Essas vacâncias atuam como armadilhas de elétrons e lacunas fotogeradas, que reduz as moléculas de CO_2 , através de sua ativação à $^*\text{CO}_2^-$, e oxida as moléculas de H_2 , respectivamente.

Já nas hidroxiapatitas dopadas com ferro, a verificação de fotoatividade decorreu das modificações nas propriedades óticas e eletrônicas proporcionadas pela presença de íons Fe^{+3} . Isto porque, os átomos de ferro possuem alta capacidade de absorção de luz, reduzindo a energia de *bandgap* da hidroxiapatita, e assim deslocando seu espectro de absorção para maiores comprimentos de onda, conforme pode ser visto nos resultados de DRS UV-vis nas Figuras 4.7, 4.8 e na Tabela 4.4. Além disso, o conjunto de estados de oxidação ($\text{Fe}^{4+}/\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$) apresentado pelos íons Fe^{3+} promove a diminuição da recombinação, como também o aumento da migração de cargas fotogeradas para a superfície do fotocatalisador. Nos resultados obtidos por DRIFTS, as bandas de CO adsorvidas nos átomos de ferro observadas logo no primeiro minuto de fotorreação (Figuras 4.12, 4.15 e 4.18), evidenciam que a presença deste metal proporcionou ao material a alta capacidade em ativar o CO_2 .

Além das modificações nas propriedades óticas e eletrônicas, a introdução de ferro na hidroxiapatita provocou mudanças estruturais e químicas que foram fundamentais principalmente quanto a seletividade. A formação de hidrocarbonetos (CH_4 e C_2H_4) foi obtida apenas para fotocatalisadores com elevado teor de ferro

(10%FeHap e 26,6%FeHap), e a quantidade obtida é maior, quanto maior é o teor deste metal (26,6%FeHap), conforme pode ser visto nos espectros de infravermelho do fotocatalisador 26,6%FeHap, cujas bandas 2950 e 2890 cm^{-1} são mais intensas que as apresentadas pelo 10%FeHap. Através da análise dos espectros de infravermelho, já realizada neste estudo, foi constatado que a formação de CH_4 e C_2H_4 tem como intermediário o radical $\cdot\text{C}$ adsorvido nos átomos de ferro. Visto que foram observadas duas formas de adsorção (monodentada e ponte), pode-se concluir que a seletividade para a obtenção de metano e etileno está relacionada a possibilidade de formação do radical $\cdot\text{C}$ monodentado e em ponte, respectivamente. A partir dos resultados de FRX, observa-se que com o aumento do teor de ferro, a razão Fe/P aumenta. Isto indica a presença maior de íons Fe^{3+} na estrutura, aumentando a probabilidade de formação do radical $\cdot\text{C}$ adsorvido neste metal. Além disso, a distância entre os átomos de ferro diminui, tornando a adsorção em ponte mais favorável do ponto de vista estrutural. Logo, pode-se concluir que a elevação do teor de Fe^{3+} aumenta a seletividade para a formação de CH_4 e C_2H_4 .

A cristalinidade do fotocatalisador não influenciou sua fotoatividade. Nos difratogramas das Figuras 4.2 e 4.3, observa-se que a amostra 26,6%FeHap é a menos cristalina, sendo observado certo grau de amorficidade causado pelo elevado teor de ferro na sua estrutura. Contudo, este fotocatalisador foi o mais fotoativo quanto a formação de metano e etileno.

Assim como a cristalinidade, a superfície específica também não provocou alterações na eficiência do processo. Segundo os dados de fisissorção de N_2 , o fotocatalisador 1,5%FeHap apresentou a maior superfície específica em comparação com os outros fotocatalisadores. Todavia, nos espectros de infravermelho desta amostra (Figura 4.12) pode-se observar que as bandas de monóxido de carbono adsorvidas nos átomos de ferro possuem menor intensidade do que as observadas para fotocatalisadores com maior teor de ferro. Isso indica que a fotorredução do CO_2 a CO ocorreu em menor extensão.

4.2.4 Proposta de mecanismo de reação

A partir dos resultados de DRIFTS e espectrometria de massas, em conjunto com propostas reacionais encontradas na literatura, foi sugerido um provável mecanismo reacional para as hidroxiapatitas substituídas por ferro.

Os produtos obtidos utilizando-se hidroxiapatitas substituídas por ferro (1,5%FeHap, 10%FeHap e 26,6%FeHap) foram: CO, H₂O, O₂, CH₄ e C₂H₄. Contudo, os dois últimos foram obtidos apenas para altos teores de ferro (10% e 26,6%).

Nos espectros de infravermelho gerados para todos os fotocatalisadores foi detectada a realização da oxidação fotocatalítica do H₂ pelas bandas 3680 e 3672 cm⁻¹ (Figuras 4.14, 4.17 e 4.20), referentes ao fosfato protonado. A fotooxidação do H₂, cujo mecanismo pode ser visto na Figura 4.32, fornece prótons H⁺ que são utilizados na fotorredução catalítica do CO₂ para formação de H₂O e hidrocarbonetos.

