

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ELSON OLIVEIRA

ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DA ACIDEZ DA SUPERFÍCIE DE
CATALISADORES DE NIÓBIO MODIFICADOS COM FOSFATO NA
FOTOCATÁLISE DE CO₂ PARA CONVERSÃO EM METANOL E ÁCIDO
ACÉTICO

CURITIBA

2024

ELSON OLIVEIRA

ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DA ACIDEZ DA SUPERFÍCIE DE
CATALISADORES DE NÍOBIO MODIFICADOS COM FOSFATO NA
FOTOCATÁLISE DE CO₂ PARA CONVERSÃO EM METANOL E ÁCIDO
ACÉTICO

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais (PIPE), Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Orientador: Dr. Washington Luiz Esteves Magalhaes
Coorientador: Dr. Caue Ribeiro de Oliveira

CURITIBA
2024

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Oliveira, Elson

Análise da influência da acidez da superfície de catalisadores de nióbio modificados com fosfato na fotocatalise de Co_2 para conversão em metanol e ácido acético. / Elson Oliveira. – Curitiba, 2024.

1 recurso on-line : PDF.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Orientador: Dr. Washington Luiz Esteves Magalhaes

Coorientador: Dr. Caue Ribeiro de Oliveira

1. Fotocatálise. 2. Pentóxido de Nióbio. 3. Fotossíntese Artificial. I. Universidade Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais. II. Magalhaes, Washington Luiz Esteves. III. Oliveira, Caue Ribeiro de. IV. Título.

Bibliotecária: Roseny Rivelini Morciani CRB-9/1585

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **ELSON OLIVEIRA** intitulada: **ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DA ACIDEZ DA SUPERFÍCIE DE CATALISADORES DE NIÓBIO MODIFICADOS COM FOSFATO NA FOTOCATÁLISE DE CO₂ PARA CONVERSÃO EM METANOL E ÁCIDO ACÉTICO**, sob orientação do Prof. Dr. WASHINGTON LUIZ ESTEVES MAGALHÃES, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 05 de Abril de 2024.

Assinatura Eletrônica

10/04/2024 08:41:00.0

WASHINGTON LUIZ ESTEVES MAGALHÃES

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

09/04/2024 13:46:17.0

PEDRO HENRIQUE GONZALEZ DE CADEMARTORI

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

11/04/2024 15:08:37.0

ROBERTA CAROLINA PELISSARI RIZZO DOMINGUES

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Dedico este trabalho às gerações futuras que se beneficiarão desta pesquisa, com a esperança de que cada avanço tecnológico nos aproxime de um futuro em que a energia limpa e acessível seja a base de uma sociedade sustentável e justa.

AGADECIMENTOS

Agradeço primeiro ao **Criador**, por me conceder discernimento, forças para alcançar este avanço e busca incessante pelo conhecimento.

Ao meu irmão gêmeo, **Gladson Oliveira**, que sempre acompanhou todas as etapas da minha vida e fonte de motivação para chegar até aqui.

À minha companheira, **Ana Carolina Andrade Gonsalves**, por ser meu alicerce e por seu amor verdadeiro.

Aos meus pais, que fizeram o melhor para minhas oportunidades.

Aos meus professores, amigos e colegas, que me incentivaram a perseguir meus sonhos e transmitiram conhecimentos valiosos, permitindo-me retribuir à sociedade.

Agradeço à Universidade Federal do Paraná (UFPR) e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais (PIPE) pelo apoio durante a realização deste projeto e pela oportunidade de adquirir novos conhecimentos. Sou grato à CAPES/DS pelo financiamento e pela oportunidade de desenvolver este trabalho, que representa um marco significativo em minha carreira e um passo em direção ao meu sonho pessoal.

Agradeço também à Embrapa Florestas e Instrumentação pelo apoio do projeto FAPESP (18/012585), parceiras no projeto, pela infraestrutura disponibilizada e pela realização das análises de caracterização, permitindo que eu realizasse este estudo e colaborasse com equipes que compartilham a visão de inovação científica. Agradeço ainda ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) pela aceitação da proposta 20240230, fornecendo suporte essencial nas análises de AFM-IR.

Agradeço ao Laboratório de Nanomateriais e Cerâmicas Avançadas (NACA) do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo pelas análises de XPS e FRX, e ao Centro de Microscopia Eletrônica (CME) do Setor de Ciências Biológicas da UFPR pelo suporte nas análises de Raman, MEV e MET. Deixo meu sincero agradecimento pelo apoio, motivação e ensinamentos.

*O conhecimento científico impulsiona o
avanço tecnológico, guiando-nos rumo a
uma sociedade mais justa, sustentável e
em harmonia com a natureza.*

Elson Oliveira

RESUMO

O papel da transição energética e das tecnologias emergentes na redução das emissões de carbono são fundamentais para enfrentar os desafios climáticos. A fotossíntese artificial e o metanol renovável são promissores para o armazenamento de energia química. Isso promove a inovação pela adoção de energia limpa, incentivada pelos mercados de créditos de carbono para sustentabilidade, enfatizando sua importância estratégica pelas instituições monetárias internacionais. Este estudo examina o impacto da acidez superficial do fotocatalisador de nióbio fosfatado na fotorredução catalítica do CO₂ em meio aquoso para conversão química em metanol e ácido acético. O precursor oxalato de nióbio sintetizado TT-Nb₂O₅ através do método *sol-gel* com H₂O₂ (OPM), seguido por aquecimento brando (150 °C). A superfície do TT-Nb₂O₅ foi modificada por fosfatação usando H₃PO₄ em diferentes concentrações. As análises dos catalisadores foram realizadas utilizando DRX, FTIR, DRS, CHN, WD-XRF, adsorção/dessorção de N₂ (BET), TGA, MEV-EDS e Raman; o melhor resultado e controle também foram analisados por XPS, TEM e AFM-IR. A concentração de sítios ácidos (*Cas*) foi determinada por titulação potenciométrica usando o método indireto de suspensões aquosas com uma solução alcalina fraca. A redução fotocatalítica do CO₂ ocorreu sob irradiação de luz UV (15 W, 254 nm) por 4 horas em um reator de quartzo com meio aquoso saturado de CO₂. A análise dos produtos utilizou GC-FID/TCD para gases e RMN para líquidos. Os melhores resultados foram alcançados usando o catalisador acidificado com H₃PO₄ a 0,5 mol L⁻¹ (Nb-0,5), produzindo majoritariamente 59% de ácido acético e 40% de metanol, indicando HCOOH e CO como os principais intermediários (0,2%). Os catalisadores fosfatados melhoraram a seletividade catalítica ao suprimir a produção de CO e mantiveram os fotocatalisadores ativos mesmo através de 4 ciclos em comparação com os não fosfatados. A acidez (*Cas*) mostrou uma correlação clara com a conversão do produto, com 1,01 mmol g⁻¹ resultando em maiores rendimentos em conversão, produzindo 267 µmol L⁻¹ h⁻¹ de ácido acético e 180 µmol L⁻¹ h⁻¹ de conversão para metanol. Esta pesquisa destaca a relação complexa entre a acidez superficial e a redução fotocatalítica do CO₂ com catalisador de nióbio fosfatado, fornecendo *insights* para o avanço das tecnologias de energia sustentável como a fotossíntese artificial.

Palavras-chave: Fotorredução de CO₂, Fotossíntese Artificial, Fotocatálise Ácida, Pentóxido de Nióbio (Nb₂O₅), Análise de Caracterização Instrumental.

ABSTRACT

The role of energy transition and emerging technologies in reducing carbon emissions is fundamental to addressing climate challenges. Artificial photosynthesis and renewable methanol are promising approaches for chemical energy storage. These strategies foster innovation through the adoption of clean energy, further encouraged by carbon credit markets promoting sustainability and emphasized by international monetary institutions for their strategic relevance. This study investigates the impact of surface acidity in phosphated niobium photocatalysts on the catalytic photoreduction of CO₂ in aqueous media for its chemical conversion into methanol and acetic acid. The niobium oxalate precursor was used to synthesize TT-Nb₂O₅ via a sol-gel method with H₂O₂ (OPM), followed by mild heating (150 °C). The surface of TT-Nb₂O₅ was modified through phosphatization using H₃PO₄ at varying concentrations. Catalyst characterization was conducted using XRD, FTIR, DRS, CHN, WD-XRF, N₂ adsorption/desorption (BET), TGA, SEM-EDS, and Raman spectroscopy; the best-performing sample and the control were also analyzed via XPS, TEM, and AFM-IR. The concentration of acidic sites (C_{as}) was determined by potentiometric titration using an indirect method with aqueous suspensions and a weak alkaline solution. CO₂ photoreduction was performed under UV light irradiation (15 W, 254 nm) for 4 hours in a quartz reactor containing a CO₂-saturated aqueous medium. Product analysis was carried out using GC-FID/TCD for gaseous products and NMR for the liquid phase. The most effective performance was observed for the catalyst acidified with 0.5 mol L⁻¹ H₃PO₄ (Nb-0,5) yielding primarily 59% acetic acid and 40% methanol, with HCOOH and CO identified as the main intermediates (0.2%). Phosphated catalysts enhanced catalytic selectivity by suppressing CO formation and remained active through four consecutive reaction cycles compared to their non-phosphated counterparts. Surface acidity (C_{as}) showed a clear correlation with product conversion, with a value of 1.01 mmol g⁻¹ resulting in higher yields in conversion, producing 267 μmol L⁻¹ h⁻¹ of acetic acid and 180 μmol L⁻¹ h⁻¹ of methanol conversion. This research underscores the complex relationship between surface acidity and CO₂ photoreduction over phosphated niobium catalysts, offering valuable insights into the development of sustainable energy technologies such as artificial photosynthesis.

Keywords: CO₂ Photoreduction, Artificial Photosynthesis, Acidic Photocatalysis, Niobium Pentoxide (Nb₂O₅), Instrumental Characterization Analysis.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - LINHA DO TEMPO DO CONTEXTO HISTÓRICO DO DESENVOLVIMENTO HUMANO.....	16
FIGURA 2 – EMISSÃO DE CO ₂ (A) TOP 10 MUNDIAL (B) BRASIL.....	19
FIGURA 3 - PARTICIPAÇÃO DOS SETORES NO PERFIL DAS EMISSÕES BRASILEIRAS EM 2021.	20
FIGURA 4 - DISTRIBUIÇÃO PROPORCIONAL DAS EMISSÕES DE CO ₂ E NOS SETORES DE ENERGIA E PROCESSOS INDUSTRIAIS (PIUP) EM 2021 DE ACORDO COM SUBSETORES, COMBUSTÍVEIS/PRODUTOS E ATIVIDADES	22
FIGURA 5 - PARTE DA CADEIA PRODUTIVA DO ETANOL.....	22
FIGURA 6 - ESTRUTURA RESPONSÁVEL PELA FOTOSSÍNTESE NATURAL.....	26
FIGURA 7 – MECANISMO ESQUEMÁTICO DE CATÁLISE HETEROGÊNEA PARA REAÇÕES EM FASE GASOSA (A) LANGMUIR-HINSHAW (B) ELEY-RIEDEL.	

28

FIGURA 8 – QUIMISSORÇÃO DO CO ₂ NO CENTRO ATÔMICO DO (A) OXIGÊNIO A – OA DO CO ₂ COM O METAL (B) CARBONO DO CO ₂ COM O METAL (C) OXIGÊNIO A – OA E CARBONO DO CO ₂ COM O METAL E OXIGÊNIO DO METAL RESPECTIVAMENTE (D) OXIGÊNIO A – OA, CARBONO E OXIGÊNIO B – OB DO CO ₂ COM O METAL, OXIGÊNIO DO METAL E METAL RESPECTIVAMENTE (E) OXIGÊNIO A – OA E OXIGÊNIO B – OB DO CO ₂ COM DOIS CENTROS METÁLICOS RESPECTIVAMENTE.	30
FIGURA 9 – VÁRIAS VIAS DE REDUÇÃO ELETROQUÍMICA DE CO ₂ E SEUS INTERMEDIÁRIOS.	31
FIGURA 10 – APLICAÇÕES DO METANOL NO CENÁRIO MUNDIAL.....	34
FIGURA 11 – OS PRINCIPAIS ROTAS DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE METANO.....	36
FIGURA 12 – CADEIA DO METANOL COMO PRODUTO QUÍMICO INDUSTRIAL.	

38

FIGURA 13 – CÉLULA DE COMBUSTÍVEL PEM (A) ABATECIDA COM HIDROGÊNIO (B) COM METANOL E ÁGUA.	39
FIGURA 14 – APLICAÇÃO DA FOTOSSÍNTESE ARTIFICIAL DO METANOL.	40

FIGURA 15 – APLICAÇÃO DA FOTOSSÍNTESE ARTIFICIAL DO METANOL EM CÉLULAS À COMBUSTÍVEL.....	41
FIGURA 16 - TIPOS DE BANDAS POSSÍVEIS A 0 K E BG (A) METAIS (B) SEMICONDUTORES (C) ISOLANTES.....	43
FIGURA 17 - ESTRUTURA ELETRÔNICA DE DIFERENTES SEMICONDUTORES, POSIÇÃO DAS BANDAS, BANDGAP COM VALORES POTENCIAIS EM PH 7 E ILUSTRAÇÃO ESQUEMÁTICA DO MECANISMO DE CONVERSÃO FOTOCATALÍTICA DE CO ₂ EM COMBUSTÍVEIS SOLARES.....	46
FIGURA 18 - REPRESENTAÇÃO DO MECANISMO PARA ATIVAÇÃO DE MOLÉCULAS DE ÁGUA COM CATALISADOR DE NB-O.....	50
FIGURA 19 - REPRESENTAÇÃO DOS SÍTIOS ÁCIDOS DE BRØNSTED E LEWIS CONSIDERADOS COMO OS CENTROS CATALÍTICOS NA SUPERFÍCIE DO NIÓBIO.....	51
FIGURA 20 - MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DO NIÓBIO APÓS TRATAMENTO COM H ₃ PO ₄	55
FIGURA 21 - ESPECTROS RMN-MAS DAS AMOSTRAS P/NB 150 °C POR 2 H...56	
FIGURA 22 - PRINCIPAIS FASES DE SÍNTESE DE CATALISADOR.	57
FIGURA 23 – PROCESSO DA PRECIPITAÇÃO EM SOLUÇÃO SUPER SATURADA.	
59	
FIGURA 24 - ESQUEMA REFERENTE ÀS PRINCIPAIS ROTAS DE SÍNTESE SOL-GEL: COLOIDAL E POLIMÉRICA.....	60
FIGURA 25 - MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DA NIÓBIA APÓS O TRATAMENTO COM H ₂ O ₂	62
FIGURA 26 - ROTA REACIONAL DA FOTORREDUÇÃO DE CO ₂ UTILIZANDO NB ₂ O ₅	63
FIGURA 27 - FLUXOGRAMA DO PROCESSO DA PESQUISA.....	65
FIGURA 28 – PROCEDIMENTO PARA QUANTIFICAÇÃO DOS SÍTIOS ÁCIDOS. 69	
FIGURA 29 – CURVAS DA TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICAS (A) NB-GP (B) NB-0,1 (C) NB-0,5	84
FIGURA 30 - CONCENTRAÇÃO DOS SÍTIOS ÁCIDOS (<i>C_{as}</i>).....	85
FIGURA 31 – (A) CURVAS DRS (B) APLICADO O MODELO TAUC PARA ESTIMAR OS VALORES DE BANDGAP DE NB ₂ O ₅ SINTETIZADO EM DIFERENTES TEMPERATURAS.....	86

