

Desenvolvimento de Semicondutores à base de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{CuO}$ para fotorredução de CO_2

Alejandro S. Clemente¹, Yara J. K. Araujo², Arthur Rogério A. Fonseca¹, Renato V. Gonçalves², Juliana A. Torres³, Francisco Guilherme E. Nogueira^{1*}

¹Universidade Federal de São Carlos - Rodovia Washington Luís, Km 235 - SP-310, São Carlos, São Paulo, Brasil, CEP 13565-905 - Departamento de Engenharia Química;

²Universidade de São Paulo – Instituto de Física de São Carlos, Avenida João Dagnone, nº 1100 Jardim Santa Angelina - CEP 13563-120 São Carlos - São Paulo - Brasil

³Embrapa Instrumentação - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, Rua XV de Novembro, 1452 - Centro, São Carlos, SP, Brasil, CEP 13560-970.

*nogueira@ufscar.br

Resumo/Abstract

RESUMO - Este trabalho teve como objetivo a síntese e a avaliação da atividade fotocatalítica de materiais à base de Nb_2O_5 e Nb_2O_5 modificado com 5% de cobre ($5\%\text{Cu}/\text{Nb}_2\text{O}_5$) aplicados para a fotorredução de CO_2 . Os materiais foram obtidos pelo método peróxido oxidante com tratamento hidrotérmico. Além disso, a fim de investigar o efeito dos grupos peróxidos no processo de fotorredução de CO_2 , bem como promover a remoção de possíveis resíduos carbonáceos, os materiais foram submetidos a uma etapa de calcinação a 400 °C. Análises de DRX confirmaram a formação da fase pseudo-hexagonal do Nb_2O_5 . Já as análises de infravermelho indicaram alterações superficiais associadas à eliminação de grupos funcionais como grupos hidroxilas e carbonilas, com o tratamento térmico. Os ensaios fotocatalíticos demonstraram que o material $5\%\text{Cu}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ não calcinado apresentou elevada seletividade para a formação de metanol e etanol. Por outro lado, o Nb_2O_5 puro favoreceu a geração de CO , CH_4 e H_2 . Além disso, observou-se uma redução na atividade catalítica dos materiais calcinados, indicando que a preservação de grupos funcionais superficiais pode influenciar de forma significativa o processo de fotoconversão do CO_2 .

Palavras-chave: fotorredução de CO_2 , Nb_2O_5 , $\text{Cu}/\text{Nb}_2\text{O}_5$, fotocatalise heterogênea.

ABSTRACT - This study aimed to synthesize and evaluate the photocatalytic activity of Nb_2O_5 -based materials and Nb_2O_5 modified with 5% copper ($5\%\text{Cu}/\text{Nb}_2\text{O}_5$) applied to CO_2 photoreduction. The materials were prepared using a peroxide-assisted hydrothermal method. Additionally, to investigate the effect of peroxide groups on the CO_2 photoreduction process and to promote the removal of possible carbonaceous residues, the materials were subjected to a calcination step at 400 °C. X-ray diffraction (XRD) analyses confirmed the formation of the pseudo-hexagonal phase of Nb_2O_5 . Infrared (FTIR) analyses indicated surface modifications associated with the removal of functional groups such as hydroxyl and carbonyl groups after thermal treatment. Photocatalytic tests showed that the non-calcined $5\%\text{Cu}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ material exhibited high selectivity for methanol and ethanol formation. In contrast, pure Nb_2O_5 favored the production of CO , CH_4 , and H_2 . Furthermore, a decrease in catalytic activity was observed for the calcined samples, suggesting that the preservation of surface functional groups can significantly influence the CO_2 photoconversion process.

Keywords: CO_2 photoreduction, Nb_2O_5 , $\text{Cu}/\text{Nb}_2\text{O}_5$, heterogeneous photocatalysis.

Introdução

A intensificação das emissões de dióxido de carbono (CO_2), decorrente da queima de combustíveis fósseis e de atividades industriais, constitui um dos principais fatores responsáveis pelo agravamento do efeito estufa e pelas mudanças climáticas globais. Diante desse cenário, a fotoconversão do CO_2 desponta como uma estratégia promissora e ambientalmente sustentável, uma vez que permite a utilização da radiação solar como fonte de energia para a ativação do processo (1). Neste contexto, este trabalho

tem como objetivo o desenvolvimento de semicondutores à base de Nb_2O_5 modificados com Cobre (Cu) para fotoconversão do CO_2 em produtos de maior valor agregado.

Experimental

Síntese dos materiais

O Nb_2O_5 puro foi sintetizado a partir de oxalato amoniacal de nióbio (CBMM) utilizando o método dos peróxido-oxidantes (OPM) com tratamento hidrotérmico,

utilizando uma solução com razão molar Nb:H₂O₂ de 1:10. A solução foi submetida a tratamento hidrotérmico em reator de politetrafluoretileno (PTFE) a 120 °C por 12 horas, seguida de secagem a 70 °C por 24 horas, sendo o material denominado Nb₂O₅_SC. Para os materiais modificados com Cu, adicionou-se nitrato de cobre [Cu(NO₃)₂·3H₂O] à solução precursora, visando obter 5% em massa de Cu (5%Cu/Nb₂O₅_SC). Além disso, com o objetivo de avaliar a possível influência de grupos peróxidos na fotoredução do CO₂, bem como promover a remoção de resíduos oriundos da síntese, como grupos carbonáceos, os materiais Nb₂O₅_SC e 5%Cu/Nb₂O₅_SC foram calcinados a 400 °C e submetidos novamente ao tratamento OPM. Os materiais obtidos foram denominados Nb₂O₅_RP e 5%Cu/Nb₂O₅_RP, em que o sufixo "RP" se refere aos materiais reprocessados.