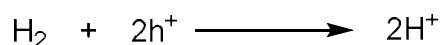


Figura 4.32 – Oxidação Fotocatalítica do H₂.

Para o mecanismo de redução fotocatalítica de CO₂, sugere-se que ocorra por meio de três rotas de reação designadas de acordo com o primeiro intermediário formado: (a) íon carboxilato; (b) monóxido de carbono; (c) radical C.

A rota do íon carboxilato conduz a formação de CO e H₂O. A formação deste íon é verificada pela presença das bandas 1558 cm⁻¹, 1394 cm⁻¹ e 1397 cm⁻¹ (Figuras 4.12, 4.15 e 4.18). Estas bandas representam modos de vibração por deformação axial assimétrico (1558 cm⁻¹) e simétrico (1394 e 1397 cm⁻¹).

As etapas subsequentes a formação do íon [•]CO₂⁻ consiste na origem de um radical formiato, por meio de uma transferência de próton H⁺, que por sua vez gera o íon formiato, quando um elétron é transferido. A presença destes intermediários provavelmente está relacionada a algumas bandas próxima a 1700 cm⁻¹. Por fim, o monóxido de carbono e a água são gerados mediante a transferência de mais um próton H⁺. Essa rota do íon carboxilato foi proposta por meio de modificações no mecanismo apresentado no trabalho de CHENG *et al.* (2017). O mecanismo de redução fotocatalítica descrito pode ser observado na Figura 4.33.

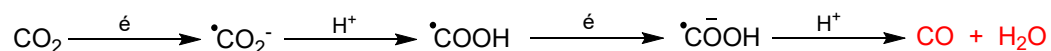


Figura 4.33 – Rota do íon carboxilato.

Na rota do monóxido de carbono, rota (b), primeiramente o CO_2 é reduzido parcialmente a CO. Como visto nas seções anteriores, a hidroxiapatita com teor de Fe^{3+} igual a 1,5% apresenta apenas CO monodentado, já as com teores de 10% e 26,6% apresentam CO monodentado e quimissorvido em ponte. A intensidade deste último diminui ao longo das 4 horas de fotorreação. Esta diminuição ocorre em virtude da dessorção do CO.

Por fim, a rota do radical C consiste na quimissorção dissociativa total do CO_2 gerando o radical $\cdot\text{C}$ e oxigênio. Uma das etapas da formação do etileno compreende a ligação deste intermediário com o CO_2 livre na fase gasosa, gerando o íon carboxilato. Este íon reage com uma série de elétrons e prótons gerando água e o radical $\cdot\text{C}^{3-}$, que após interagir com um elétron e um próton, quimissorve nos átomos de ferro. Na literatura, encontra-se propostas reacionais que se baseiam na formação do radical C diretamente do CO_2 , como no trabalho de TAN *et al.* (2006) que utilizaram TiO_2 para a obtenção de CH_4 .

Neste trabalho sugere-se que todos os fotocatalisadores substituídos por ferro seguiram as rotas reacionais do íon carboxilato e do monóxido de carbono. Considerando que a rota do radical C conduz a formação de metano e etileno, a mesma foi seguida apenas para as hidroxiapatitas com maiores teores de ferro, de 10% e de 26,6%. Essa sugestão é respaldada pelo fato das bandas referentes ao metano e etileno serem detectadas no primeiro minuto de reação. Logo, a quimissorção dissociativa do CO_2 e a reação de metanação acontecem em uma taxa muito alta. Com a formação deste intermediário ($\cdot\text{C}$), o mesmo reage com prótons H^+ e elétrons fotogerados, gerando intermediários $\cdot\text{CH}_x$ que conduzem a formação de metano e etileno. O mecanismo sugerido para as rotas de monóxido de carbono e radical C pode ser visualizado na Figura 4.34.