FIGURA 32 – IMAGENS DE MEV/EDS AMPLIAÇÃO DE 20 KX (A) NB-GP (B) NB-0,1 (C) NB-0,5 E (D) NB-1,0. IMAGENS DE HRTEM (E) NB-GP EM 10 KX (F) NB-0,5 50 KX (G) NB-0,5 10 KX (H) NB-0,5 50 KX.....	87
FIGURA 33 – DRX DOS FOTOCALISADORES SINTERIZADOS.....	88
FIGURA 34 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DO (A) NB-GP (B) NB-0,1 (C) NB-0,5 E (D) NB-1,0.....	89
FIGURA 35 - ANÁLISE DE FTIR DOS SÓLIDOS SINTETIZADOS (A) SOBREPOSTOS (B) BANDAS IDENTIFICADAS.	91
FIGURA 36 - ESPECTROS RAMAN PARA OS CATALISADORES (A) ESPECTRO 40-3750 CM-1 (B) ESPECTRO 40-1100 CM-1 (C) ESPECTRO 1000-2000 CM-1 (D) ESPECTRO 2500-3800 CM-1.	94
FIGURA 37 - OS ESPECTROS DE ALTA RESOLUÇÃO XPS DAS AMOSTRAS NB-GP E NB-0,5 (A) ESPECTROS DE LEVANTAMENTO XPS (B) P 2P (C) NB 3D (D) C 1S E (E) O 1S.....	100
FIGURA 38 - OS ESPECTROS DE ALTA RESOLUÇÃO XPS COM CURVAS DE DECONDEVOLOUÇÃO DE (A) NB 3D DO NB-GP (B) C 1S DO NB-GP (C) O 1S DO NB-GP (D) NB 3D DO NB-0,5 (E) C 1S DO NB-0,5 (F) O 1S DO NB-0,5 E (G) P 2P DO NB-0,5.....	102
FIGURA 39 - ANÁLISE DE AFM-IR (A) NB-GP (B) NB-0,5.	105
FIGURA 40 - PRODUTOS DA FOTORREDUÇÃO (A) NB-GP (B) NB-0,1 (C) NB-0,5 (D) NB-1,0.	107
FIGURA 41 - SELETIVIDADE DOS PRODUTOS NA FOTORREDUÇÃO (A) POR CATALISADOR E CICLO (B) MÉDIA GERAL.....	108
FIGURA 42 - SELETIVIDADE DOS PRODUTOS NA FOTORREDUÇÃO (A) PRINCIPAIS GASES (B) PRINCIPAIS INTERMEDIÁRIOS.....	109
FIGURA 43 – RENDIMENTO DOS COMPOSTOS MAJORITÁRIOS DO CICLO 1 (A) CORRELAÇÃO COM O Cas (B) CORRELAÇÃO COM O RENDIMENTO MOLAR DE CONVERSÃO DE CO ₂ ($\eta\%$) (C) CORRELAÇÃO COM O RENDIMENTO QUÂNTICO APARENTE (AQY).....	109
FIGURA 44 - IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV/EDS) COM AMPLIAÇÃO DE 20 MIL VEZES DO (A) NB-0,5 (B) NB-0,5'.....	113
FIGURA 45 - IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE ALTA AMPLIAÇÃO (HRTEM) AMPLIADO EM 50 MIL VEZES DA AMOSTRA A) NB-0,5 B) NB-0,5'....	113

FIGURA 46 - ANÁLISE DE FTIR DO MELHOR CATALISADOR SINTETIZADO (A) ANTES (NB-0,5) E (B) APÓS (NB-0,5') ENSAIO DE FOTORREDUÇÃO.....	114
FIGURA 47 - ANÁLISE DE AFM-IR (A) NB-05 (B) NB-05'.....	114
FIGURA 48 - ESPECTROS RAMAN PARA O CONJUNTO DAS AMOSTRAS (NB-0,5 E NB-0,5') (A) ESPECTRO 40-3750 CM-1 (B) ESPECTRO 40-1100 CM-1 (C) ESPECTRO 1000-2000 CM-1 (D) ESPECTRO 2500-3800 CM-1.	115
FIGURA 49 - OS ESPECTROS DE ALTA RESOLUÇÃO XPS DAS AMOSTRAS NB-0,5 E NB-0,5' (A) ESPECTROS DE LEVANTAMENTO XPS (B) P 2P (C), NB 3D (D) O 1S E (E) C 1S.	116
FIGURA 50 - ILUSTRAÇÃO DO PROCESSO QUÍMICO QUE OCORRE DURANTE A SÍNTESE PELO MÉTODO SOL-GEL.	118
FIGURA 51 - ILUSTRAÇÃO DO PROCESSO QUÍMICO QUE OCORRE APÓS A FOSFATIZAÇÃO.....	119
FIGURA 52 - PROPOSTA DE MECANISMO DE FOSFATIZAÇÃO NO CATALISADOR.....	120
FIGURA 53 - PROPOSTA DE MECANISMO REACIONAL QUE OCORRE NA FOTORREDUÇÃO CO ₂ COM NBO ₆ -PO ₄	121
FIGURA 54 - ILUSTRAÇÃO REPRESENTATIVA DA FOTOCONVERSÃO DE CO ₂ A PARTIR DE CATALISADORES NBO ₆ -PO ₄	122
FIGURA 55 - ESQUEMA DO PROCESSO EM ESCALA DE BANCADA.	128
FIGURA 56 - ESQUEMA DO PROCESSO EM ESCALA PILOTO.....	129
FIGURA 57 - PROCESSO EM REUTILIZAÇÃO DE MATÉRIA PRIMA.....	129
FIGURA 58 – FLUXOGRAMA DA CADEIA PRODUTIVA DA FOTOSSÍNTESE ARTIFICIAL.....	130
FIGURA 59 – PROCESSO DA CADEIA PRODUTIVA DA FOTOSSÍNTESE ARTIFICIAL.....	133

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – POTENCIAL DE REDUÇÃO DE CO ₂ EM ÁGUA PARA DIFERENTES PRODUTOS (E% V EM PH 7).	29
--	----

TABELA 2 – REAÇÕES QUÍMICAS ENVOLVIDAS NO PROCESSO DE SÍNTESE DE METANOL.....	37
TABELA 3 – CLASSIFICAÇÃO DOS ÓXIDOS METÁLICOS DE ACORDO COM SUAS PROPRIEDADES CONDUTORAS.	44
TABELA 4 – FASES CRISTALOGRÁFICAS DO Nb_2O_5 EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.	48
TABELA 5 – PARÂMETROS DE SÍNTESE DA METODOLOGIA SOL-GEL.	66
TABELA 6 - PARÂMETROS DA FOSFATIZAÇÃO COM ÁCIDO FOSFÓRICO.	66
TABELA 7 – NOMENCLATURA DOS FOTOCALISADORES SINTETIZADOS.....	67
TABELA 8 – CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR PADRÃO.	68
TABELA 9 – CONDIÇÃO OPERAÇÃO DO ENSAIO DE FOTORREDUÇÃO.	78
TABELA 10 – DADOS DA TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA NA DETERMINAÇÃO DO <i>Cas</i>	84
TABELA 11 – VALORES DE BANDGAP DOS CATALISADORE SINTETIZADO EM DIFERENTES CONCENTRALÇÃO DE FOSFATIZAÇÃO POR DRS.....	87
TABELA 12 – QUANTIFICAÇÃO DO CHN DA SUPERFÍCIE DOS FOTOCATALISADORES SINTETIZADOS VIA CHN ELEMENTAR ANÁLISE.	90
TABELA 13 – QUANTIFICAÇÃO DE NIÓBIO E FÓSFORO DO P/NB DOS CATALISADORE SINTETIZADO EM DIFERENTES TEMPERATURAS POR FRX.	92
TABELA 14 – BANDAS DE DESLOCAMENTO RAMAN.	95
TABELA 15 – PARÂMETROS DE BET DOS FOTOCATALISADORES.	97
TABELA 16 – ÁREA DE SUPERFÍCIE, VOLUME DE POROS E DIÂMETRO DOS POROS DOS FOTOCATALISADORES.....	98
TABELA 17 – RENDIMENTOS DOS COMPOSTOS MAJORITÁRIOS DO PRIMEIRO CICLO REACIONAL E POSSÍVEIS CORRELAÇÕES DE RENDIMENTO.....	110
TABELA 18 - LISTA DE FOTOCATALISADORES BASEADOS EM NIÓBIO USADOS PARA FOTORREDUÇÃO DE CO_2	111
TABELA 19 – DETERMINAÇÃO DA RAZÃO NIÓBIO E FÓSFORO (P/NB) DOS CATALISADORES SINTETIZADO ANTES (NB-0,5 E NB-GP) E APÓS (NB-0,5' E NB-GP') ENSAIO DE FOTORREDUÇÃO POR FRX.	113
TABELA 20 – DADOS DE CONVERSÃO DE CO_2 OBTIDOS NO NB-0,5.	124
TABELA 21 – SEMIREAÇÃO CONSIDERADAS NA FOTORREDUÇÃO DO CO_2	124
TABELA 22 – ESTEQUIMETRIA MOLAR DO BALANÇO DE MASSA EXPERIMENTAL NO REATOR.	125

TABELA 23 - CÁLCULOS DO BALANÇO DE MASSA NO EXPERIMENTO DA FOTORREUÇÃO.	126
TABELA 24 – DADOS DE CONVERSÃO DE CO ₂ OBTIDOS NO NB-0,5.	127
TABELA 25 – DADOS DE PRODUÇÃO DA INDÚSTRIA SUCROALCOOLEIRA NO BRASIL E A ESTIMATIVA DA EMISSÃO DE CO ₂	131
TABELA 26 – DADOS DE EMISSÃO DE CO ₂ NO BRASIL.	131
TABELA 27 – DADOS DE IMPORTAÇÃO DE METANOL NO BRASIL.....	132
TABELA 28 – AVALIAÇÃO DA PRODUÇÃO DE METANOL AO ANO (A.A.).....	132
TABELA 29 – AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE CO ₂ AO ANO (A.A.).....	133

LISTA DE QUADROS

QUADRO 1 – PROPRIEDADE FÍSICO-QUÍMICA DO DIÓXIDO DE CARBONO....	24
QUADRO 2 – PRODUTOS DA FOTOSSÍNTESE ARTIFICIAL E APLICAÇÕES.	33
QUADRO 3 – CLASSIFICAÇÃO DOS METAIS DE ACORDO COM SUA CAPACIDADE DE QUIMISSORÇÃO.....	45
QUADRO 4 – PROPRIEDADES DO NB2O5.	48

LISTA DE EQUAÇÕES

EQ. 1 - CONCENTRAÇÃO DE SÍTIOS ÁCIDOS (C_{as}).....	69
EQ. 2 - ISOTERMA DE BRUNAUER-EMMETT-TELLER (BET)	74
EQ. 3 - CONSTANTE DE BET CINÉTICA E TERMODINÂMICA (C_{BET})	75
EQ. 4 - ENERGIA DE ADSORÇÃO (ΔH_{ADS})	75
EQ. 5 - VOLUME DA MONOCAMADA DE GÁS ADSORVIDO (V_m)	75
EQ. 6 - CONSTANTE DE BET EXPERIMENTAL (C_{BET})	75
EQ. 7 - ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA DE BET (S_{BET})	75
EQ. 8 - ATIVIDADE CATALÍTICA (C_a)	79
EQ. 9 - RENDIMENTO DE CONVERSÃO DE CO ₂ ($\% \eta [produto]_i$).....	79
EQ. 10 - SELETIVIDADE CATALÍTICA ($\% Seletividade[Produto]_i$).....	80

EQ. 11 - RENDIMENTO QUÂNTICO APARENTE (AQY)	80
EQ. 12 - NÚMERO DE FÓTONS INCIDENTES (I , EM EINSTEIN MIN ⁻¹).....	80
EQ. 13 - MÉDIA ARITMÉTICA SIMPLES ($\bar{X}$)	81
EQ. 14 - VARIÂNCIA (σ^2).....	81
EQ. 15 - DESVIO PADRÃO (σ)	81
EQ. 16 - PRECISÃO (%P)	81
EQ. 17 - INCERTEZA ESTATÍSTICA, ERRO TIPO A (σ_a).....	82
EQ. 18 - INCERTEZA SISTEMÁTICA, ERRO TIPO B (σ_b)	82
EQ. 19 - DESVIO PADRÃO TOTAL (σ_p)	82
EQ. 20 - PROPAGAÇÃO DE ERROS EM SOMA E SUBTRAÇÃO (σ_{pi} (+/-)).....	82
EQ. 21 - PROPAGAÇÃO DE ERROS EM PRODUTO E RAZÃO (σ_{pi} (x/÷))	82
EQ. 22 - ERRO RELATIVO (% σ_w).....	82

LISTA DE ANEXOS

ANEXO 1 - BANDAS DE ABSORÇÃO DE FTIR DE ESTRUTURAS COM NIÓBIO.

136

ANEXO 2 - BANDAS DE ABSORÇÃO DE FTIR DE ESTRUTURAS DE CARBONO COM NIÓBIO. 137

ANEXO 3 - BANDAS DE ABSORÇÃO DE FTIR DE ESTRUTURAS DE FÓSFORO COM NIÓBIO. 137

ANEXO 4 – DESLOCAMENTOS RAMAN DE ESTRUTURAS COM NIÓBIO. 138

ANEXO 5 – DESLOCAMENTOS RAMAN DE ESTRUTURAS DE CARBONO COM NIÓBIO..... 139

ANEXO 6 – DESLOCAMENTOS RAMAN DE ESTRUTURAS DE FÓSFORO COM NIÓBIO..... 139

ANEXO 7 – ENERGIA DE LIGAÇÃO EM EV QUE PODEM CONTER TT-NB2O5 FOSFATADO. 140

ANEXO 8 – RESULTADOS DA ATIVIDADE CATALÍTICA DA FOTORREDUÇÃO DO CO2 NOS DIFERENTES CATALISADORES..... 142

ANEXO 9 - RESULTADOS DA SELETIVIDADE (S%) MOLAR DA FOTORREDUÇÃO DO CO ₂ NOS DIFERENTES CATALISADORES.	143
ANEXO 10 - RESULTADOS DO RENDIMENTO MOLAR ($\eta\%$) DA FOTORREDUÇÃO DO CO ₂ NOS DIFERENTES CATALISADORES.	144
ANEXO 11 - RESULTADOS DO PRECISÃO (P%) DA FOTORREDUÇÃO DO CO ₂ NOS DIFERENTES CATALISADORES.	145
ANEXO 12 – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DE N ₂ DOS CATALISADORES SINTETIZADO EM DIFERENTES CONCENTRALÇÃO DE FOSFATIZAÇÃO.....	146
ANEXO 13 – DESLOCAMENTOS QUÍMICOS DE ¹ H E ¹³ C RMN PARA ALGUNS COMPOSTOS C ₁ , C ₂ E C ₃ OBTIDOS A PARTIR DA REDUÇÃO DE CO ₂ EM ÁGUA COMO SOLVENTE.	147
ANEXO 14 – TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICAS E DERIVADAS DE PRIMEIRA E SEGUNDA ORDEM (A) NB1-GP (B) NB2-GP (C) NB3-GP (D) NB1-0,1 (E) NB2-0,1 (F) NB3-0,1 (G) NB1-0,5 (H) NB2-0,5 (I) NB3-0,5 (J) NB1-1,0 (K) NB2-1,0 (L) NB3-1,0.	148
ANEXO 15 – RESULTADOS DE CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR PADRÃO E DOS FOTOCALISADORES SINTETIZADOS.....	149
ANEXO 16 – RESULTADOS DE ABSORBÂNCIA DE UV-VIS DO TESTE ACNOMÉTRICO (A) BRANCO [A ₀] (B) ACNOMÉTRO [A] (C) CORRIGIDA [ΔA] E (D) MÉDIA [A ₀ ; A; ΔA].	149
ANEXO 17 – RESULTADOS DO TESTE ACTNOMÉTRICO.....	150
ANEXO 18 – RESULTADOS AQY% DOS PRODUTOS MAJORITÁRIOS.	150
ANEXO 19 – ESPECTROS RMN-MAS DAS AMOSTRAS NB-0,1; NB-0,5 E NB-1,0 EM P/NB.....	150
ANEXO 20 – CONDIÇÕES DE SÍNTESE DE FOTOCATALISADORES BASEADOS EM NIÓBIO PARA FOTORREDUÇÃO DE CO ₂ EM MEIO AQUOSO.....	151
ANEXO 21 – CONDIÇÕES DE FOTORREDUÇÃO DE CO ₂ EM MEIO AQUOSO APLICADOS EM FOTOCATALISADORES BASEADOS EM NIÓBIO.	152
ANEXO 22 – RESULTADOS DA FOTORREDUÇÃO DE CO ₂ AQUOSO EM FOTOCATALISADORES BASEADOS EM NB E CARACTERIZAÇÕES.....	154

