



Estudo do Mecanismo da Fotorredução Catalítica de CO₂ com TiO₂

Marianne Zanon Zotin

Monografia em Engenharia Química

Orientadora:

Prof. Vera Maria Martins Salim, D.Sc.

Agosto de 2015

Estudo do Mecanismo da Fotorredução Catalítica de CO₂ com TiO₂

Marianne Zanon Zotin

Monografia submetida ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção de grau de Engenheiro Químico.

Aprovado por:

Neuman Solange de Resende, D.Sc.

Frederico Wanderley Tavares, D. Sc.

Márcio Nele de Souza, D.Sc.

Orientada por:

Vera Maria Martins Salim, D. Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Agosto de 2015

Zotin, Marianne Zanon

Estudo do Mecanismo da Fotorredução Catalítica de CO₂ com TiO₂ / Marianne Zanon Zotin
.Rio de Janeiro: UFRJ / EQ, 2015.

x, 59p.; il.

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2015.

Orientador: Prof. Vera Maria Martins Salim, D.Sc.

1. Fotorredução Catalítica. 2. CO₂ 3. Dióxido de Titânio. 4. Monografia (Graduação – UFRJ / EQ). 5. Vera Maria Martins Salim. I. Estudo do Mecanismo da Fotorredução Catalítica de CO₂ com TiO₂.

“(...)tornando-se a utopia como unidade, inquebrantável entre a denúncia e o anúncio. Denúncia de uma realidade desumanizante e anúncio de uma realidade em que seres humanos possam ser mais.”

PAULO FREIRE

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Fatima e José Luiz, verdadeiros exemplos pra vida, por todo apoio e amor durante todos esses anos, e a meus irmãos Maria Clara e José Luiz pelo companheirismo e cumplicidade;

À professora Vera Salim pelas sábias orientações e amizade;

Ao Rodrigo e Marcos Anacleto do NUCAT, pela ajuda com as análises de DRIFTS-MS;

Aos amigos do Soltec, que contribuíram imensamente com a minha formação e me renderam alguns dos melhores momentos na universidade;

Aos amigos do GRIFIT-COPPE, pelos ótimos momentos compartilhados durante os últimos anos;

Aos grandes amigos de graduação Vanessa e Otto por serem verdadeiros companheiros e tornarem minha vida acadêmica mais leve e agradável;

Aos Pixinguços, pela compreensão pelas ausências, e pelas rodas de samba e choro;

Aos colegas da FMC Technologies, principalmente Raquel e Ana, pelas conversas, orientações e excelente companhia durante o período de estágio.

Resumo da Monografia apresentada à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Estudo do Mecanismo da Fotorredução Catalítica de CO₂ em TiO₂

Marianne Zanon Zotin

Orientadora: Vera Maria Martins Salim, D. Sc.

Estimulada pela crise energética e ambiental que ocorre a nível mundial, a busca por tecnologias alternativas de energia que não emitam CO₂ na atmosfera situa a fotorredução catalítica de CO₂ como desafio científico atual. A possibilidade de geração de energia e mitigação de gás estufa pela irradiação de um semicondutor com luz solar em presença de água e CO₂ atrai a atenção de pesquisadores de todo o planeta. Como principais obstáculos para o avanço da tecnologia a escala industrial estão o sobrepotencial de redução de CO₂ ao radical CO₂⁻, as altas taxas de recombinação das cargas fotogeradas e o pouco entendimento sobre o mecanismo de reação e etapas reacionais. A fim de elucidar que etapa seria a limitante do processo, uma avaliação crítica da literatura sobre estas questões e uma maior compreensão sobre o papel das espécies adsorvidas na superfície do fotocatalisador durante as reações de redução são necessárias. No presente trabalho, foram avaliadas em uma unidade de DRIFTS com um espectrômetro de massas acoplado as formas de adsorção de CO₂ em dióxido de titânio, os intermediários formados e a relação com os produtos gerados pela reação de fotorredução com H₂ e luz UV durante quatro horas. Os resultados indicaram que múltiplos produtos podem ser gerados, que a formação de intermediários é rápida e que a adsorção de CO₂ em vacâncias de oxigênio seria a principal forma ativa para a fotorredução de CO₂ em dióxido de titânio.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1. A FOTOCATÁLISE.....	5
3.1.1. BREVE HISTÓRICO DA FOTOCATÁLISE.....	5
3.1.2. FUNDAMENTOS DA FOTOCATÁLISE.....	6
3.1.3. ABSORÇÃO DE LUZ EM SEMICONDUTORES E FOTOGERAÇÃO DO PAR e^- - h^+	8
3.1.4. PRINCIPAIS APLICAÇÕES.....	12
3.2. FOTORREDUÇÃO CATALÍTICA DE CO_2 COM H_2O EM DIÓXIDO DE TITÂNIO...14	
3.2.1. TERMODINÂMICA DA CONVERSÃO DE CO_2 E DE REAÇÕES DE FOTORREDUÇÃO CATALÍTICA DE CO_2	16
3.2.2. MECANISMOS DE REAÇÃO.....	21
3.2.3. DIÓXIDO DE TITÂNIO.....	31
3.2.4. ESTRATÉGIAS DE MODIFICAÇÃO DE TiO_2 PARA ABSORÇÃO NO VISÍVEL.....	33
3.2.5. REATORES PARA FOTOCATÁLISE.....	36
4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	39
4.1. CARACTERIZAÇÃO DO FOTOCATALISADOR.....	39
4.1.1. DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX).....	39
4.1.2. ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	39
4.1.3. ESPECTROSCOPIA DE REFLETÂNCIA DIFUSA NO UV-VISÍVEL (DRS).....	39
4.2. DRIFTS-MS: ESPECTROMETRIA DE REFLETÂNCIA DIFUSA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER E ESPECTROSCOPIA DE MASSAS.....	40
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
5.1. CARACTERIZAÇÃO DO FOTOCATALISADOR.....	42
5.1.1. DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX)	42
5.1.2. ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	42
5.1.3. ESPECTROSCOPIA DE REFLETÂNCIA DIFUSA NO UV-VISÍVEL (DRS).....	43
5.2. DRIFTS-MS: ESPECTROMETRIA DE REFLETÂNCIA DIFUSA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER E ESPECTROSCOPIA DE MASSAS.....	44
6. CONCLUSÕES	53
7. BIBLIOGRAFIA	55

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - EVOLUÇÃO DO NÚMERO DE PUBLICAÇÕES RELACIONADAS A FOTOCATÁLISE E O MARCO FUJISHIMA-HONDA EM 1972 (ADAPTADO DE CORONADO, 2013).	5
FIGURA 2 - ESQUEMA SIMPLIFICADO DO PROCESSO FOTOCATALÍTICO (ADAPTADO DE (HENDERSON, 2011))	7
FIGURA 3 - ESQUEMA ILUSTRATIVO DA FORMAÇÃO DE BANDAS EM SEMICONDUTORES (LEVY, 1997).....	10
FIGURA 4 – ESQUEMA COMPARATIVO DE MATERIAIS CONDUTORES, SEMICONDUTORES E ISOLANTES, NO QUE SE REFERE AOS NÍVEIS DE ENERGIA DAS BV’S E BC’S.	10
FIGURA 5 - FAIXAS DO ESPECTRO ELETROMAGNÉTICO MEDIDAS EM μm E GHZ (FONTE: DE MESQUITA, 2012).....	11
FIGURA 6 – DISTRIBUIÇÃO REPRESENTATIVA DE POTÊNCIA POR ÁREA EM FUNÇÃO DO COMPRIMENTO DE ONDA PARA ENERGIA SOLAR EM (ADAPTADO DE MYERS, 2012).....	12
FIGURA 7 - FOTOCATÁLISE APLICADA À REDUÇÃO DE CO ₂ COM ÁGUA (ADAPTADO DE AKHTER ET AL. (2014))......	15
FIGURA 8 - POSSÍVEIS REAÇÕES ENVOLVIDAS NA FOTORREDUÇÃO CATALÍTICA DE CO ₂ COM ÁGUA EM TiO ₂ E SEUS POTENCIAIS DE REDUÇÃO (ADAPTADO DE LI (2014)).	19
FIGURA 9 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE <i>BAND-GAPS</i> DE SEMICONDUTORES E POTENCIAIS DE REDUÇÃO TERMODINÂMICOS DE VÁRIAS REAÇÕES EM PH=7 (ADAPTADO DE TAHIR ET AL. (2013)).	20
FIGURA 10 - DINÂMICA DE ELÉTRONS E LACUNAS NA SUPERFÍCIE DO SEMICONDUTOR (ADAPTADO DE FUJISHIMA ET AL. (2008)).	23
FIGURA 11 - ESCALAS DE TEMPO EM FOTOCATÁLISE (ADAPTADO DE FUJISHIMA ET AL. (2008)).....	24
FIGURA 12 - CONFIGURAÇÕES DE ADSORÇÃO DE CO ₂ EM TiO ₂ ANATASE (ADAPTADO DE HE ET AL. (2012)).	25
FIGURA 13 - CICLO TERMODINÂMICO PARA A FORMAÇÃO DO RADICAL CO ₂ ⁻ NA INTERFACE CO ₂ : TiO ₂ (INDRAKANTI ET AL.(2009)).	26
FIGURA 14 - ESQUEMA DAS VIAS REACIONAIS POSSÍVEIS PARA FORMAÇÃO DE ÁCIDO FÓRMICO A PARTIR DE CO ₂ : A) VIA B1; B) VIA A1; C) VIA A2 E B2. (ADAPTADO DE HE ET AL.).....	27
FIGURA 15 - VIAS REACIONAIS POR FORMALDEÍDO, CARBENO E GLIOXAL (ADAPTADO DE HABISREUTINGER ET AL. (2013))	29
FIGURA 16 - CICLO GLIOXAL (ADAPTADO DE SHKROB ET AL.(2012)).	30
FIGURA 17 - ESTRUTURAS CRISTALINAS DE TiO ₂ EM DIFERENTES FASES: A) ANATASE, B) RUTILO, E C) BROOKITA (MA, WANG, JIA, CHEN, HAN, & LI, 2014).	31
FIGURA 18 - ESQUEMA RESUMIDO DE POSSÍVEIS MODIFICAÇÕES NO TiO ₂ E SUAS IMPLICAÇÕES NA ESTRUTURA ELETRÔNICA DO FOTOCATALISADOR (ADAPTADO DE (JEYALAKSHMI ET AL., 2012))......	34
FIGURA 19 - ESQUEMA DO REATOR BATELADA COM FOTOCATALISADOR EM SUSPENSÃO UTILIZADO POR KOCÍ ET AL (2011).	36

FIGURA 20 - DESENHO ESQUEMÁTICO DE UM FOTORREATOR DE LEITO FIXO (ADAPTADO DE DAS ET AL. (2014)).	36
FIGURA 21 - DESENHO ESQUEMÁTICO DE UM REATOR DE FIBRAS ÓTICAS (ADAPTADO DE NGUYEN ET AL. (2008)).	37
FIGURA 22- DESENHO ILUSTRATIVO DE UM REATOR DE MONOLITO (ADAPTADO DE DAS ET AL. (2014)).	38
FIGURA 23 - FIGURA ESQUEMÁTICA DE REATOR FOTOELETROQUÍMICO (ADAPTADO DE LU ET AL. (2014)).	38
FIGURA 24 - DIFRATOGRAMA DA AMOSTRA DE TiO ₂ P-25 (DEGUSSA).	42
FIGURA 25 - ESPECTRO RAMAN DA AMOSTRA DE TiO ₂ P-25 (DEGUSSA).	43
FIGURA 26 – ESPECTRO DE ABSORÇÃO DA AMOSTRA DE TiO ₂ NO UV-VIS.	44
FIGURA 27 - ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DA FOTORREDUÇÃO DE CO ₂ EM TiO ₂ SOB ILUMINAÇÃO UV.	46
FIGURA 28 - ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DA FOTORREDUÇÃO DE CO ₂ EM TiO ₂ SOB ILUMINAÇÃO UV (REGIÃO 3800-2500).	46
FIGURA 29 - ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DA FOTORREDUÇÃO DE CO ₂ EM TiO ₂ SOB ILUMINAÇÃO UV (REGIÃO 2100-1200).	47
FIGURA 30 - COMPARAÇÃO ENTRE OS ESPECTROS DE MASSAS PARA O H ₂ NO BRANCO E NA AMOSTRA.	50
FIGURA 31 - FORMAÇÃO DE DIFERENTES COMPOSTOS NA REAÇÃO DE FOTORREDUÇÃO DE CO ₂ COM H ₂ EM FASE GASOSA.	51

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - ENERGIA LIVRE DE GIBBS PADRÃO DE FORMAÇÃO ($\Delta_f G^\circ$ /KJ MOL ⁻¹) PARA CADA COMPOSTO (ADAPTADO DE YOSHIDA, 2011).....	16
TABELA 2 - ENERGIA LIVRE DE GIBBS DE REAÇÃO A 298 K PARA VÁRIAS REAÇÕES DE CONVERSÃO DE CO ₂ EM FOTOCATÁLISE.....	17
TABELA 3 – ATRIBUIÇÕES DAS BANDAS DE ADSORÇÃO DE CO ₂ EM TIO ₂ NOS ESPECTROS DE DRIFTS SOB ILUMINAÇÃO UV.....	45

1. INTRODUÇÃO

Elemento principal da grave crise ambiental e energética em curso, a exploração irrestrita e sem planejamento dos recursos ecossistêmicos revela seus efeitos desastrosos de ordem social e ambiental no mundo contemporâneo. No cerne das atividades humanas predatórias está a indústria de geração de energia, cuja matriz ainda é baseada principalmente em fontes carbonáceas fósseis como petróleo, gás natural e carvão, apesar do aumento gradativo da contribuição de energias alternativas na matriz energética global. A combustão desmedida e progressiva das fontes fósseis iniciada em meados do séc. XVIII, por sua vez, resultou no aumento gradual da concentração de CO₂ na atmosfera e na perda da capacidade do planeta de equilibrá-la por vias fotossintéticas naturais. Esse fenômeno deu início ao chamado aquecimento global, evidenciado pelo aumento da temperatura média de oceanos e do ar, e ilustra a relação íntima entre os atuais padrões de geração e consumo de energia e o desequilíbrio da relação entre a sociedade e os ecossistemas.

As mudanças climáticas decorrentes do aumento da concentração de CO₂ na atmosfera vêm estimulando o desenvolvimento de tecnologias de captura, armazenamento (CCS – *Carbon Capture and Storage*) e conversão (CCU – *Carbon Capture and Utilization*) deste gás estufa. Do ponto de vista de abrandamento de seus efeitos climáticos, as tecnologias de armazenamento apresentam maior capacidade de remoção do gás da atmosfera em relação às tecnologias de utilização. Estas, por sua vez, ao considerar o CO₂ como matéria-prima, atuam em consonância com os princípios da ecologia industrial no sentido de integrar processos para a menor geração possível de resíduos. A capacidade de transformação de CO₂ atualmente, no entanto, é muito inferior à taxa de emissão antropogênica.

As emissões de CO₂ são originadas da combustão de derivados de fontes fósseis em 90% (Joint Research Centre, 2014). Três fatores, portanto, interferem diretamente nos níveis de CO₂ na atmosfera: padrões de consumo de energia, eficiência energética e matriz energética.

Da perspectiva do primeiro fator, a indústria de energia apresenta padrões de produção e consumo não equacionados para garantir a sustentabilidade no seu sentido mais amplo, mas de sustentar uma cultura de consumo e desperdício que já dá sinais de declínio. No contexto atual, o debate sobre energia está centrado na relação entre concentração de CO₂ na atmosfera, eficiência energética e substituição gradativa de fontes fósseis por renováveis, o que se traduz na conservação de um modelo de consumo desenfreado e de degradação ambiental. Ou seja, o foco das políticas de planejamento energético a nível mundial não está em repensar os modos de produção e consumo de energia pautando as reais demandas sociais e considerando os limites da

natureza em gerar recursos e se renovar, mas em garantir a manutenção de um sistema altamente lucrativo de geração de energia e de produção desmedida de bens e produtos de consumo. A questão do aquecimento global não está, portanto, centralizada unicamente no desenvolvimento de novas tecnologias de geração de energia e de tornar as já existentes mais eficientes, mas também de reorganizar o sistema econômico vigente para que funcione visando o bem-estar social e o desenvolvimento sustentável, diminuindo as emissões de CO₂ na atmosfera.

Do ponto de vista da matriz energética, a substituição gradativa de fontes fósseis por renováveis tem sido a principal medida adotada globalmente para redução das emissões de carbono. No caso brasileiro, onde o país é sempre referido como detentor de uma matriz energética diversa e com forte presença de fontes renováveis como a hídrica e a biomassa da cana, o panorama é bastante controverso. Se por um lado o aproveitamento da energia potencial de quedas d'água aponta para a geração de energia isenta de emissão de CO₂, por outro a construção de mega-hidrelétricas provoca a geração de CH₄ pela decomposição da matéria orgânica das áreas arredores alagadas. Além disso, para além dos danos ambientais, é imponderável o custo da remoção de comunidades ribeirinhas e indígenas dos locais afetados pelas inundações, e a conseqüente alteração de suas formas tradicionais de organização social e econômica. A produção de etanol pela fermentação do bagaço da cana, por sua vez, apresenta questões análogas. Apesar de renovável e possuir ciclo de vida mais favorável que o de fontes fósseis (Macedo, Leal, & da Silva, 2004), o uso da cana de açúcar para produção de etanol e, mais recentemente, da soja para o biodiesel, coloca em pauta o uso do solo para geração de energia, o que deve ser problematizado na conjuntura agrária nacional. Além da utilização intensiva de agrotóxicos, do plantio em monocultura, entre inúmeras outras características do agronegócio, a atribuição à questão fundiária a responsabilidade de promover a segurança energética num contexto de concentração de terra intensifica os conflitos agrários e ameaça a segurança alimentar.

É preciso, portanto, que a inovação tecnológica em energia integre uma mudança de cultura que oriente sua produção para suprir as reais necessidades da sociedade atual sem comprometer os recursos das gerações futuras, projetando-se para o desenvolvimento com justiça socioambiental. A geração de energia, numa perspectiva sustentável, não deve propiciar a redução insensata de qualquer recurso ecossistêmico, prejudicar sistemas naturais significativamente ou desequilibrar a relação entre sociedade e natureza e promover a desigualdade social.

Nesse sentido, tecnologias que armazenem energia solar, hidráulica, eólica, geotérmica, de fusão e bioenergia em outras formas de energia utilizáveis pelo ser humano (química, elétrica, térmica, mecânica, entre outras) devem ser desenvolvidas e viabilizadas. O alto potencial solar,

eólico e hídrico do Brasil o coloca numa posição única na conjuntura energética de possibilitar a distribuição e descentralização das fontes de energia a fim de garantir a segurança energética em todo território.

Nesse contexto, a fotorredução catalítica de CO_2 emerge no cenário de tecnologias de conversão de CO_2 com a concepção de mitigação do composto que é produto principal da combustão de fontes fósseis de energia, e de armazenamento de energia solar em energia química. Ou seja, é uma tecnologia que atua não só no sentido de remediar e retardar os efeitos do consumo irrestrito de fontes fósseis de carbono, mas que também integra o conjunto de tecnologias que visa diversificar a matriz energética global. A possibilidade de armazenar energia solar abundante em energia química consumindo CO_2 e água, de forma análoga aos processos naturais fotossintéticos é um dos desafios da ciência atualmente.

O processo de fotorredução, no entanto, ainda não é completamente elucidado. A compreensão da dinâmica de cargas no fotocatalisador, do alto sobrepotencial de redução de CO_2 ao radical CO_2^- e dos mecanismos de reação, é essencial para entender qual a etapa limitante do processo e possibilitar o aumento das conversões de CO_2 por essa tecnologia.

Sendo assim, o presente trabalho buscou estudar os possíveis mecanismos de reação para fotorredução catalítica de CO_2 em TiO_2 . Procurou-se reunir da literatura o estado da arte no que se refere ao mecanismo de reação e relacionar as mais recentes hipóteses propostas com os resultados de um teste fotocatalítico de CO_2 em TiO_2 realizado em batelada e acompanhado pela técnica de DRIFTS-MS.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Estudar a fotorredução catalítica de CO₂ com água em catalisadores baseados em TiO₂ visando a geração de energia limpa, sustentável e renovável.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudar e avaliar as propostas de mecanismos de reação de fotorredução de CO₂ em TiO₂ discutidas na literatura;
- Estudar as técnicas de espectroscopia Raman, de Difração de Raios-X e de espectroscopia de refletância difusa para caracterização de materiais nanoestruturados;
- Entender o papel das espécies adsorvidas em TiO₂ durante a reação de fotorredução de CO₂;
- Relacionar as possibilidades de mecanismos para geração de CH₃OH e CH₄ pela avaliação dos produtos e intermediários adsorvidos no fotocatalisador, através da técnica de DRIFTS com espectrômetro de massas acoplado.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. A FOTOCATÁLISE

3.1.1. BREVE HISTÓRICO DA FOTOCATÁLISE

Vislumbrando aplicações que vão desde a degradação de corantes até a geração de energia, a pesquisa em fotocatalise foi impulsionada no início dos anos 70 com a publicação do trabalho amplamente citado na literatura de Honda e Fujishima na revista Nature, apesar do termo “fotocatálise” ter sido cunhado algumas décadas antes por Eibner, em 1911 (Figura 1). Nesse intervalo, os poucos estudos na área foram basicamente sobre fotodegradação de compostos orgânicos e da fotoestabilidade de corantes e pigmentos (Emeline, Kuznetzov, Ryabchuk, & Serpone, 2013), com o uso já predominante do TiO_2 como fotocatalisador (Hashimoto, Irie, & Fujishima, 2006). Ainda que a produção de artigos estivesse difusa, foi nesse período que muitos dos fundamentos básicos da fotocatalise foram concebidos e puderam alicerçar os estudos de cientistas do período posterior, quando a fotocatalise começou a ser estudada extensivamente (Coronado J. M., 2013a).

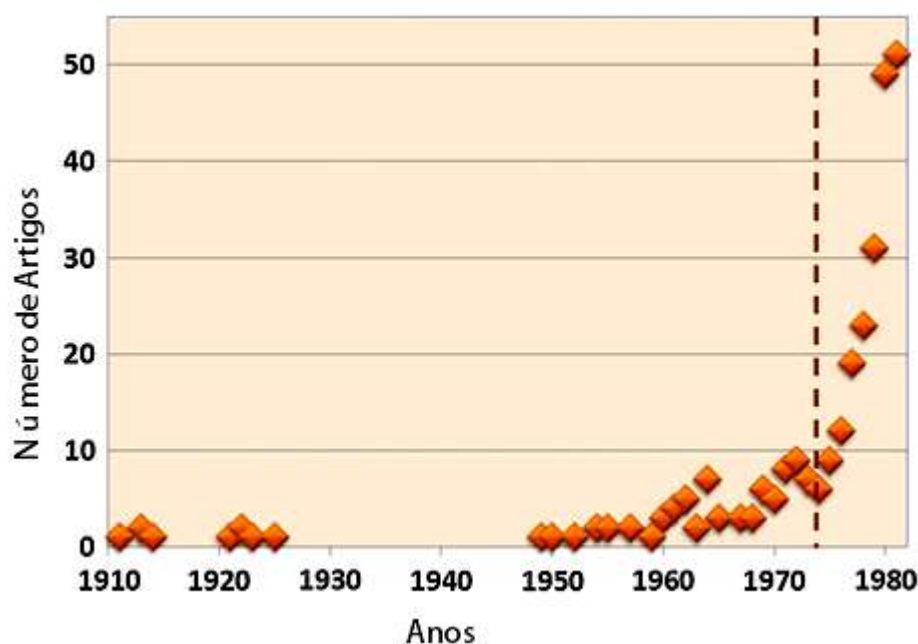


Figura 1 - Evolução do número de publicações relacionadas a fotocatalise e o marco Fujishima-Honda em 1972 (adaptado de Coronado, 2013).