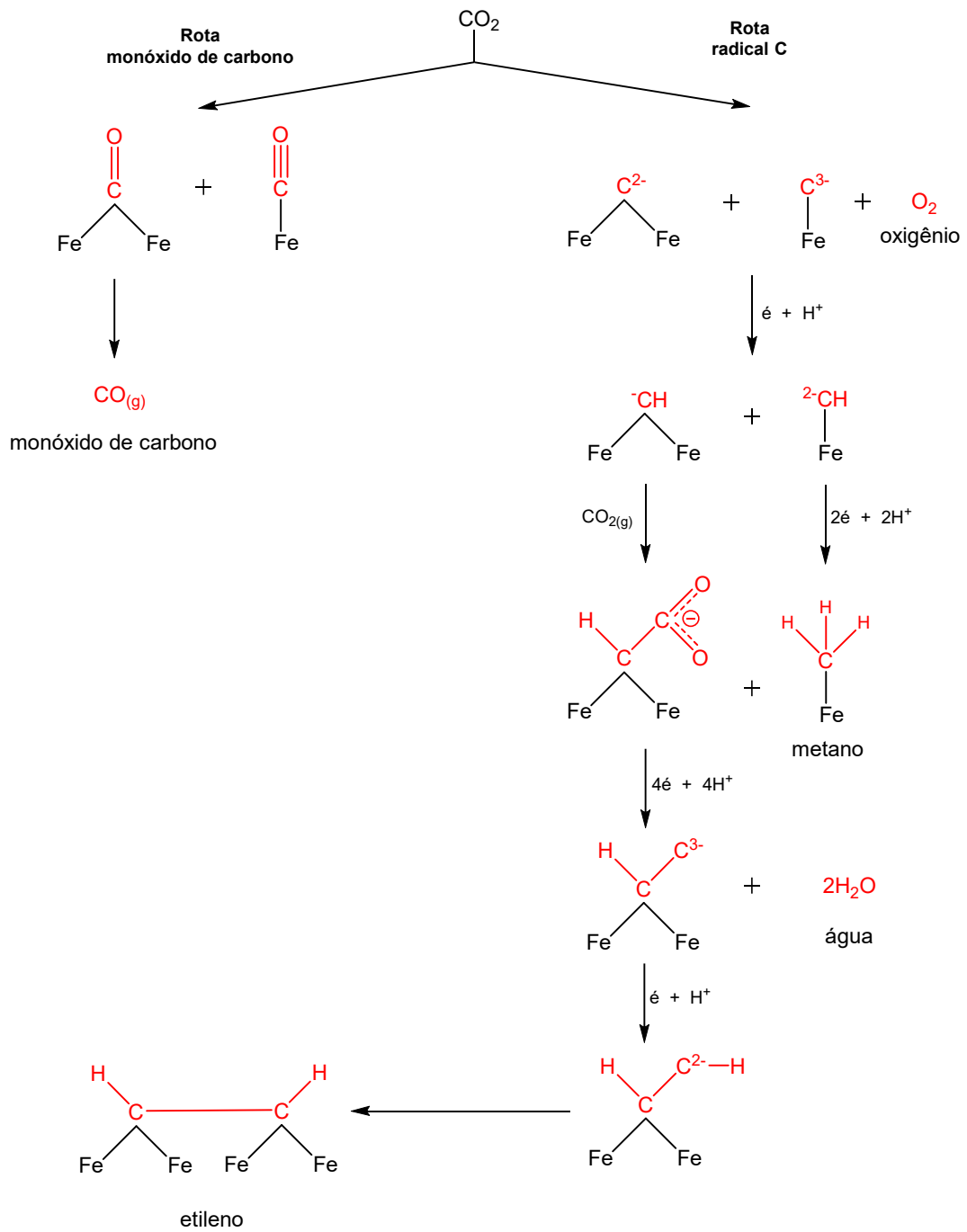


Figura 4.34 – Rota do monóxido de carbono e do radical C.

Capítulo 5

Conclusão

Este trabalho mostra sua contribuição no tema da fotorredução de CO₂ com H₂ avaliando o papel do ferro na atividade fotocatalítica de materiais à base de hidroxiapatita. Os resultados obtidos por DRIFTS e espectrometria de massas permitem afirmar que todas as amostras apresentaram fotoatividade. Vale destacar a obtenção de hidrocarbonetos como o metano e etileno para as amostras com teores mais elevados de ferro. As conclusões detalhadas deste estudo são exibidas a seguir.

- A introdução de ferro na estrutura da hidroxiapatita resultou na elevação da superfície específica em todas as amostras.
- Apenas a fase de hidroxiapatita foi identificada em todos os fotocatalisadores, nos quais não foram identificadas fases segregadas (hematita, magnetita, ferro metálico e fosfato férrico), indicando que o ferro está bem disperso na estrutura da hidroxiapatita.
- De acordo com os resultados de microscopia eletrônica de varredura, a introdução de baixos teores de ferro não provocou alteração da morfologia do material. Todavia, para altos teores de ferro, observou-se a presença de aglomerações (10%FeHap) e alteração de morfologia (26,6%FeHap).
- De acordo com os resultados de DRS UV-vis, a introdução de ferro na estrutura da hidroxiapatita reduz a energia de *bandgap*, deslocando a faixa de absorção para maiores comprimentos de onda. Os valores de energia de *bandgap* das hidroxiapatitas dopadas com ferro estão compreendidos na faixa que vai de 2,72 a 2,08 eV.
- Todas as amostras utilizadas como fotocatalisador apresentaram formação de H₂O, CO e O₂. Porém, CH₄ e C₂H₄ foram obtidos utilizando apenas as amostras 10%FeHap e 26,6%FeHap.
- Apesar da energia de *bandgap* da hidroxiapatita sem dopagem (Hap) ser maior do que a energia do fóton de luz incidida sobre a amostra, a mesma apresentou atividade fotocatalítica. Provavelmente, a fotoatividade dessa amostra está

relacionada com a presença de vacâncias de OH e de O no grupo PO_4^{3-} geradas pela luz UV.