SUMÁRIO

RESUMO.....	1
ABSTRACT.....	2
LISTA DE FIGURAS	3
LISTA DE TABELAS	6
LISTA DE QUADROS	8
LISTA DE EQUAÇÕES.....	8
LISTA DE ANEXOS	9
SUMÁRIO	11
1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	15
2.1 OBJETIVO GERAL.....	15
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	15
3 REVISÃO DE LITERATURA E O ESTADO DA ARTE	16
3.1 CONTEXTO HISTÓRICO DO DESENVOLVIMENTO HUMANO	16
3.2 GASES DO EFEITO ESTUFA.....	17
3.3 PRINCIPAIS FONTES DE CO ₂ NO BRASIL	20
3.4 DIÓXIDO DE CARBONO (CO ₂).....	23
3.5 FOTOSSÍNTESE	24
3.6 FOTOSSÍNTESE ARTIFICIAL.....	27
3.7 ESTUDO DE MERCADO DO METANOL	32
3.8 FOTOCATALISADORES.....	41
3.9 PENTÓXIDO DE NIÓBIO (Nb ₂ O ₅)	47
3.10 FOSFATIZAÇÃO	53
3.11 MÉTODO SOL-GEL	56
4 MÉTODOLOGIA	65
4.1 FLUXOGRAMA DE ATIVIDADES	65
4.2 SÍNTESE DOS FOTOCALISADORES	66
4.2.1 Síntese de Nb ₂ O ₅ pelo método <i>sol-gel</i> modificado do peróxido oxidante (OPM) ...	66
4.2.2 Tratamento térmico e fosfatização do Nb ₂ O ₅ -OPM.....	67
4.3 TÉCNICAS CARACTERIZAÇÃO.....	68
4.3.1 Quantificação da concentração dos sítios ácidos de <i>Brønsted</i> (<i>Cas</i>).....	69
4.3.2 Fluorescência de raios-X dispersiva de comprimento de onda (WD-XRF)	70
4.3.3 Difração de Raios-X (DRX).....	70

4.3.4 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier e Reflexão Total Atenuada (FTIR/ATR).....	71
4.3.5 Análise Termogravimétrica (TGA/DTG)	71
4.3.6 Espectroscopia de Espalhamento Raman	71
4.3.7 Microscopia eletrônica por varredura e espectroscopia de energia dispersa por raios X por energia dispersiva (MEV/EDS)	72
4.3.8 Microscopia eletrônica por transmissão (TEM) e Microscopia eletrônica por transmissão de alta resolução (HRTEM)	72
4.3.9 Espectroscopia óptica na região do ultravioleta e do visível (DRS)	73
4.3.10 Espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS)	73
4.3.11 Análise elementar quantitativa de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN)	73
4.3.12 Análise textural pelo método Adsorção/Dessorção de nitrogênio	74
4.3.13 Espectroscopia do Ultravioleta e Visível (UV-Vis).....	76
4.3.14 Ressonância magnética nuclear de sólidos (RMN-MAS).....	76
4.3.15 Microscopia de força atômica integrado ao infravermelho (AFM-IR)	76
4.4 FOTORREDUÇÃO CATALÍTICA DO CO₂	77
4.4.1 Cromatografia gasosa (CG).....	78
4.4.2 Ressonância magnética nuclear (RMN)	78
4.4.3 Atividade catalítica	79
4.4.4 Rendimento de conversão de CO ₂	79
4.4.5 Seletividade catalítica	79
4.4.6 Rendimento quântico aparente (AQY)	80
4.5 MÉTODOS ESTATÍSTICOS DE ANÁLISE	81
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	83
5.1 ANÁLISE DOS RESULTADOS DE CARACTERIZAÇÃO	83
5.2 FOTORREDUÇÃO CATALÍTICA DO CO₂	107
5.3 ESTUDO DO CATALISADOR APÓS O ENSAIO DE FOTORREDUÇÃO	112
5.4 HIPÓTESE DA SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO	118
5.5 HIPÓTESE DE MECANISMO DA FOTORREDUÇÃO	121
5.6 BALANÇO DE MASSA E ENERGIA	123
5.7 ESTIMATIVA PRELIMINAR	128
5.8 ESTIMATIVA DE REMOÇÃO DE CO₂ E PRODUÇÃO DE METANOL	130
6 CONCLUSÕES	135
7 ANEXOS	136
REFERÊNCIAS	156

1 INTRODUÇÃO

A revolução industrial impulsionou a economia e o setor produtivo mundial, proporcionando melhora na qualidade de vida. No entanto, o rápido desenvolvimento industrial acarretou também no crescimento desordenado da população e a dependência humana por combustíveis fósseis, tanto domésticos quanto industriais. O crescimento das atividades industriais também promoveu o aumento da poluição, devido ao descarte inadequado de compostos orgânicos e inorgânicos provenientes de resíduos industriais e agroindustriais (CHU, Steven *et al.*, 2012; LIU, Jian *et al.*, 2013). O aumento do consumo de combustíveis fósseis levou ao aumento da produção dos gases de efeito estufa, como o dióxido de carbono (CO_2) (CENTI *et al.*, 2015; MONTZKA *et al.*, 2011).

A Organização das Nações Unidas (ONU) monitora os efeitos adversos desse cenário através da agenda 2030, onde constam 17 objetivos e planos de ação para promover o desenvolvimento sustentável da sociedade e minimizar os efeitos do aquecimento global (ONU, 2020). O sétimo objetivo da agenda 2030 visa garantir a sustentabilidade ambiental por meio da utilização de energia limpa e acessível; já o décimo terceiro objetivo da agenda 2030 propõe o combate das mudanças climáticas e seus impactos, reduzindo a geração de poluentes tais como o CO_2 (DAS *et al.*, 2020; ONU, 2020).

Existem várias alternativas para minimizar a produção de CO_2 através da substituição por energias limpas e renováveis, no entanto, é necessário idealizar um cenário onde o CO_2 produzido na atmosfera é empregado para produção de outros produtos. Nesse sentido, é possível capturar CO_2 para conversão em novos produtos através da fotossíntese artificial, nela estão envolvidos processos em meio aquoso, sob efeito de um catalisador e luz artificial para promover a conversão do CO_2 em produtos químicos de maior valor econômico tais como gás hidrogênio (H_2), monóxido de carbono (CO), ácido fórmico (HCOOH), formaldeído (HCHO), metanol (CH_3OH), metano (CH_4) e outros (FAUNCE, 2012; LINGAMPALLI *et al.*, 2017).

Uma das técnicas mais promissoras para esse processo é a fotocatalise que utiliza metais óxidos semicondutores aplicados em substâncias orgânicas, em processos e reações específicas (BUENO *et al.*, 2019; VALENTINI *et al.*, 2000). Os semicondutores são uma alternativa viável para a produção de fotocatalisadores, pois

quando são excitados sob radiação eletromagnética visível ou ultravioleta, produzem portadores de cargas redutoras e oxidantes capazes de promover direta ou indiretamente os processos de degradação de compostos orgânicos bem como a conversão de CO₂ em produtos como metano, etanol entre outros compostos orgânicos de interesse industrial (HABISREUTINGER *et al.*, 2013).

Dentre os fotocatalisadores utilizados atualmente, o pentóxido de nióbio (Nb₂O₅) vem ganhando destaque por estar diretamente associado a fatores estratégicos para a economia brasileira. O Brasil, com as maiores reservas de nióbio do mundo, possui vantagens econômicas significativas. Relatórios da CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração) e sua principal *startup* a Niobium Tech oferecem dados sobre sua exploração e comercialização, ressaltando sua importância para a indústria e a economia nacional. Sua estrutura eletrônica é semelhante à do TiO₂, semicondutor mais utilizado em processos fotocatalíticos, possuindo características fundamentais interessantes em processos catalíticos, como alta acidez superficial e alta estabilidade química e física (LOPES, Osmando F. *et al.*, 2015, 2014).

Embora o pentóxido de nióbio já tenha sido utilizado como fotocatalisador, um desafio significativo a ser superado é o aumento da acidez superficial deste catalisador. Estudos anteriores evidenciaram que a acidez desempenha um papel fundamental nos processos catalíticos, tornando-o um parâmetro significante para a redução do CO₂, aumento na produção e rendimento de produtos químicos (DA SILVA, Gelson T.S.T. *et al.*, 2019a).

A motivação deste projeto reside na necessidade de desenvolver uma tecnologia de fotossíntese artificial como uma alternativa viável para a produção de produtos químicos, com o objetivo de reduzir significativamente as emissões de CO₂ na atmosfera e combater as mudanças climáticas. Buscando avançar no campo das energias renováveis e sustentáveis, utilizando a fotossíntese artificial como uma solução inovadora e eficiente estudando propriedades de materiais catalisadores. Ao promover essa transição para uma economia de baixo carbono, o projeto tem o potencial de impactar positivamente tanto o mercado global quanto o meio ambiente, contribuindo para um futuro mais limpo e sustentável. O catalisador ácido a base de nióbio sintetizado pelo método de *sol-gel* com diferentes tratamentos de fosfatização pode aumentar a taxa de reação de fotorredução do CO₂ em produtos de maior valor econômico.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliação da acidez dos fotocatalisadores de nióbio modificados com ácido fosfórico no processo de fotoconversão de CO₂ em metanol.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar fotocatalisadores à base de nióbio modificados com diferentes concentrações de ácido fosfórico para alterar a acidez superficial;
- Avaliar a variação da acidez superficial dos fotocatalisadores utilizando o método de titulação indireta em suspensões aquosas;
- Realizar ensaios de fotorredução de CO₂ em meio aquoso para avaliar a eficiência e seletividade da conversão dos produtos;
- Correlacionar a concentração de ácido nos fotocatalisadores com os produtos obtidos na fotorredução.

3 REVISÃO DE LITERATURA E O ESTADO DA ARTE

3.1 CONTEXTO HISTÓRICO DO DESENVOLVIMENTO HUMANO

A medida que a sociedade se desenvolve cria-se uma necessidade do avanço tecnológico científico e industrial mediados pelos interesses de mercado e políticos, criando políticas públicas para a ciência, tecnologia e inovação (CTI) (VELHO, 2011). O consumo de energia de uma sociedade pode ser correlacionado com seu nível de desenvolvimento humano. O astrofísico soviético Nikolai Kardashev em 1964 propôs um método que usa parâmetros da quantidade de energia consumida por uma sociedade para medir o seu grau de desenvolvimento tecnológico, essa escala leva o seu nome Kardashev (ĆIRKOVIĆ, 2004).

Atualmente precisamos de mais energia para manter os circuitos elétricos comparado ao tempo em primitivos, e no futuro próximo novas tecnologias como a exploração espacial e inteligência artificial demandará muito mais energia como representa na FIGURA 1. Ou seja, a tecnologia tem um poder de não apenas transformar nossas rotinas diárias, mas também é uma força que nos impulsiona para o futuro (KELLY, 2012).

FIGURA 1 - LINHA DO TEMPO DO CONTEXTO HISTÓRICO DO DESENVOLVIMENTO HUMANO.



FONTE: O AUTOR (2023).

A taxa anual de consumo de energia global em 2012 estava 16,3 TW, projeções apontam que atingirá quase 40 TW em 2050 e quase 60 TW em 2100 (DAS *et al.*, 2020; LINGAMPALLI *et al.*, 2017). Sabendo que hoje a energia é produzida

principalmente de combustíveis fósseis, precisamos encontrar novas formas de produção de energia de maneira viável, renovável e sustentável para manter o desenvolvimento humano. A luz solar apresenta a maior abundância de energia com disponibilidade quase que infinita. O Sol produz energia suficiente em uma hora para alimentar todas as atividades humanas na Terra por um ano inteiro, porém o armazenamento dessa energia na forma de combustíveis permanece tecnicamente pouco desenvolvido (FAUNCE, 2012). Muitos esforços são direcionados para desenvolver materiais inovadores que não causem impacto ao meio ambiente e que torne a energia solar disponível para consumo, como transformação dos gases do efeito estufa em energia química (LOPES, Osmando F. *et al.*, 2014). A ideia de usar o CO₂ como um vetor de energia renovável é bastante atraente. A conversão de CO₂ para metanol líquido por exemplo traz grandes vantagens na facilidade de armazenamento e transporte, fornece uma maneira conveniente de aproveitar a energia renovável através das células a combustível (WANG, Xiaopeng *et al.*, 2020).

3.2 GASES DO EFEITO ESTUFA

Após a revolução industrial (1760-1840), as concentrações de CO₂ e outros gases na atmosfera aumentaram exponencialmente, devido a fatores como o crescimento econômico. Grandes quantidades de gases de efeito estufa (GEE) são emitidos para a atmosfera em decorrência de processos antropogênicos no setor industrial e automotivo, o que impulsiona as mudanças climáticas. Destacam-se o gás carbônico, o metano e o óxido nitroso (N₂O). A camada de gases que envolve o planeta é importante na manutenção da vida, através da retenção de calor que proporciona, fazendo com que haja um efeito estufa natural. O acréscimo na concentração dos GEE mencionados causa aumento na retenção de calor, levando ao aumento da temperatura média da Terra.

As projeções futuras indicam que a temperatura terrestre aumentará mais de 3 °C até o final do século XXI e que não haverá combustível fóssil para sustentar o consumo de energia crescente (DAS *et al.*, 2020; ONU, 2020). Estudos apontam que a principal consequência do efeito estufa é o aquecimento global e que 80 % da poluição ambiental é causada pelo CO₂ (CLIMATE WATCH DATA, 2021; ELISABETE

WEIDERPASS, 2013). De acordo com Goes et al. (2008), as atividades humanas, tais como veículos automotores de combustão interna, queima do coque nas termoelétricas e indústrias como o setor sucroalcooleiro, liberam até cem vezes mais CO₂ para a atmosfera do que os vulcões (GOES *et al.*, 2008).

O Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC) responsabiliza principalmente o CO₂ no aumento do efeito estufa, a concentração de CO₂ passou de 284 ppm no ano de 1990, para os 430 ppm em 2018, um aumento de 52% e prevê que até 2100 os níveis de CO₂ podem subir até 590 ppm representando um aumento anual de 2% e aumento de temperatura média global (LINGAMPALLI *et al.*, 2017). A preocupação com o meio ambiente e desenvolvimento sustentável começou a partir de 1990 pelas Nações Unidas para o Meio Ambiente (ONU, 2020). Desde então, a ONU tem promovido reuniões entre líderes mundiais para discutir o futuro do planeta. A ECO-92, realizada no Brasil em 1992, marcou o início das discussões sobre uma agenda socioeconômica ambiental, liderada pela Europa firmado no Brasil o acordo de Paris com a redução das emissões do GEE.