O efeito Honda-Fujishima ocorreu após os autores promoverem a fotólise da água gerando O_2 e H_2 pela irradiação UV de um eletrodo de TiO_2 conectado a outro de Pt em uma célula eletroquímica (Fujishima & Honda, 1972). Naquele contexto histórico, a possibilidade de

geração de H₂ como energia sustentável, renovável e barata a partir de fontes abundantes e disponíveis como luz solar e água, proporcionou a mudança de paradigma de uma tecnologia que vinha sendo explorada quase exclusivamente para a fotodegradação de poluentes e corantes (Coronado J. M., 2013a).

Em 1973, com o embargo da OPEP (Organização dos Países Exportadores de Petróleo) em resposta ao envolvimento estadunidense na Guerra de Yom Kippur, estava instituída a primeira crise do petróleo, que repercutiu econômica e politicamente em todo o mundo. Além disso, em 1972 ocorrera a primeira reunião da ONU em Estocolmo para debater os efeitos catastróficos da industrialização desenfreada e exploração sem planejamento de recursos naturais; a questão ambiental pela primeira vez era encarada como um problema a ser discutido e planejado globalmente (Pereira, 2008). Estavam deflagradas, portanto, as crises ambiental e energética que motivaram o desenvolvimento de tecnologias de geração de energia limpas e sustentáveis e de remediação ambiental.

O pioneirismo da fotorredução catalítica de CO₂, um dos ramos da fotocatalise e foco deste trabalho, ocorre em 1979. Inoue et al. aliaram a possibilidade de reduzir emissões de gases ácidos, contribuindo para mitigação de efeitos climáticos, com a de diversificar a matriz energética pelo armazenamento de energia luminosa em energia química, consumindo água e CO₂ (Inoue, Fujishima, Konishi, & Honda, 1979). O trabalho, que registrou a formação de ácido fórmico, formaldeído, metanol e metano na presença de diversos semicondutores suspensos em água, impulsionou muitos estudos nos anos seguintes, que, por não refletirem melhora imediata na eficiência de sistemas de fotorredução, resultaram numa leve redução de interesse ao longo do tempo.

No entanto, nos últimos anos, o cenário muda outra vez com o aumento das necessidades de redução dos níveis de CO₂ na atmosfera e de tecnologias limpas de geração de energia, que traduziu-se num aumento exponencial de publicações na área (Habisreutinger, Schmidt-Mende, & Stolarczyk, 2013).

3.1.2.FUNDAMENTOS DA FOTOCATÁLISE

De forma geral, Ohtani (2013) define fotocatalise ou reação fotocatalítica como uma reação química provocada pela fotoabsorção de um material sólido, ou fotocatalisador, que se mantém quimicamente inalterado durante e após a reação, ou seja, o sólido atua cataliticamente sob fotoirradiação sem que haja qualquer mudança em sua composição ou estrutura (OHTANI, B., 2013). Como é amplamente explicado na literatura, a fotocatalise ocorre quando elétrons da banda de valência (BV) de um dado material fotoativo são excitados à banda de condução (BC) quando irradiado com luz num determinado comprimento de onda. A presença de elétrons (e⁻)

na BC, por sua vez, implica na existência de lacunas (h^+) na BV; ao serem transportadas pelo material fotocatalisador até a superfície e transferidas à espécies aceptoras e doadoras de e^- , são capazes de reduzi-las e oxidá-las, respectivamente. Ou seja, o fenômeno fotocatalítico compreende simultaneamente reações de fotorredução e fotooxidação, de síntese e degradação de compostos, basicamente.

Apesar de nem todos os fotocatalisadores serem semicondutores, esta classe de sólidos é a mais investigada dos materiais fotoativos na literatura, o que denota a importância de um entendimento aprofundado de suas propriedades físico-químicas.

A Figura 2 é comumente utilizada para representar a fotocatalise e as questões que perpassam o fenômeno fotocatalítico. O esquema também evidencia a interdisciplinariade no estudo da fotocatalise, que é resultado da intersecção de áreas da ciência como fotoquímica, eletroquímica, catálise, mecânica do estado sólido, entre outras (Emeline, Kuznetsov, Ryabchuk, & Serpone, 2013).

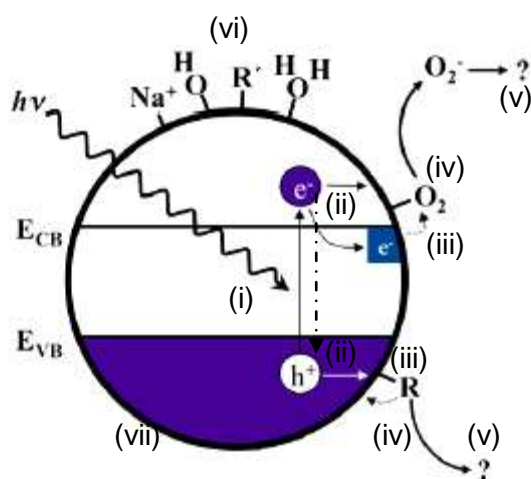


Figura 2 - Esquema simplificado do processo fotocatalítico (adaptado de (Henderson, 2011))

Abaixo, uma breve descrição sobre cada etapa e as questões envolvidas no fenômeno fotocatalítico:

- (i) **Absorção de luz e fotogeração do par e^-h^+ :** A primeira etapa do fenômeno de fotocatalise é absorção de fótons em comprimentos de onda passíveis de absorção pelo semicondutor, ou seja, de energia equivalente ou maior que sua band-gap. A absorção de luz acarreta na excitação de elétrons (e^-) da banda de valência (BV) do semicondutor à banda de condução (BC) e, conseqüentemente, gerando lacunas (h^+) na BV;
- (ii) **Transporte e aprisionamento/recombinação de cargas.** Elétrons e lacunas são transportados pelo semicondutor até a superfície e são aprisionados ou sofrem recombinação radiativa ou não-radiativa para as bandas de origem. A

recombinação do par e^-h^+ , que ocorre no volume do fotocatalisador ou em sua superfície, impede que as cargas sejam transferidas aos compostos adsorvidos e, por isso, representa a principal causa das baixas taxas de reação em reações fotocatalíticas;

- (iii) **Transferência de carga** às espécies adsorvidas na superfície do fotocatalisador. Elétrons e lacunas são transferidos às espécies aceptoras (O) e doadoras (R) de e^- adsorvidas, respectivamente. A taxa de transferência de carga depende das posições das bandas do semiconductor fotocatalisador e do potencial redox das espécies adsorvidas (Liu, Hoivik, Wangn, & Jakobsen, 2012);
- (iv) **Adsorção molecular** das espécies aceptoras e doadoras de elétrons. A forma como a molécula se conecta à superfície do fotocatalisador influencia sua estrutura eletrônica e, conseqüentemente, as propriedades redox;
- (v) **Mecanismos de Reação.** A variedade de grupos funcionais envolvidos nas reações de fotorredução e fotooxidação, sua interação e como se relacionam com a transferência de elétrons e lacunas influenciam a formação de produtos;
- (vi) **Venenos e Promotores.** Na catálise convencional, o deslocamento dos mecanismos de reação e o bloqueio de sítios ativos são exemplos de interações que espécies químicas podem ter com o catalisador que alteram o balanço energético do fenômeno. Além das interações no estado fundamental, a fotocatalise conta com influências de promotores e venenos no estado excitado, o que permite o desenvolvimento de estratégias de dopagem de catalisadores para promover a fotoabsorção e a transferência de elétrons (Henderson, 2011);
- (vii) **Superfície e estrutura do material.** A estrutura cristalográfica e as propriedades texturais do material fotoativo influenciam o processo fotocatalítico, bem como sua morfologia.

3.1.3. ABSORÇÃO DE LUZ EM SEMICONDUTORES E FOTOGERAÇÃO DO PAR e^-h^+

Segundo a primeira lei da fotoquímica (lei de Grotthus-Draper), somente a luz absorvida por uma substância química pode realizar uma transformação fotoquímica. (Coronado J. M., 2013b). No caso da fotocatalise, essa sentença se aplica quando somente luz absorvida pelo fotocatalisador é capaz de levá-lo a um estado excitado capaz de interagir com reagentes, formando intermediários e regenerando a si mesmo depois de cada ciclo de interações (Emeline, Kuznetzov, Ryabchuk, & Serpone, 2013). Para o entendimento desta primeira etapa do fenômeno fotocatalítico, é essencial atentar para as propriedades ópticas do fotocatalisador, sua relação com a fonte de luz e como elas devem ser ajustadas de forma a tornar eficiente a

absorção de fótons pelo sistema para que sejam desencadeadas as reações desejadas. Este item, portanto, se dedicará às questões referentes à luz e a sua absorção por semicondutores.

Da mecânica quântica, a equação de Schrödinger proporciona a compreensão do movimento de elétrons pela descrição de como o estado quântico de um sistema físico muda com o tempo, desde sistemas subatômicos a macroscópicos. Quando se tratando de átomos isolados, a solução da equação de Schrödinger para descrever o movimento ondulatório de elétrons é discreta, ou seja, um dado elétron pode assumir níveis discretos de energia, os orbitais atômicos, descritos por uma função de onda.

A equação de Schrödinger também pode ser aplicada a elétrons de moléculas, cujas soluções podem ser obtidas pela Combinação Linear de Orbitais Atômicos (ou método LCAO). À medida que dois átomos são aproximados, a superposição entre seus orbitais atômicos resulta na formação de orbitais moleculares ligantes (HOMO, “mais alto orbital molecular ocupado”) e antiligantes (LUMO, “mais baixo orbital molecular desocupado”), de menor e maior energia, respectivamente (Coronado J. M., 2013b). Quando a ligação química ocorre com essa aproximação entre os átomos, a energia total dos elétrons no orbital molecular ocupado é menor que a energia total dos elétrons nos orbitais atômicos originais e a molécula resultante tem uma energia total menor que os átomos separados (Miessler & Tarr, 2011). Assim, à medida que mais átomos são aproximados, formando um aglomerado, o desdobramento múltiplo de orbitais resulta na diminuição da diferença de energia entre orbitais ocupados e desocupados (Jiefang, Chakarov, & Zäch, 2011). Extrapolando esse efeito para o caso de sólidos convencionais, os orbitais moleculares ligantes formam uma banda contínua, a banda de valência (BV), e, de forma análoga, os orbitais antiligantes formam a banda de condução (BC). No caso de materiais condutores estas bandas se fundem e no caso de materiais isolantes e semicondutores existe uma banda sem estados de energia possíveis (band-gap) entre a BV e a BC (Coronado J. M., 2013b). No caso do TiO_2 , por exemplo, a BC é formada basicamente pelos orbitais 3d do Ti e a BV que é formada pelos orbitais 2p dos O. A formação de bandas em semicondutores está ilustrada na Figura 3.

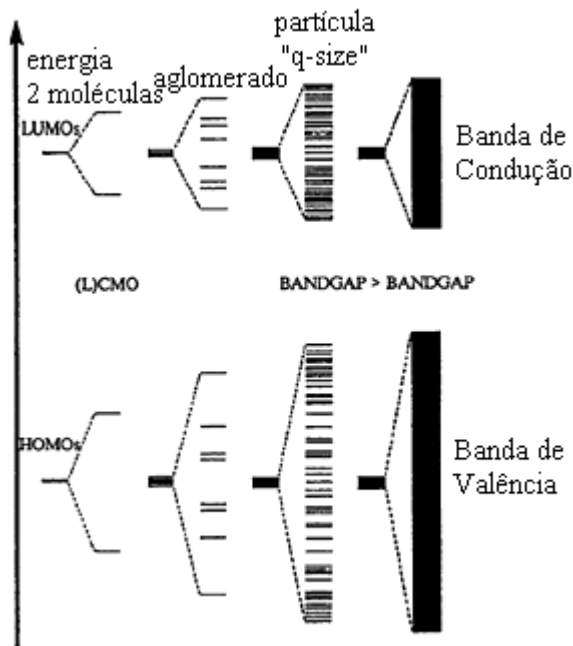


Figura 3 - Esquema ilustrativo da formação de bandas em semicondutores (Levy, 1997)

A predominância de semicondutores em estudos de fotocatalise decorre da “largura” da *band-gap*, ou seja, da diferença em energia entre a BV e a BC. O valor da *band-gap* de semicondutores é tal que permite que elétrons sejam fotoexcitados, enquanto em materiais isolantes há a demanda de quantidades maiores de energia. Em condutores, pela ausência de band-gap, os elétrons percorrem livremente a estrutura atômica do material. A Figura 4 ilustra a diferença básica entre condutores, semicondutores e isolantes.

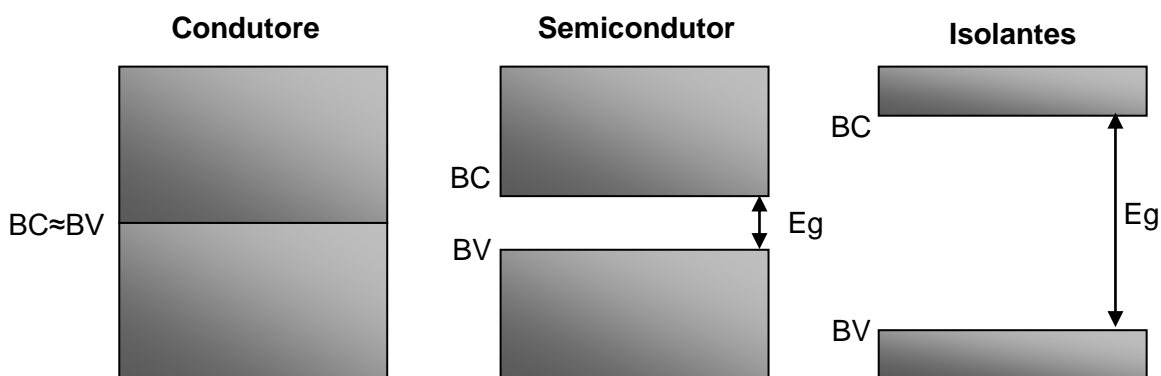


Figura 4 – Esquema comparativo de materiais condutores, semicondutores e isolantes, no que se refere aos níveis de energia das BV's e BC's.

Como mencionado no início deste capítulo, a energia do fóton incidente deve ser equivalente ou maior que a E_g (energia de *band-gap*) do semicondutor para que haja efetiva excitação de elétrons da BV para a BC. Uma forma de saber a energia contida em um fóton com dado

comprimento de onda é recorrendo-se à equação de Planck para radiação eletromagnética (Hernández-Alonso, Portela, & Coronado, 2013):

$$E_{fóton} = \frac{hc}{\lambda} \quad (2)$$

onde h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz e λ é comprimento de onda. Portanto, pela relação inversamente proporcional entre λ e $E_{fóton}$, conclui-se que λ menores no espectro eletromagnético (Figura 5) portam mais energia que λ maiores.

Região Espectral	Comprimento de onda (μm)	Frequência (GHz)
Raios Gama	10^{-5}	3×10^{16}
Raio - X	10^{-2}	3×10^7
Ultravioleta	3×10^{-1}	10^6
Visível		
Infravermelho	$1 - 10^3$	3×10^2
Microondas	10^4 (1cm)	3×10^1
Televisão & FM Rádio AM	$10^7 - 10^9$	$3 \times (10^{-2} - 10^{-4})$

Diagrama adicional: Linhas apontam para o espectro visível com as seguintes cores e comprimentos de onda: Violeta 0,4 μm , Azul, Verde, Amarelo, Laranja, Vermelho 0,7 μm . À direita, uma linha aponta para o 'Domínio da Radiação Solar'.

Figura 5 - Faixas do espectro eletromagnético medidas em μm e GHz (Fonte: de Mesquita, 2012)

No caso da produção de combustíveis solares por fotocatalise, o objetivo a longo prazo é o uso direto da luz solar que atinge a superfície da Terra (Corma & Garcia, 2013). Sua utilização, porém, tem como um dos desafios a serem superados a baixa absorção de luz visível por grande parte dos semicondutores promissores, especialmente os óxidos. Por possuírem, em geral, energias de *band-gap* largas, a absorção de radiação por esses materiais ocorre na região UV até 400 nm (Habisreutinger, Schmidt-Mende, & Stolarczyk, 2013), que equivalem entre 2% e 9,4% da radiação solar global, de acordo com dados tomados por Escobedo et al. (2008) em diversas localidades em intervalos de tempo diferentes (Escobedo, Gomes, Oliveira, & Soares, 2008). Portanto, a incompatibilidade entre o espectro solar e as propriedades de absorção de semicondutores em geral pode limitar rigorosamente a eficiência de fotoconversão sob iluminação solar (Jiefang, Chakarov, & Zäch, 2011). A Figura 6 ilustra a distribuição representativa de potência por área em função do comprimento de onda para energia solar de acordo com suas componentes.

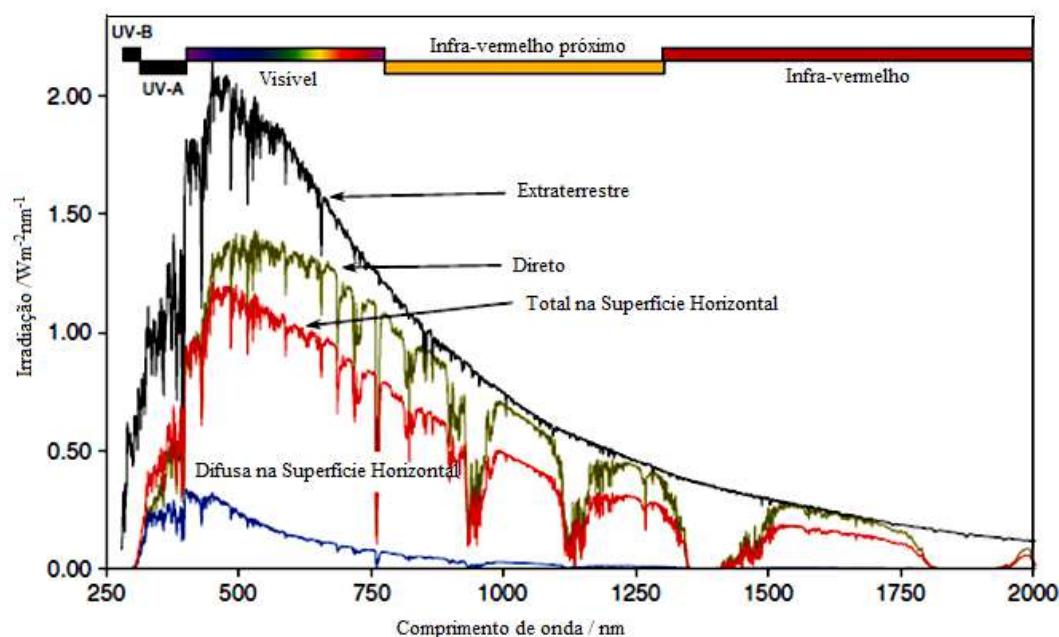


Figura 6 – Distribuição representativa de potência por área em função do comprimento de onda para energia solar em (adaptado de Myers, 2012)

3.1.4. PRINCIPAIS APLICAÇÕES

Por possuir sítios ativos para redução e oxidação, a fotocatalise pode ser utilizada com diferentes objetivos e aplicada como etapa única ou complementar a algum processo.

Como já citado anteriormente, podemos dividir as aplicações da fotocatalise em duas: síntese e degradação. Por razões termodinâmicas e pela cinética de transporte das cargas fotogeradas em semicondutores, tecnologias de degradação em geral estão mais avançadas que as de síntese no que diz respeito a inserção no mercado, por apresentarem taxas de reação que as possibilitaram alcançar alguma maturidade prática (Portela & Hernández-Alonso, 2013). Tendo em conta o contexto energético atual, tecnologias de síntese, como por exemplo a geração de H_2 pela fotooxidação da água ou a fotorredução de CO_2 , são interessantes por apresentarem potencial para aplicações industriais. No entanto, elas ainda carecem de explicações sobre os mecanismos de reação; o que, uma vez disponível, permitiria aumentar a eficiência quântica e a taxa de reação de fotocatalisadores.

A seguir, algumas aplicações da fotocatalise serão brevemente descritas antes da discussão ser aprofundada no capítulo seguinte para a fotorredução catalítica de CO_2 , caso específico da fotocatalise e objeto de estudo do presente trabalho.

- Tratamento de ar: A purificação de ar por fotocatalise pode ser prevista para ambientes fechados, desde residências a fábricas, ou abertos, como concreto para rodovias, paredes de túneis e edifícios. Cada ambiente possui poluentes específicos a serem tratados com

concentrações e fluxos diferentes (Ibhadon & Fitzpatrick, 2013). No caso de espaços abertos, por exemplo, VOC's, NO_x e SO_x são os principais poluentes urbanos que se encontram na ordem de ppb nas grandes cidades já que, apesar das altas emissões, há grande diluição no ar também. Já nos espaços fechados, o tratamento é pensado para que haja simultaneamente a desinfecção, desodorização e decomposição de VOC's fotocatalíticas (Portela & Hernández-Alonso, 2013).

- Tratamento de água: Processos fotocatalíticos de tratamento de água compõem os AOP's (Processos Avançados de Oxidação), que abarcam uma variedade de métodos de geração de radicais hidroxila e outras espécies reativas de oxigênio e que são uma promessa no campo da purificação e do tratamento de água, dada a potencialidade de aplicação em pequena escala e de forma barata em comparação com sistemas convencionais como ultra e nanofiltração e osmose reversa (Ibhadon & Fitzpatrick, 2013).
- Superfícies ativas: Materiais fotocatalíticos podem apresentar superfícies com propriedades auto-limpantes, auto-esterilizantes, auto-degradantes ou anti-embaçamento, úteis em hospitais e nas indústrias de construção e automotivas, principalmente (Portela & Hernández-Alonso, 2013). Estas propriedades são decorrentes de um conjunto de fenômenos que ocorrem simultaneamente como: a) a fotooxidação de poluentes e microorganismos na superfície, que criam depósitos na superfície do material; b) a superhidrofilicidade fotoinduzida, que leva a água a aglomerar-se não em forma de gotas mas em camadas, de forma a facilitar a limpeza e arraste dos depósitos formados anteriormente; e c) o não embaçamento já que há a redução do ângulo de contato da água, que ocorre em função da superhidrofilicidade (Portela & Hernández-Alonso, 2013).
- Química verde: Novas rotas mais baratas e limpas de obtenção de químicos têm sido desenvolvidos por fotocatalise. Reações de oxidação e redução seletiva, isomerização e reações com ligações C-C e C-N são algumas das mais exploradas nesta área (Portela & Hernández-Alonso, 2013).
- Conversão de energia: Fotooxidação da água para geração de H₂ e a fotorredução catalítica de CO₂ em compostos de maior teor energético como metano e metanol, que é um caso específico da química verde, são as principais aplicações no campo do armazenamento de energia solar em energia química.
- Atividade anti-cancerígena: Há pesquisas que mostram que procedimentos endoscópicos poderiam ser utilizados para iluminar um fotocatalisador com fibras óticas criando espécies de oxigênio reativas para matar células cancerígenas (Ibhadon & Fitzpatrick, 2013).

Quando se discute sobre combustíveis solares, a produção de hidrogênio como solução para questões ambientais e energéticas tem recebido muita atenção por motivos que vão desde a não emissão de CO₂ durante seu processo de combustão até sua capacidade de armazenar maiores quantidades de energia por massa que a gasolina e o gás natural, por exemplo (Ma, Wang, Jia, Chen, Han, & Li, 2014). Além disso, no âmbito da fotocatalise, a produção de hidrogênio pela hidrólise da água se mostra mais favorável termodinâmica e cineticamente em relação à fotorredução de CO₂ por diversas razões como a dificuldade da quebra das duplas ligações C=O, o maior número de elétrons envolvidos na redução de CH₄ e CH₃OH que de H₂, a necessidade do ataque de prótons na redução de CO₂, a competição entre a redução de CO₂ e de prótons e as dificuldades analíticas da reação, dada a variedade de produtos passíveis de serem formados (Ma, Wang, Jia, Chen, Han, & Li, 2014).