- A alta superfície específica do fotocatalisador 1,5%FeHap não provocou um efeito expressivo na eficiência fotocatalítica, visto que este material não apresentou formação de hidrocarbonetos. Contudo, observou-se um aumento da presença de carbonatos e bicarbonatos na superfície do material.
- A composição química foi uma variável importante na eficiência do processo, visto que elevados teores de ferro viabiliza a adsorção em ponte e consequentemente a formação de CH_4 e C_2H_4 .
- A diminuição da cristalinidade em virtude do alto teor de ferro não influenciou negativamente a fotoatividade, visto que a formação de CH_4 e C_2H_4 foram detectadas com o uso do fotocatalisador 26,6%FeHap.
- Todos os fotocatalisadores substituídos por ferro mostraram indícios de seguir as rotas reacionais do íon carboxilato e do monóxido de carbono. Apenas os fotocatalisadores com elevados teores de ferro (10% e 26,6%) apresentaram tendência a seguir a rota do radical C, que conduz a formação de metano e etileno.

Sugestões para trabalhos futuros

Com o objetivo de validar um mecanismo reacional para a hidroxiapatita substituída com ferro em uma redução fotocatalítica do CO_2 , assim como obter um melhor entendimento deste material nesta reação, algumas sugestões de trabalhos futuros seriam:

- Utilizar reagentes marcados para uma melhor elucidação do mecanismo de reação;
- Utilização da teoria do funcional da densidade;
- Realização de testes fotocatalíticos no reator.

Capítulo 6

Referências Bibliográficas

ABDULLAH, H., KHAN, M. M. R., ONG, H. R., YAAKOB, Z., 2017, “Modified TiO₂ photocatalyst for CO₂ photocatalytic reduction: An overview”, *Journal of CO₂ Utilization*, v. 22, pp. 15-32.

ANPO, M., CHIBA, K., 1992, “Photocatalytic reduction of CO₂ on anchored titanium oxide catalysts”, *Journal of Molecular Catalysis*, v. 74, pp. 207-212.

ARAÚJO, A. L. P., Estudo de Adsorção de Chumbo por Carvão Mineral. ICTR 2004 – Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia em Resíduos e Desenvolvimento Sustentável. Florianópolis/SC. 2004.

ASADA, M.; MIURA, Y.; OSAKA, A., 1988, “Hydroxyapatite Crystals and their Behavior as Seeds for Crystal Growth”; *Journal Materials Science*, v. 23, pp. 3202 - 3205.

BALTRUSAITIS, J., JENSEN, J. H., GRASSIAN, V. H., 2006, “FTIR Spectroscopy Combined with Isotope Labeling and Quantum Chemical Calculations to Investigate Adsorbed Bicarbonate Formation Following Reaction of Carbon Dioxide with Surface Hydroxyl Groups on Fe₂O₃ and Al₂O₃”, *J. Phys. Chem. B*, v. 110, pp. 12005-12016.

BLYHOLDER, G., SHIHABI, D., WYATT, W. V., BARTLETT, R., 1976, “Adsorption and Interaction of C₂H₄, H₂, CO, and Organic Acids on Fe, Co, and Ni”, *Journal of Catalysis*, v. 43, pp. 122-130.

BYSTROV, V. S., PICCIRILLO, C., TOBALDI, D. M., CASTRO, P. M. L., COUTINHO, J., KOPYL, S., PULLAR, R. C., 2016, “Oxygen vacancies, the optical band gap (E_g) and photocatalysis of hydroxyapatite: Comparing modelling with measured data”, *Applied Catalysis B-Environmental*, v. 196, pp. 100-107.

CALDAS, C., 2016, *Síntese e Modificações Químicas e Topológicas de Fosfatos de Cálcio Nanoestruturados*. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

CAMARGO, C. L. M., 2017, *Estudo em Múltiplas Escalas da Sorção de Mercúrio Elementar Gasoso em Adsorventes com Base em Hidroxiapatita*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

CHAI, Y., DING, J., WANG, L., LIU, Q., REN, J. DAI, L., 2015, “Enormous enhancement in photocatalytic performance of Ag₃PO₄/HAp composite: A Z-scheme mechanism insight”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 196, pp. 29-36.

CHONG, R., FAN, Y., DU, Y., LIU, L., CHANG, Z., LI, D., 2018, “Hydroxyapatite decorated TiO₂ as efficient photocatalyst for selective reduction of CO₂ with H₂O into CH₄”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 49, p. 22329-22339.