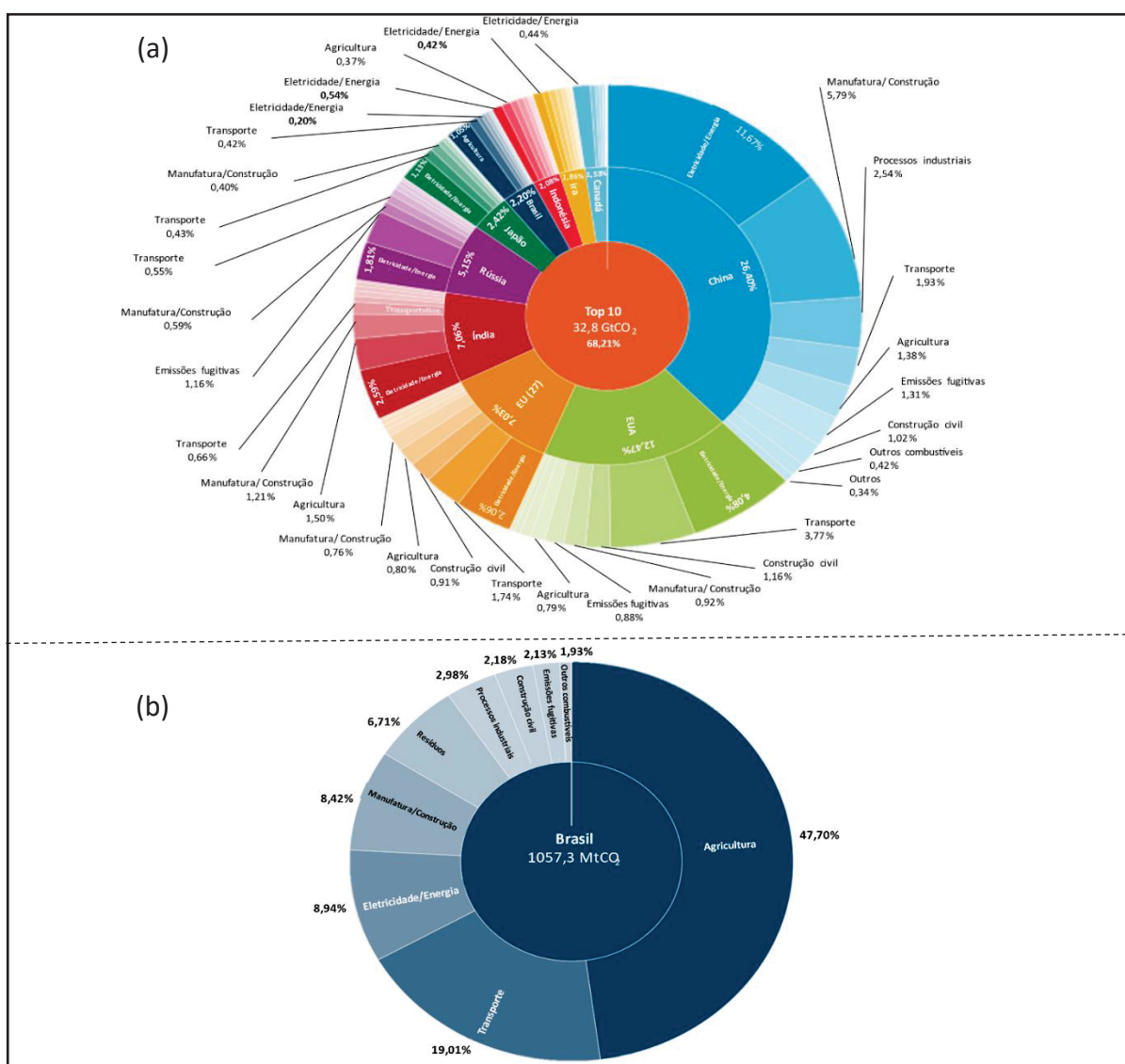
Iniciou medidas das emissões de GEE por setor como indicadores de poluição, reportando os dados para monitoramento (ONU, 2020). Com os dados coletados a agenda 21 foi proposta com objetivos de firmar os compromissos da sociedade com o desenvolvimento sustentável com foco nos paradigmas emergentes do século XXI. Em 2020, foi estabelecida oficialmente a Agenda 2030, um plano de ação com 17 objetivos para promover o desenvolvimento sustentável. Os objetivos da Agenda 2030 em destaque para o início do século é garantir a sustentabilidade ambiental, incluindo o uso de energia limpa e acessível. Outro objetivo é tomar medidas urgentes para combater a mudança climática e seus impactos, reduzindo as emissões de poluentes, especialmente de CO₂. Isso ocorre devido ao aumento projetado da temperatura global até o final do século XXI e à necessidade de encontrar soluções para o paradigma emergente energético e ambiental, já que os combustíveis fósseis não serão suficientes para sustentar o crescente consumo de energia no desenvolvimento humano (DAS et al., 2020; ONU, 2020).

De acordo com a *Climate Watch Data* (2021) a emissão mundial de CO₂ foi de 48,1 GtCO₂, cerca de 68% vêm de apenas dez países, enquanto os cem países com menor emissão contribuem com menos de 3 %. A China contribui com cerca de 26 % das emissões, seguida pelos Estado Unidos da América (EUA), que emite 13% de GEE e União Europeia (EU), com 7% de emissão (FIGURA 2(a)). Os países mais

desenvolvidos consomem a maior parte da energia nas indústrias, contribuindo com a maior parcela de CO₂ emitida. Esses países também possuem grandes populações e economias, representando mais de 50% da população global e quase 60% do Produto Interno Bruto (PIB) mundial (CLIMATE WATCH DATA, 2021).

O setor de energia representa quase três quartos das emissões globais de CO₂, seguido pelo setor de agricultura com um oitavo das emissões. Dentro do setor de energia, o maior setor emissor de CO₂ é a geração de eletricidade e calor com quase metade 42%, seguido por transporte (22%) e manufatura (17%) (WRI, 2023). Cerca de 80% de toda energia mundial advém da queima dos combustíveis fósseis que geram CO₂ como produto principal (LINGAMPALLI *et al.*, 2017).

FIGURA 2 – EMISSÃO DE CO₂ (a) TOP 10 MUNDIAL (b) BRASIL.



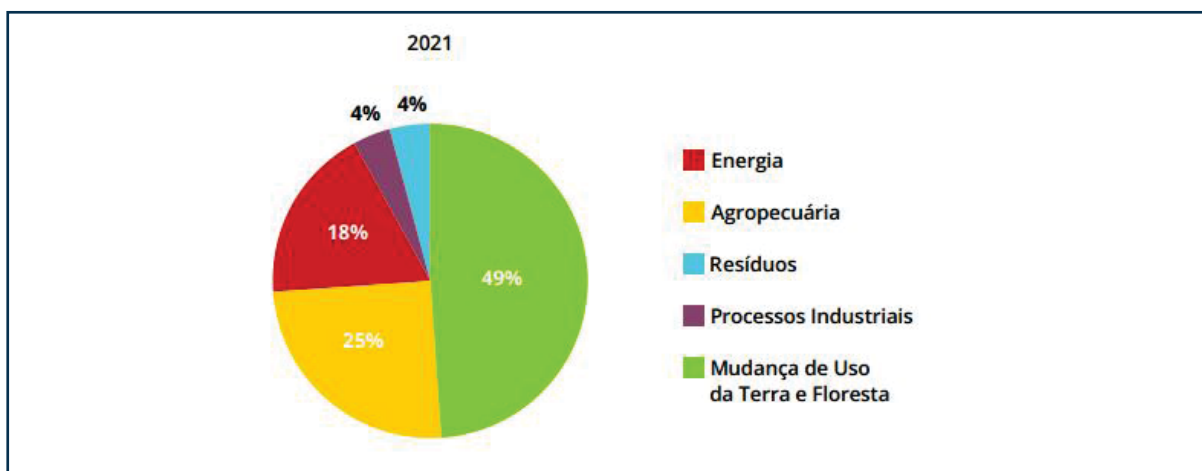
FONTE: ADPTADO DE WORD RESOURCES INSTITUTE (2023).

Essas emissões de CO₂ no Brasil representam apenas 2% (1,1 MtCO₂e) da emissão mundial, da qual 48 % são atribuídos ao setor agrícola e 19% para transporte com 9% destinado para produção de energia (FIGURA 2 (b)). No Brasil, é importante identificar as principais fontes de emissão de CO₂ para entender quais subsetores da agroindústria, transporte e energia são os maiores emissores. Isso permitirá encontrar oportunidades de ação alinhadas com a agenda socioambiental. O Brasil é um dos maiores emissores de CO₂ na agroindústria, portanto, é fundamental analisar e delinear qual subsetor específico é o responsável por essas emissões.

3.3 PRINCIPAIS FONTES DE CO₂ NO BRASIL

No Brasil, as emissões e suas implicações para políticas públicas são monitoradas pela Emissão Brasileira de Gases do Efeito Estufa (SEEG), que contribui para o Acordo de Paris (SEEG, 2023). Segundo o SEEG, os setores responsáveis pelas emissões no Brasil são a mudança de uso da terra e florestas (49%), agropecuária (25%), energia (18%), processos industriais (4%) e resíduos (4%) (SEEG, 2023). O SEEG estima que as emissões brutas de gases de efeito estufa no Brasil sejam de 2,4 GtCO₂e, sendo a maior diferença atribuída ao setor de mudança de uso da terra e florestas não computado pelo *Climate Watch Data*.

FIGURA 3 - PARTICIPAÇÃO DOS SETORES NO PERFIL DAS EMISSÕES BRASILEIRAS EM 2021.



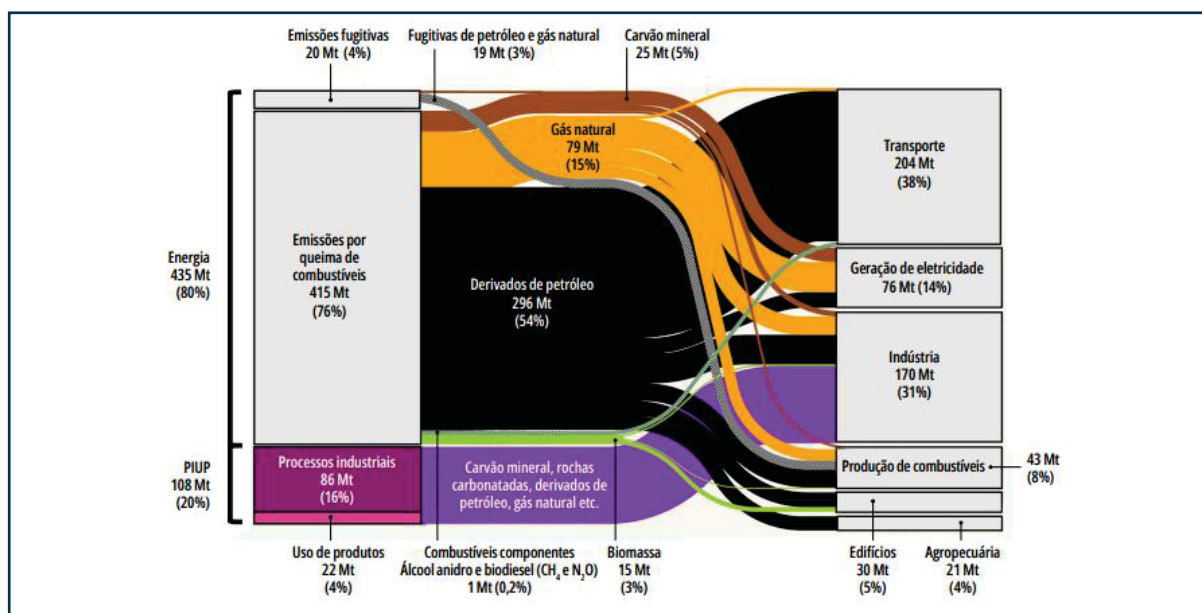
FONTE: SEEG (2023).

A atividade agropecuária é responsável pela maior parte das emissões de gases de efeito estufa no Brasil, representando 74% do total em 2021, quando consideramos os dados dos subsetores, como as mudanças de uso da terra e florestas (SEEG, 2023). A conversão de florestas em áreas de pastagem e agricultura responde por cerca de dois terços dessas emissões, enquanto uma parcela significativa é proveniente das emissões diretas associadas à agropecuária, como a fermentação entérica e o manejo dos solos.

Estudos recentes revelaram que entre 90% e 99% do desmatamento tropical na Amazônia durante o período da pandemia foi impulsionado pela agropecuária (SEEG, 2023). Esses subsetores são desafiadores de contabilizar a emissão com precisão e requerem ações para capturar o gás emitido. Nesse sentido, uma alternativa seria o desenvolvimento de tecnologias capazes de capturar e separar o CO₂ da atmosfera, visando tornar o setor agropecuário neutro em carbono.

Os setores de Energia e Processos Industriais representam juntos 21% das emissões brasileiras. Esses setores oferecem possibilidades de controle e captura das emissões atmosféricas para uso posterior (SEEG, 2023). No setor de energia, a principal fonte de emissões é a queima de combustíveis, responsável por 76% das emissões (SEEG, 2023). Isso ocorre em atividades como transporte, indústria e geração de eletricidade, utilizando principalmente petróleo, gás natural e, em termelétricas, com aumento no uso de carvão mineral. Resultam também das transformações físico-químicas na fabricação de materiais, como a produção de aço e cimento na indústria de Produtos Minerais, a fermentação na indústria sucroalcooleira ou o uso de certos produtos na indústria química (SEEG, 2023). Essas emissões são alocadas no setor de Processos Industriais e Uso de Produtos (PIUP), sendo amplamente aplicadas na indústria que utiliza carvão, rochas carbonatadas, derivados de petróleo, gás natural, entre outros.

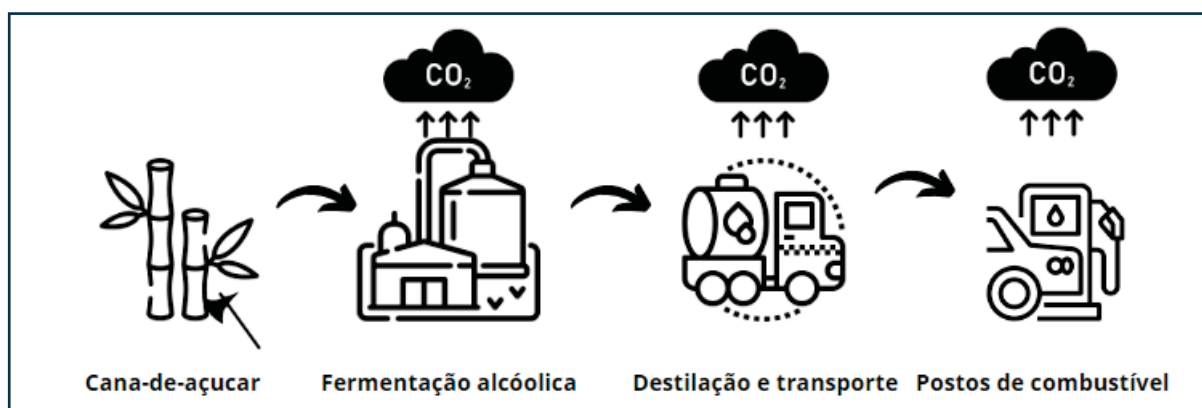
FIGURA 4 - DISTRIBUIÇÃO PROPORCIONAL DAS EMISSÕES DE CO₂ E NOS SETORES DE ENERGIA E PROCESSOS INDUSTRIAIS (PIUP) EM 2021 DE ACORDO COM SUBSETORES, COMBUSTÍVEIS/PRODUTOS E ATIVIDADES



FONTE: SEEG (2023).

De acordo com a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), há uma preocupação crescente com as emissões no setor sucroalcooleiro, que gera aproximadamente 950 kg de CO₂ para cada tonelada de etanol produzido (CHERUBINI, 2010; FILHO, Romero B.De Assis *et al.*, 2013). Considerando a produção atual de 35,6 bilhões de litros de etanol, estima-se que essa atividade seja responsável por 26,7 milhões de toneladas de CO₂, representando 28% das emissões do setor de processos industriais do Brasil.

FIGURA 5 - PARTE DA CADEIA PRODUTIVA DO ETANOL.