A conjuntura, portanto, aponta para a “economia do hidrogênio”. No entanto, como ainda há impasses relacionados ao seu armazenamento em condições ambientes e ao risco devido à inflamabilidade e explosão, alguns autores indicam para uma possível situação intermediária. Entre o atual cenário baseado no consumo de combustíveis fósseis e a futura era do hidrogênio estaria a utilização de combustíveis solares baseados na redução de CO₂ (Neaț u, Maciá-Agulló, & Garcia, 2014).

3.2. FOTORREDUÇÃO CATALÍTICA DE CO₂ COM H₂O EM DIÓXIDO DE TITÂNIO

Na fotorredução de CO₂, os fotocatalisadores baseados em TiO₂ são os mais utilizados, apesar da extensa lista de óxidos e não-óxidos que têm sido avaliados para esse fim, como CdS, ZnS, SiC, WO₃, Fe₂O₃, ZrO₂, ZnO₂ e MgO₂, entre outros .

A Figura 7 ilustra o fenômeno da fotorredução catalítica de CO₂ em titânia quando água é usada como espécie redutora, mostrando como o ataque de diferentes radicais permite a formação de compostos energéticos tais como metano e metanol. De forma geral, após gerado o par e⁻-h⁺ pela irradiação de um dado material fotoativo, as lacunas oxidam moléculas de água formando radicais hidroxila e prótons, e elétrons ativam moléculas de CO₂ formando radicais CO₂^{*}, menos estáveis e já susceptíveis ao ataque de radicais formados na superfície do fotocatalisador.

No entanto, uma avaliação termodinâmica é fundamental para analisar a viabilidade de conversão do CO₂ a partir de reações de fotorredução catalítica.

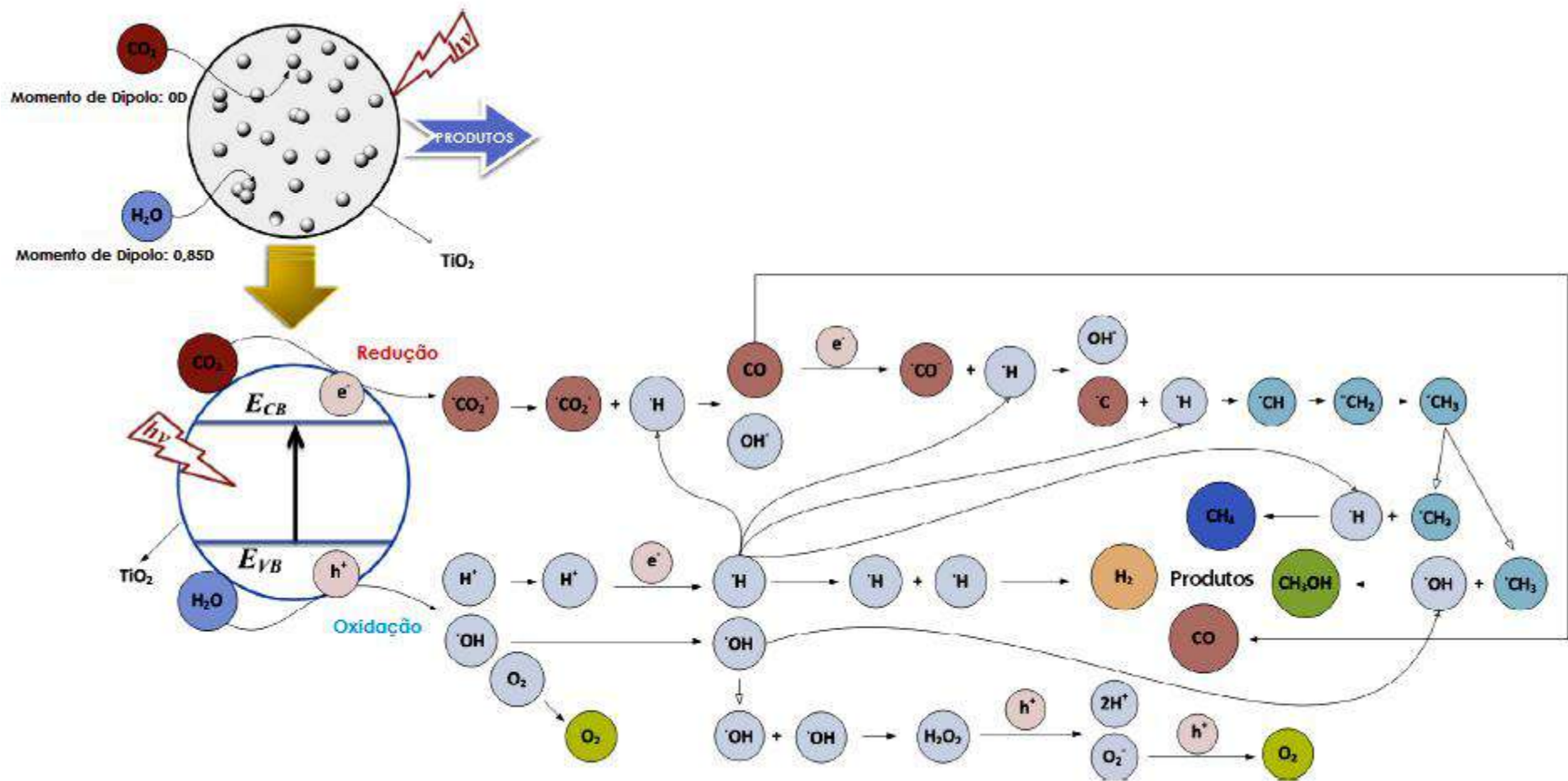


Figura 7 - Fotocatálise aplicada à redução de CO_2 com água (adaptado de Akhter et al. (2014)).

3.2.1. TERMODINÂMICA DA CONVERSÃO DE CO₂ E DE REAÇÕES DE FOTORREDUÇÃO CATALÍTICA DE CO₂

Apesar de não ser inerte quimicamente, a molécula de CO₂ é uma das espécies de carbono mais estáveis devido à sua estrutura linear com momento de dipolo nulo (Hua, Guild, & Suib, 2013). Essa estabilidade é caracterizada pela baixa energia de Gibbs padrão de formação ($\Delta_f G^\circ$) (Tabela 1), função de estado termodinâmica que, por sua vez, figura na determinação da variação de energia de Gibbs de uma dada reação ($\Delta_r G^\circ$) (Equação 1). Pela Tabela 1 podem-se observar os valores de $\Delta_f G^\circ$ de algumas substâncias e constatar a estabilidade termodinâmica dos carbonatos aniônicos, do próprio CO₂ e dos carbonatos metálicos, os últimos dois encontrados como fontes estáveis naturais (Yoshida, 2011).

Tabela 1- Energia Livre de Gibbs padrão de formação ($\Delta_f G^\circ/\text{kJ mol}^{-1}$) para cada composto (adaptado de Yoshida, 2011)

Fase gasosa		Fase líquida		Fase Sólida	
C₂H₆	+130	C₂H₆	+124		
C₂H₄	+68			C (grafite)	0
H₂, O₂	0			Ni, Mg	0
NH₃	-16	C₆H₁₄	-4		
CH₄	-51	HCHO	-102		
CO	-137	CH₃OH	-166		
H₂O	-237	H₂O	-228	NiO	-212
CO₂	-394	HCOOH	-361		
		CO₂	-368		
		CO₃²⁻	-528	MgO	-569
		HCO₃⁻	-586	CaO	-603
		C₂O₄²⁻	-671	NiCO₃	-613
				MgCO₃	-1012
				CaCO₃	-1130

$$\Delta_r G^\circ = \sum \Delta_f G^\circ_{\text{produtos}} - \sum \Delta_f G^\circ_{\text{reagentes}} \quad (1)$$

Sabe-se da termodinâmica que para uma dada reação ocorrer espontaneamente a 25°C e 1 atm, a energia livre de Gibbs de reação ($\Delta_r G^\circ$) deve ser negativa, ou seja, o somatório das energias de Gibbs de formação dos produtos deve ser mais negativo que o de reagentes. Nesse sentido, Sakakura et al. enumera quatro metodologias para tornar a energia livre de Gibbs das reações de conversão de CO₂ negativas, de forma a transformá-lo em energia química utilizável: (i) utilizar reagentes de alta energia como hidrogênio, compostos insaturados, etc; (ii) orientar a reação para formação de produtos de

síntese oxidados de baixa energia como carbonatos inorgânicos; (iii) remover o produto formado de forma a deslocar o equilíbrio no sentido da formação de produtos; e (iv) fornecer energia física como luz ou eletricidade (Sakakura, Choi, & Y, 2007).

Algumas reações de CO₂ com H₂, CH₄ e H₂O estão descritas na Tabela 2 com suas respectivas Δ_rG°.

Tabela 2 - Energia Livre de Gibbs de reação a 298 K para várias reações de conversão de CO₂ em fotocatalise.

Número	Redutor	Produto	Equação Química	Δ _r G°/kJ mol ⁻¹
1	H ₂	CO	CO ₂ + H ₂ → CO + H ₂ O	29
2		HCOOH	CO ₂ + H ₂ → HCOOH	43
3		HCHO	CO ₂ + 2H ₂ → HCHO + H ₂ O	63
4		CH ₃ OH	CO ₂ + 3H ₂ → CH ₃ OH + H ₂ O	4
5		CH ₄	CO ₂ + 4H ₂ → CH ₄ + 2H ₂ O	-114
6		C	CO ₂ + 2H ₂ → C + 2H ₂ O	-63
7	CH ₄	CO	CO ₂ + CH ₄ → 2CO + 2H ₂	171
8		CH ₃ COCH ₃	CO ₂ + 2CH ₄ → CH ₃ COCH ₃ + H ₂ O	115
9		CH ₃ COOH	CO ₂ + CH ₄ → CH ₃ COOH	71
10		HCHO	CO ₂ + CH ₄ → 2 HCHO	240
11		C	CO ₂ + CH ₄ → 2 C + 2H ₂ O	-12
12	H ₂ O	HCOOH	CO ₂ + H ₂ O → HCOOH + 1/2 O ₂	272
13		CO	CO ₂ + H ₂ O → CO + H ₂ + O ₂	486
14		HCHO	CO ₂ + H ₂ O → HCHO + O ₂	521
15		CH ₃ OH	CO ₂ + 2H ₂ O → CH ₃ OH + 3/2 O ₂	690
16		CH ₄	CO ₂ + 2H ₂ O → CH ₄ + 2O ₂	801
17	-	CO	CO ₂ → CO + 1/2 O ₂	257

Das reações listadas, somente três são espontâneas em condições ambientes: 5, 6 e 11. Este tipo de reação, apesar de mais favorável termodinamicamente, acarreta, no entanto, na perda de potencial químico de reagentes para produtos, o que é indesejável na concepção da geração de compostos energéticos a partir de um resíduo estável, como é o CO₂ (Yoshida, 2011). Para pensar as reações de conversão de CO₂ a partir deste ponto de vista, é imprescindível, portanto, que se busque uma forma de superar as barreiras termodinâmicas sem que haja aplicação de energia decorrente da combustão de fontes fósseis.

Ainda da Tabela 2, pode-se citar duas reações recorrentes na indústria em processos bem estabelecidos. A reação 1 é a reação reversa de deslocamento gás-água, normalmente aplicada para ajuste da razão H₂/CO no gás de síntese em paralelo a reações de reforma de hidrocarbonetos, como a reforma seca, por exemplo, que é a reação 7. Esta, por sua vez, é amplamente aplicada para produção de gás de síntese numa razão adequada para a produção de uma série de produtos como, por exemplo, combustíveis de Fischer-Tropsch (Araújo, de Medeiros, & Alves, 2014). Ambas são endergônicas e, portanto, demandam emprego de altas temperaturas para atingir conversões significativas; a reação 7, por exemplo, ocorre tipicamente a 1000 K, mesmo utilizando catalisadores (Yoshida, 2011).

As reações de conversão de CO₂ com água (reações 12 a 16) demandam ainda mais energia livre de gibbs de reação que as referidas acima, o que significa, em linhas gerais, que é indispensável um alto fornecimento de energia. No entanto, a literatura registra inúmeras publicações que evidenciam a ocorrência de reações de fotorredução catalítica de CO₂, ainda que em baixíssimas conversões, a temperatura e pressão ambientes. A irradiação de luz, sua absorção pelo fotocatalisador e a consequente geração do par e⁻-h⁺, como foi abordado no item anterior, fornece energia potencial suficiente para que o ΔG entre reagentes e produtos seja superado, viabilizando assim, o armazenamento de energia luminosa em energia química.

É interessante ressaltar que, para que seja justificada a utilização da fotorredução de CO₂ como tecnologia de geração de energia, é preciso que o CO₂ a ser convertido já se encontre em forma concentrada. Ou seja, necessariamente, para que não haja consumo de energia em processos de separação e concentração de CO₂, este gás deve ser utilizado em forma concentrada, o que é encontrado em efluentes industriais.

Para avaliar termodinamicamente as reações de fotocatalise, a comparação entre seus potenciais de oxidação/redução e os níveis de energia da BV e BC do semicondutor é bastante comum na literatura. Já que elétrons e lacunas fotogerados no semicondutor são os protagonistas das transformações no meio reacional, o sistema, então, se aproxima a uma célula eletroquímica com reações de oxidação e redução ocorrendo simultaneamente. As principais reações de fotorredução de CO₂ e seus potenciais de redução com referência no eletrodo normal de hidrogênio estão descritas abaixo na Figura 8, assim como a da fotooxidação da água.

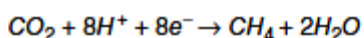
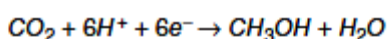
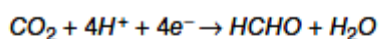
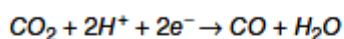
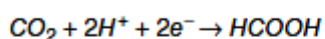
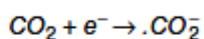
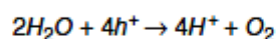
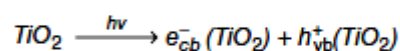
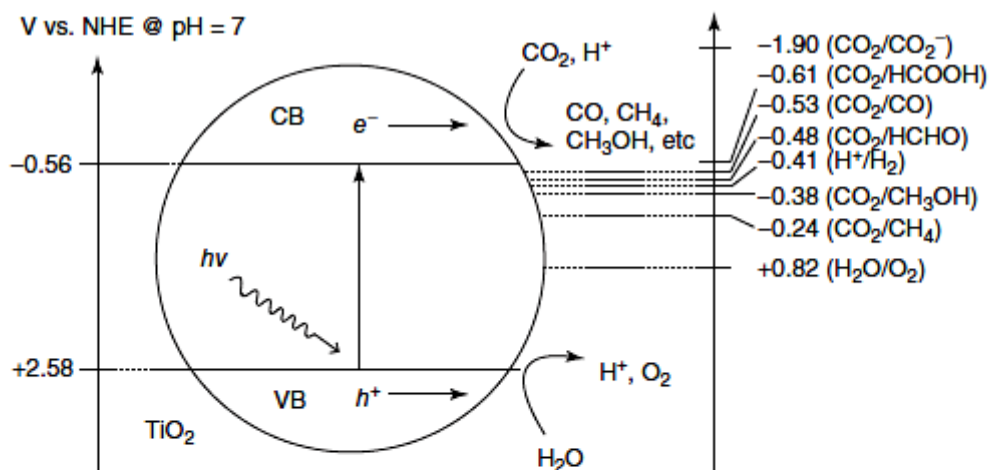
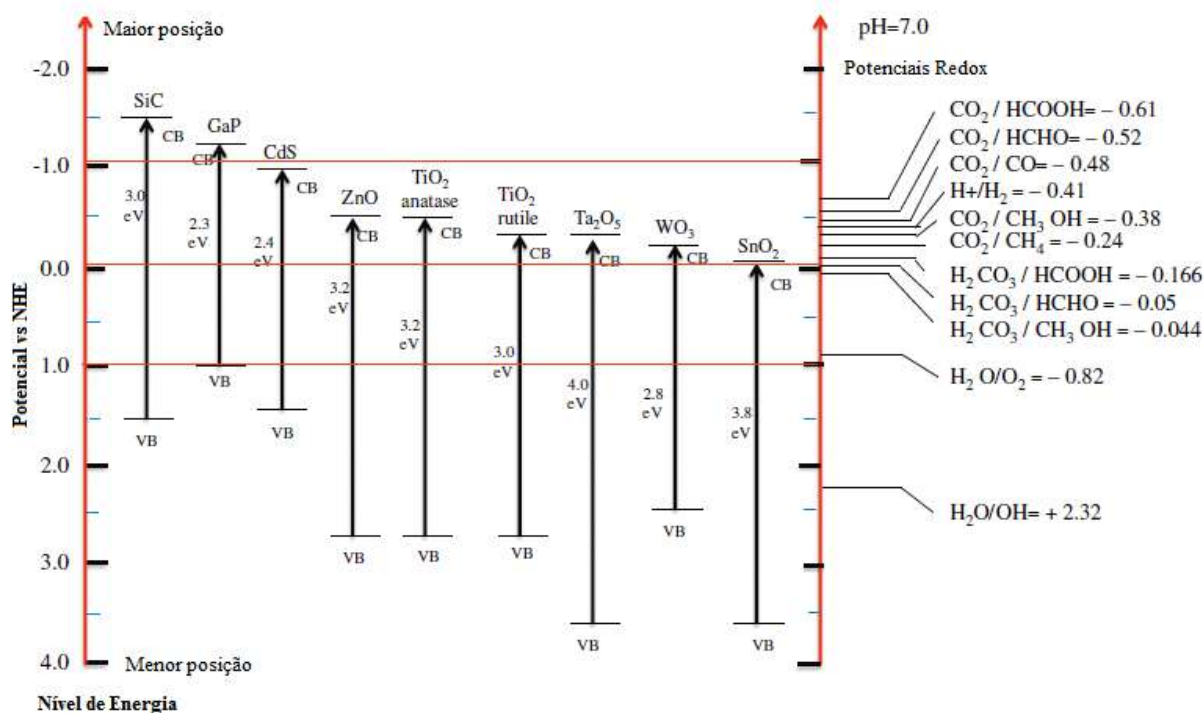


Figura 8 - Possíveis reações envolvidas na fotorredução catalítica de CO₂ com água em TiO₂ e seus potenciais de redução (adaptado de Li (2014)).

Como já citado anteriormente, as propriedades ópticas do semiconductor fotocatalisador e as reações que podem ou não catalisar quando irradiados com comprimentos de onda adequados estão intrinsecamente ligados. O que determina se os orbitais moleculares das espécies na superfície doarão/receberão elétrons são seus potenciais de redução/oxidação, respectivamente (Habisreutinger, Schmidt-Mende, & Stolarczyk, 2013). Da termodinâmica, sabe-se que a habilidade do semiconductor em transferir cargas fotogeradas para moléculas adsorvidas é governada pela posição dos níveis quasi-Fermi dos elétrons e lacunas, que determinam as distribuições estatísticas de cargas em semicondutores iluminados. Segundo Habisreutinger et al., é um requisito básico que as reações a serem realizadas tenham seus potenciais de redução e oxidação alinhados com os níveis quasi-Fermi de elétrons e lacunas, respectivamente. No entanto, em semicondutores tipo N, como o TiO₂, esses níveis estão bem próximos à BC e BV, sendo suficiente e bastante aceita a hipótese de que, para uma dada reação ocorrer, seu potencial de redução deve estar abaixo do limite inferior da BC e acima do limite superior da BV do semiconductor fotocatalisador (Habisreutinger, Schmidt-Mende, & Stolarczyk, 2013). Portanto, quanto mais negativo for a BC de um semiconductor em relação ao potencial de redução de uma dada reação, mais provável será que ela ocorra; analogamente, uma dada reação de oxidação será tanto mais provável de ocorrer quanto mais positiva for a BV em relação a seu

potencial de oxidação. Em 1979, Inoue et al. corroboraram esta hipótese ao verificar que taxa de formação de metanol aumentava quando semicondutores de BC mais negativa eram utilizado sob as mesmas condições num sistema fotoeletrocatalítico de redução de CO₂ em suspensão aquosa (Inoue, Fujishima, Konishi, & Honda, 1979). A Figura 9 lista uma série de semicondutores, seus respectivos níveis de BC, BV e *band-gap*, além de relacioná-los com potenciais de oxi-redução de algumas reações de fotorredução de CO₂.



A partir das Figuras 8 e 9, e da literatura, algumas considerações iniciais podem ser feitas sobre as reações de fotorredução de CO₂:

→ Em semicondutores com *band-gaps* largas, as posições da BV e BC os tornam mais apropriados para realizarem as reações de redução de CO₂ e de oxidação da água. No entanto, quanto maior a *band-gap*, maior será necessária a aplicação de energia (Hernández-Alonso, Portela, & Coronado, 2013). Os semicondutores de *band-gaps* estreitas, por sua vez, demandam menos energia para a fotogeração do par e⁻-h⁺, o que possibilitaria a utilização de luz solar mas proporcionaria maior recombinação de cargas.

- Os potenciais de redução das reações citadas acima sugerem que há competição entre as reações de fotorredução de CO_2 e a de formação de H_2 , que consome e^- e H^+ ;
- As reações de fotorredução de CO_2 não ocorrem em uma única etapa, dado o número de prótons e elétrons envolvidos. A literatura mostra que um sistema onde múltiplos elétrons e prótons reajam com CO_2 de forma orquestrada formando quaisquer produtos citados acima seria irreal; a hipótese de que essas reações ocorram pela sucessão de ataques de elétrons e prótons é comprovada, apesar de seus mecanismos não terem sido completamente elucidados;
- Uma possível primeira etapa de ativação do CO_2 pela formação do radical $\text{CO}_2^{\cdot-}$ parece bastante improvável do ponto de vista termodinâmico pelo alto potencial de redução, mais negativo que a BC de qualquer dos semicondutores listados acima. A ocorrência dos radicais $\text{CO}_2^{\cdot-}$, no entanto, é detectada por técnicas como espectroscopia no infravermelho e espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) (Indrakanti, Kubickib, & Schobert, 2009).
- Produtos como metanol e metano, que possuem os mais baixos potenciais de redução, são os que demandam mais prótons e elétrons participando da reação; ou seja, apesar de serem os produtos mais favoráveis termodinamicamente, há dificuldade em coordenar muitos prótons e elétrons em mecanismos com vários intermediários para um determinado produto final;
- Espécies doadoras/ceptoras de elétrons competirão pelos mesmos sítios ativos na superfície se não houver nenhuma estratégia tanto no âmbito de desenvolvimento de catalisadores quanto de reatores.

Feitas estas observações, algumas questões podem ser enumeradas:

- (i) Que modelo termodinâmico rege as reações de fotocatalise, definindo seus limites?
- (ii) Como ocorre a ativação do CO_2 , já que esta etapa apresenta alto potencial de redução? É possível a transferência direta de um elétron da BC do TiO_2 para a molécula de CO_2 ?
- (iii) Qual o mecanismo dessas reações e qual é a etapa limitante?

Todas estas questões impactam de alguma forma na eficiência fotocatalítica de sistemas de fotorredução de CO_2 . A posição exata das bandas é imprescindível para determinar a aplicabilidade de cada semicondutor em questão, de acordo com os produtos passíveis de serem formados. O mecanismo destas reações ainda é pouco compreendido devido à dificuldade de identificação de intermediários, de forma que a seletividade é pouco controlada nestes sistemas.