CHENG, Z. H., YASUKAWA, A., KANDORI, K., ISHIKAWA, T., 1998a, “FTIR Study of Adsorption of CO₂ on Nonstoichiometric Calcium Hydroxyapatite”, *Langmuir*, v.14, pp. 6681-6686.

CHENG, Z. H., YASUKAWA, A., KANDORI, K., ISHIKAWA, T., 1998b, “FTIR Study on Incorporation of CO₂ into Calcium Hydroxyapatite”, *Journal of the Chemical Society*, v. 94, pp. 1501-1505.

CHENG, X., DONG, P., HUANG, Z., ZHANG, Y., CHEN, Y., NIE, X., ZHANG, X., 2017, “Green synthesis of plasmonic Ag nanoparticles anchored TiO₂ nanorod arrays using cold plasma for visible-light-driven photocatalytic reduction of CO₂”, *Journal of CO₂ Utilization*, v. 20, pp. 200-207.

CHENG L., QIN Y., CHEN G., LI M., CAI L., QIU Y., FAN H., ROBERT M., LAU T. C., 2019, “A Molecular Noble Metal-free System for Efficient Visible Light-driven Reduction of CO₂ to CO”, *Dalton Transactions*, v. 48, pp. 9596-9602.

CHORKENDORFF, I., NIEMANTSVERDRIET, J. W., 2003, *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*. 1 ed. Wiley-VCH Verlag GmbH.

DAO, X. Y., GUO, J. H., WEI, Y. P., GUO, F., LIU, Y., SUN, W. Y., 2019, “Solvent-Free Photoreduction of CO₂ to CO Catalyzed by Fe-MOFs with Superior Selectivity”, *Inorganic Chemistry*, v. 58, pp. 8517-8524.

DIALLO-GARCIA, S., OSMAN, M. B., KRAFFT, J.-M., CASALE, S., THOMAS, C., KUBO, J., COSTENTIN, G., 2014a, “Identification of Surface Basic

Sites and Acid-Base Pairs of Hydroxyapatite”, *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 118, pp. 12744-12757.

DIALLO-GARCIA, S., OSMAN, M. B., KRAFFT, J.-M., BOUJDAY, S., COSTENTIN, G., 2014b, “Discrimination of infrared fingerprints of bulk and surface POH and OH of hydroxyapatites”, *Catalysis Today*, v. 226, pp. 81-88.

ELLIOTT, J. C., 1994, *Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates*, Studies in Inorganic Chemistry, Elsevier.

FERREIRA NETO, V. J. M., 2015, *Processo fotocatalítico aplicado à geração de energia – redução fotocatalítica de dióxido de carbono*. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

FU, C., SAVINO, K., GABRYS, P., ZENG, A., GUAN, B., OLVERA, D., WANG, C., SONG, B., AWAD, H., GAO, Y., YATES, M. Z., 2015, “Hydroxyapatite Thin Films with Giant Electrical Polarization”, *Chemistry of Materials*, v. 27, pp. 1164-1171.

GIANNAKOPOULOU, T., TODOROVA, N., ROMANOS, G., VAIMAKIS, T., DILLERT, R., BAHNEMANN, D., TRAPALIS, C., 2012, “Composite hydroxyapatite/TiO₂ materials for photocatalytic oxidation of NO_x”, *Materials Science and Engineering B*, v. 177, pp. 1046-1052.

GOLSHAN, M., ZARE, M., GOUDARZI, G., ABTAHI, M., BABAEI, A. A., 2017, “Fe₃O₄@HAP-enhanced photocatalytic degradation of Acid Red 73 in aqueous suspension: Optimization, kinetic, and mechanism studies”, *Materials Research Bulletin*, v. 91, pp. 59-67.

GUO, J., DONG, F., ZHONG, S., ZHU, B., HUANG, W., ZHANG, S., 2018, “TiO₂-Hydroxyapatite Composite as a New Support of Highly Active and Sintering-Resistant Gold Nanocatalysts for Catalytic Oxidation of CO and Photocatalytic Degradation of Methylene Blue”, *Catalysis Letters*, v. 148, pp. 359-373.

HORTA, M. K. S., 2017, *Síntese e Caracterização de Nanoestruturas de Óxido de Zinco por Via Úmida*. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

HU, M., YAO, Z., LIU, X., MA, L., HE, Z., WANG, X., 2018, “Enhancement mechanism of hydroxyapatite for photocatalytic degradation of gaseous formaldehyde over TiO₂/hydroxyapatite”, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 85, pp. 91-97.

HUMAYUN, M., XU, L., ZHOU, L., ZHENG, Z., FU, Q., LUO, W., 2018, “Exceptional Co-Catalyst Free Photocatalytic Activities of B and Fe Co-Doped SrTiO₃ for CO₂ Conversion and H₂ Evolution”, *Nano Research*, v. 11, pp. 6391-6404.