FONTE: O AUTOR (2023).

As principais fontes emissoras que podem ser alvo de ações imediatas para a captura direta de CO₂ são as termoelétricas (na produção de energia elétrica), siderúrgicas (como a produção de aço), indústrias de minerais (como a produção de cimento) e indústrias sucroalcooleiras (na produção do etanol). Reduzir as emissões nesses setores industriais é um desafio, pois depende do desenvolvimento de tecnologias ainda em fase de consolidação, como a captura e armazenamento de carbono e a produção de aço com hidrogênio. No entanto, investimentos em eficiência energética, reciclagem e uso de combustíveis renováveis já devem estar no radar dos envolvidos para auxiliar na descarbonização dessas indústrias. Os gases emitidos, como o CO₂ e o biogás, no setor de energia e processos industriais no Brasil podem ser aproveitados como matéria-prima em setores de maior valor econômico, por meio de tecnologias inovadoras em desenvolvimento de energia renovável, como a fotossíntese artificial e células a combustível (JCAP, 2021; JIAO *et al.*, 2021).

3.4 DIÓXIDO DE CARBONO (CO₂)

O CO₂ é produzido a partir da combustão completa de combustíveis, seguindo a equação: Combustível + O₂ → CO₂ + H₂O. Além disso, é gerado pela respiração celular dos seres vivos durante a produção de energia por meio do Ciclo de Krebs (KLUGE *et al.*, 2015). Esse gás desempenha um papel essencial na vida do planeta, pois é uma das substâncias fundamentais para a fotossíntese das plantas (LINGAMPALLI *et al.*, 2017). Devido às suas propriedades físico-químicas, o CO₂ é uma molécula altamente estável e de difícil reatividade, algumas de suas propriedades estão apresentadas na QUADRO 1 (BRUICE, 2006; MACKAY *et al.*, 2006; MORAN *et al.*, 2016).

QUADRO 1 – PROPRIEDADE FÍSICO-QUÍMICA DO DIÓXIDO DE CARBONO.

Propriedade	Valor/descrição
Fórmula Química	CO ₂
Massa Molar (M)	44 (g mol ⁻¹)
Ponto de Ebulição (PE)	-78 (°C)
Densidade (ρ)	93,1 (cm ³ mol ⁻¹)
Equilíbrio Ácido-Base (pKa)	10,25
Estabilidade Energética (ΔH _f ⁰)	-393,5 (KJ mol ⁻¹)
Ligação σ (C — O) mais estável (ΔH _σ ⁰)	348 (kJ mol ⁻¹)
Ligação π (C = O) mais fraca (ΔH _π ⁰)	799 (kJ mol ⁻¹)
Solubilidade em água à 25 °C e 1 atmosfera	1,45 (g/L)
Comprimento de onda de absorção (IR)	Entre 4250 e 4500 cm ⁻¹
Configuração Eletrônica	C: 1s ² 2s ² 2p ² ; O: 1s ² 2s ² 2p ⁴
Orbital Híbrido	2sp
Energia Relativa dos Orbitais	σ < π < π* < σ*
Estado Físico no CNTP	Gás
Toxicidade	Levemente tóxico
Polaridade	Apolar
Estrutura Molecular	Linear
Odor; sabor; cor	Inodoro; insípido; incolor
Interação com bases fortes	Ocorre, especialmente em altas temperaturas

FONTE: O AUTOR (2023).

Embora existam setores industriais que já utilizam o CO₂ como produto em aplicações como indústria alimentícia, fabricação de extintores de incêndio, tratamentos estéticos, expansão de espumas de poliuretano, lavagem de polpa celulósica e como fluido supercrítico a quantidade utilizada ainda é muito inferior à quantidade emitida (PAULINO *et al.*, 2011). Uma das alternativas promissoras que tem sido objeto de estudos recentes é a fotossíntese artificial, que envolve a fotorredução catalítica do CO₂ para a conversão de produtos orgânicos de interesse industrial. Alcançar a redução total do CO₂ para CH₄ ou a redução parcial para metanol é desafiador.

3.5 FOTOSSÍNTESE

A fotossíntese é um processo vital realizado por alguns organismos, como as plantas, que convertem a energia solar em energia química, utilizando CO₂ e água como matéria-prima para produzir glicose e oxigênio (LEE, Keel Yong *et al.*, 2018;

STREIT *et al.*, 2005). Esse processo ocorre por meio da ação da clorofila, um pigmento presente nas folhas que é capaz de absorver a luz solar e iniciar as reações fotoquímicas necessárias para a conversão do CO₂ (BLANKENSHIP, 2014; MÜLLER *et al.*, 2001).

Durante a fotossíntese, o CO₂ é capturado pelas células vegetais e transformado em glicose, um processo de fixação do carbono e redução. Este processo se divide em duas fases: a fase clara e a escura (FURBANK *et al.*, 1987; KLUGE *et al.*, 2015; LEE, Keel Yong *et al.*, 2018). Na fase clara, ocorre a fotossíntese propriamente dita, impulsionada pela clorofila, que absorve luz solar e inicia reações fotoquímicas, também chamada de ciclo de Calvin (BLANKENSHIP, 2014; MÜLLER *et al.*, 2001; STREIT *et al.*, 2005). A fixação do CO₂ ocorre na fase escura da fotossíntese, nesse processo, o CO₂ é incorporado (quimissorvido) a uma molécula chamada ribulose-1,5-bisfosfato (RuBP), através da ação de uma enzima chamada rubisco (ribulose-1,5-bisfosfato carboxilase/oxigenase) (BLANKENSHIP, 2014). Essa reação resulta na formação de uma molécula intermediária instável, que é rapidamente convertida em dois compostos de três carbonos, conhecidos como 3-fosfoglicerato (3PGA) (FURBANK *et al.*, 1987; LEE, Keel Yong *et al.*, 2018).

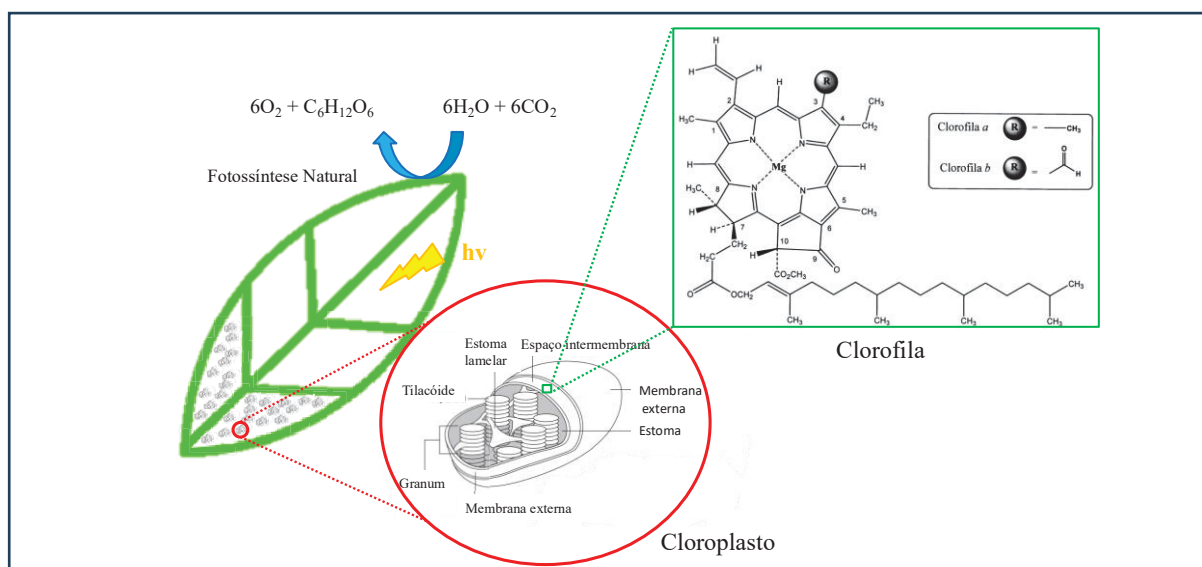
O 3PGA é então convertido em glicose, passando por uma série de reações que envolvem a utilização de ATP e NADPH, que são produzidos na fase clara da fotossíntese (KLUGE *et al.*, 2015). Essas reações ocorrem em um ciclo conhecido como ciclo de Calvin-Benson, que envolve uma série de reações químicas complexas. Ao final desse ciclo, são formadas moléculas de glicose que serão utilizadas como fonte de energia para as células vegetais (BLANKENSHIP, 2014; VON CAEMMERER *et al.*, 2003).

Na etapa da fase escura da fotossíntese os mecanismos ainda são desconhecidos pela ciência na fotorredução do CO₂ pela enzima rubisco pode ser considerado um biocatalisador organometálico fosfatado e o RuBP considerado um intermediário avançado na superfície do catalisador reduzindo ao 3PGA. Sendo assim que o catalisador tem estrutura e composição ideais para manter o intermediário instável tempo o suficiente para reduzir o CO₂ em um intermediário mais estável para dar sequência a redução.

A clorofila é uma molécula organometálica complexa, com uma estrutura química composta por um núcleo porfirínico, que contém um átomo de magnésio no centro, e uma cauda hidrocarbonada (KLUGE *et al.*, 2015; STREIT *et al.*, 2005). Um

núcleo porfirínico é uma estrutura química composta por um anel macrocíclico de subunidades pirrólicas ligadas por grupos metileno ou outros ligantes (KLUGE *et al.*, 2015). Essa estrutura possui átomos de nitrogênio que podem coordenar íons metálicos, permitindo a absorção seletiva de luz e desempenhando funções importantes na fotossíntese e transporte de oxigênio (BLANKENSHIP, 2014; STREIT *et al.*, 2005). Sua versatilidade possibilita o *design* de materiais com propriedades específicas, incluindo interações com íons metálicos e grupos funcionais. Existem diferentes tipos de clorofila, nos vegetais a clorofila *a* e *b* com pequenas variações na estrutura e nas propriedades de absorção de luz (BLANKENSHIP, 2014; MÜLLER *et al.*, 2001). Ela desempenha um papel vital na captura de fótons de luz solar e na transferência de energia para as reações químicas que ocorrem nas plantas.

FIGURA 6 - ESTRUTURA RESPONSÁVEL PELA FOTOSÍNTESE NATURAL.



FONTE: ADAPTADO DE STREIT, 2005 e BLANKENSHIP, 2014.

A energia solar é composta por 44% da radiação visível e 53% do infravermelho, com apenas 3% da radiação UV (COLLING, 2005; SCHULTZ *et al.*, 2014). A clorofila absorve principalmente a luz nas faixas do espectro visível e do ultravioleta próximo, 370 nm (violeta) ao 750 nm (vermelho), enquanto reflete a luz na faixa do verde (495-570 nm), conferindo a coloração característica das plantas (BLANKENSHIP, 2014; LEE, Keel Yong *et al.*, 2018). A eficiência da fotossíntese natural é limitada, com apenas cerca de 2% da energia solar sendo convertida em energia química (BADGER *et al.*, 1982; FURBANK *et al.*, 1987). Este parâmetro é

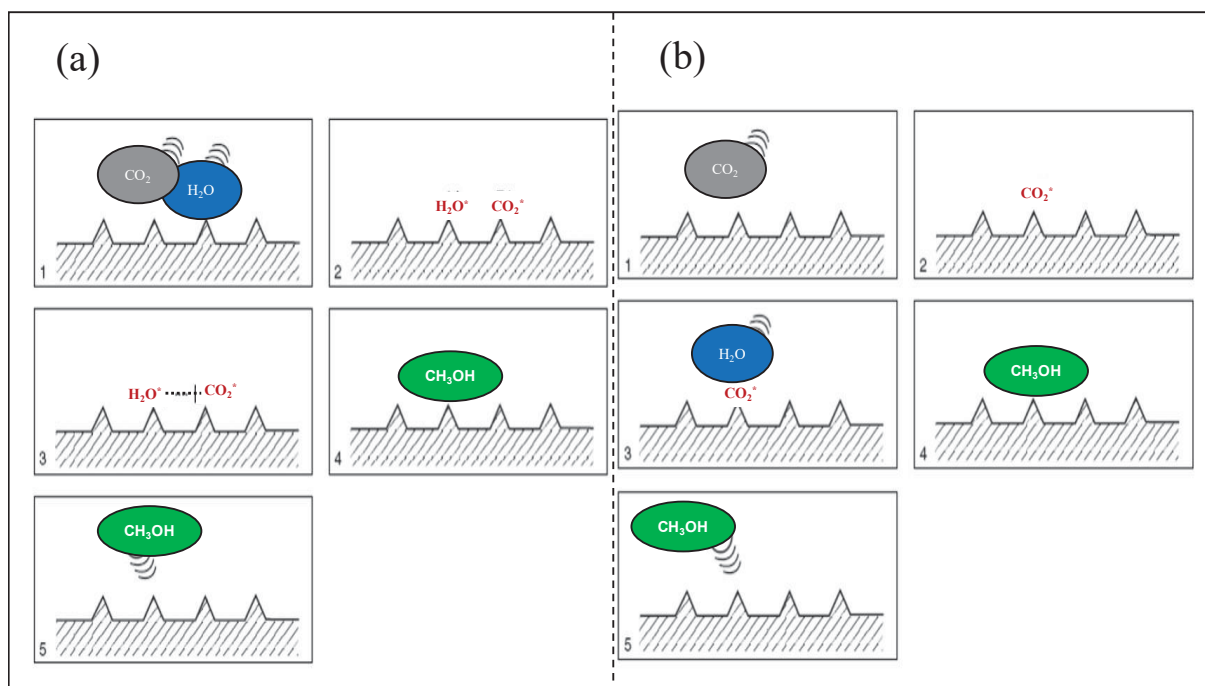
comumente medido em rendimento quântico aparente (AQY) (NOGUEIRA, André E. *et al.*, 2020; TALIZ *et al.*, 1991). O rendimento quântico é a razão do número de produto formado e o número de quanta absorvido ($AQY = n^{\circ} [\text{produtos}] / n^{\circ} \text{ fótons}$). O inverso do AQY indica o número de quanta que devem ser absorvidos para cada molécula ser convertida (TALIZ *et al.*, 1991).

A fotossíntese artificial busca simular os mecanismos da fotossíntese natural, utilizando materiais fotocatalíticos para capturar o CO₂ e catalisá-lo em produtos de interesse, como o metanol e outros compostos orgânicos utilizando luz solar, processo conhecido como fotocatalise heterogênea (BARBER, 2009; COLLING, 2005).

3.6 FOTOSSÍNTESE ARTIFICIAL

A fotocatalise é um processo heterogêneo ativado por energia luminosa, envolvendo múltiplas etapas, nas quais a quimiossorção desempenha um papel determinante na formação e liberação de produtos distintos (DAS *et al.*, 2020; SAMANTA *et al.*, 2020). A aplicação de fotocatalisadores não apenas viabiliza a customização das reações químicas, mas também fomenta a produção de compostos de interesse, contribuindo significativamente para a sustentabilidade e a busca por fontes de energia limpa (COLLING, 2005; SCHULTZ *et al.*, 2014). O mecanismo de catálise heterogênea para reações em fase gasosa é feito em 5 etapas, em dois modelos apresentados na FIGURA 7. Onde: 1- Aproximação dos reagentes na superfície do catalisador; 2- Adsorção dos reagentes na superfície do catalisador; 3 - Reação química na superfície do catalisador; 4 – Produto adsorvido na superfície do catalisador; 5 - Dessorção do produtos da superfície do catalisador (HAGEN, 2015).

FIGURA 7 – MECANISMO ESQUEMÁTICO DE CATÁLISE HETEROGÊNEA PARA REAÇÕES EM FASE GASOSA (a) LANGMUIR-HINSHELWOOD (b) ELEY-RIDEAL.



FONTE: ADAPTADO HAGEN (2007).