3.2.2.MECANISMOS DE REAÇÃO

O mecanismo geral de reações de fotorredução de CO_2 pode ser dividido em 4 etapas básicas:

- (i) a fotogeração do par e^- - h^+ e seu transporte até a superfície do semicondutor;
- (ii) a adsorção de reagentes na superfície;

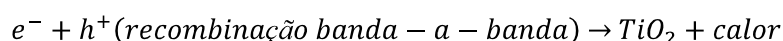
- (iii) a ativação do CO₂ formando o radical CO₂^{·-} e geração de radicais H[·] e OH[·] a partir de H₂O;
- (iv) a formação de intermediários que levam a diferentes produtos por diferentes vias reacionais.

Em todas as etapas, a espécie doadora de elétrons, o semicondutor fotocatalisador, as condições operacionais do sistema, entre outros fatores, impactam de formas diferentes a sucessão de eventos. Essas quatro etapas serão discutidas de forma geral a seguir, supondo TiO₂ como fotocatalisador e H₂O como espécie doadora.

A velocidade de cada uma destas é dependente de fatores tais quais intensidade da luz incidente, absorção de fluxo de fótons pelo fotocatalisador, condições de reação, área e tamanho de partícula do fotocatalisador, entre outros. Dadas as baixas taxas de reação encontradas na literatura, há duas hipóteses sobre qual seria a etapa limitante do processo. A primeira considera que a ativação do CO₂ e da H₂O pela transferência de carga pelo catalisador é a etapa mais lenta, devido à estabilidade e a consequente baixa eletroafinidade da molécula de CO₂. A segunda hipótese concebe que a dinâmica de adsorção de reagentes e dessorção de produtos é a etapa limitante.

Fotogeração do par e⁻-h⁺ e seu transporte até a superfície do semicondutor

Após a absorção de um fóton com energia igual ou superior à *band-gap* do semicondutor fotocatalisador, o mecanismo para a separação efetiva das cargas, descrito simplificado abaixo, é bastante aceito na literatura.



O par de cargas deve ser separado espacialmente e transferido a espécies redox ativas pela interface; do contrário, sofre recombinação (volumar ou na superfície) (Figura 10). A eficiência desta etapa é fundamental para alcançar altas eficiências fotocatalíticas, ou seja, para que a energia adicionada ao sistema em forma de luz seja de fato convertida em energia química, o que situa a dinâmica de aprisionamento e recombinação de cargas no fotocatalisador como importante objeto de estudo dentro da fotocatalise (Mohamed & Bahnemann, 2012). Além disso, outro fenômeno que pode diminuir ainda mais a eficiência do processo é transferência reversa da carga (elétron ou lacuna) da espécie reduzida/oxidada ao semicondutor (*back-transfer*), (Habisreutinger, Schmidt-Mende, & Stolarczyk, 2013), especialmente quando as espécies estão fortemente adsorvidas no semicondutor (Fujishima, Zhang, & Try, TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena, 2008).

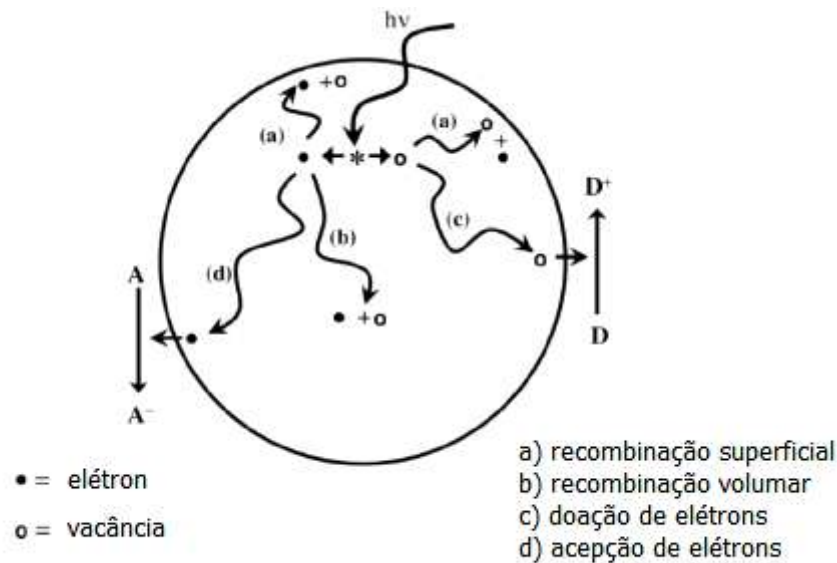


Figura 10 - Dinâmica de elétrons e lacunas na superfície do semicondutor (adaptado de Fujishima et al. (2008)).

Fujishima et al. (2008) resumiu a escala de tempo de cada fenômeno eletrônico, como ilustrado na Figura 11, em TiO_2 . Apesar de estarem mais relacionados a fenômenos fotooxidativos, os processos listados continuam pertinentes para a fotorredução de CO_2 já que é sabido que a escala de tempo da recombinação é duas ou três ordens de grandeza mais rápida que a da transferência de elétron para o CO_2 (Indrakanti, Kubicki, & Schobert, 2009). É possível perceber, portanto, que a escala de tempo de processos de fotorredução é ordens de grandeza mais lenta que a de processos de fotooxidação, o que caracteriza um dos desafios da fotorredução de CO_2 : após a redução de CO_2 , espécies como metano, metanol, formaldeído, acetaldeído, entre outras, podem sofrer processos oxidativos e retornarem a CO_2 .

Além disso, este esquema elucidado, pela cinética das cargas, porque a dopagem do semicondutor com metais como platina, por exemplo, melhora a eficiência do fotocatalisador. Por ser ordens de grandeza mais rápido que o processo de recombinação, a transferência de elétron à platina aumenta o tempo de vida do elétron no fotocatalisador, o que aumenta também sua probabilidade de atuar em reações de redução antes de sofrer recombinação. Outra estratégia utilizada com base nestes fenômenos de transporte de cargas é a utilização de compostos no meio reacional para captura de lacunas (“*hole-scavengers*”). Já que os processos de redução são mais lentos que os de oxidação, essas moléculas previnem a recombinação e a oxidação dos produtos de redução.

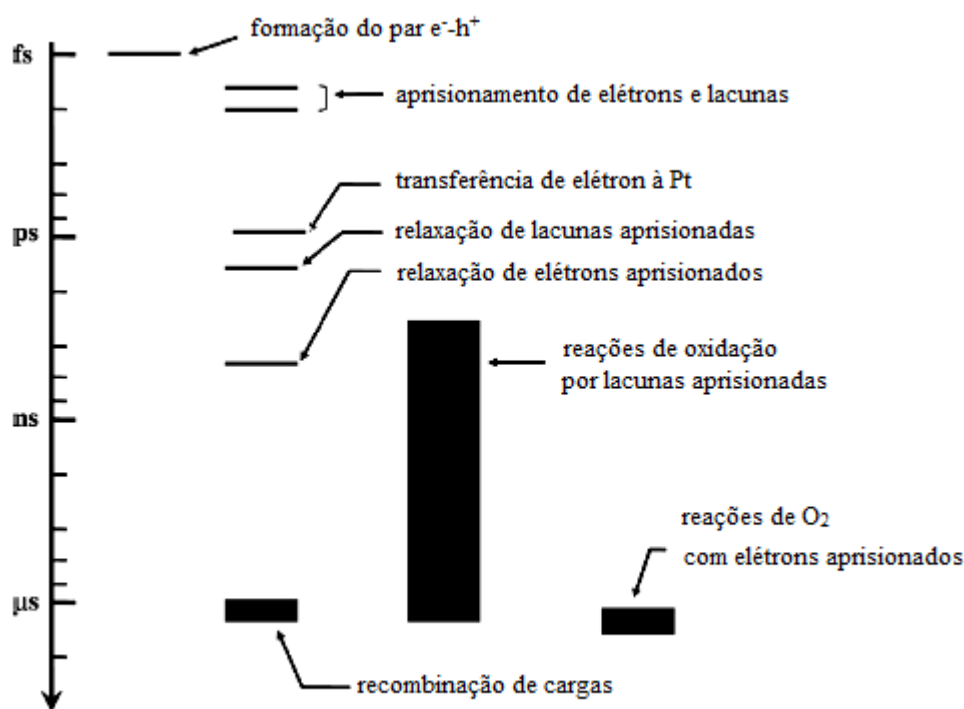


Figura 11 - Escalas de tempo em fotocatalise (adaptado de Fujishima et al. (2008)).

Adsorção de CO_2 na superfície do semicondutor

Em relação à adsorção de CO_2 na superfície de fotocatalisadores baseados em TiO_2 , existem duas abordagens comuns: em vacâncias de oxigênio (Vo) e outras formas de adsorção .

As vacâncias de oxigênio na estrutura de fotocatalisadores à base de óxidos metálicos representam um importante papel na fotodegradação de orgânicos e no *splitting* da água, e podem ser criadas por remoção térmica com gás redutor, dopagem com ânions como N e C, tratamento térmico no vácuo, entre outros métodos (Liu & Li, 2014).

Para a fotorredução de CO_2 , Liu et al.(2014) lista três motivos que tornam importante a existência de vacâncias de oxigênio no TiO_2 : a possibilidade de formação de níveis de energia intermediários que estreitam a *band-gap*, a efetivação da separação de cargas com posterior transferência, e a existência de importantes sítios ativos (Ti^{+3} e Vo) para adsorção e ativação de reagentes (Liu & Li, 2014).

O que ocorre quando há vacâncias de oxigênio é o favorecimento da adsorção de moléculas de CO_2 na superfície pela transferência de elétrons ali presentes; um oxigênio da molécula de CO_2 ocupa a vacância da superfície formando o radical $CO_2^{\cdot-}$. Estudos teóricos mostram que o CO_2 se adsorve fortemente em Vo 's na superfície de TiO_2 e que preferencialmente se converte a CO. (Pan, Yang, Fu, & Zhang, 2013). Esse fenômeno, no entanto, ocorre espontaneamente no escuro, apesar de ser intensificado sob efeito de luz pela possibilidade de regeneração das vacâncias de oxigênio, como

esclarecido por Liu et al. (2012) com estudos *in situ* por espectroscopia de refletância difusa no infravermelho (DRIFTS) utilizando $^{13}\text{CO}_2$ isotópico em $\text{Cu(I)}/\text{TiO}_{2-x}$ (Liu, Zhao, & Li, 2012). Isso ilustra a multiplicidade de fenômenos que ocorrem durante ensaios de fotocatalise e a importância de grupos de controle bem elaborados na metodologia para que a formação de produtos não seja atrelada à atividade fotocatalítica quando não se deve a ela (Emeline, Ryabchuk, & Serpone, 2007).

Supondo um fotocatalisador de TiO_2 anatase estruturalmente perfeito, ou seja, sem vacâncias de oxigênio em sua superfície, outras quatro configurações de adsorção foram propostas por He et al. (2012) (Figura 12) e avaliadas suas estabilidades e possíveis vias reacionais. São elas: (i) adsorção linear pela ligação monodentada com um átomo de Ti^{+5} , que possui fraca interação e se apresenta como a configuração mais estável (A1); (ii) adsorção como carbonato (B1), cuja configuração é quase tão energética quanto a anterior; (iii) adsorção em configuração de ponte bidentada, que se constitui no radical aniônico ativado (CO_2^-) e se apresenta como a mais energética (B1); e (iv) configuração metaestável que possui dois átomos de O fazendo uma ponte com átomos de Ti^{+5} e formando uma ligação fraca com um átomo de O^{-3} na superfície, cuja energia é superior a das duas primeiras, mas menor que sua antecedente.

A principal diferença entre essas configurações está na interação com a superfície, que pode ser por ligações com átomos de oxigênio somente (A1 e B1) ou por ligação pelo átomo de carbono (A2 e B2), o que implicará na formação de diferentes intermediários, possibilitando rotas diferentes para produtos como CH_4 e CH_3OH , como será discutido mais adiante (He, Zapol, & Curtissab, 2012).

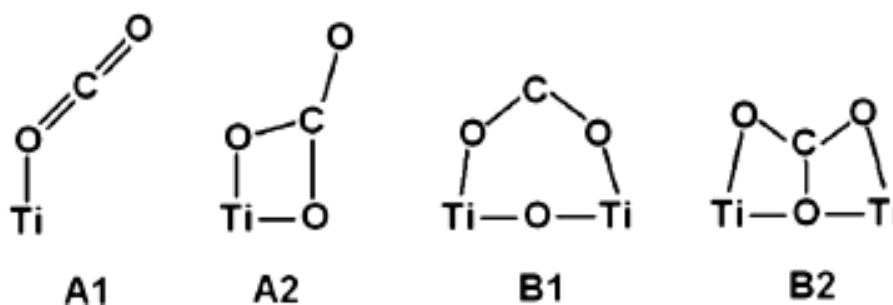


Figura 12 - Configurações de adsorção de CO_2 em TiO_2 anatase (adaptado de He et al. (2012)).

Ativação do CO_2

Com exceção da configuração B1, que já está na sua forma ativada, a etapa seguinte à adsorção de CO_2 é a ativação, que é um dos pontos-chave para elucidação do mecanismo. Enquanto a literatura registra experimental e teoricamente a formação do radical CO_2^- , ou seja, a ocorrência da transferência de um único elétron à molécula de CO_2 , a termodinâmica básica da fotocatalise determina, como já citado, que os potenciais de redução e oxidação das reações fotocatalíticas devam estar acima e abaixo

dos níveis de energia das BV e BC, respectivamente. No dióxido de titânio puro, um elétron da banda de condução, que possui cerca de -0,5 V VS NHE (pH=7), não teria energia suficiente para levar o CO₂ ao radical CO₂^{•-}, cuja reação equivale a -1,9 V. Uma hipótese proposta por Indrakanti et al. (2009) é de que o calor de adsorção do CO₂ na superfície do semiconductor compensaria a baixa eletroafinidade do CO₂, ou seja, as interações do CO₂ com a superfície diminuiriam a energia necessária para a redução do CO₂ ao radical (Figura 13). Essa explicação, no entanto, é bastante simplista e não foi averiguada; como argumentaram os mesmos autores, para entender o fenômeno de ativação do CO₂ deve-se estudar a ligação exata entre o par CO₂/CO₂^{•-} e a superfície.

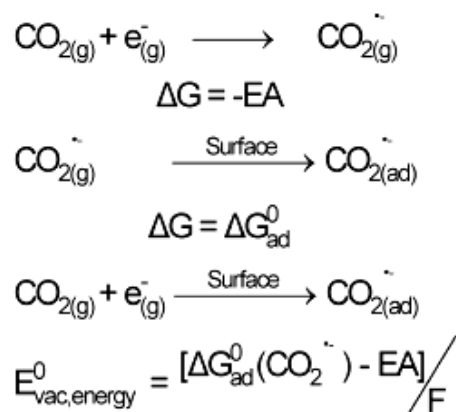


Figura 13 - Ciclo termodinâmico para a formação do radical CO₂^{•-} na interface CO₂: TiO₂ (Indrakanti et al.(2009)).

Diante disso, muitos autores defendem a hipótese de um processo de transferência multieletrônico acompanhado do ataque de prótons, que seria possível termodinamicamente, em teoria. Este processo complexo e orquestrado até então não foi evidenciado por nenhuma técnica espectroscópica em nenhum semiconductor (Kamat, 2012) e o sobrepotencial de redução para formação do radical CO₂^{•-} continua um tópico em discussão entre os pesquisadores.

Entretanto, estudos computacionais recentes mostram ser possível a ativação da configuração A1 pela transferência de dois elétrons simultaneamente ao ataque de um próton ao CO₂, formando formato (HCOO⁻) e posteriormente ácido fórmico, que integra as vias reacionais do formaldeído e do glioxal, discutidas mais adiante (He, Zapol, & Curtissab, 2012). A partir de cálculos de primeiros princípios (baseados na Teoria do Funcional da Densidade), He et al. concluem que a formação direta de formato pela transferência de dois elétrons ao CO₂ adsorvido linearmente (rota b) é ligeiramente menos energética que a rota de duas etapas de transferência de um único elétron (rota a) formando a configuração bidentada B1 e, posteriormente, o formato (Figura 14).

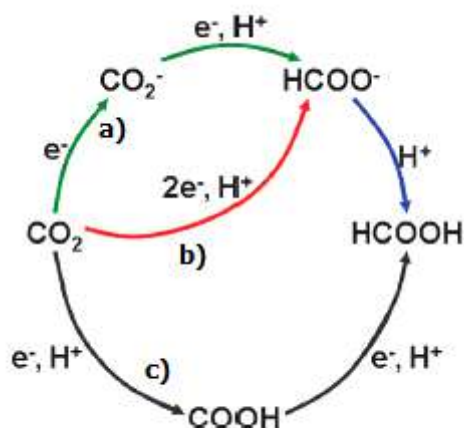


Figura 14 - Esquema das vias reacionais possíveis para formação de ácido fórmico a partir de CO₂: a) via B1; b) via A1; c) via A2 e B2. (adaptado de He et al.)

A Figura 14 também ilustra a diferença básica entre as espécies A1, A2, B1 e B2 adsorvidas: o átomo que sofre o primeiro ataque protônico. As configurações A1 e B1, por não se ligarem a superfície pelo átomo de carbono, tendem a formar o radical HCOO⁻ dado que o ataque preferencial do próton é no carbono. Ao HCOO⁻, então, é adicionado um próton, formando ácido fórmico. As configurações A2 e B2, por sua vez, se ligam à superfície tanto pelo átomo de oxigênio quanto pelo átomo de carbono e, por isso, o próton ataca preferencialmente o oxigênio formando o radical carboxil ([•]COOH). Todas as vias demandam dois elétrons e um H⁺ mas, de acordo com He et al. (2012), as vias a) e b) são mais favoráveis energeticamente em relação à c).

A formação de intermediários e possíveis rotas reacionais

Há na literatura três vias reacionais em debate: (i) a do formaldeído, (ii) do carbeno, (iii) e do glioxal (Figura 15 e 16). Basicamente, todas elas supõem a formação do radical CO₂^{•-}, mais reativo que sua molécula original, e posteriores ataques de prótons, radicais H[•] ou OH[•], e etapas sucessivas de transferência de elétrons, apesar de não haver consenso entre os autores.

Como aponta Habisreutinger et al. (2013), as diferenças entre cada uma delas começa com as primeiras etapas de transferência de e⁻ ao CO₂. A rota via formaldeído inicia com a formação do radical [•]COOH e só quebra a ligação C-O poucas etapas antes de formar CH₄. Já na via por carbeno, favorecida pelas conformações A2 e B2, a quebra da ligação C-O ocorre logo no início, e resulta na formação de CO como produto ou intermediário a sofrer ataques protônicos e receber e⁻ do semicondutor, formando radicais [•]C, [•]CH, [•]CH₂ e [•]CH₃. Este último pode reagir com uma hidroxila da superfície formando CH₃OH ou com um próton e formar CH₄. Basicamente, neste processo, os estados oxidativos do carbono diminuem de +IV (CO₂), a +II (CO), a 0 (C), a -I (CH[•]), até -III (CH₃[•]).

A rota via formaldeído possui algumas falhas já identificadas em alguns trabalhos. A formação de ácido fórmico a partir do radical $\bullet\text{COOH}$, como foi apontado, é altamente energética, o que torna sua formação pouco provável. Além disso, essa via supõe que a formação de metano tenha como intermediárias as moléculas de metanol e formaldeído, que são preferencialmente oxidadas quando comparadas à redução com apenas um elétron, como já demonstrado em experimentos EPR (Shkrob, Marin, & He, 2012). Essas moléculas também nunca foram identificadas como intermediárias, apesar de constarem como produtos em alguns trabalhos (Habisreutinger, Schmidt-Mende, & Stolarczyk, 2013).

A via por carbeno, por sua vez, é suportada por alguns trabalhos como o de Tan et al. (2006) e Koči et al (2009) (Paulino, 2011). Ambos os trabalhos sugerem que em algum momento a reação passe por CO antes de formar metano ou metanol, e os resultados foram ajustados ao modelo cinético descrito por esse mecanismo (Habisreutinger, Schmidt-Mende, & Stolarczyk, 2013).

A rota via glioxal, proposta recentemente por Shkrob et al. (2012), leva em conta a susceptibilidade de oxidação dos intermediários, ou seja, propõe que as vias para metano e metanol não sejam constituídas apenas por consecutivas transferências de elétrons mas que processos de oxidação pelas lacunas também teriam papel fundamental na redução de CO_2 a esses compostos. Esta rota parte das seguintes premissas, com base nos resultados de experimentos EPR realizados por Shkrob et al. (2012):

- i) Não ocorrem reduções de metanol ou formaldeído por processos de transferência de um elétron, mas estes compostos podem ser oxidados rapidamente a radicais hidroximetil e formil, respectivamente;
- ii) O glioxal, produto da recombinação $\text{HC}\bullet\text{O} + \text{HC}\bullet\text{O}$, é reduzido mais rapidamente ao radical $\text{HOC}\bullet\text{HCHO}$ que é oxidado para o radical formil;
- iii) Glicolaldeído ($\text{HOCH}_2\text{-CH=O}$), produto da recombinação $\text{HC}\bullet\text{O} + \bullet\text{CH}_2\text{OH}$ e/ou condensação aldol de formaldeído e metanol (e redução do glioxal no TiO_2), é oxidado de volta ao radical hidroximetil ou reduzido ao radical vinóxil;
- iv) Acetaldeído é oxidado ao radical metil $\bullet\text{CH}_3$;
- v) $\text{HC}\bullet\text{O} + \text{CO}_2^-$ ou $\text{CO}_2^- + \text{CO}_2^-$ não resultam em produtos que possam ser reduzidos no óxido metálico: oxalato só pode ser oxidado e glicoxilato, apesar de poder ser reduzido ao radical $\text{HOC}\bullet\text{HCO}_2$, possui uma forma reduzida, glicolato, que só pode ser oxidada de volta a $\bullet\text{CH}_2\text{OH}$ e $\text{HOC}\bullet\text{HCO}_2$.