As reações fotocatalíticas de conversão de CO₂ foram conduzidas em um reator fluxo contínuo, utilizando uma suspensão contendo 20 mg de fotocatalisador em 30 mL de água destilada. A suspensão foi submetida a banho ultrassônico por 5 minutos, visando à melhor dispersão das partículas, e posteriormente borbulhada com gás CO₂ (fluxo de 4 mL·min⁻¹) por 1 hora. A irradiação foi realizada com uma lâmpada de xenônio (Xe), com potência ajustada para 500 mW·cm⁻².

Resultados e Discussão

Os difratogramas de raios X (Figura 1a) mostraram que os materiais sintetizados pelo método OPM e submetidos a tratamento hidrotérmico apresentaram picos em 2θ = 22,7°, 35,5°, 46,7° e 55,5°, correspondentes aos planos (001), (101), (002) e (102), respectivamente, característicos da fase pseudo-hexagonal do Nb₂O₅ (JCPDS n° 28-0317). Observou-se ainda uma redução significativa dos picos centrados em 2θ = 13° e 26,8°, após calcinação dos materiais a 400° atribuídos ao Nb₂O₅·H₂O (2). Nos materiais modificados com Cu, foram identificados picos correspondentes à fase monoclínica do óxido de cobre (JCPDS 00-005-0661).

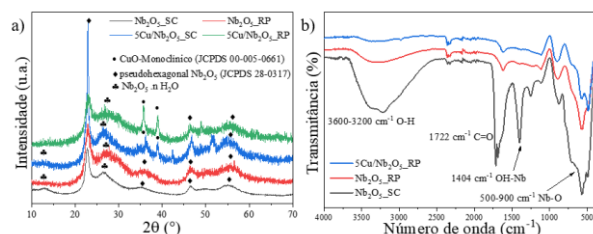


Figura 1. (a) Difratogramas de raios X (DRX); (b) Espectros de infravermelho (FTIR) dos materiais.

A espectroscopia no infravermelho (Figura 1b) mostrou uma diminuição das bandas O-H, C=O e HO-Nb após o reprocessamento, sugerindo a remoção de grupos hidroxila e resíduos carbonáceos devido ao tratamento térmico a 400 °C. É importante ressaltar ainda que, as análises de reflectância difusa (DRS) mostraram uma redução no *bandgap* dos materiais com o reprocessamento e adição de

Cu: Nb₂O₅_SC apresentou **3,06 eV**; Nb₂O₅_RP, **2,94 eV**; 5Cu/Nb₂O₅_SC, **2,80 eV**; e 5Cu/Nb₂O₅_RP, **2,22 eV**. Essa redução pode estar associada à introdução de estados intermediários dentro da banda proibida e o que pode favorecer a maior absorção de luz na região do visível,

Na Figura 2, observa-se que o catalisador 5Cu/Nb₂O₅_SC apresentou os melhores resultados na produção de álcoois, especialmente etanol e metanol, indicando que a adição de Cu favorece a formação de produtos líquidos. No entanto, após a calcinação (5Cu/Nb₂O₅_RP), houve redução na produção de ambos os álcoois. Já os materiais sem Cu promoveram principalmente a formação de CO, CH₄ e H₂. Esses resultados indicam que a presença de Cu pode aumentar a densidade eletrônica e favorecer a transferência de elétrons durante o processo fotocatalítico.

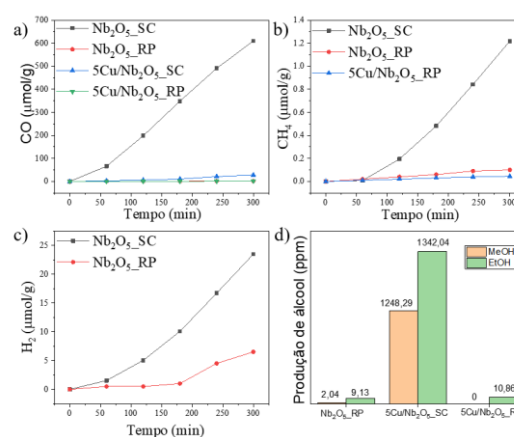


Figura 2. Produtos da fotoredução de CO₂. a) CO b) CH₄ c) H₂ d) metanol e etanol

Conclusões

Os resultados mostraram que a modificação do Nb₂O₅ com 5% de Cu aumentou a seletividade para a formação de álcoois, especialmente em materiais não calcinados. A calcinação reduziu essa eficiência, indicando que a preservação de grupos funcionais superficiais é relevante para a atividade catalítica. As análises de DRS confirmaram a redução do *bandgap* com a adição de Cu, favorecendo a absorção de luz visível e a transferência de elétrons.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP pelo apoio financeiro por meio dos processos n° 2022/02980-1 e n° 2023/02814-7.

Referências

- (1) He, Y.; Lei, Q.; Li, C.; Han, Y.; Shi, Z.; Feng, S., *Mater. Today* **2021**, 50, 358–384.
- (2) Murayama, T.; Chen, J.; Hirata, J.; Matsumoto, K.; Ueda, W., *Catal. Sci. Technol.* **2014**, 4(12), 4250–4257.