Na fotossíntese artificial as substâncias a serem adsorvidas é o dióxido de carbono e água utilizando a luz como energia externa na presença de um fotocatalisador para o que o processo ocorra, transformando no produto de interesse, como o metanol. A redução fotocatalítica requer a entrada de muita energia luminosa para quebrar as ligações duplas do $\text{C}=\text{O}$ (SAMANTA *et al.*, 2020). Isso porque o CO_2 é uma molécula quimicamente inerte, com alta estabilidade química e física devido a sua geometria linear e ligações covalentes estáveis. Esta capacidade está diretamente ligada a energia de superfície do material e acidez (DA SILVA, Gelson T.S.T. *et al.*, 2019a; SUN, Qing *et al.*, 2006).

O catalisador precisa gerar elétrons após fotoexcitação, que então se separam e se difundem para a superfície do catalisador e são direcionados até as substâncias adsorvidas causando as reações de oxidação de água e redução do CO_2 transformando nos produtos desejados (DA SILVA, Gelson T.S.T. *et al.*, 2019a, 2021).

Dentre os possíveis produtos de formação que podem ser obtidos pela redução do CO_2 em água com luz, pode ocorrer a formação de monóxido de carbono (CO), ácido fórmico (HCOOH), formaldeído (HCHO), metanol (CH_3OH) até a redução total em metano (CH_4), entre outros de maior cadeia carbônica, além de hidrogênio

(H₂) e oxigênio (O₂) pela quebra da água, entre outros, de acordo com o potencial de redução (TABELA 1).

TABELA 1 – POTENCIAL DE REDUÇÃO DE CO₂ EM ÁGUA PARA DIFERENTES PRODUTOS (E°/ V EM pH 7).

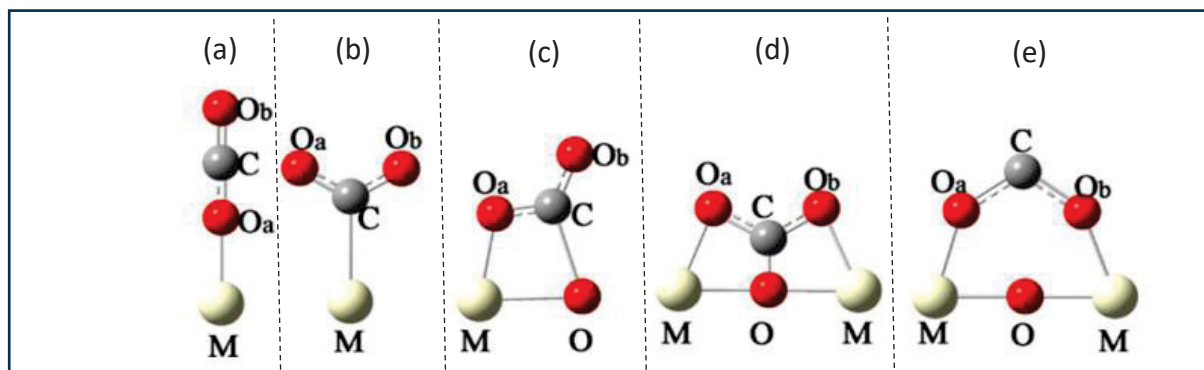
Nome	Substância	Semi-reação	E° (V)
Intermediário carboxil	*CO ₂ ⁻	CO ₂ + e ⁻ → *CO ₂ ⁻	-1,85
Ácido fórmico	HCOOH	CO ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ → HCOOH	-0,61
Monóxido de carbono	CO	CO ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ → CO + H ₂ O	-0,53
Formaldeído	HCHO	CO ₂ + 4H ⁺ + 4e ⁻ → HCHO + H ₂ O	-0,48
Metanol	CH₃OH	CO₂ + 6H⁺ + 6e⁻ → CH₃OH + H₂O	-0,38
Metano	CH ₄	CO ₂ + 8H ⁺ + 8e ⁻ → CH ₄ + 2H ₂ O	-0,24
Etanol	C ₂ H ₅ OH	2CO ₂ + 12H ⁺ + 12e ⁻ → C ₂ H ₅ OH + 3H ₂ O	-0,33
Etileno	C ₂ H ₄	2CO ₂ + 12H ⁺ + 12e ⁻ → C ₂ H ₄ + 4H ₂ O	-0,35
Ácido Acético	CH ₃ COOH	CO ₂ + 8H ⁺ + 8e ⁻ → CH ₃ COOH + H ₂ O	-0,58
Gás hidrogênio	H ₂	2H ⁺ + 2e ⁻ → H ₂	-0,42
Oxigênio	O ₂	2H ₂ O + 4h ⁺ → O ₂ + 4H ⁺	+0,81

FONTE: ADAPTADO SAMANTA (2020).

A formação do carboxil é considerada a etapa mais energética e determinante para a transformação dos demais produtos. A transferência de elétrons acoplados a prótons na superfície do catalisador ocorre para o intermediário adsorvido, convertendo-o em diferentes produtos, e a dessorção do intermediário reduzido determina o produto final (DAS *et al.*, 2020; SAMANTA *et al.*, 2020). Além do potencial de redução, existem outros fatores responsáveis pela conversão direta de CO₂ que devem ser levados em consideração. É necessário que o catalisador possua a capacidade em quimissorver a molécula de *CO₂⁻ tempo suficiente para a sequência do processo de redução.

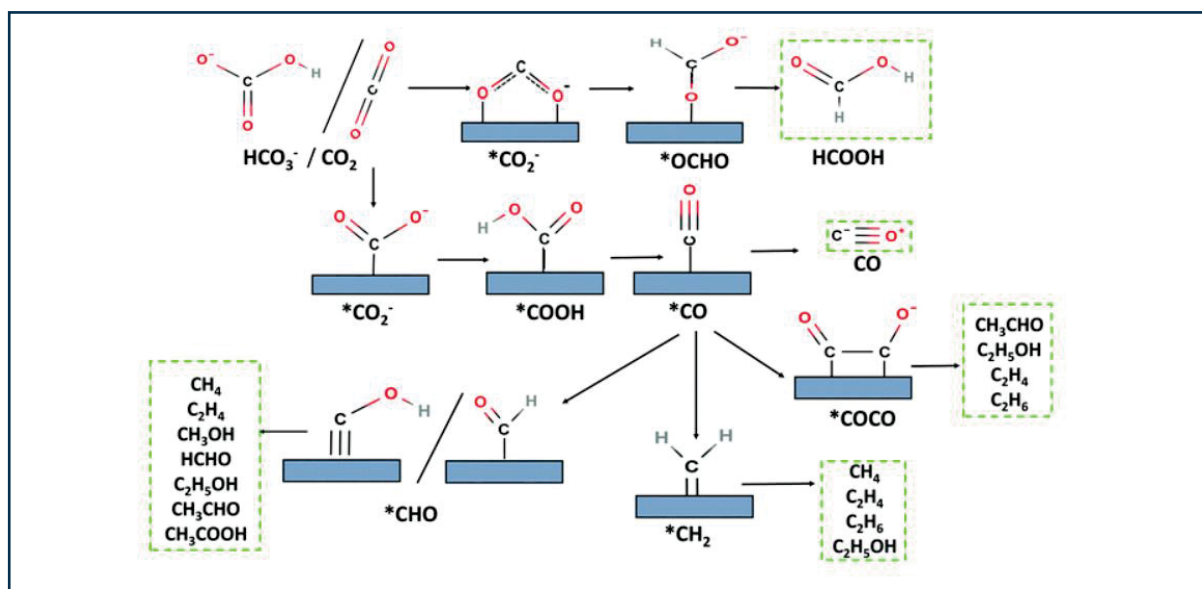
As propriedades do CO₂ conferem várias formas de quimissorção, a estequiometria da adsorção é variável, podendo ocorrer pelo centro atômico do oxigênio e/ou carbono, podendo sofrer interconversão (CHANG *et al.*, 2016; LINGAMPALLI *et al.*, 2017). A FIGURA 8 mostra exemplos de quimissorção da molécula. Em que os metais de transição (M) são bons adsorventes.

FIGURA 8 – QUIMISSORÇÃO DO CO₂ NO CENTRO ATÔMICO DO (a) OXIGÊNIO A – O_a DO CO₂ COM O METAL (b) CARBONO DO CO₂ COM O METAL (c) OXIGÊNIO A – O_a E CARBONO DO CO₂ COM O METAL E OXIGÊNIO DO METAL RESPECTIVAMENTE (d) OXIGÊNIO A – O_a, CARBONO E OXIGÊNIO B – O_b DO CO₂ COM O METAL, OXIGÊNIO DO METAL E METAL RESPECTIVAMENTE (e) OXIGÊNIO A – O_a E OXIGÊNIO B – O_b DO CO₂ COM DOIS CENTROS METÁLICOS RESPECTIVAMENTE.



FONTE: LINGAMPALLI (2017).

Estas propriedades contribuem que a molécula de CO₂ apresente sua característica físico-químicas determinando o mecanismo de reação do processo redox da interação superficiais de catalisadores. O mecanismo de reação para a redução fotoquímica de CO₂, de acordo com Das *et al.* (2020), começa com a formação de um intermediário carboxil (*COO⁻), que pode posteriormente sofrer uma transferência de elétrons acoplada a prótons ou hidrogenação por um hidreto de superfície para formar o íon formato (HCOO⁻), que leva à produção de ácido fórmico, ou continua a redução e reage com um próton para formar o próximo intermediário ácido carboxílico (*COOH). A produção de ácido fórmico indica que o catalisador não foi efetivo energeticamente para manter o intermediário *COOH e continuar as demais etapas de redução. Nas etapas seguintes o produto intermediário é o ácido carboxílico (*COOH) que é reduzido para intermediário monóxido de carbono (*CO). Esse subproduto pode ser dessorvido para formar o produto CO ou ser posteriormente convertido em hidrocarbonetos formando outros intermediários necessários até a formar o metanol e outros produtos orgânicos (FIGURA 9). Dessorção de CO e HCOOH pode indicar redução incompleta do metanol.

FIGURA 9 – VÁRIAS VIAS DE REDUÇÃO ELETROQUÍMICA DE CO₂ E SEUS INTERMEDIÁRIOS.

FONTE: DAS et al. (2020).

O processo de redução total do CO₂ para CH₄ pela conversão induzida pela luz pode conduzir à redução parcial de hidrocarbonetos e hidrocarbonetos oxigenados, como o metanol. Mecanismos propostos envolvem intermediários como carbenos (*CH₂), metoxis (*CHO), entre outros (DAS *et al.*, 2020).

O processo de fotocatalise heterogênea depende intrinsecamente das propriedades físico-químicas da superfície do catalisador e da substância a ser catalisada. Os parâmetros mapeados no processo fotocatalítico também devem ser avaliados e estudados para garantir a performance da reação, como o comprimento de onda, a potência fotônica, temperatura, pressão, quantidade de substância nos reagentes e concentração, meio reacional e pH, fonte de prótons, agitação, quantidade de catalisador entre outros parâmetros a serem estudados (ANEXO 21).

Os parâmetros da substância a ser catalisada estão em sua natureza química, como polaridade e estado físico, propriedades eletrônicas e termodinâmicas (QUADRO 1). Já o catalisador, por ser sólido, requer o controle de diversos aspectos, tais como composição química, estrutura dimensional, tamanho de partículas, área superficial e medidas dos poros (QUADRO 4). Além disso, é essencial considerar o grupamento de superfície, polaridade superficial, energia superficial, cristalinidade, carga elétrica superficial, acidez superficial entre outras (ANEXO 22). Todos esses parâmetros podem ser medidos diretamente por métodos instrumentais, fornecendo dados secundários, como energia superficial de sólidos cristalinos, propriedades

elétricas, acidez e a capacidade de fotoexcitar elétrons em sua superfície (LOPES, Osmando F. *et al.*, 2015). Esses fatores são de extrema importância em reações que ocorrem na interface de dois meios, como na catálise heterogênea. Os sólidos capazes de gerar elétrons por meio de energia luminosa são semicondutores e alguns metais, sendo necessário estratégias de desenvolvimento na engenharia de fotocalisadores tornando o processo viável.

Os catalisadores candidatos devem possuir a capacidade de quimissorver a molécula de CO₂. Manter o intermediário (carboxil) tempo suficiente na superfície do catalisador para a redução do produto desejado, através de elétrons fotogerados a partir de um centro metálico ou semicondutor (LEE, Keel Yong *et al.*, 2018; TAIZ *et al.*, 1991). Esses processos podem ser aperfeiçoados por meio de grupamentos de superfície, conferindo ao catalisador propriedades estéricas, eletrônicas, fotônicas e acidez, essenciais para viabilizar o processo (ANEXO 20).

Além dos desafios inerentes ao desenvolvimento de materiais, essa tecnologia também enfrenta outros dois desafios fundamentais, totalizando três grandes obstáculos a serem superados: Desafio 1 - identificar a fonte de CO₂ ou implementar métodos para separá-lo da atmosfera, incluindo a coleta direta de fontes emissoras (item 3.3); Desafio 2 - encontrar um processo eficiente para converter o CO₂, por exemplo, por meio da fotocatalise (item 3.6); e Desafio 3 - descobrir materiais capazes de absorver a luz solar e utilizar essa energia para reduzir o CO₂ em substâncias como o metanol, incluindo os semicondutores (DE LUNA *et al.*, 2019; KEITH *et al.*, 2018). Além disso, a utilização de fotocalisadores permite a customização das reações químicas e a produção de compostos de interesse industrial como o metanol.

3.7 ESTUDO DE MERCADO DO METANOL

As possíveis transformações do CO₂ em produtos como metanol, torna-se relevante analisar o mercado deste composto químico estratégico. Essas substâncias possuem elevado interesse econômico e industrial (GOTHE *et al.*, 2020; SAMANTA *et al.*, 2020). Suas aplicações (QUADRO 2), abrangem diversos setores de grande relevância tecnológica e industrial (AQUINO, 2008; WONGTSCHOWSKI, 2011).

QUADRO 2 – PRODUTOS DA FOTOSSÍNTESE ARTIFICIAL E APLICAÇÕES.

Nome	Fórmula	Aplicações Industriais
Ácido fórmico	HCOOH	Indústrias têxtil e de couro (fixação de cor e tratamento de peles); Solvente em tintas e perfumes; Conservante na alimentação animal; Precursor na síntese de produtos químicos; Armazenamento e liberação de hidrogênio em tecnologias energéticas sustentáveis; Uso emergente como líquido transportador de energia química.
Monóxido de carbono	CO	Síntese de gás de síntese e metanol; Processo <i>Fischer-Tropsch</i> ; Redutor na siderurgia; Produção de aldeídos e ácidos orgânicos; Indústria farmacêutica e de pesticidas.
Formaldeído	HCHO	Fabricação de resinas (ureia-formaldeído, fenol-formaldeído, melamina-formaldeído); Indústrias moveleira e madeira (MDF, compensados, laminados); Conservante em laboratórios biológicos; Desinfetante e esterilizante hospitalar; Intermediário na síntese de produtos químicos (ácido fórmico, metanol, plastificantes); Utilizado em revestimentos, tintas e papel.
Metanol	CH ₃ OH	Solvente industrial (formais, acetais, dimetil éter); Produção de biodiesel e combustível automotivo; Matéria-prima para síntese de formaldeído, ácido acético, metilamina e outros produtos químicos; Potencial combustível alternativo em células a combustível (<i>fuel cells</i>); Armazenamento de energia química e transporte de H ₂ ; Relevância estratégica em rotas de captura e uso de carbono (CCU).
Metano	CH ₄	Biocombustível renovável (biogás); Potencial estratégico produção de H ₂ sustentável na geração de energia elétrica e térmica na transição energética; Matéria-prima na Indústria petroquímica (produção de metanol, amônia e outros derivados).
Etanol	C ₂ H ₅ OH	Biocombustível renovável; Antisséptico; Solvente em cosméticos e fármacos; Síntese química (acetaldéido, eteno); Produção de H ₂ por reforma catalítica; Relevante na economia de baixo carbono.
Etileno	C ₂ H ₄	Produção de plásticos (polietileno); Derivados petroquímicos (óxido de etileno, PVC); Regulação do amadurecimento de frutas; Produção de etanol; Potencial de bioetileno via rotas renováveis.
Ácido acético	CH ₃ COOH	Indústrias alimentícia, farmacêutica, têxtil, fotográfica e química; Produção de solventes, polímeros, conservantes e fibras sintéticas.
Gás hidrogênio	H ₂	Síntese de compostos químicos (amônia, metanol, aminas); Hidrogenação de óleos vegetais e compostos orgânicos; Utilização em células a combustível (<i>fuel cells</i>); Produção de eletricidade e calor em sistemas sustentáveis; Potencial vetor na transição energética para uma economia de baixo carbono.
Gás oxigênio	O ₂	Aplicações hospitalares; Tratamento de efluentes; Combustão industrial; Potencial para missões espaciais e aumento do O ₂ atmosférico por vias artificiais.