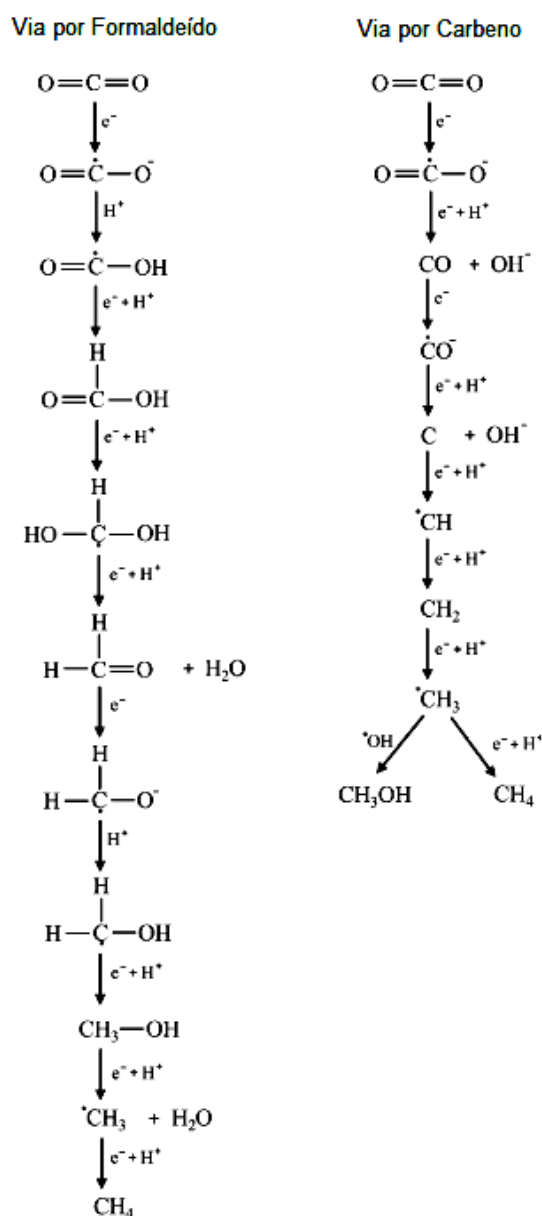


Figura 15 - Vias reacionais por formaldeído, carbeno e glioxal (adaptado de Habisreutinger et al. (2013))

A Figura 16 ilustra a via por glioxal, que, dadas as premissas acima, sugere que a geração de metano ocorra por moléculas de dois carbonos e envolva principalmente reações de transferência de um elétron apenas. Além disso, a via por glioxal descreve a rota não só para metano, mas para outros compostos como metanol, formaldeído, formato, acetaldeído e metilformato, que são encontrados como produtos na literatura (Shkrob, Marin, & He, 2012), e fornece uma nova perspectiva no estudo de mecanismos de reações de fotorredução de CO₂: não somente elétrons, mas também as lacunas protagonizam as reações de conversão de CO₂ a metano ou metanol. As moléculas intermediárias, no entanto, são pouco usuais ou nunca foram encontradas (ou, ao menos, não existe registro na literatura) por outra técnica que não a de EPR, utilizada pelos autores. Além disso, por essa perspectiva,

estratégias como a de utilização de sistemas fotoeletroquímicos, onde as zonas de redução e oxidação são separadas, e a de adição de “hole-scavengers” no meio reacional, por exemplo, não mostrariam resultados positivos, o que não é respaldado pela literatura. Para uma melhor avaliação desta proposta de mecanismo, portanto, é importante que outras técnicas comprovem a existência dos intermediários sugeridos por Shkrob et al. (2012) e sua relação com os produtos formados.

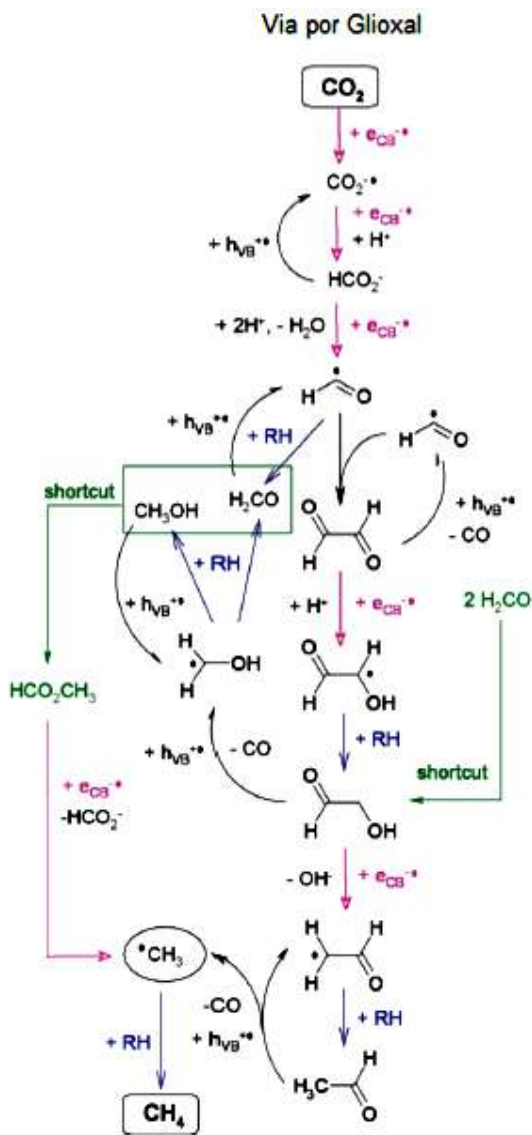


Figura 16 - Ciclo Glicoxal (adaptado de Shkrob et al.(2012)).

Não há consenso, no entanto, sobre qual mecanismo melhor se aproxima à realidade quando se trata da geração de metano ou metanol por fotocatalise. A variedade de reatores, fotocatalisadores e condições operacionais que são empregados em diferentes trabalhos que estudam os mecanismos de reação dificulta uma avaliação fundamentada sobre as etapas mais prováveis.

3.2.3. DIÓXIDO DE TITÂNIO

Apesar dos recentes avanços no desenvolvimento de outros semicondutores para fotocatalise, o dióxido de titânio continua sendo o material mais utilizado neste campo. Estima-se que 67% dos estudos dos artigos em fotocatalise utilizem TiO_2 como catalisador base, mesmo após quatro décadas do efeito Honda & Fujishima (Coronado & Hernández-Alons, 2013c). Os principais motivos da predominância do TiO_2 são atribuídos à baixa toxicidade, resistência à fotocorrosão, baixo custo e abundância em várias regiões do globo (Habisreutinger, Schmidt-Mende, & Stolarczyk, 2013). O Brasil, por exemplo, detém a quinta reserva de dióxido de titânio, cuja principal mina localiza-se na costa nordestina, no litoral paraibano, e é responsável por 75% da produção nacional (MME, 2010). Além disso, as posições das bandas de condução e valência equivalem, respectivamente, a cerca de -0,5V e +2,7V (vs NHE em pH=7), a variar ligeiramente dependendo da fase, o que favorece a ocorrência simultânea tanto da oxidação da água ($E_{\text{NHE}} = +0,82\text{V}$) quanto da redução de prótons ($E_{\text{NHE}} = -0,41\text{V}$) e de CO_2 a metano ($E_{\text{NHE}} = -0,24$) e metanol ($E_{\text{NHE}} = -0,38$), por exemplo.

As propriedades físico-químicas do TiO_2 variam em cada uma de suas três principais estruturas polimórficas: anatase, rutilo e brookita (Figura 17). Todas elas são constituídas de octaedros TiO_6 mas diferem na distorção desses octaedros e compartilham bordas e cantos de maneiras diferentes, de forma que as duas primeiras possuem estrutura tetragonal e a última ortorrômbica. Isso resulta em maiores distâncias entre as ligações Ti-Ti para anatase em relação à fase rutilo, e menores entre Ti-O, por exemplo. Essas diferenças na estrutura cristalina tornam as massas específicas e as bandas eletrônicas diferentes em cada uma das fases (Ma, Wang, Jia, Chen, Han, & Li, 2014).

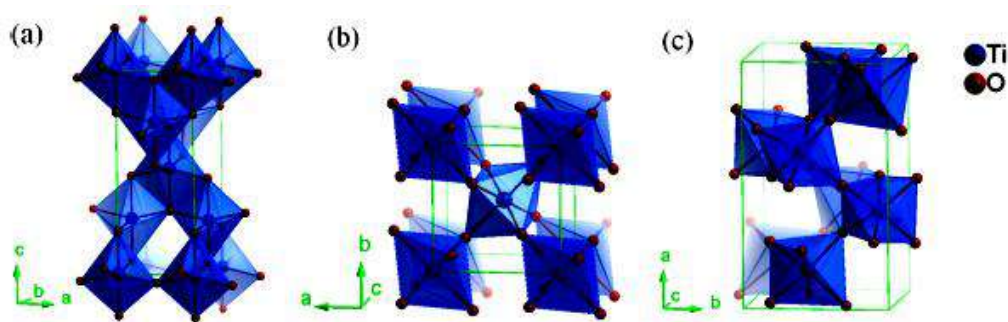


Figura 17 - Estruturas cristalinas de TiO_2 em diferentes fases: a) anatase, b) rutilo, e c) brookita (Ma, Wang, Jia, Chen, Han, & Li, 2014).

As fases anatase e rutilo foram estudadas extensivamente no campo da fotocatalise ao longo dos anos, desde formas puras e em diferentes proporções de fases mistas, até as mais diversas modificações. Devido à maior dificuldade de síntese, a fase brookita não foi tão estudada quanto as outras duas, sobretudo para aplicação em fotorredução de CO_2 (Liu L. , Zhao, Andino, & Li, 2012), mas vem ganhando certa proeminência nos últimos anos por mostrar interessante potencial para aplicações fotocatalíticas (Di Paola, Bellardita, & Palmisano, 2013).

Salvas algumas discrepâncias na literatura, a fase anatase é considerada a mais fotoativa, (Henderson, 2011), o que é comumente associado à maior energia de *band-gap*, maior área superficial e menor cristalinidade em relação à fase rutilo. Por ter uma maior energia de *band-gap* (3,20 eV para anatase contra 3,02 para rutilo, com absorção correspondente em 384 e 410 nm, respectivamente), a fase anatase tem maior força motriz para realizar as reações de oxi-redução. A maior área superficial também configura uma vantagem pelo aumento da capacidade de adsorção e de sítios ativos, como vacâncias de oxigênio, por exemplo. Quanto mais vacâncias de oxigênio na estrutura, menor a cristalinidade do material, o que contribui para a separação de cargas fotogeradas apesar de diminuir sua mobilidade no semicondutor (Coronado & Hernández-Alons, 2013c) (Ma, Wang, Jia, Chen, Han, & Li, 2014).

No entanto, muitos trabalhos na literatura mostram que misturas de anatase e rutilo apresentam maiores atividades fotocatalíticas que suas fases puras (Zhao, Liu, Andino, & Li, 2013). A interface criada entre as fases atua como um sítio que aprisiona as cargas fotogeradas, facilitando sua separação (Henderson, 2011). Além disso, existe uma hipótese bastante comum na literatura de que heterojunções seriam formadas entre as duas fases quando são aproximadas, promovendo a transferência de e^- entre a banda de condução da fase anatase para a de rutilo, tornando a taxa de recombinação menor (Zhao, Liu, Andino, & Li, 2013). Alguns pesquisadores, entretanto, atribuem a maior atividade fotocatalítica ao aprisionamento de e^- na fase anatase em sítios cujos níveis de energia são 0,8 V menores que sua BC, o que faria os e^- se deslocarem no sentido rutilo-anatase (Habisreutinger, Schmidt-Mende, & Stolarczyk, 2013). Apesar de a transferência de e^- ocorrer em sentidos contrários, nos dois casos o melhor desempenho é justificado pelo pareamento de dois materiais com *band-gap* diferentes.

A mistura comercial P25 Degussa de TiO_2 é bastante utilizada na literatura como comparativo para avaliação de desempenho de sistemas fotocatalíticos. É composta por 85% anatase e 15% rutilo, apresenta área superficial de $50\text{ m}^2/\text{g}$, diâmetro médio de partícula de 22 nm, aproximadamente (Rajalakshmi, Jeyalakshmi, Krishnamurthy, & Viswanathan, 2012), e é obtida pela hidrólise de $TiCl_4$ em altas temperaturas.

Apesar de absorver luz na faixa UV, o que se traduz num fator limitante para absorção de luz solar, o TiO_2 se manifesta como um semicondutor modelo para entender os mecanismos e fenômenos associados à fotocatalise. Outros materiais também se apresentam como promissores neste campo, mas o conhecimento acumulado com pesquisas em TiO_2 nas últimas quatro décadas se mostra fundamental para o avanço de questões ainda não esclarecidas, como o mecanismo das reações de fotoredução de CO_2 , por exemplo.

3.2.4. ESTRATÉGIAS DE MODIFICAÇÃO DE TiO₂ PARA ABSORÇÃO NO VISÍVEL

A fim de diminuir a taxa de recombinação e aumentar absorção de luz na região do visível, duas das principais causas de baixas eficiências de sistemas de fotorredução de CO₂, várias estratégias têm sido adotadas para melhorar o desempenho do dióxido de titânio como fotocatalisador (Pealez, et al., 2012). Elas vão desde modificações morfológicas, pelo controle da forma e de propriedades texturais, até modificações químicas, pela incorporação de diferentes compostos na estrutura do TiO₂.

A manipulação de tamanho e forma de partículas para aperfeiçoamento de propriedades de materiais fotocatalíticos tem sido o foco de muitos pesquisadores. A redução do tamanho de partícula provoca aumento da área superficial do material, resultando no aumento da eficiência fotocatalítica pela maior área exposta à irradiação, maior número de sítios ativos, entre outros fatores. No entanto, quanto menor é a partícula, maior é a *band-gap* do semicondutor devido ao chamado efeito de tamanho quântico: quando o raio da partícula se torna menor que seu raio de Bohr, a BC se torna mais negativa e a BV mais positiva, aumentando a *band-gap* (Ohtani, 2010). Assim, existe um tamanho ótimo de partícula em que a eficiência de absorção de luz, a área superficial e a dinâmica de transporte de cargas estão balanceados (Koci, et al., 2009). Em relação à forma, nanopartículas podem agrupar-se de diferentes maneiras (esferas, bastões, tubos, placas, folhas, entre muitas outras), definindo o número de átomos na superfície e as faces expostas dos cristais. Formas esféricas, por exemplo, são termodinamicamente mais estáveis, mas tem menor fração de átomos na superfície que nanoestruturas uni e bi-dimensionais (Hernández-Alonso, 2013a).

De uma forma geral, Jeyalakshmi et al. (2012) resume as estratégias de modificações químicas comumente implementadas em fotocatalisadores derivados de dióxido de titânio da seguinte forma: (i) sensibilização utilizando compostos coletores de luz/corantes; (ii) acoplamento com outros óxidos semicondutores (co-catalisadores); (iii) dopagem com metais e não-metais; e (iv) ressonância plasmônica induzida por metais específicos.

A Figura 18 ilustra o efeitos dessas estratégias na estrutura eletrônica do TiO₂.

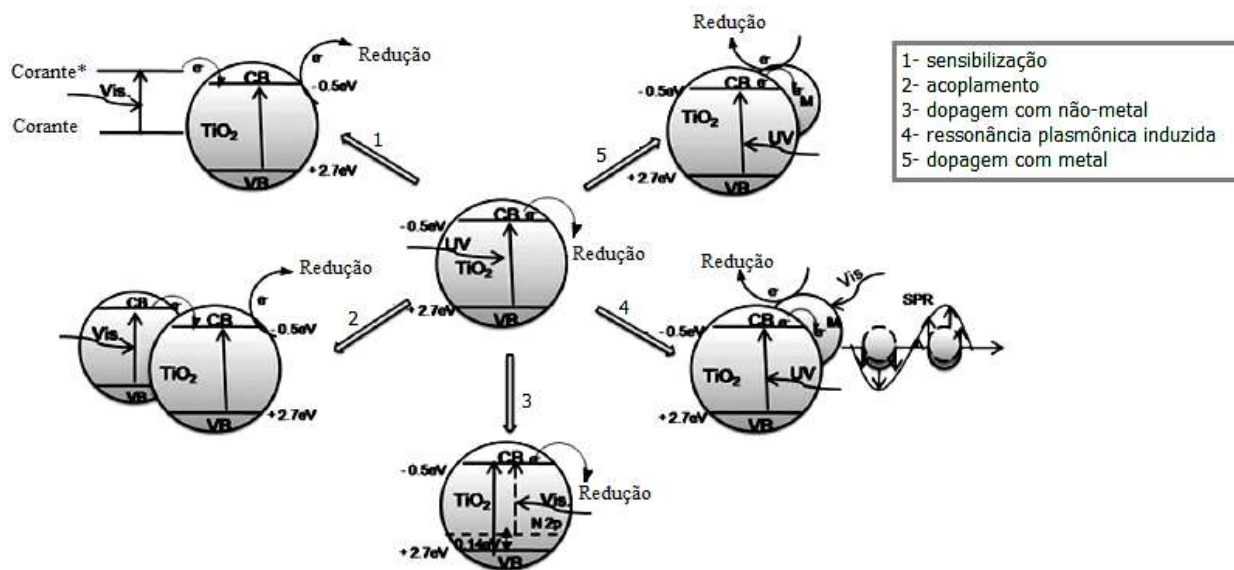


Figura 18 - Esquema resumido de possíveis modificações no TiO_2 e suas implicações na estrutura eletrônica do fotocatalisador (adaptado de (Jeyalakshmi et al., 2012)).

No processo de sensibilização, corantes são excitados por irradiação na faixa do visível, convertidos à suas formas catiônicas e seus elétrons são transferidos à BC do TiO_2 . O semiconductor não é necessariamente excitado, mas tem papel fundamental na mediação de transferência de elétrons às espécies aceptoras (Kumar & Devi, 2011)(Figura 18-1). O acoplamento de semicondutores com *band-gap* menor que a da titânia tem efeito similar (Figura 18-2): semicondutores cujas *band-gap* são menores têm a capacidade de absorver luz visível e excitar elétrons que são transferidos diretamente à BC do TiO_2 . Ambas as estratégias promovem a separação das cargas e possibilitam a absorção de luz no visível mas têm como desvantagens a estabilidade e regenerabilidade do corante, no caso da sensibilização, e a restrição à utilização de semicondutores com *band-gap* estreitos e que apresentem BC com energia maior que a do TiO_2 , no caso de acoplamento (Jeyalakshmi, Mahalakshmi, Krishnamurthy, & Viswanathan, 2012).

De forma geral, no caso de dopagem, os metais (cátions) substituem os átomos de Ti e os não-metais (ânions) substituem os átomos de O. Na dopagem com metais de transição (Rh, Pd, Pt, Cu, Ag, Fe, Cr, etc), técnica bastante adotada por pesquisadores, dois fenômenos podem acontecer dependendo do comprimento de onda da radiação incidente, do tamanho e da forma do material dopante: sob radiação visível, se o metal dopante realizar ressonância plasmônica superficial, ele absorve a radiação e transfere elétrons para a BC do TiO_2 (Figura 18 – 4); sob radiação UV, os elétrons são transferidos da BC do TiO_2 para o metal, favorecendo a separação efetiva de cargas no semiconductor, evitando a recombinação, e tornando-os mais disponíveis para serem transferidos à espécies adsorvidas na superfície (Figura 18 – 5). Além disso, a incorporação de metais de transição na estrutura da titânia pode resultar na formação de novos níveis de energia entre a BV e a BC resultando na absorção de luz

na região do visível. A dopagem com metais, portanto, se mostra como técnica candidata para absorção de todo o espectro solar (Jeyalakshmi, Mahalakshmi, Krishnamurthy, & Viswanathan, 2012). A dopagem com não-metais (Figura 18 – 3) pode ser realizada com C, N, F, P e S, embora o elemento mais utilizado seja o nitrogênio. A mistura dos níveis 2p do oxigênio do dióxido de titânio com os níveis 2p desses não-metais leva ao estreitamento da *band-gap* e, conseqüentemente, na absorção ao visível (Jeyalakshmi, Mahalakshmi, Krishnamurthy, & Viswanathan, 2012). Além disso, a dopagem com ânions leva à formação de níveis intermediários de energia, o que também induz à absorção no visível. Métodos de síntese para dopagem com metais e não-metais incluem impregnação, coprecipitação, métodos sol-gel, implantação metal-íon e pulverização catódica (Liu, Hoivik, Wang, & Jakobsen, 2012). Se o metal fica depositado na superfície do semiconductor, os elétrons podem fluir facilmente do segundo para o primeiro e distribuir-se na superfície para reduzir os compostos de carbono ali adsorvidos. Além disso, as lacunas são transportadas para a superfície do semiconductor onde as reações de oxidação podem ocorrer (Usubharatana, McMartin, & V, 2006). A dispersão deve ser uniforme e a proporção de metal/semiconductor não deve ser alta a ponto de reduzir a área exposta do semiconductor à irradiação, diminuindo a fotogeração de elétrons e lacunas.

3.2.5. REATORES PARA FOTOCATÁLISE

Além do fotocatalisador, a eficiência das reações de fotorredução de CO₂ depende do projeto do reator utilizado. Este deve assegurar, principalmente, a posição adequada da fonte de luz para garantir máxima exposição por unidade de área de fotocatalisador, e a transferência de massa dos reagentes pelo catalisador. Os tipos de fotorreatores utilizados frequentemente na literatura podem ser divididos em dois: (i) com fotocatalisador em suspensão, cujos sistemas foram os mais utilizados até a década de 2000; e (ii) com fotocatalisador imobilizado, que foram gradualmente desenvolvidos no início da década passada pela potencial capacidade de absorção eficiente de luz que estes sistemas apresentavam.

Os reatores de catalisador em suspensão são normalmente trifásicos e homogêneos por agitação magnética para evitar a sedimentação do catalisador, uma das principais desvantagens deste sistema. Pode ter iluminação centralizada, formando geometria anular, acima ou lateralmente ao reator. Koči et al. (2011) realizou experimentos em diferentes volumes e geometrias de reatores com catalisadores em suspensão para avaliar que fatores eram determinantes para a eficiência deste tipo de sistema. O grupo concluiu que as conversões eram maiores para volumes menores de meio reacional, o que mostrou a importância de perfeita homogeneização nestes sistemas, atributo que não é facilmente obtido em reatores com geometria anular (Figura 19). A situação mais eficiente foi obtida quando a lâmpada somente tocava a superfície do meio reacional e, portanto, não apresentava configuração anular. Este tipo de reator, no entanto, é muito utilizado na literatura, o que facilita a comparação entre diferentes

fotocatalisadores. Outras dificuldades como separação do fotocatalisador, incrustação do fotocatalisador na fonte de luz, baixa área de contato para realizar as reações, entre outras, são comuns na literatura.

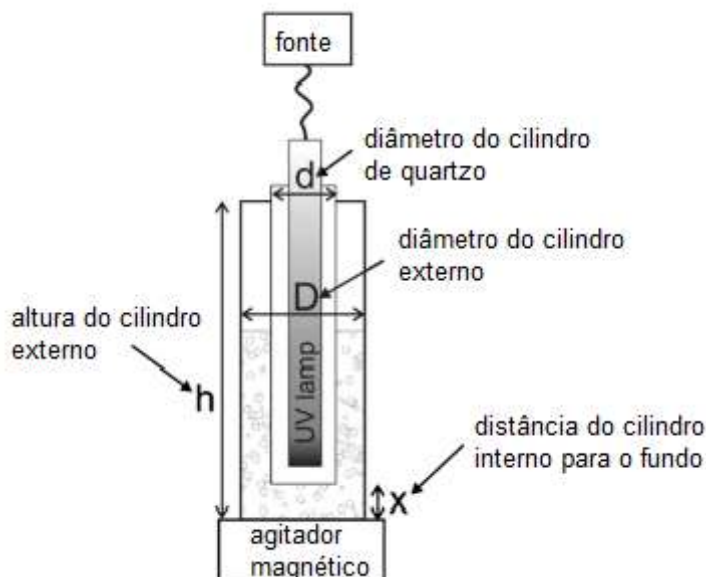


Figura 19 - Esquema do reator batelada com fotocatalisador em suspensão utilizado por Koci et al (2011).

No caso de fotocatalisadores imobilizados, pode-se citar três tipos de reatores: (i) os de leito fixo; (ii) os revestidos com o fotocatalisador (fibra ótica e monolito); e (iii) e os fotoeletroquímicos. Os reatores de leito fixo são normalmente descritos como sistemas bifásicos (sólido-líquido ou sólido-gás) em que o fotocatalisador é geralmente depositado no fundo do reator, apesar de outras configurações terem sido experimentadas (Figura 20). Esse tipo de reator promove uma baixa exposição do catalisador à irradiação de luz para atingir máximas taxas de conversão e rendimento (Tahir & Amin, 2013).

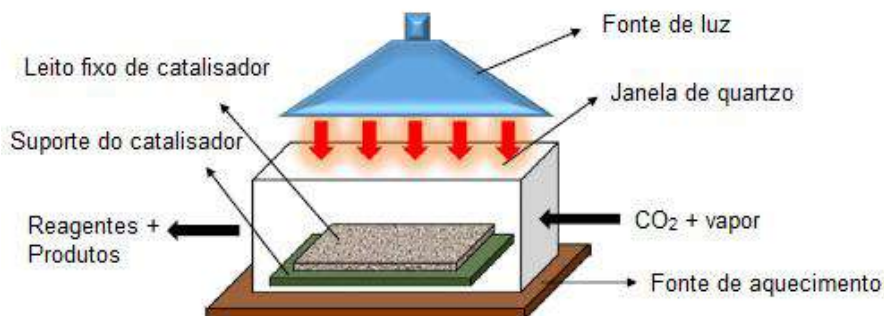


Figura 20 - Desenho esquemático de um fotorreator de leito fixo (adaptado de Das et al. (2014)).