ISHIKAWA, T., WAKAMURA, M., KONDO, S., 1988, “Surface Characterization of Calcium Hydroxylapatite by Fourier Transform Infrared Spectroscopy”, *Langmuir*, v. 5, n. 1, pp. 140-144.

ISHIKAWA, T., TERAMACHI, A., TANAKA, H., YASUKAWA, A., KANDORI, K., 2000, “Fourier Transform Infrared Spectroscopy Study of Deuteration of Calcium Hydroxyapatite Particles”, *Langmuir*, v. 16, n. 26, pp. 10221-10226.

JEYALAKSHMI, V., MAHALAKSHMY, R., RAMESH, K., RAO, P. V.C., CHOUDARY, N. V., THIRUNAVUKKARASU, K., KRISHNAMURTHY, K. R., VISWANATHAN, B., 2018, “Metal oxides as photo catalysts: Modified sodium tantalate as catalyst for photo reduction of carbon dioxide”, *Molecular Catalysis*, v. 451, pp. 105-113.

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

KONG, L., WANG, C., WAN, F., ZHENG, H., ZHANG, X., 2017, “Synergistic Effect of Surface Self-Doping and Fe Species-Grafting for Enhanced Photocatalytic Activity of TiO₂ under Visible-Light”, *Applied Surface Science*, v. 396, pp. 26-35.

LECLERC, H., VIMONT, A., LAVALLEY, J. C., DATURI, M., WIERSUM, A. D., LLWELLYN, P. L., HORCAJADA, P., FÉREY, G., SERRE, C., 2011, “Infrared study of the influence of reducible iron(III) metal sites on the adsorption of CO, CO₂, propane, propene and propyne in the mesoporous metal–organic framework MIL-100”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 13, pp. 11748-11756.

LEWIS, N. S., NOCERA, D. G., 2006, “Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization”. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, v. 103, n. 43, pp. 15729-15735.

LIN, L., HOU, C., ZHANG, X., WANG, Y., CHEN, Y., HE, T., 2018, “Highly Efficient Visible-Light Driven Photocatalytic Reduction of CO₂ over g-C₃N₄ Nanosheets/Tetra(4-Carboxyphenyl) Porphyrin Iron(III) Chloride Heterogeneous Catalysts”, *Applied Catalysis B-Environmental*, v. 221, pp. 312-319.

LINIC, S., CHRISTOPHER, P., INGRAM, D. B., 2011, "Plasmonic-metal Nanostructures for Efficient Conversion of Solar to Chemical Energy". *Nature Materials*, v. 10, pp. 911-921.

LINSEBIGLER, A. L., LU, G., YATES, J. J. T., 1995, "Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results", *Chemical Reviews*, v. 95, pp. 735-758.

LIU, H., LV, T., ZHU, C., ZHU, Z., 2016, "Direct bandgap narrowing of TiO₂/MoO₃ heterostructure composites for enhanced solar-driven photocatalytic activity", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, v. 153, pp. 1-8.

LIU, W., QIAN, G., ZHANG, B., LIU, L., LIU, H., 2016, "Facile synthesis of spherical nano hydroxyapatite and its application in photocatalytic degradation of methyl orange dye under UV irradiation", *Materials Letters*, v. 178, pp. 15-17.

LIU, X., MA, J., YANG, J., 2014, "Visible-light-driven amorphous Fe(III)-substituted hydroxyapatite photocatalyst: Characterization and photocatalytic activity", *Materials Letters*, v. 137, pp. 256-259.

MANSOURNIA, M., SAFARI, Z., MAHLOUJIFAR, M., 2018, "New one-step hydrothermal synthesis of hydroxyapatite@titaniananocomposite: an approach to thermal phase durability and photocatalytic activity preservation of anatase", *Materials Research Express*, v. 5, n. 12.

MARSZEWSKI, M., CAO, S., YU, J., JARONIEC, M., 2015, "Semiconductor-based Photocatalytic CO₂ Conversion", *Materials Horizons*, v. 2, pp. 261-278.

MEYER, J. L.; FOWLER, B. O.; 1982; "Lattice Defects in Nonstoichiometric Calcium Hydroxylapatites. A Chemical Approach"; *Inorganic Chemistry*, v.21, pp. 3029-3035.

MISHRA, J., PATTANAYAK, D. S., DAS, A. A., MISHRA, D. K., RATH, D., SAHOO, N. K., 2019, "Enhanced photocatalytic degradation of cyanide employing Feporphyrin sensitizer with hydroxyapatite palladium doped TiO₂ nanocomposite system". *Journal of Molecular Liquids*, v. 287.

MIZUNO, T., ADACHI, K., OHTA, K., SAJI, A., 1996, "Effect of CO₂ Pressure on Photocatalytic Reduction of CO₂ using TiO₂ in Aqueous Solutions", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 98, pp. 87-90.