FONTE: O AUTOR (2023).

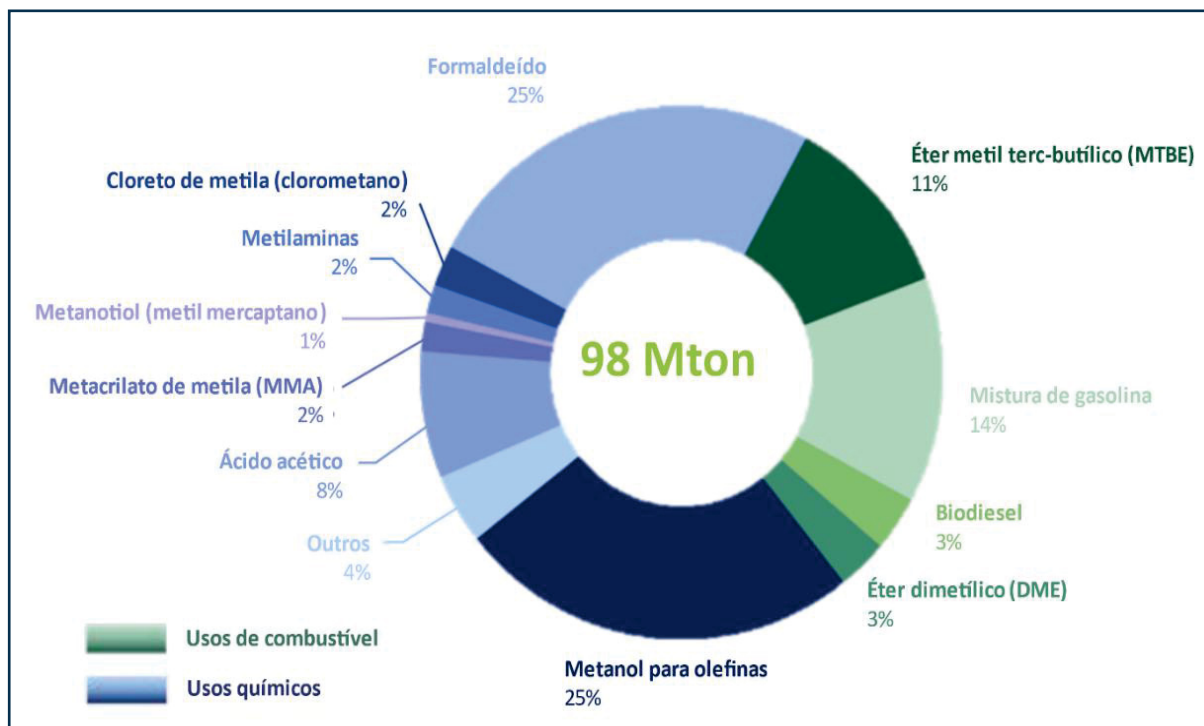
O metanol se destaca entre as substâncias de transformação, uma matéria-prima versátil e valiosa na indústria química (EPE, 2019; IHS MARKIT, 2021). Além de suas aplicações convencionais, o metanol pode ser utilizado como fonte de energia em células a combustível (MCNICOL *et al.*, 1999; WANG, Xiaopeng *et al.*, 2020). O Brasil importou 1207 mil de toneladas de metanol (1.522.727 m³) em 2022 que cresce a cada ano (ABIQUM, 2022; EPE, 2019; WONGTSCHOWSKI, 2011). Representa em torno de R\$ 2 bilhões ao ano reportados na EPE e na ANP (ANP, 2018; EPE, 2019). O País consome todo metanol produzido pelo mercado nacional e mais de 70% é importado e produzido a partir de combustíveis não renováveis (EPE, 2019).

O metanol é um composto orgânico líquido amplamente utilizado na indústria química devido à sua molécula pequena e ao grupo funcional OH, que é o centro da reatividade da molécula (BRUICE, 2006; PEREIRA *et al.*, 1998). Aplicado nas indústrias da química fina como matéria prima de outros produtos químicos mais complexos e alto valor econômico e tecnológico, na produção de biodiesel, fármacos, hormônios, plásticos etc. (IRENA, 2021). Ele desempenha um papel estratégico como

matéria-prima na síntese de diversos produtos químicos, como formaldeído, éter metil terc-butílico (MTBE), dimetiléter (DME) e ácido acético, entre outros (AQUINO, 2008; ROODE-GUTZMER *et al.*, 2019). O metanol encontra aplicação na produção de adesivos, solventes, fármacos, perfumaria, medicinal, plásticos, pisos e revestimentos entre outros (EPE, 2019; IRENA, 2021). No mercado brasileiro, desempenha um papel fundamental na produção de biodiesel, um combustível renovável adicionado ao diesel, por meio da reação de transesterificação com triglicerídeos (IRENA, 2021).

Cerca de 98 milhões de toneladas, é produzida a partir de gás natural ou carvão, aproximadamente 50% da demanda global de metanol é direcionada principalmente para a produção de formaldeído e olefinas, que é amplamente utilizado na fabricação de polímeros (IHS MARKIT, 2021; IRENA, 2021). Resultando em emissões anuais estimadas de 300 milhões de toneladas de CO₂ (300 MtCO₂e), aproximadamente 69% das emissões do setor de produtos químicos e petroquímicos, o restante em usos de combustível. A FIGURA 10 apresenta as principais aplicações do metanol no cenário mundial, conforme estudos na produção de metanol renovável (HOBSON *et al.*, 2018; ROODE-GUTZMER *et al.*, 2019).

FIGURA 10 – APLICAÇÕES DO METANOL NO CENÁRIO MUNDIAL.



Fonte: ADAPTADO IRENA (2021).

Existem diversos processos de produção de metanol, sendo o método mais antigo a destilação destrutiva de madeira, geralmente do eucalipto utilizado desde o século XIX (BRUICE, 2006; CONNER *et al.*, 1975; CURTIS *et al.*, 1990). No entanto, esse método se tornou obsoleto no século seguinte (KHZOUZ *et al.*, 2013; LO *et al.*, 2018). Atualmente, o processo mais empregado para a síntese de metanol é pela síntese *Fischer-Tropsch*, a partir de misturas pressurizadas de H₂ e CO (*syngas*) na presença de catalisadores de cobre, como o comercial *HiFUEL*[®] (Cu/ZnO/Al₂O₃) (CHIU *et al.*, 2017; HOBSON *et al.*, 2018; KHZOUZ *et al.*, 2013; LO *et al.*, 2018; MAJEWSKI *et al.*, 2014; PORI *et al.*, 2016; SCHAFFNER *et al.*, 2021; YU *et al.*, 2012). Esse processo demonstra melhor seletividade à reação e opera em condições de temperatura de 320-450 °C e pressão de 210-300 atm, sendo uma tecnologia dominante da Alemanha (MONTESANO *et al.*, 2014; SAMANTA *et al.*, 2020).

Diversos estudos de desenvolvimento de catalisadores têm sido conduzidos para favorecer a conversão termocatalítica do metanol a partir do *syngas*. Entre os catalisadores utilizados, destacam-se óxidos de cobre (Cu₂O, CuO), platina (PtO), zinco (ZnO), zircônia (ZrO₂), titânio (TiO₂), nióbio (Nb₂O₅), entre outros. E misturas de óxidos, como Pt/ZrO₂, Cr₂O₃/ZnO, Cu/ZnO, Cu/Nb₂O₅, CuO/TiO₂ (AHN *et al.*, 2009; ALABA *et al.*, 2017; DA SILVA, Renata J. *et al.*, 2016; DAS *et al.*, 2020; HAMEED *et al.*, 2014; LI, Shanlin *et al.*, 2022; LIGUORI *et al.*, 2014; MURCIA-LÓPEZ *et al.*, 2014; NOGUEIRA, Ciro, 2017; NOGUEIRA, M. V. *et al.*, 2018; PORI *et al.*, 2016; SCHAFFNER *et al.*, 2023, 2021), são comumente encontradas, de maior eficiência é o comercial *HiFUEL*[®] (Cu/ZnO/Al₂O₃) (HOBSON *et al.*, 2018; YU *et al.*, 2012).

O início da cadeia produtiva do metanol, é através da reforma a vapor de gás natural, onde o metano, geralmente obtido do petróleo, é convertido para *syngas* em vapor de água e posteriormente para metanol pela síntese *Fischer-Tropsch*. A reação de reforma consiste na oxidação térmica de hidrocarbonetos (DAS *et al.*, 2020; LEE, Seungcheol *et al.*, 2015). Alternativamente, o metanol pode ser obtido a partir de biomassa por meio da gaseificação geralmente pela madeira de eucalipto. A biomassa utilizada pode incluir madeira, resíduos agrícolas, cascas, restos de *pallets* e outros materiais orgânicos, é submetida a altas temperaturas em ambiente controlado com quantidade limitada de oxigênio ou em sua ausência (ALVES *et al.*, 2013). A alta temperatura provoca a pirólise da biomassa, onde ela se decompõe termicamente na ausência de oxigênio, resultando em compostos gasosos voláteis como CO, CO₂, H₂ e CH₄ (IRENA, 2013; PEREIRA *et al.*, 1998; WANG, Yanjie *et al.*, 2022). No final desse

As principais reações envolvidas no processo de síntese de metanol e na produção de *syngas* estão apresentados na TABELA 2 (ALVES *et al.*, 2013). Também estão as reações paralelas que são mais espontâneas, sendo necessário um controle termodinâmico e um catalisar seletivo a reação da produção do *syngas* e metanol (DAS *et al.*, 2020; SAMANTA *et al.*, 2020).

TABELA 2 – REAÇÕES QUÍMICAS ENVOLVIDAS NO PROCESSO DE SÍNTESE DE METANOL.

Reação	ΔH_{298} (kJ mol ⁻¹)	Nome da reação
$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	-802,00	Combustão
$\text{CH}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$	-38,00	Oxidação Parcial
$\text{CH}_4 + \frac{1}{2} x\text{O}_2 + y\text{CO}_2 + (1 - x - y)\text{H}_2\text{O} \rightarrow (y + 1)\text{CO} + (3 - x - y)\text{H}_2$	~0	Reforma autotérmica
$\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$	+75,00	Decomposição do metano
$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$	+206,00	Reforma a vapor do metano com vapor d'água
$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	+247,00	Reforma a seco
$\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{C} + \text{H}_2\text{O}$	-131,00	Redução do CO
$2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$	-172,00	<i>Boudouard</i>
$\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	-90,50	Hidrogenação de CO (<i>Fischer-Tropsch</i>)
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	-41,00	Deslocamento gás-água (<i>Water-Gas Shift</i>)
$\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	-49,00	Hidrogenação de CO ₂
$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	-41,00	Deslocamento gás-água (<i>Water-Gas Shift</i>)
$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	+165,0	Metanação

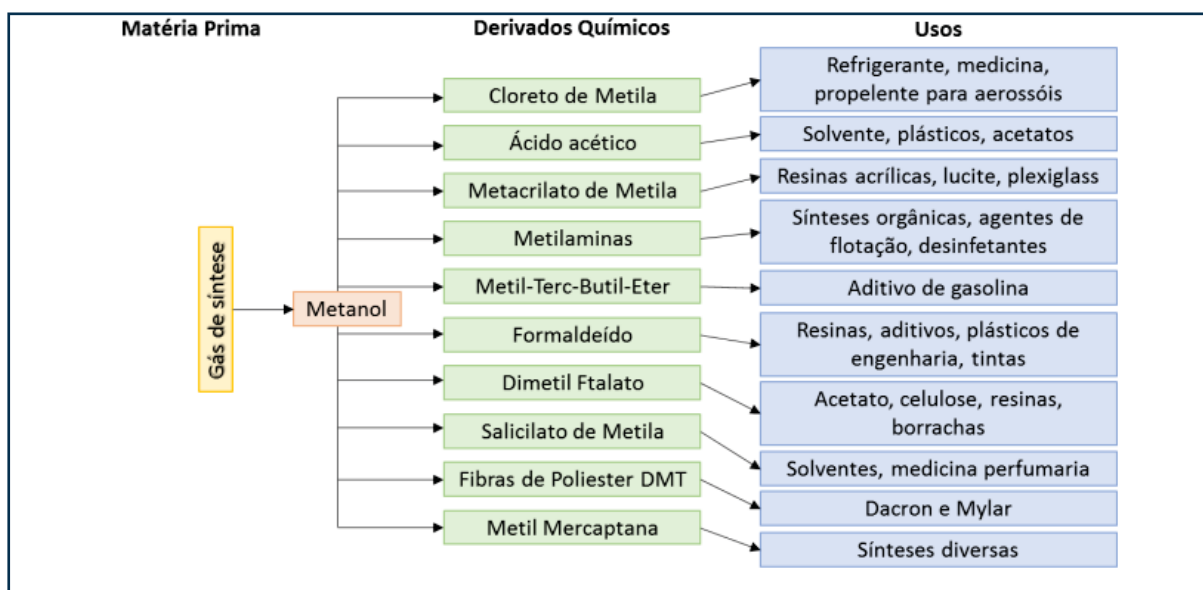
FONTE: ADAPTADO ALVES (2013).

Portanto o processo de reforma do CH₄ é altamente dispendioso e não competitivo, tornando a síntese do metanol no Brasil com elevadas tarifas de energia elétrica em sua produção, levando a importar o produto químico de Países que detém da tecnologia de produção já bem estabelecida (EPE, 2019; IRENA, 2021).

A produção do metanol ocorre em duas etapas até em uma única etapa dependendo da rota, com a catálise térmica que demanda de muita energia, sendo viabilizada na presença do catalisador, dependendo da sua natureza e condições operacionais como reator, temperatura e pressão.

Logo, o metanol sendo um produto caro não é amplamente utilizado como combustível, não sendo competitivo com os custos de produção do etanol a partir da fermentação da cana de açúcar (ANP, 2018; GOES *et al.*, 2008). É aplicado como matéria prima de derivados químicos refinados de usos com alto valor agregado com uma rentabilidade mínima em seu uso (FIGURA 12).

FIGURA 12 – CADEIA DO METANOL COMO PRODUTO QUÍMICO INDUSTRIAL.