Os reatores de fibra ótica já haviam sido bastante explorados em fotocatalise para degradação de poluentes quando Wu et al. (2005) o aplicou para fotorredução de CO_2 a metanol. Neste caso, a reação é realizada dentro de um reator em que a iluminação é feita por um feixe de fibras óticas revestidas com o fotocatalisador (Das & Wan Daud, 2014). Este tipo de sistema promove alta eficiência de transmissão com uniforme distribuição de luz pelo reator, levando a maiores conversões. No entanto, desvantagens como baixa adesão do catalisador na fibra, baixa área superficial para reações químicas e a dificuldade de revestimento uniforme das fibras são desvantagens observadas nos trabalhos nessa área (Tahir & Amin, 2013) (Figura 21).

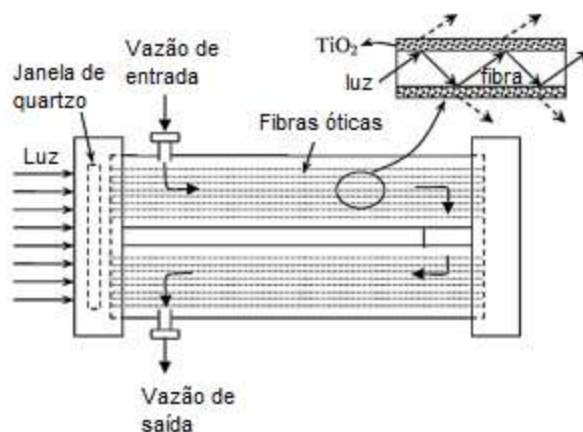


Figura 21 - Desenho esquemático de um reator de fibras óticas (adaptado de Nguyen et al. (2008)).

Outro sistema utilizado em trabalhos na literatura é o monolito, que também utiliza fibras óticas para iluminação. Neste caso, entretanto, o reator é um bloco com número definido de canais de cerca de 1 mm por onde passam as fibras óticas e os reagentes (Figura 22). As paredes dos canais são revestidas em toda sua extensão com o fotocatalisador, de forma que a luz de cada fibra ilumina a parede de cada canal. Em relação ao reator de fibras óticas, este sistema promove maior área superficial por volume de meio reacional e maior dispersão e estabilidade de fotocatalisador (Tahir & Amin, 2013); há dificuldade, entretanto, na realização do método de revestimento (Das & Wan Daud, 2014).

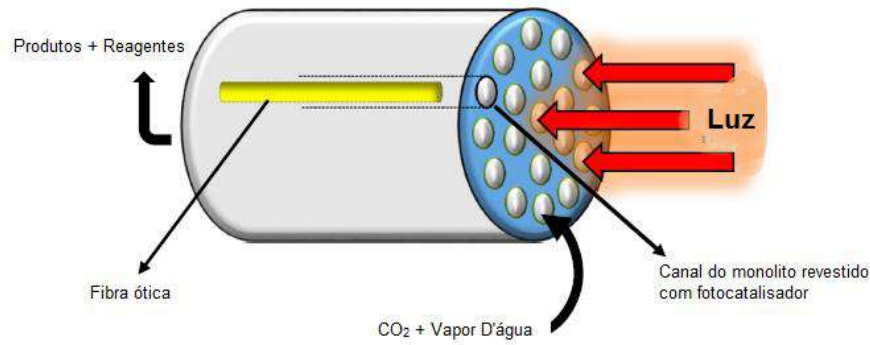


Figura 22- Desenho ilustrativo de um reator de monolito (adaptado de Das et al. (2014)).

Finalmente, o reator fotoeletroquímico é constituído, basicamente, por um fotoanodo semiconductor e um eletrocátodo metálico separados por uma membrana Nafion®, que promove a passagem de prótons (Ampelli, Genovese, Passalacqua, & Perath, 2012) . Este tipo de reator separa fisicamente os elétrons e lacunas foto gerados, impedindo que os produtos formados pela redução de CO_2 sejam oxidados e evitando a recombinação no semiconductor (Figura 23). No entanto, existem algumas limitações como a precipitação e inscrustração do eletrodo, por exemplo, que podem levar à ineficiente transferência de elétrons, assim como a dependência de uma fonte externa para realizar a reação (Das & Wan Daud, 2014).

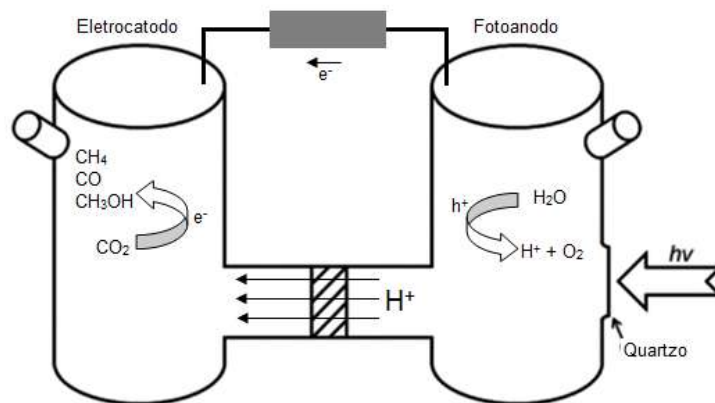


Figura 23 - Figura esquemática de reator fotoeletroquímico (adaptado de Lu et al. (2014)).

4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

O fotocatalisador o TiO₂ comercial P-25 (Degussa) foi utilizado na etapa experimental por se destacar nos estudos de fotocatalise como material base de comparação. Técnicas de caracterização foram empregadas para confirmar as fases predominantes e a banda de absorção de luz do material utilizado, propriedades conhecidas da literatura. As análises de DRX (Difratometria de Raios-x), DRS (Espectroscopia de Refletância Difusa) e espectroscopia Raman foram realizadas com esse objetivo.

O sistema DRIFTS-MS foi utilizado para avaliar a relação dos grupos funcionais adsorvidos no fotocatalisador, analisados no DRIFTS, com os produtos formados na reação fotocatalítica, medidos no espectrômetro de massas. Ou seja, por esta técnica é possível relacionar qualitativamente os produtos da reação de fotorredução com TiO₂ e os possíveis mecanismos que levaram a eles através da análise de intermediários adsorvidos no catalisador (DRIFTS) e dos produtos finais de reação identificados no espectrômetro de massas.

4.1. CARACTERIZAÇÃO DO FOTOCATALISADOR

4.1.1.DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX)

Com comprimento de onda compreendido na faixa de 0.1 - 10 Å, os raios-X são ondas eletromagnéticas capazes de identificar a estrutura do material analisado ao nível de distâncias interatômicas. No caso deste trabalho, a análise de DRX foi realizada para confirmar a proporção das fases anatase e rutilo presentes no TiO₂ comercial utilizado e identificar qualquer possível contaminação do material.

As análises foram realizadas utilizando-se um difratômetro Rigaku, modelo Miniflex, onde as medidas são feitas empregando radiação CuK α gerada a 30 kV e 15 mA. As leituras foram realizadas no intervalo de ângulo de Bragg de $10^{\circ} \leq 2\theta \leq 100^{\circ}$, com passo de $0,02^{\circ}$ e tempo de contagem fixo de 1,2 s por passo.

4.1.2.ESPECTROSCOPIA RAMAN

A espectroscopia Raman é uma medida para avaliar a interação química entre os componentes da amostra. Neste teste, um feixe de luz monocromática de baixa potência é usado para iluminar pequenas áreas da amostra e, ao incidir sobre a área definida, é espalhado em todas as direções, sendo que uma pequena parcela dessa radiação é espalhada inelasticamente, isto é, com frequência (ou comprimento de onda) diferente da incidente. Esta radiação é medida e usada para identificar, assim,

características específicas dos componentes da amostra já que as frequências de absorção são características de modos vibracionais das ligações químicas entre os átomos presentes na amostra.

Foi utilizado, com este objetivo, o aparelho de espectroscopia Raman da marca Jobin Yvon, modelo HR-UV 800 equipado com um detector CCD resfriado a -70°C , onde a amostra foi submetida a um laser de He-Ne com excitação de 632 nm.

4.1.3. ESPECTROSCOPIA DE REFLETÂNCIA DIFUSA NO UV-VISÍVEL (DRS)

A espectroscopia de refletância difusa possibilita a análise e caracterização óptica de materiais em pó ou em qualquer sólido com uma superfície áspera, que exibem refletância difusa. Esta se baseia na incidência de um feixe de luz sobre uma determinada amostra, onde é refletida, espalhada e transmitida através do material; apenas a fração do feixe que é espalhada dentro da amostra e retorna à superfície é considerada refletância difusa.

A espectroscopia de refletância difusa no UV-Visível foi utilizada com o objetivo de confirmar a absorção do fotocatalisador de TiO_2 na faixa de 250-365 nm, como prevê a literatura. As amostras foram analisadas em um espectrofotômetro Varian, Cary modelo 5 UVVis-NIR. Os espectros foram obtidos a temperatura ambiente, na faixa espectral de 200 a 800 nm e o sal BaSO_4 foi utilizado como referência.

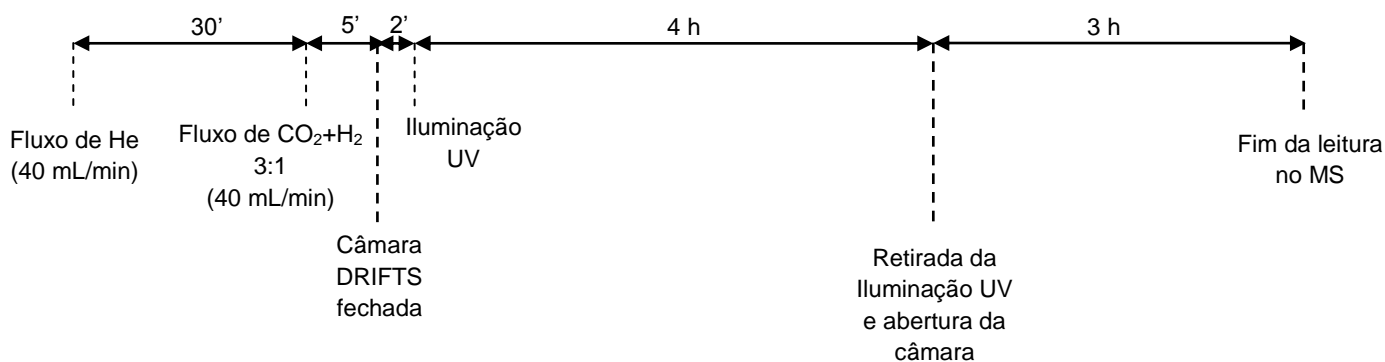
4.2. DRIFTS-MS: ESPECTROMETRIA DE REFLETÂNCIA DIFUSA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER E ESPECTROSCOPIA DE MASSAS

As análises de adsorção de CO_2 e H_2 foram realizadas em um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (marca Perkin Elmer, modelo Spectrum 100 FTIR), equipado com acessório de refletância difusa com geometria Praying Mantis da marca Harricks e câmara de aquecimento, detector MCT (HgCdTe) resfriado com nitrogênio líquido e janela de KBr. Os espectros foram adquiridos na faixa de análise de $4000 - 500 \text{ cm}^{-1}$ com uma resolução de 4 cm^{-1} e 150 scans. As medidas de espectroscopia de massas foram realizadas no espectrômetro de massas quadrupolar QMS 200 (Omnistar, Pfeiffer Vacuum) com detetor de Chenitron. Os gases efluentes da câmara foram monitorados continuamente neste equipamento que armazenava, através de um computador acoplado, as variações dos sinais referentes aos íons $m/z = 2$ (H_2), 12 (CH_4), 17 (H_2O), 28 (CO), 29 (Acetaldeído, ácido fórmico, formaldeído ou glicoxal), 31 (CH_3OH), 44 (CO_2), 58 (acetona ou glicoxal) e 60 (ácido acético).

Para iluminação UV da amostra, foi utilizada uma lâmpada de mercúrio de 100 W com filtro para 365 nm da EXFO (OmniCure Series 1000). A análise foi realizada de acordo com os seguintes passos:

- (i) Pré-tratamento da amostra de TiO₂ comercial (P-25 Degussa) com fluxo de He a 40 mL/min por 30 minutos a 70°C na câmara do DRIFTS;
- (ii) Fluxo de CO₂ + H₂ na proporção 3:1 a 40 mL/min (30 mL/min de CO₂ e 10 mL/min de H₂), durante 5 min a 70°C;
- (iii) Câmara do DRIFTS é fechada, um espectro de infravermelho é coletado e é realizada a entrada por 2 minutos de mistura reacional, resultando num volume total de 80 mL (reação ocorre em batelada);
- (iv) Iluminação UV por quatro horas, com espectros de infravermelho coletados ao final de cada hora;
- (v) Retirada da iluminação e abertura da câmara para o espectrômetro de massas sob fluxo de He de 40 mL/min. Coleta de espectros de infravermelho da amostra na câmara após 2, 5, 15, 30, 60, 120 e 180 minutos da abertura da câmara. As informações destes espectros foram interpretadas em conjunto com os dados simultâneos do espectrômetro de massas para avaliar que compostos antes adsorvidos foram arrastados pelo fluxo de He.

A sequência de etapas desta análise está ilustrada no esquema abaixo. O procedimento acima foi repetido de forma similar, mas com o porta-amostra vazio e, portanto, sem coletas de espectros de infravermelho, para que fosse utilizado como teste de controle.



Como espécie doadora de elétrons, o H₂ foi utilizado para facilitar a geração de H⁺ e, conseqüentemente, a protonação de espécies de carbono, já que se sabe da literatura que a fotooxidação da água para este fim ocorre com certa facilidade. Além disso, esta medida também reduziu a competição da água pelos sítios ativos.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CARACTERIZAÇÃO DO FOTOCATALISADOR

Em resumo, as técnicas de caracterização confirmaram, como era previsto, algumas propriedades e características da titânia comercial P-25 (Degussa). Os resultados foram comparados com a literatura para que fossem avaliadas as propriedades ópticas e a composição do material.

5.1.1. DRIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX)

Sabe-se que a quantificação de fases a partir da difração de raios-X é baseada na intensidade dos picos do difratograma, que refletem a proporção de fases na amostra e a estrutura cristalina de cada fase componente. A Figura 24 representa o difratograma do TiO₂ P-25 (Degussa) com os picos característicos das fases anatase e rutilo.

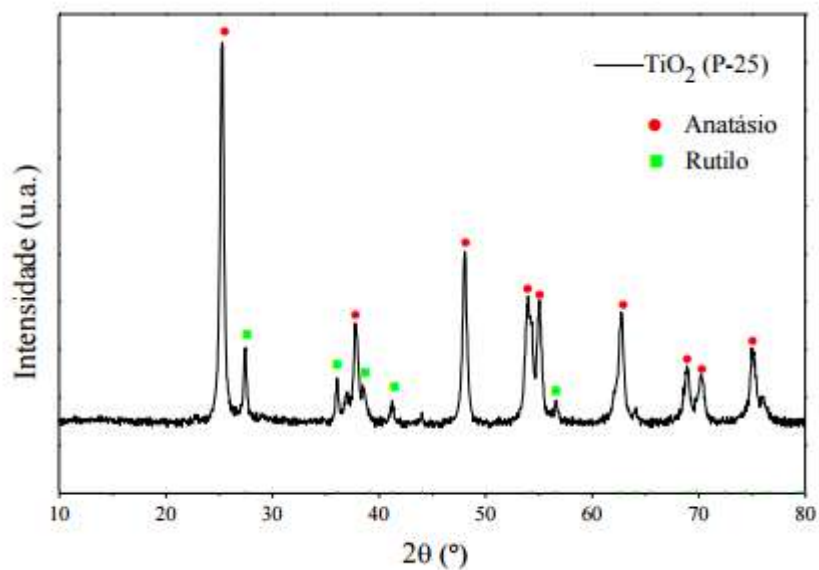


Figura 24 - Difratograma da amostra de TiO₂ P-25 (Degussa).

Os picos de maior intensidade $2\theta = 27,45^\circ$ em $2\theta = 25,28^\circ$, característicos das fases rutilo e anatase, respectivamente, revelam uma proporção de aproximadamente 30:70 entre as duas fases.

5.1.2. ESPECTROSCOPIA RAMAN

Diferentemente da técnica de difração de raios-X, a caracterização de materiais por espectroscopia Raman se baseia nas transições vibracionais das fases cristalinas de um determinado composto. Para a

fase anatase, os picos característicos são em 749 (fraco), 638, 515, 396, 196 e 143 cm^{-1} , assim como os picos 827 (fraco), 610, 448, 235 e 143 para a fase rutilo. Os resultados estruturais obtidos por DRX são confirmados por espectroscopia Raman, como pode ser observado na Figura 25, onde os picos 142, 195, 396, 514 e 637 cm^{-1} são referentes à fase anatase, e o pico 446 é referente à rutilo.

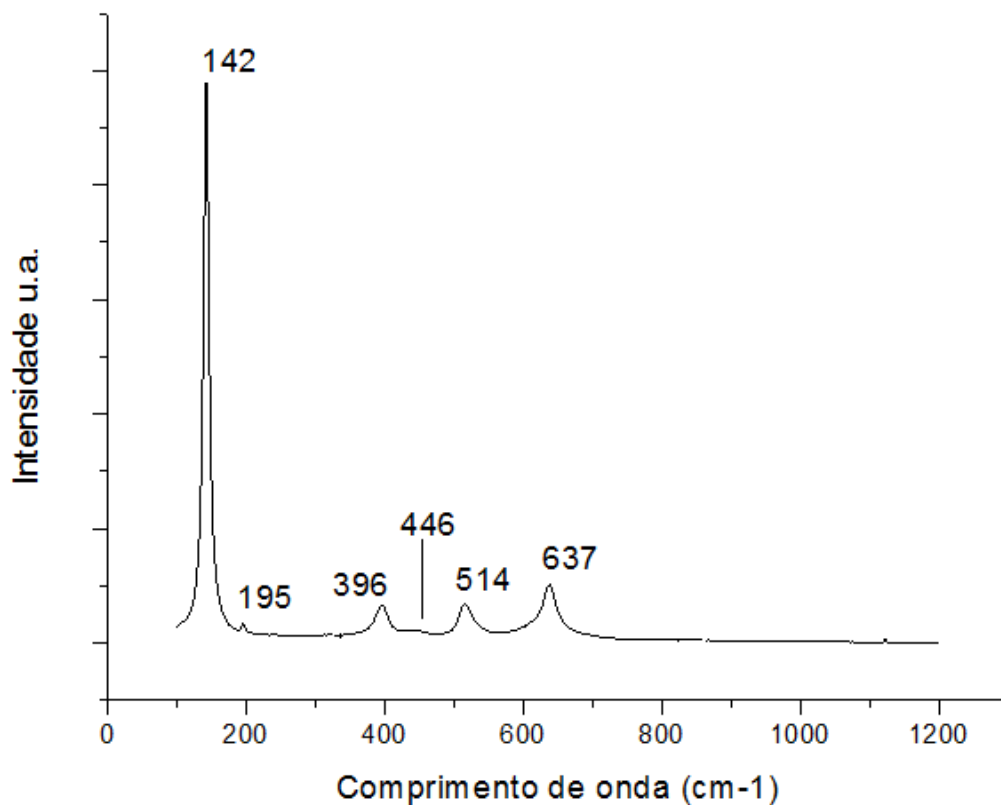


Figura 25 - Espectro Raman da amostra de TiO_2 P-25 (Degussa).

5.1.3. ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA (DRS)

Pelo perfil de absorção obtido por DRS, como é visto na Figura 26, é confirmada a absorção do TiO_2 P-25 (Degussa) na região do UV entre 200 e 400 nm, aproximadamente, o que é coerente com a literatura (Ohtani, Prieto-Mahaney, Li, & Abe, 2010). Consequentemente, espera-se que o material apresente atividade fotocatalítica nesta faixa, com máximo por volta de 350 nm. Este valor remete à uma *band-gap* de aproximadamente 3,2 eV, de acordo com a literatura, o que atende os requisitos termodinâmicos para realização das reações de conversão de CO_2 .

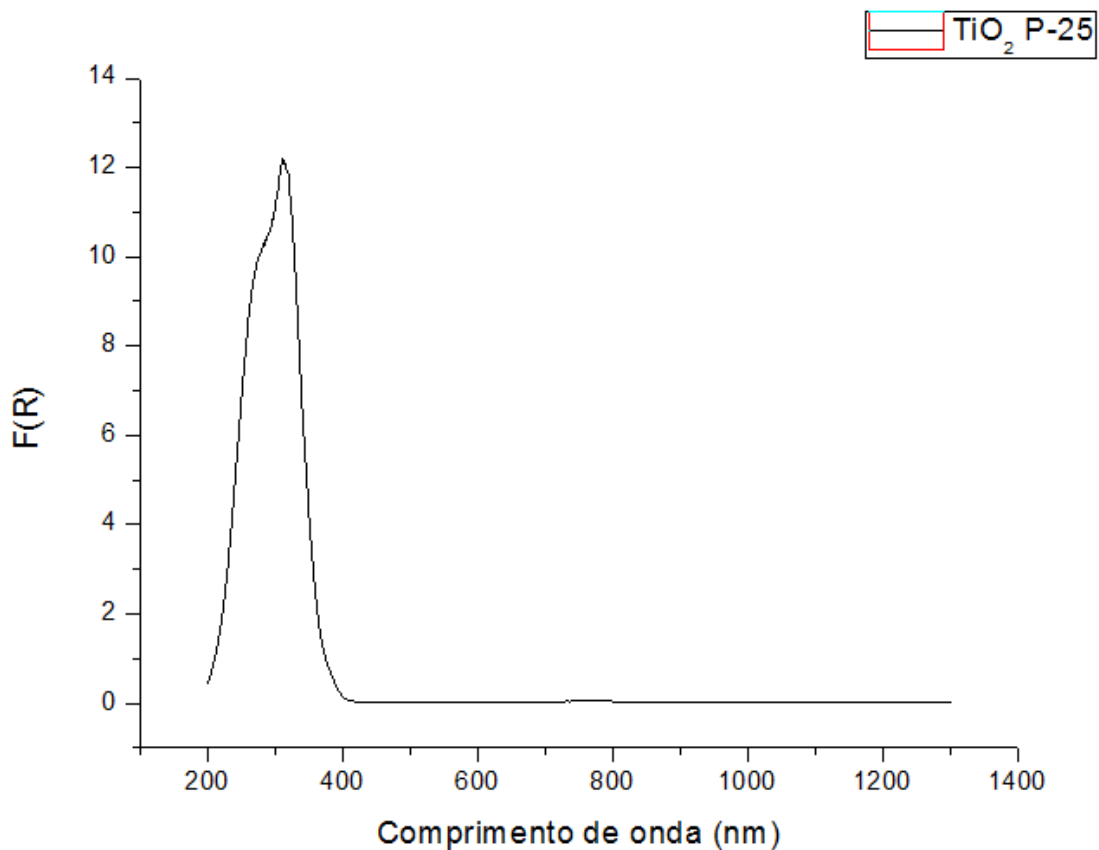


Figura 26 – Espectro de absorção da amostra de TiO₂ no UV-Vis.