MOHSENI-SALEHI, M. S., TAHERI-NASSAJ, E., HOSSEINI-ZORI, M., 2018, "Study on cytotoxicity and photocatalytic properties of different

titania/hydroxyapatite nanocomposites prepared with a combination of sol-gel and precipitation methods”, *Research on Chemical Intermediates*, v. 44, pp. 1945-1962.

NAGAI, A., TANAKA, K., TANAKA, Y., NAKAMURA, M., HASHIMOTO, K., YAMASHITA, K., 2011, “Electric polarization and mechanism of B-type carbonated apatite ceramics”, *Journal of Biomedical Materials Research A*, v. 99A, p. 116-124.

NAHAR, S., ZAIN, M. F. M., KADHUM, A. A. H., HASAN, H. A., HASAN, M. R., 2017, “Advances in Photocatalytic CO₂ Reduction with Water: A Review”, *Materials*, v. 10, n. 629.

NGUYEN, T. V., WU, J. C. S., 2008, “Photoreduction of CO₂ in an Optical-Fiber Photoreactor: Effects of Metals Addition and Catalyst Carrier”, *Applied Catalysis A: General*, v. 335, pp. 112-120.

NGUYEN, T. V., WU, J. C. S., CHIOU, C. H., 2008, “Photoreduction of CO₂ over Ruthenium Dye-Sensitized TiO₂-based Catalysts under Concentrated Natural Sunlight”, *Catalysis Communications*, v. 9, pp. 2073-2076.

NISHIKAWA, H., 2007, “Photo-Induced Catalytic Activity of Hydroxyapatite Based on Photo-Excitation”, *Phosphorus Research Bulletin*, v. 21, pp. 97-102.

NISHIKAWA, M., YANG, W., NOSAKA, Y., 2013, “Grafting effects of Cu²⁺ on the photocatalytic activity of titanium-substituted hydroxyapatite”. *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, v. 378, pp. 314-318.

NISHIMURA, A., TATEMATSU, D., TOYODA, R., HIROTA, M., KOSHIO, A., FUMIO, K., HU, E., 2019, “Effect of Overlapping Layout of Fe/TiO₂ on CO₂ Reduction with H₂ and H₂O”, *MOJ Solar and Photoenergy Systems*, v.3, pp. 1-8.

NOAA. State of the Climate in 2018. Disponível em: <https://www.ametsoc.net/sotc2018/Socin2018_lowres.pdf>. Acesso em: 06 de Abril de 2020.

OLA, O., MAROTO-VALER, M. M., 2014, “Role of Catalyst Carriers in CO₂ Photoreduction over Nanocrystalline Nickel Loaded TiO₂-based Photocatalysts”, *Journal of Catalysis*, v. 309, pp. 300-308.

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

PAULINO, P. N., 2011, *Fotorredução catalítica de CO₂ para geração de produtos de alto teor energético*. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

PAULINO, P. N., 2015, *Fotorredução Catalítica de CO₂: Desenvolvimento de Fotocatalisadores Seletivos para Produção de Álcoois*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

PARMON, V. N., 1997, “Photocatalysis as a Phenomenon: Aspects of Terminology”, *CATALYSIS TODAY*, v. 39, pp. 137-144.

PICCIRILLO, C., CASTRO, P. M. L., 2017, “Calcium Hydroxyapatite-Based Photocatalysts for Environment Remediation: Characteristics, Performances and Future Perspectives”. *Journal of Environmental Management*, v. 193, pp. 79-91.

PUGA, A. V., CORMA, A., 2018, “Hydrogenation of CO₂ on Nickel–Iron Nanoparticles Under Sunlight Irradiation”, *Topics in Catalysis*, v. 61, pp. 1810-1819.

QUEAU, R., POILBLANC, R., 1972, “Interactions Between Lewis Bases Chemisorbed on Transition Metal Surfaces. Infrared Spectroscopic Studies”, *Journal of Catalysis*, v. 27, pp. 200-206.

REIS, P. C., 2008, *Estudo da Remoção e Fixação de Mercúrio usando Hidroxiapatitas Modificadas como Adsorventes Específicos*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

ROJAS-TRIGOS, J. B., SUÁREZ-QUEZADA, V., LARTUNDO-ROJAS, L., SUÁREZ-QUEZADA, M., 2019, “Sol–gel synthesis and characterization of calcium-deficient hydroxyapatite photocatalysts suitable for hydrogen production: influence of the drip rate in the photocatalytic activity”, *Springer Nature Applied Sciences*.

SCHMAL, M., 2016, *Heterogeneous Catalysis and its Industrial Applications*. 1 ed. Springer.

SHELINE, R. K., PITZER, K. S., 1950, “Infrared Spectra and Structures of Iron Carbonyls”, *Journal of the American Chemical Society*, v. 72, pp. 1107-1112.

SOUZA, L. M., 2015, *Estudo da Sorção de Mercúrio em Hidroxiapatita*. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

TAHIR, M., 2018, “Photocatalytic Carbon Dioxide Reduction to Fuels in Continuous Flow Monolith Photoreactor Using Montmorillonite Dispersed Fe/TiO₂ Nanocatalyst”, *Journal of Cleaner Production*, v. 170, pp. 242-250.