5.2. DRIFTS-MS: ESPECTROMETRIA DE REFLEXÃO DIFUSA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER E ESPECTROSCOPIA DE MASSAS

Adsorção de CO₂ em TiO₂

Após o pré-tratamento da amostra de TiO₂ com fluxo de He e a posterior entrada da mistura de CO₂ e H₂ (3:1), um espectro infravermelho da adsorção de reagentes foi coletado, ilustrado pela linha preta nas Figuras 27, 28 e 29. A larga e intensa banda de 2200 a 2400, referente ao CO₂ livre em fase gasosa, foi removida para melhor visualização do espectro, ilustrado na Figura 27. Além desta, outras três bandas características desta condição são facilmente identificadas: (i) a região entre 3750 a 3550 cm⁻¹, correspondente a uma combinação de CO₂ livre e adsorvido (Herzberg, 1945), que pode ser vista na Figura 28; (ii) a larga banda de 3800 a 2500 cm⁻¹, que sinaliza a grande quantidade de hidroxilas adsorvidas na superfície (Szczipankiewicz, Colussi, & Hoffmann, 2000), também visível na Figura 28; e (iii) a região entre 1800 e 1200 cm⁻¹, onde estão as bandas de adsorção de carbonatos e bicarbonatos, principalmente, ilustrada na Figura 29.

Nesta última região, pode-se destacar as bandas características de algumas formas de adsorção de CO₂ em TiO₂ coerentes com os trabalhos de Zhao et al. (2013), Liu et al. (2012), Wu et al. (2010) e Mino et al. (2014). O pico 1560 cm⁻¹ é o mais intenso nesta região do espectro e, junto com o 1363 cm⁻¹, indicam a formação de carbonato bidentado (b-CO₃²⁻) (Yang, Yu, Linden, Wu, & Mul, 2010). Além disso, os picos em 1425 e 1222 cm⁻¹ podem ser atribuídos à formação de bicarbonatos bidentados de superfície (Mino, Spoto, & Ferrari, 2014). Com menores intensidades, os picos correlatos à adsorção de carbonato monodentado (m-CO₃²⁻) ocorrem em 1542 e 1300 cm⁻¹ (Zhao, Liu, Andino, & Li, 2013). Outra configuração importante é indicada pelas bandas a 1674 e 1245 cm⁻¹, referentes à formação de ligações Ti⁴⁺-CO₂⁻, o que sugere a existência de vacâncias de oxigênio na superfície da amostra de TiO₂ e evidencia a adsorção do CO₂ e sua ativação por esses sítios mesmo na ausência de luz.

Tabela 4 – Atribuições das bandas de adsorção de CO₂ em TiO₂ nos espectros de DRIFTS sob iluminação UV.

Comprimento de onda (cm⁻¹)	Atribuição	Referência
3800- 2500	Hidroxilas, H ₂ O adsorvida e associada	(Szczepankiewicz et al., 2000)
3700-3550	Combinação de CO _{2(g)} e CO _{2ads}	(Herzberg, 1945)
1645	H ₂ O adsorvida	(Zhao et al., 2013)
1560¹ e 1363²	v(C=O) ¹ e v _{AS} COO ²⁻ - b-CO ₃ ²⁻	(Zhao et al., 2013) (Yang et al., 2010)
1542 e 1300	m-CO ₃ ²⁻	(Zhao et al., 2013)
1425¹ e 1222²	v _{AS} (CO) ¹ e v _B (COH) ² - b-HCO ₃ ⁻	(Mino et al., 2014)
1674 e 1245	Ti ⁴⁺ -CO ₂ ⁻	(Liu et al., 2012)
1507	δCH ₂ – formaldeído (HCHO)	(Popova et al., 2000)
1457	δCH ₂ - Dioximetileno (H ₂ COO)	(Popova et al., 2000)

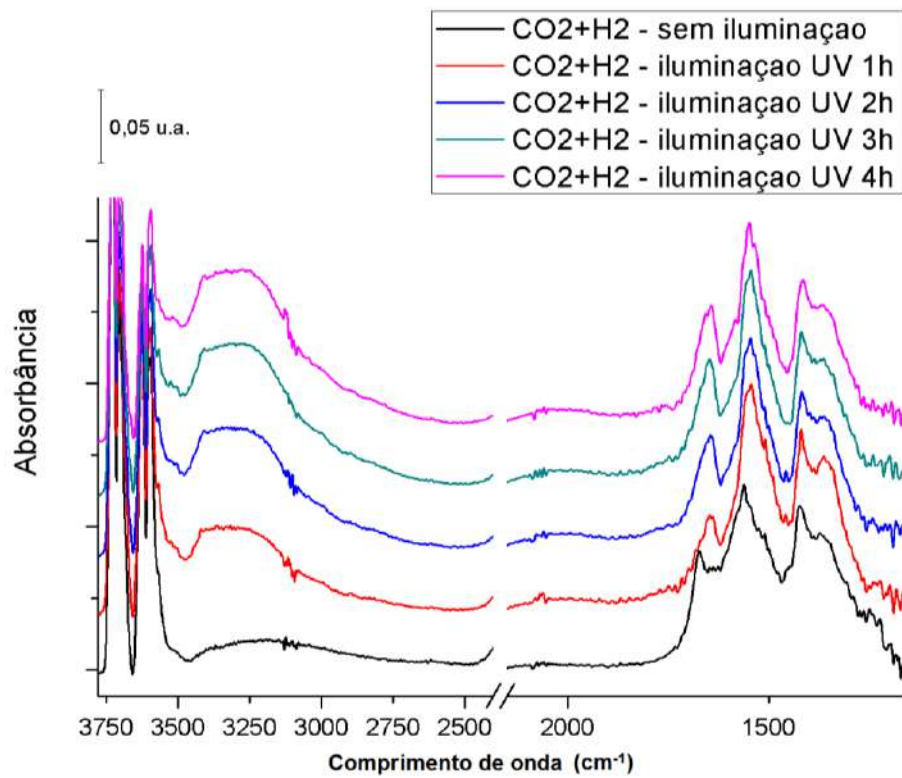


Figura 27 - Espectro de infravermelho da fotorredução de CO₂ em TiO₂ sob iluminação UV.

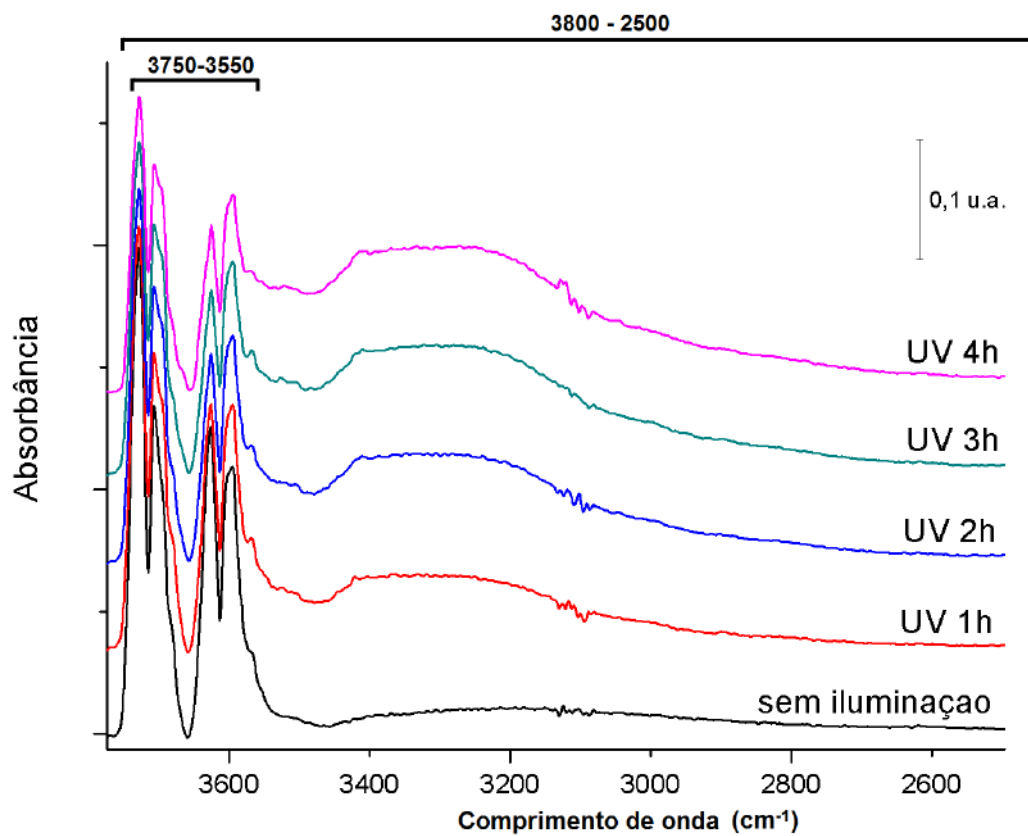


Figura 28 - Espectro de infravermelho da fotorredução de CO₂ em TiO₂ sob iluminação UV (Região 3800-2500).

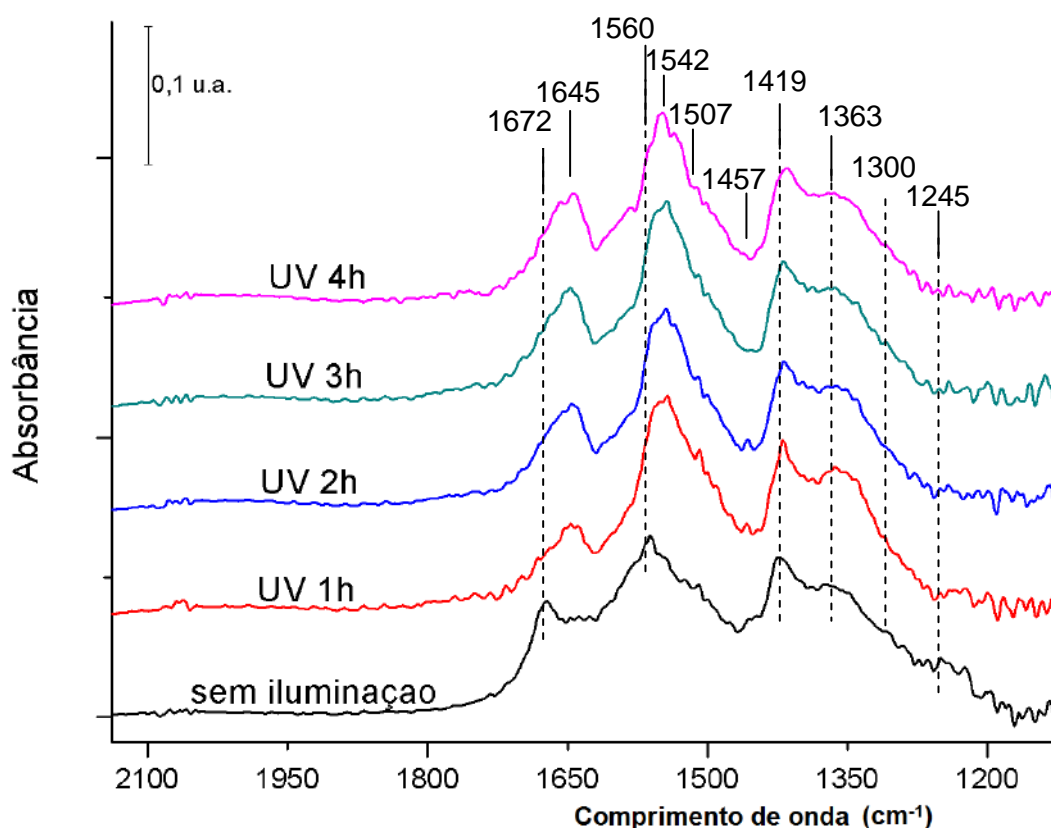


Figura 29 - Espectro de infravermelho da fotorredução de CO_2 em TiO_2 sob iluminação UV (Região 2100-1200).

Fotorredução de CO_2 em TiO_2

À medida que a amostra é iluminada com luz UV, é possível observar algumas tendências nos espectros de infravermelho coletados a cada hora. Da Figura 28, percebemos a atenuação dos picos de 3700 a 3550 cm^{-1} , mostrando consumo do CO_2 inicialmente adsorvido na superfície, e o surgimento de uma larga banda entre 3500 e 3000 cm^{-1} , aproximadamente, que sinaliza a formação de hidroxilas sobre a superfície. Esse resultado já mostra que, de fato, houve a formação de H^+ a partir da oxidação de H_2 , como previsto, disponíveis para participar das reações de fotorredução de CO_2 . Além disso, nota-se que a variação dessa larga banda ocorre até o fim do experimento, evidenciando que, enquanto o fotocatalisador estava sob irradiação, o par e^- - h^+ foi continuamente gerado e passível de ser utilizado em reações.

As alterações na região de 1800 a 1200 cm^{-1} mostram um rápido consumo das espécies CO_2^- (1674 e 1245 cm^{-1}) e HCO_3^- (1425 e 1222 cm^{-1}), intensificação da banda de m-CO_3^{2-} (1542 e 1300 cm^{-1}) e formação de b-CO_3^{2-} (1560 e 1363 cm^{-1}) e de H_2O (1645 cm^{-1}). Esse comportamento, que será discutido mais adiante, é bastante evidente e corroborado pela literatura (Wu & Huang, 2010; Zhao, Liu, Andino, & Li, 2013).

O crescimento das bandas de H₂O e hidroxilas adsorvidas associado à redução das bandas de CO₂ adsorvido evidenciam a competição entre as duas espécies pelos sítios ativos do TiO₂, bastante discutida na literatura (WU & HUANG, 2010).

A redução dos picos de CO₂⁻ e HCO₃⁻ logo início na reação, por sua vez, indica fortemente o protagonismo destas espécies como intermediárias para a geração de produtos mais energéticos. A adsorção de CO₂ nestas formas para fins de fotoredução é mais interessante que na forma de CO₃²⁻ mono ou bidentados, uma vez que estas espécies “aprimoram” o CO₂ na superfície do TiO₂ e não atuam como intermediários das reações discutidas no presente trabalho, o que fica evidente pela pouca mudança de seus picos correlatos nos espectros IV sob iluminação UV. Estas formas de carbonato, no entanto, podem ser resultantes da transformação de HCO₃⁻, como salienta Zhao et al. (2012), o que tornaria as vacâncias de oxigênio sítios ativos principais para a transformação de CO₂. Já Liu et al. (2012) argumentaram que o HCO₃⁻ participaria como intermediário da reação a CH₄, que é um composto não identificado adsorvido na amostra mas tem sua formação confirmada por espectroscopia de massas, como será visto adiante.

Além disso, o rápido consumo com a iluminação UV do sistema das bandas referentes à formação CO₂⁻ nas vacâncias de oxigênio pode ser associado a outros dois resultados. A identificação de CO como principal produto nos resultados de espectroscopia de massas, como será visto adiante, indica que estes sítios ativos são preferenciais para a formação deste composto, o que é respaldado pela literatura, e seria descrito, de acordo com Liu et al. (2012) pelas possíveis vias a seguir:

- (1) $\text{CO}_2 + \text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}\text{-CO}_2^-$ *(Formação do CO₂⁻ nas vacâncias de Oxigênio)*
- (2) $\text{CO}_2^- + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{CO} + \text{OH}^-$ *(Possível transformação a CO por reação com H⁺)*
- (3) $\text{CO}_2^- + \text{CO}_2^- \rightarrow \text{CO} + \text{CO}_3^{2-}$ *(Possível reação a CO por auto-transformação)*
- (4) $\text{CO}_2^- + [\text{Ti}^{3+}\text{-Vo-Ti}^{4+}] \rightarrow \text{CO} + [\text{Ti}^{4+}\text{-O}^{2-}\text{-Ti}^{4+}]$ *(Possível reação a CO por dissociação direta)*

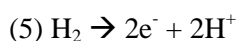
A formação de hidroxila nestes sítios, como mostra a equação (2), é sustentada pela contínua formação de água e pela não regeneração dos picos de CO₂⁻. Ou seja, as vacâncias de oxigênio ativam o CO₂ a CO₂⁻ no escuro e são substituídas por hidroxilas e água adsorvidas com iluminação UV. Além disso, o aumento de intensidade das bandas de CO₃²⁻ também pode ser atribuído à reação de auto-transformação (3) e de dissociação direta (4), que ocorrem mesmo no escuro. Não há dúvida, no entanto, de que a reação (2) predomina no momento em que a luz é acionada, confirmada pela presença de água nos espectros IV e por ser fundamental a participação do e⁻ fotoexcitado nesta reação.

Estes resultados de DRIFTS mostram, portanto, a dificuldade de regeneração das vacâncias de oxigênio como sítios de ativação de CO₂ em TiO₂ puro sob iluminação UV. Esta análise é corroborada por Liu et al. (2012), que realizaram este experimento de forma análoga com amostras de nanocristais de TiO₂ submetidos à um pré-tratamento com He para favorecer a formação de mais vacâncias de oxigênio. Neste trabalho, as amostras que foram pré-tratadas revelaram maior atividade fotocatalítica que as não pré-tratadas, o que indica o protagonismo deste tipo de defeito na reação estudada. As amostras não pré-tratadas mostraram comportamento similar ao TiO₂ P-25 (Degussa) estudado no presente trabalho.

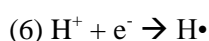
Como possíveis intermediários desta reação de fotorredução, duas bandas discretas aparecem em 1507 e 1457 cm⁻¹, possivelmente correlacionadas à adsorção de formaldeído e dioximetileno, respectivamente, segundo Popova et al. (2000). Apesar de apresentarem baixa intensidade, as duas bandas configuram claramente o aparecimento de intermediários nas duas primeiras horas que são consumidos posteriormente. A atribuição a formaldeído e dioximetileno, no entanto, não é necessariamente verdadeira já que há pouca referência a essas bandas na literatura.

A formação de carbonatos como principal espécie de carbono adsorvida na superfície do fotocatalisador levanta a questão de qual seria o papel destas espécies durante as fotorreações. Não há consenso na literatura sobre qual seria a dinâmica de oxirredução dos carbonatos mas há duas sugestões em discussão na literatura: (i) Dimitrijevic et al. (2011) argumentam que estes compostos atuam como aceptores de lacunas (“hole scavenger”), oxidando-se a CO₃⁻ e atuando na redução da recombinação de cargas; (ii) Ku et al. (2004) defendem que os carbonatos sejam aceptores de elétrons e, inclusive, propõem rotas para a redução a formato e, posteriormente, formaldeído e metanol. Não há evidências, no experimento aqui discutido, que comprovem uma dessas proposições. Como não há grandes variações das bandas de carbonatos nos espectros onde a amostra estava sob iluminação UV, é possível que estes compostos não sejam consumidos.

O papel do H₂ como espécie redutora (doadora de elétrons) nesta reação também é relevante para o mecanismo. Subrahmanyam et al. (1999) reportou o processo de doação de elétrons por H₂ e a posterior formação do radical segundo as reações abaixo. Esta sucessão de reações é mais favorável à formação do radical H•, altamente reativo, do que pela hidrólise da água (Subrahmanyam, Kaneco, & Alonso-Vante, 1999).



(Doação de elétrons)



(Formação do radical)

Numa análise rápida dos espectros de massas obtidos, verifica-se que de fato houve conversão de CO_2 pela reação proposta uma vez a partir da comparação dos sinais de H_2 no teste branco e na amostra (Figura 30). Nota-se uma clara atenuação no segundo em relação ao primeiro, o que sugere a hidrogenação de CO_2 e de outros compostos de carbono, além da formação de água. Além disso, outros compostos são encontrados na análise de espectroscopia de massas e estão ilustrados pela Figura 31. Com exceção dos espectros de $m/z=2$, os demais espectros estão em diferentes escalas já que o objetivo da figura é ilustrar a formação destes compostos e não avaliar quantitativamente o fenômeno.

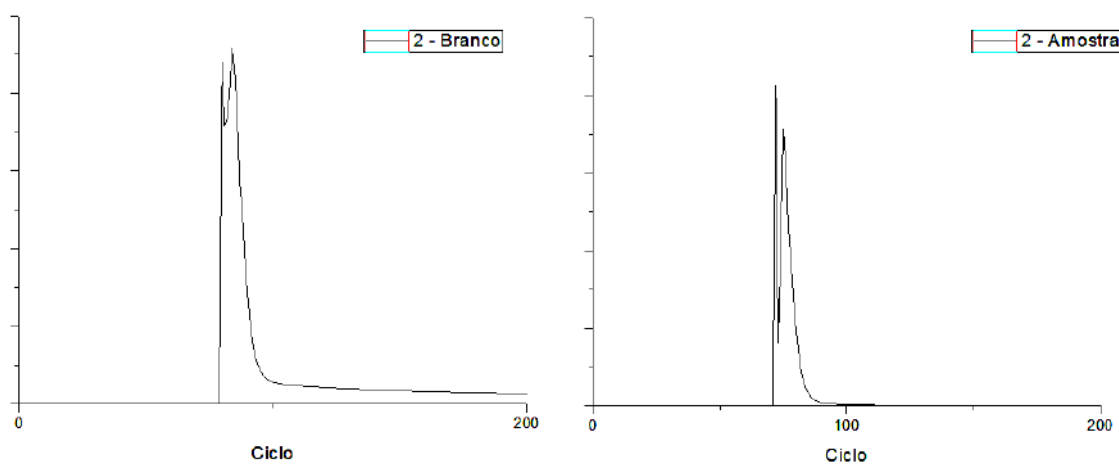


Figura 30 - Comparação entre os espectros de massas para o H_2 no branco e na amostra.

A formação de CH_4 , CO e CH_3OH , identificadas nos espectros a)(15), c)(28) e e)(31), respectivamente, é concordante com a literatura, que revela esses três compostos como os de maior formação em TiO_2 (Kocí, et al., 2009). Não há formação de bandas referentes à adsorção destes três compostos nos espectros de DRIFTS, o que pode significar que eles não ficam adsorvidos na superfície da amostra e/ou simplesmente que a sensibilidade do detector do MS seja maior que a do DRIFTS e, por isso, indique a formação dos mesmos.

Além da formação de água (espectro b) (17)), já discutida acima, outras três massas tiveram seus picos intensificados significativamente: $m/z= 29$, 58 e 60. Como este tipo de reação não possui mecanismo bem estabelecido na literatura e que possibilita a formação de múltiplos produtos, não foi possível atribuir com confiança essas massas a um determinado composto. No entanto, algumas hipóteses podem ser feitas baseadas na discussão sobre mecanismo e nos resultados de DRIFTS:

- a) Em relação à $m/z= 29$, além das contribuições das quebras de CO , CO_2 e CH_3OH , verifica-se que há contribuição da formação de outros compostos. Pode-se atribuí-la à formação de acetaldeído, ácido fórmico, formaldeído e/ou glioxal. A formação de uma possível banda referente à adsorção de formaldeído no DRIFTS, associada a este resultado, pode ser um indicativo de sua formação como intermediário ou produto na reação, coerente com as propostas de mecanismo do formaldeído e do glioxal;

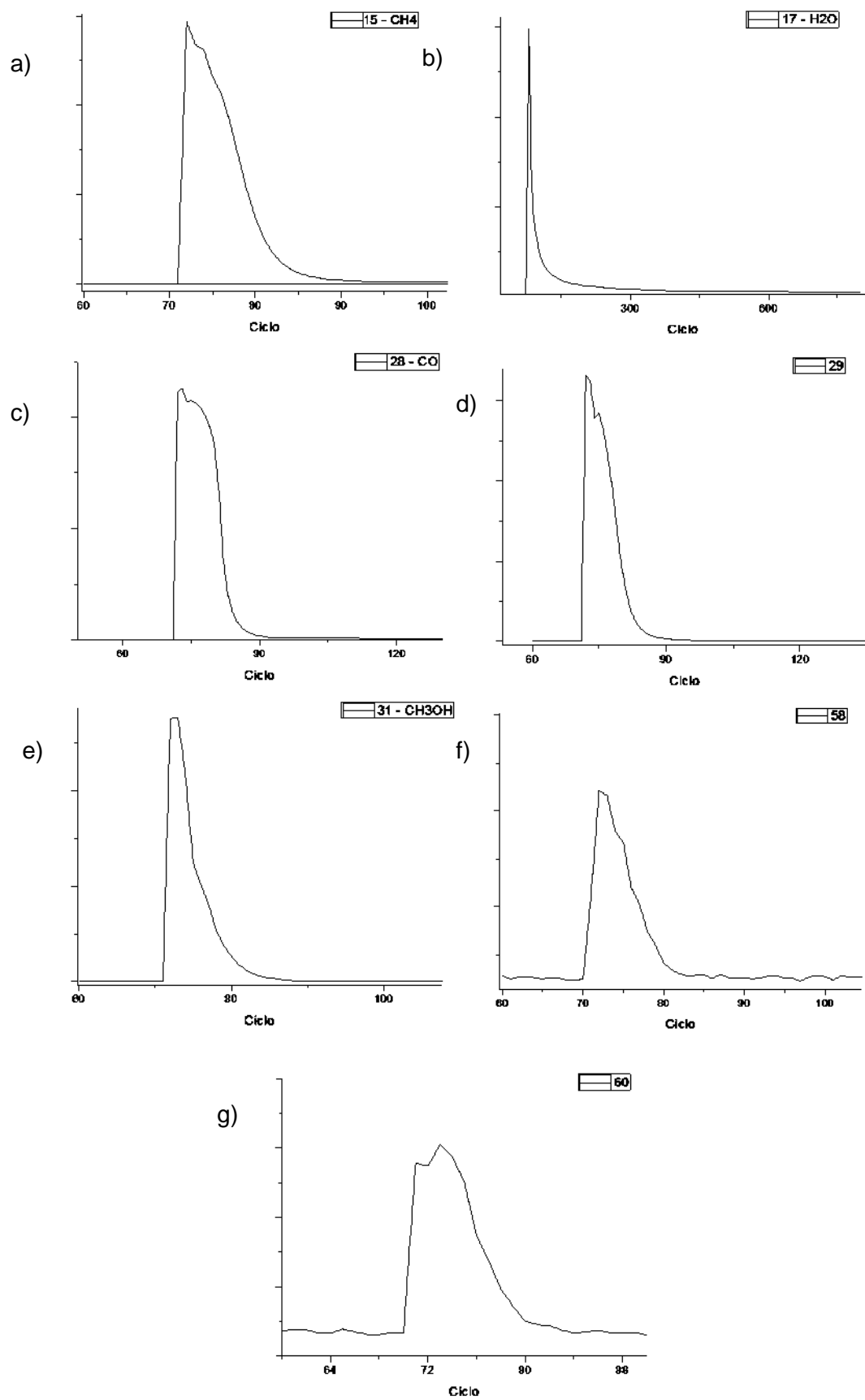


Figura 31 - Formação de diferentes compostos na reação de fotorredução de CO₂ com H₂ em fase gasosa.

- b) As massas $m/z= 58$ e 60 , independente da atribuição, mostra a formação de compostos pesados, provavelmente C_2 . Isto pode ser um indicativo, como estabelece a proposta de mecanismo de Shkrob et al. (2012) via glioxal, de que a formação de metano passaria necessariamente pela oxidação de compostos mais pesados. Não se pode descartar, entretanto, a hipótese de que estes compostos foram resultado de sucessivos ataques de elétrons e radicais ao CO_2 . A massa $m/z= 58$ pode ser atribuída ao glioxal ou a acetona, e a $m/z= 60$ provavelmente é referente ao ácido acético;
- c) A formação do intermediário $HCOO^-$, discutido na Figura 14 como primeiro intermediário resultante do ataque de um ou dois elétrons ao CO_2 , não é observada no DRIFTS. No entanto, a possível formação do dioximetileno (H_2COO) pode significar que houve uma formação rápida de $HCOO^-$ seguida do ataque de um próton. Segundo Wu et al. (2010), o dioximetileno migraria para uma vacância de oxigênio adjacente e formaria formaldeído ($HCHO$) pela acepção de um elétron e pela ocupação da vacância com um de seus oxigênios. Um outro hidrogênio seria adicionado à molécula formando metóxi (OCH_3), que, reagindo com água livre na superfície, formaria CH_3OH ;
- d) É sempre válido frisar que a reação estudada é sistema dinâmico em que elétrons e lacunas interagem com os compostos adsorvidos e que apresenta baixas conversões, o que significa que outros compostos, não citados aqui, podem ter sido rapidamente formados e oxidados a CO_2 ;

6. CONCLUSÕES

De acordo com a revisão da literatura, constata-se que a tecnologia de fotorredução catalítica de CO_2 é factível apesar de serem tratadas reações que demandam alta energia livre de Gibbs para serem realizadas e das baixas conversões registradas. Ainda que grandes avanços tenham sido alcançados no entendimento do fenômeno fotocatalítico nas últimas décadas, a ausência de sua modelagem termodinâmica e cinética e da compreensão completa da dinâmica de geração e recombinação de cargas coloca a fotorredução para geração de energia numa posição distante da requerida para aplicações industriais.

Além disso, o entendimento do mecanismo das reações de fotorredução de CO_2 carece de maior aprofundamento, o que ainda é um limitante para o desenvolvimento da tecnologia. Para o desenvolvimento de fotocatalisadores eficientes e seletivos, a definição da etapa limitante do processo é fundamental e, por isso, o conhecimento das transformações superficiais durante a redução de CO_2 desde a adsorção de espécies e intermediários até o papel da água e de carbonatos adsorvidos é necessário.

Dos resultados obtidos na unidade de DRIFTS-MS, algumas questões foram melhor compreendidas. É bastante provável que as vacâncias de oxigênio sejam os principais sítios ativos para a redução de CO_2 em TiO_2 , o que mostra a importância deste defeito na estrutura do material para a evolução das reações estudadas. Além disso, verificou-se que as reações de CO_2 ocorreram rapidamente pelo claro consumo do CO_2 ativado nas vacâncias de oxigênio na primeira hora de reação e pela não-regeneração destes sítios.

Ainda assim, como o par e^-h^+ é continuamente gerado pela irradiação de luz UV, notou-se a formação de água por vias fotocatalíticas até o fim da quarta hora de acompanhamento da reação. Ou seja, mesmo sabendo que a taxa de recombinação de cargas fotogeradas é alta para o fotocatalisador utilizado, verifica-se que a geração destas cargas e sua interação com espécies adsorvidas é ininterrupta enquanto o semicondutor é irradiado. Isso mostra que um maior entendimento sobre a dinâmica de cargas no semicondutor e o desenvolvimento de estratégias para reduzir as taxas de recombinação constituem pontos-chave para o aumento da eficiência fotocatalítica.

Além disso, a técnica utilizada revelou a multiplicidade de produtos passíveis de serem formados e compostos que indicavam que quaisquer das vias sugeridas na literatura poderiam ter ocorrido. Ou seja, não ficou clara a evolução da reação por nenhuma via específica, já que

notou-se a rapidez da adsorção dos intermediários na superfície do fotocatalisador (ou até a formação de intermediários sem adsorção).

Portanto, o desenvolvimento de estratégias para reduzir o sobrepotencial de redução na superfície do catalisador e para reduzir as taxas de recombinação de cargas, como salientam muitos autores, é um caminho para aprimorar a fotocatalise como tecnologia de geração de energia e de redução de emissões de CO₂. Novas técnicas de identificação de intermediários devem ser exploradas para o maior entendimento sobre o assunto mas a técnica de DRIFTS-MS mostrou por uma interessante perspectiva como se relacionam os produtos formados com as alterações na superfície do fotocatalisador.

Por fim, uma análise interdisciplinar do fenômeno que permita uma avaliação conjunta relacionando a fonte de luz, o semiconductor e o meio reacional de forma aprofundada é necessária. Como tecnologia ainda em estágio de elucidação de fundamentos, a fotocatalise, como integradora de áreas tão distintas, requer uma aproximação de profissionais de diversas áreas para que seja orientada à sua aplicação na geração de energia pelo consumo de resíduos da indústria convencional.

7. BIBLIOGRAFIA

- Akhter, P., Hussain, M., & Saracco, G. (2014). Novel nanostructured-TiO₂ materials for the photocatalytic reduction of CO₂ greenhouse gas to hydrocarbons and syngas. *Fuel*.
- Ampelli, C., Genovese, C., Passalacqua, R., & Perath, S. (2012). The Use of a Solar Photoelectrochemical Reactor for Sustainable Production of Energy. *THEORETICAL FOUNDATIONS OF CHEMICAL ENGINEERING Vol. 46 No. 6*, 651–657.
- Araújo, O. d., de Medeiros, J. L., & Alves, R. M. (2014). CO₂ Utilization: A Process Systems Engineering Vision. *CO₂ Sequestration and Valorization - Intech*, 35-88.
- Braslavsky, S. E., Braun, A. M., Cassano, A. E., Emeline, A. V., Litter, M. I., Palmisano, L., et al. (2011). Glossary of terms used in photocatalysis and radiation catalysis (IUPAC Recommendations 2011)*. *Pure Applied Chemistry, Vol. 83, No. 4*, 931–1014.
- Corma, A., & Garcia, H. (2013). Photocatalytic reduction of CO₂ for fuel production: Possibilities and Challenges. *Journal of Catalysis 308*, 168–175.
- Coronado, J. M. (2013a). A Historical Introduction to Photocatalysis. In *Design of Advanced Photocatalytic Materials for Energy and Environmental Applications* (pp. 1-4). London: Springer-Verlag.
- Coronado, J. M. (2013b). Photons, Electrons and Holes: Fundamentals of Photocatalysis with Semiconductors. In *Design of Advanced Photocatalytic Materials for Energy and Environmental Applications* (pp. 5-33). Springer.
- Coronado, J. M., & Hernández-Alons, M. D. (2013c). The Keys of Success: TiO₂ as a Benchmark Photocatalyst. In *Design of Advanced Photocatalytic Materials for Energy and Environmental Applications, Green Energy and Technology* (pp. 85-101).
- Das, S., & Wan Daud, W. (2014). Photocatalytic CO₂ transformation into fuel: A review on advances in photocatalyst and photoreactor. *Renewable and Sustainable Energy Reviews 39*, 765–805.
- de Mesquita, F. L. (2012). *Dissertação de Mestrado: MONITORAMENTO DO BALANÇO DE RADIAÇÃO NA REGIÃO METROPOLITANA DO RIO DE JANEIRO*. Rio de Janeiro: UFRJ/PPGM/IGEO/CCMN.
- Di Paola, A., Bellardita, M., & Palmisano, L. (2013). Brookite, the Least Known TiO₂ Photocatalyst. *Catalysts, 3*, 36-73.
- Emeline, A. V., Kuznetsov, V. N., Ryabchuk, V. K., & Serpone, N. (2013). Heterogeneous Photocatalysis: Basic Approaches and Terminology. In *Solar Photocatalysis* (pp. 1-47). Elsevier B. V.
- Emeline, A., Ryabchuk, V., & Serpone, N. (2007). Photoreactions occurring on metal-oxide surfaces are not all photocatalytic. Description of criteria and conditions for processes to be photocatalytic. *Catalysis Today 122*, 91–100.
- Escobedo, J. F., Gomes, E. N., Oliveira, A. P., & Soares, J. (2008). Modeling hourly and daily fractions of UV, PAR and NIR to global solar radiation under various sky conditions at Botucatu, Brazil. *Applied Energy*, doi:10.1016/j.apenergy.2008.04.013.

- Fujishima, A., & Honda, K. (1972). Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature* 238 , 37-38.
- Fujishima, A., Zhangb, X., & Try, D. A. (2008). TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports* 63 , 515-582.
- Habisreutinger, S. N., Schmidt-Mende, L., & Stolarczyk, J. K. (2013). Photocatalytic Reduction of CO₂ on TiO₂ and Other Semiconductors. *Angewandte Chemie International Edition*, 52 , 2-39.
- Hashimoto, K., Irie, H., & Fujishima, A. (2006). TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects. *Japanese Journal of Applied Physics* , 8269-8285.
- He, H., Zapol, P., & Curtissab, L. A. (2012). Computational screening of dopants for photocatalytic two-electron reduction of CO₂ on anatase (101) surfaces. *Energy Environ. Sci.*, 5 , 6196–6205.
- Henderson, M. A. (2011). A surface science perspective on TiO₂ photocatalysis. *Surface Science Reports* , 185-297.
- Hernández-Alonso, M. D. (2013a). Shaping Photocatalysts: Morphological Modifications of Semiconductors. In J. Coronado, *Design of Advanced Photocatalytic Materials for Energy and Environmental Applications, Green Energy and Technology* (pp. 217-244). London: Springer-Verlag.
- Hernández-Alonso, M. D., Portela, R., & Coronado, J. M. (2013). Turning Sunlight into Fuels: Photocatalytic for Energy. In *Design of Advanced Photocatalytic Materials for Energy and Environmental Applications* (pp. 67-84). London: Springer-Verlag.
- Herzberg, G. (1945). *Infrared and Raman Spectra; Van Nostrand*, p 274. Nova York: Van Nostrand.
- Hua, B., Guild, C., & Suib, S. L. (2013). Thermal, electrochemical, and photochemical conversion of CO₂ to fuels and value-added products. *Journal of CO₂ Utilization* 1 , 18-27.
- Ibhadon, A. O., & Fitzpatrick, P. (2013). Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances And Applications. *Catalysts* 3 , 189-218.
- Indrakanti, V. P., Kubickib, J. D., & Schobert, H. H. (2009). Photoinduced activation of CO₂ on Ti-based heterogeneous catalysts: Current state, chemical physics-based insights and outlook. *Energy & Environmental Science*, 2 , 745–758.
- Inoue, T., Fujishima, A., Konishi, S., & Honda, K. (1979). Photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powders. *Nature*, Vol. 227 , 637-638.
- Jeyalakshmi, V., Mahalakshmi, R., Krishnamurthy, K. R., & Viswanathan, B. (2012). Titania based photocatalysts for photoreduction of carbon dioxide: Role of modifiers. *Indian Journal of Chemistry* , 1263-1283.
- Jiefang, Z., Chakarov, D., & Zäch, M. (2011). Nanostructured Materials for Photolytic Hydrogen Production. In L. Zang, *Green Energy and Technology: Energy Efficiency and Renewable Energy Through Nanotechnology* (pp. 441-486). London: Springer-Verlag.
- Kamat, P. V. (2012). Manipulation of Charge Transfer Across Semiconductor Interface. A Criterion That Cannot Be Ignored in Photocatalyst Design. *Journal of Physical Chemistry Letters* 3 , 663–672.

- Kocí, K., Obalova, L., Matejová, L., Plachá, D., Lacny, Z., Jirkovsky, J., et al. (2009). Effect of TiO₂ particle size on the photocatalytic reduction of CO₂. *Applied Catalysis B: Environmental* 89 , 494–502.
- Kocí, K., Reli, M., Kozák, O., Lacny, Z., Plachá, D., Praus, P., et al. (2011). Influence of reactor geometry on the yield of CO₂ photocatalytic reduction. *Catalysis Today* 176 , 212–214.
- Ku, Y., Lee, W.-H., & Wang, W.-Y. (2004). Photocatalytic reduction of carbonate in aqueous solution by UV/TiO₂ process. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 212 , 191–196.
- Kumar, S. G., & Devi, L. G. (2011). Review on Modified TiO₂ Photocatalysis under UV/Visible Light: Selected Results and Related Mechanisms on Interfacial Charge Carrier Transfer Dynamics. *J. Phys. Chem. A* .
- Levy, B. (1997). Photochemistry of Nanostructured Materials for Energy Applications. *Journal of Electroceramics* , 239-272.
- Li, Y. (2014). Fuel Production from Photocatalytic Reduction of CO₂ with Water using TiO₂-based nanocomposites. In G. Centi, & S. Perathoner, *Green Carbon Dioxide: Advances in CO₂ Utilization, First Edition* (pp. 245-265). John Wiley & Sons, Inc.
- Linsebigler, A. L., Lu, G., & Yates, J. T. (1995). Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chem. Rev.* 95 , 735-758.
- Liu, G., Hoivik, N., Wang, K., & Jakobsen, H. (2012). Engineering TiO₂ nanomaterials for CO₂ conversion/solar fuels. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 105 , 53–68.
- Liu, L. J., Zhao, C. Y., & Li, Y. (2012). Spontaneous Dissociation of CO₂ to CO on Defective Surface of Cu(I)/TiO_{2-x} Nanoparticles at Room Temperature. *Journal of Physical Chemistry C* 116 , 7904-7912.
- Liu, L., & Li, Y. (2014). Understanding the Reaction Mechanism of Photocatalytic Reduction of CO₂ with H₂O on TiO₂-Based Photocatalysts: A Review. *Aerosol and Air Quality Research*, 14 , 453–469.
- Liu, L., Zhao, H., Andino, J., & Li, Y. (2012). Photocatalytic CO₂ Reduction with H₂O on TiO₂ Nanocrystals: Comparison of Anatase, Rutile, and Brookite Polymorphs and Exploration of Surface Chemistry. *ACS Catalysis* , 1-38.
- Lu, X., Xie, S., Yang, H., Tonga, Y., & Ji, H. (2014). Photoelectrochemical hydrogen production from biomass derivatives and water. *Chem. Soc. Rev.*, 43 , 7581-7593.
- Ma, Y., Wang, X., Jia, Y., Chen, X., Han, H., & Li, C. (2014). Titanium Dioxide-Based Nanomaterials for Photocatalytic Fuel Generations. *Chemical Reviews* 114 , 9987–10043.
- Miessler, G. L., & Tarr, D. A. (2011). Molecular Orbitals. In G. L. Miessler, & D. A. Tarr, *Inorganic Chemistry (4th Edition)* (pp. 126-194). United States: Prentice Hall.
- Mino, L., Spoto, G., & Ferrari, A. M. (2014). CO₂ Capture by TiO₂ Anatase Surfaces: A Combined DFT and FTIR Study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118 , 25016-25026.
- MME, M. D. (2010). *Relatório Técnico 36 - Perfil do Titânio*.

- Mohameda, H. H., & Bahnemann, D. W. (2012). The role of electron transfer in photocatalysis: Fact and fictions. *Applied Catalysis B: Environmental* 128 , 91– 104.
- Myers, D. R. (2012). Solar Radiation for Solar Energy Utilization. In R. A. Meyers, *Encyclopedia of Sustainability Science and Technology* (pp. 9673-9696). Nova York: Springer-Verlag.
- Neaț u, Ș ., Maciá-Agulló, J. A., & Garcia, H. (2014). Solar Light Photocatalytic CO₂ Reduction: General Considerations and Selected Bench-Mark Photocatalysts. *International Journal of Molecular Sciences*, 15 , 5246-5262.
- Nguyen, T.-V., & Wu, J. C. (2008). Photoreduction of CO₂ to fuels under sunlight using optical-fiber reactor. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 92 , 864–872.
- Ohtani, B. (2010). Photocatalysis A to Z—What we know and what we do not know in a scientific sense. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 11 , 157–178.
- Ohtani, B. (2013). Principle of Photocatalysis and Design of Active of Active Photocatalysts. In *Solar Photocatalysis* (pp. 121-144). Elsevier.
- Ohtani, B., Prieto-Mahaney, O. O., Li, D., & Abe, R. (2010). What is Degussa (Evonik) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test. *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 216 (2-3) , 179-182.
- Pan, X., Yang, M.-Q., Fu, X., & Zhang, N. (2013). Defective TiO₂ with oxygen vacancies: synthesis, properties and photocatalytic applications. *Nanoscale*, 5 , 3601–3614.
- Paulino, P. N. (2011). *FOTORREDUÇÃO CATALÍTICA DE CO₂ PARA GERAÇÃO DE PRODUTOS DE ALTO TEOR ENERGÉTICO*. Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química.
- Pealez, M., Nolan, N. T., Pillai, S. C., Seery, M. K., Falaras, P., Kontos, A. G., et al. (2012). A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Applied Catalysis B: Environmental* 125 , 331– 349.
- Pereira, E. M. (2008). O OURO NEGRO: Petróleo e suas crises políticas, econômicas, sociais e ambientais na 2ª metade do século XX. *Outros Tempos. Volume 5, número 6 - Dossiê Religião e Religiosidade* , 54-72.
- Popova, G. Y., Andrushkevich, T. V., Chesalov, Y. A., & Stoyanov, E. S. (2000). In situ FTIR Study of the Adsorption of Formaldehyde, Formic Acid, and Methyl Formiate at the Surface of TiO₂ (Anatase). *Kinetics and Catalysis, Vol. 41, No. 6* , 885–891.
- Portela, R., & Hernández-Alonso, M. D. (2013). Environmental Applications of Photocatalysis. In *Design of Advanced Photocatalytic Materials for Energy and Environmental Applications* (pp. 35-66). London: Springer-Verlag.
- Rajalakshmi, K., Jeyalakshmi, V., Krishnamurthy, K. R., & Viswanathan, B. (2012). Photocatalytic Reduction of Carbon Dioxide by Water on Titania: Role of Photophysical and Structural Properties. *Indian Journal of Chemistry, 51A* , 411-419.
- Sakakura, T., Choi, J.-C., & Y, H. (2007). Transformation of CO₂. *Chemical Reviews, Vol. 107, No. 6* , 2365-2387.

- Shkrob, I. A., Marin, T. W., & He, H. (2012). Photoredox Reactions and the Catalytic Cycle for Carbon Dioxide Fixation and Methanogenesis on Metal Oxides. *Journal of Physical Chemistry C*, *116*, 9450–9460.
- Subrahmanyam, Kaneco, S., & Alonso-Vante, N. (1999). A screening for the photo reduction of carbon dioxide supported on metal oxide catalysts for C1–C3 selectivity. *Applied Catalysis B: Environmental* *23*, 169–174.
- Szczepankiewicz, S. H., Colussi, A. J., & Hoffmann*, M. R. (2000). Infrared Spectra of Photoinduced Species on Hydroxylated Titania Surfaces. *J. Phys. Chem. B*, *104*, 9842-9850.
- Tahir, M., & Amin, N. S. (2013). Recycling of carbon dioxide to renewable fuels by photocatalysis: Prospects and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* *25*, 560–579.
- Usubharatana, P., McMartin, D., & V, A. (2006). Photocatalytic Process for CO2 Emission Reduction from Industrial Flue Gas. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. *45*, No. *8*, 2558-2568.
- Wang, W.-N., Soulis, J., & Yang, Y. J. (2014). Comparison of CO2 Photoreduction Systems: A Review. *Aerosol and Air Quality Research*, *14*, 533–549.
- WU, J. C., & HUANG, C.-W. (2010). In situ DRIFTS study of photocatalytic CO2 reduction under UV irradiation. *Front. Chem. Eng. China* *4*(2), 120–126.
- Wu, J. C., Lin, H.-M., & Lai, C.-L. (2005). Photo reduction of CO2 to methanol using optical fiber photoreactor. *Applied Catalysis A: General* *296*, 194–200.
- Yang, C.-C., Yu, Y.-H., Linden, B. v., Wu, J. C., & Mul, G. (2010). Artificial Photosynthesis over Crystalline TiO2-Based Catalysts: Fact or Fiction? *J. AM. CHEM. SOC.* *132*, 8398–8406.
- Yoshida, H. (2011). Heterogeneous Photocatalytic Conversion of Carbon Dioxide. In *Energy Efficiency and Renewable Energy Through Nanotechnology* (pp. 531-584). London: Springer-Verlag.
- Zhao, H., Liu, L., Andino, J. M., & Li, Y. (2013). Bicrystalline TiO2 with controllable anatase–brookite phase content for enhanced CO2 photoreduction to fuels. *Journal of Materials Chemistry A*, *1*, 8209–8216.