TAN S. S., ZOU, L., HU, E., 2006, "Photocatalytic reduction of carbon dioxide into gaseous hydrocarbon using TiO₂ pellets", *Catalysis Today*, v. 115, pp. 269-273.

TEH, C. M., MOHAMED, A. R., 2011, "Roles of titanium dioxide and ion-doped titanium dioxide on photocatalytic degradation of organic pollutants (phenolic compounds and dyes) in aqueous solutions: A review", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 509, pp. 1648-1660.

TONG, T., HE, B., ZHU, B., CHENG, B., ZHANG, L., 2018, "First-Principle Investigation on Charge Carrier Transfer in Transition-Metal Single Atoms Loaded g-C₃N₄", *Applied Surface Science*, v. 459, pp. 385-392.

TSUKADA, M., WAKAMURA, M., YOSHIDA, N., WATANABE, T., 2011, "Band Gap and Photocatalytic Properties of Ti-Substituted Hydroxyapatite: Comparison with Anatase-TiO₂", *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, v. 338, pp. 18-23.

WAKAMURA, M., HASHIMOTO, K., WATANABE, T., 2003, "Photocatalysis by Calcium Hydroxyapatite Modified with Ti(IV): Albumin Decomposition and Bactericidal Effect", *Langmuir*, v. 19, pp. 3428-3431.

WAKAMURA, M., KANDORI, K., ISHIKAWA, T., 2000, "Surface structure and composition of calcium hydroxyapatites substituted with Al(III), La(III) and Fe(III) ions", *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 164, pp. 297-305.

WAKAMURA, M., TANAKA, H., NAGANUMA, Y., YOSHIDA, N., WATANABE, T., 2011, "Surface structure and visible light photocatalytic activity of titanium-calcium hydroxyapatite modified with Cr(III)", *Advanced Powder Technology*, v. 22, pp. 498-503.

WANG, Y., SU Y. R., QIAO, L., LIU, L. X., SU, Q., ZHU, C. Q., LIU, X. Q., 2011, "Synthesis of one-dimensional TiO₂/V₂O₅ branched heterostructures and their visible light photocatalytic activity towards Rhodamine B", *Nanotechnology*, v. 22.

XIE, S., ZHANG, Q., LIU, G., WANG, Y., 2016, "Photocatalytic and Photoelectrocatalytic Reduction of CO₂ using Heterogeneous Catalysts with Controlled Nanostructures", *Chemical Communications*, v. 52, pp. 35-59.

XU, T., ZOU, R., LEI, X., QI, X., WU, Q., YAO, W., XU, Q., 2019, "New and stable g-C₃N₄/HAp composites as highly efficient photocatalysts for tetracycline fast degradation", *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 245, pp. 662-671.

YANG, W. -C., RODRIGUEZ, B. J., GRUVERMAN, A., NEMANICH, R. J., 2004, “Polarization-dependent electron affinity of LiNbO₃ surfaces”, *Applied Physics Letters*, v. 85, n. 12, pp. 2316-2318.

YAO, J., ZHANG, Y., WANG, Y., CHEN, M., HUANG, Y., CAO, J., HO, W., LEE, S. C., 2017, “Enhanced photocatalytic removal of NO over titania/hydroxyapatite (TiO₂/HAp) composites with improved adsorption and charge mobility ability”, *The Royal Society of Chemistry*, v. 7, pp. 24683-24689.

YUN, K. Y., RICINSCHI, D., KANASHIMA, T., NODA, M., OKUYAMA, M., 2004, “Giant Ferroelectric Polarization Beyond 150 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ in BiFeO₃ Thin Film”, *Japanese Journal of Applied Physics*, v. 43, n. 5A, pp. 647-648.

YUAN, L., XU, Y., 2015, “Photocatalytic Conversion of CO₂ Into Value-Added and Renewablefuels”, *Applied Surface Science*, v. 342, pp. 154-167.

ZHANG, X., YATES, M. Z., 2018, “Enhanced Photocatalytic Activity of TiO₂ Nanoparticles Supported on Electrically Polarized Hydroxyapatite”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 10, pp. 17232-17239.

ZHU, J., CHEN, F., ZHANG, J., CHEN, H., ANPO, M., 2006, “Fe³⁺-TiO₂ photocatalysts prepared by combining sol–gel method with hydrothermal treatment and their characterization”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry*, v. 180, pp. 196-204.

ZHU, J., ZHENG, W., HE, B., ZHANG, J., ANPO, M., 2004, “Characterization of Fe–TiO₂ Photocatalysts Synthesized by Hydrothermal Method and Their Photocatalytic Reactivity for Photodegradation of XRG Dye Diluted in Water”, *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, v. 216, pp. 35-43.