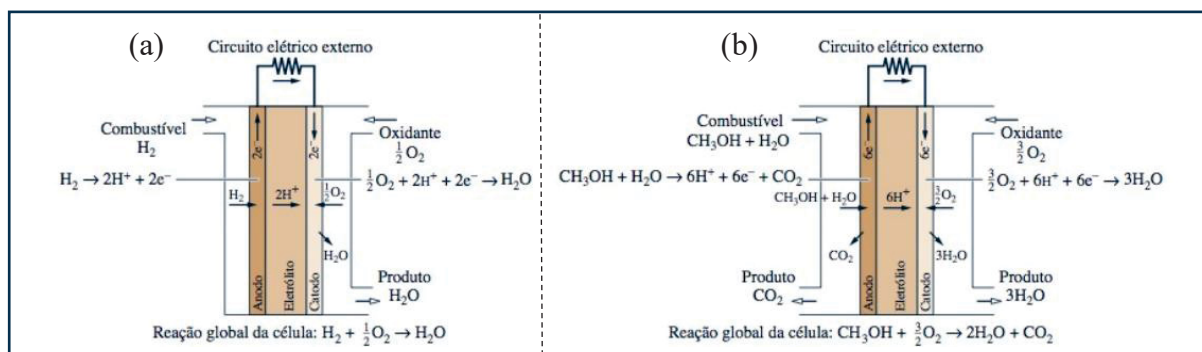


FONTE: EPE (2019).

Um das grandes aplicações de inovação do metanol são as células a combustível para geração de energias alternativas (XU *et al.*, 2023; ZHU *et al.*, 2023). Uma célula de combustível é um dispositivo eletroquímico que gera energia através de reações químicas entre um combustível e um oxidante (LI, Shanlin *et al.*, 2022; XU *et al.*, 2023). O hidrogênio é o combustível preferido devido à sua eficiência e ausência de emissões prejudiciais (MORAN *et al.*, 2016). O H₂ também pode ser produzido por reforma química de hidrocarbonetos (MORAN *et al.*, 2016; STEELE *et al.*, 2001). As células de combustível têm o potencial de fornecer mais energia do que motores de combustão convencionais (WANG, Xiaopeng *et al.*, 2020). No entanto, o alto custo tem sido um obstáculo para a sua adoção generalizada (LI, Xianglin *et al.*, 2012). As tecnologias mais promissoras são as células de combustível de membrana de troca de prótons (PEM) e de óxido sólido (SOFC) (MORAN *et al.*, 2016; XIA *et al.*, 2019).

O instituto na Califórnia é pioneiro nas tecnologias de fotocélulas a combustível e construção e desenvolvimento de reatores, com muita pesquisa no tema (JCAP, 2021). Dentre as tecnologias de células a combustível pode citar a DMFC (*Direct Methanol Fuel Cell*) são similares às Células PEM (*Proton Exchange Membrane*), pois ambas usam a mesma membrana de polímero como eletrólito, utilizando metanol ao invés do hidrogênio (JIAO *et al.*, 2021; MORAN *et al.*, 2016). O metanol compete como um dos promissores candidatos de estoque de energia com o hidrogênio para uso em energia elétrica pelas células a combustível (FIGURA 13).

FIGURA 13 – CÉLULA DE COMBUSTÍVEL PEM (a) ABATECIDA COM HIDROGÊNIO
(b) COM METANOL E ÁGUA.



FONTE: MORAN (2016), pg. 642.

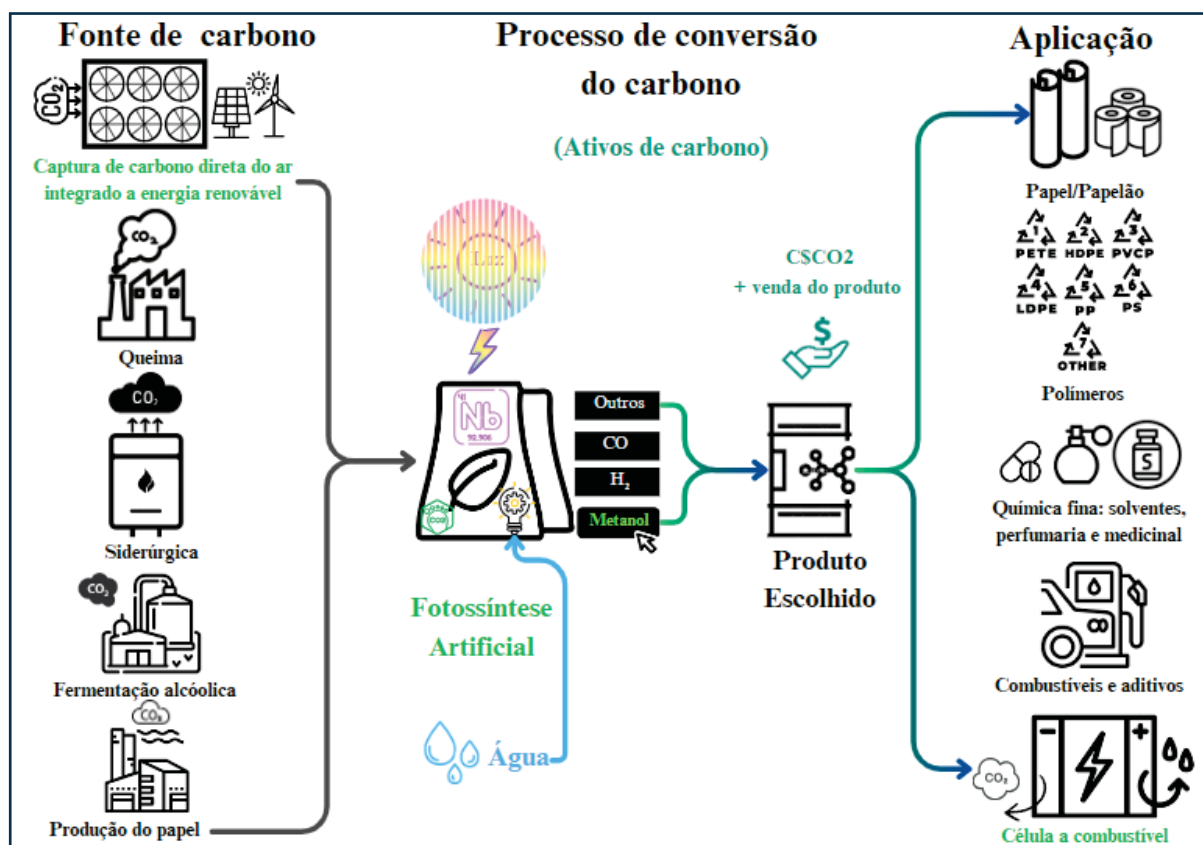
A ideia de utilizar o CO_2 como vetor de energia renovável é atrativa, especialmente na conversão em metanol líquido. Essa abordagem oferece vantagens em termos de armazenamento e transporte em comparação com o hidrogênio, além de ser uma forma conveniente de aproveitar a energia renovável (metanol verde) (IRENA, 2021). A tecnologia de células a combustível também permite a captura do CO_2 produzido na saída, estabelecendo um ciclo sustentável. Um passo necessário, considerando o objetivo da transição energética de eliminar as emissões de CO_2 até meados deste século.

A produção de metanol renovável é uma oportunidade para reduzir a pegada de carbono no setor químico e de transportes. O relatório da Agência Internacional de Energia Renovável (IRENA) em 2021 destaca a possibilidade de produzir metanol renovável a um custo competitivo até 2050, evitando a liberação de bilhões de toneladas de CO_2 . Apresentou que o custo de produção de metanol à base de combustível fóssil está na faixa de US\$ 100-250 por tonelada (t). Já o renovável pode variar entre US\$ 320-2.400/t dependendo da rota utilizada. A agência estima que, até 2050, o custo pode cair para algo em torno de US\$ 220-630/t, caso sejam adotadas políticas de incentivo. Atualmente, menos de 200 mil de toneladas de metanol renovável é produzida por ano (IRENA, 2021). O uso direto e na produção de biodiesel também tem crescido, sendo o Brasil um potencial mercado para o metanol renovável (ANP, 2018; EPE, 2019).

A fotossíntese artificial surge como uma alternativa direta, possibilitando a mudança da cadeia produtiva do metanol do petróleo para fontes emissores de CO_2 , como petroleiras, termoelétricas, usinas de biomassa, indústria de proteínas com o uso do biogás, siderúrgicas e etc. (IBÁ, 2022; SEEG, 2023). Além disso, essa

tecnologia pode ser combinada com tecnologias de purificação de CO_2 do ar ao invés de coleta direta às fontes emissoras, tornando a tecnologia ainda mais versátil (FIGURA 14).

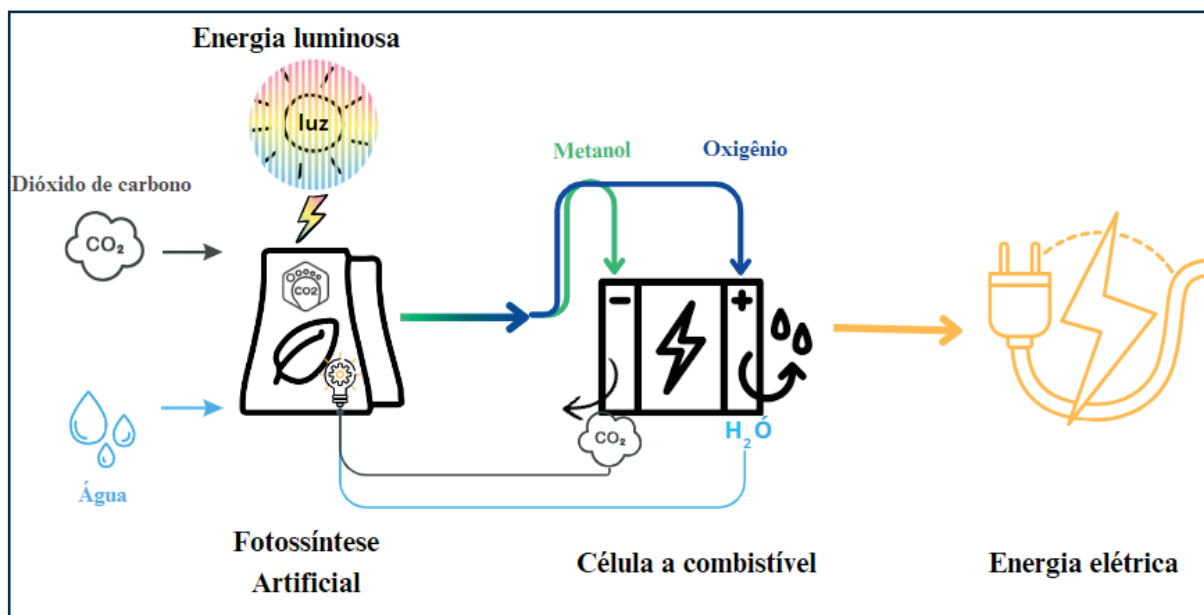
FIGURA 14 – APLICAÇÃO DA FOTOSSÍNTESE ARTIFICIAL DO METANOL.



FONTE: O AUTOR (2023).

A aplicação da tecnologia de fotossíntese artificial em um parque industrial compreende três principais processos: a matéria-prima emissora de CO_2 , a fotossíntese artificial na produção de compostos como o metanol aplicado a produtos de matérias, química fina e poder ser aplicado para uso em células a combustível. A longo prazo, a tecnologia se tornará cíclica, eliminando a necessidade de sequestro de carbono (FIGURA 15).

FIGURA 15 – APLICAÇÃO DA FOTOSSÍNTESE ARTIFICIAL DO METANOL EM CÉLULAS À COMBUSTÍVEL.



FONTE: O AUTOR (2023).

A fotossíntese artificial busca transformar carbono atmosférico em produtos orgânicos como metanol em condições amenas. Para tornar esse processo eficiente, é necessário desenvolver métodos econômicos que utilizem luz solar, água e dióxido de carbono na produção de combustíveis solares. Avançar nessa tecnologia exige compreender os principais fotocalisadores, seus parâmetros e indicadores relevantes para identificar os materiais e processos mais adequados e viáveis.

3.8 FOTOCATALISADORES

Fotocatalisadores são semicondutores que necessitam de alta fotoatividade para ocorrer rápida transferência de elétrons na superfície do catalisador. Muitas variáveis podem afetar a fotoatividade do catalisador como tamanho de partícula, área superficial, cristalinidade, capacidade de adsorção, intensidade da luz, concentração do catalisador, pH da solução, acidez superficial entre outras (ANEXO 18; ANEXO 20; ANEXO 21).

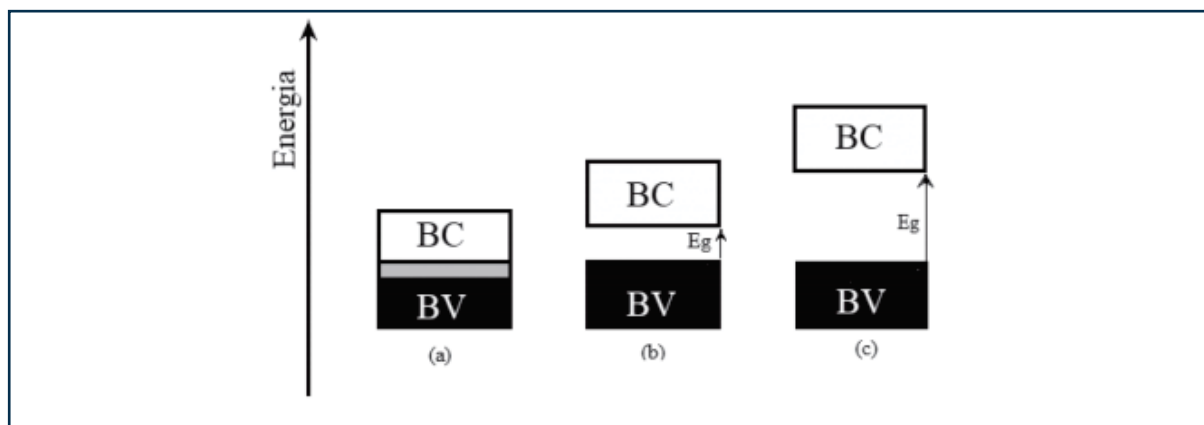
A primeira aplicação da redução de CO₂ com semicondutor foi descrita relatado por *Hauffe e Doerfler* em 1964 publicados no *The Journal of Catalysis*

utilizando ZnO (ANASTASIOU *et al.*, 2014; DOERFFLER *et al.*, 1964). Posteriormente, *Fujishima e Honda* em 1972, pioneiros no desenvolvimento de processos catalíticos usando semicondutores, relataram a oxidação da água e a evolução dos gases H₂ e O₂ usando TiO₂ irradiado em uma célula eletroquímica relacionando o *bandgap* com a foto-oxirredução na *Catalys Today* (FUJISHIMA, A., HONDA, 1972). Este estudo possui grande relevância científica, com 470 citações por ano, atingindo 21.000 citações em 51 anos.

Após esta pesquisa ser publicada, vários semicondutores foram testados como fotocatalisadores envolvendo oxidação e redução de processos, como a degradação de compostos orgânicos, separação da água, oxidação de contaminantes orgânicos em meio aquoso e agora os estudos estão voltados para a conversão de CO₂ e CH₄ (MURCIA-LÓPEZ *et al.*, 2014; SAMANTA *et al.*, 2020). Apesar disso, a literatura do desenvolvimento de fotocatalisadores para reduzir o CO₂ ainda necessita de expansão no cenário científico internacional (DAS *et al.*, 2020; INOUE *et al.*, 1979).

Os semicondutores são interessantes devido à sua estrutura eletrônica, composta por duas bandas de energia, chamadas de banda de valência (BV) e banda de condução (BC) (BUENO *et al.*, 2019). Além disso, os semicondutores possuem uma região sem níveis eletrônicos, uma barreira energética que fica entre as bandas de valência e a banda de condução, essa região é chamada de *bandgap* (BG) (CALLISTER, 2002; LOPES, Osmando F. *et al.*, 2014). Quando o semicondutor absorve energia igual ou maior que seu BG, ele promove elétrons de BV para BC, criando assim cargas positivas e negativas nas bandas BV e BC, respectivamente (DA SILVA, Gelson T.S.T. *et al.*, 2021). Depois de fotodegradado, o par elétron/lacuna (e⁻/h⁺) pode catalisar reações químicas, promovendo a fotocatalise. Por outro lado, o elétron pode simplesmente retornar a BV emitindo fótons (QIAO *et al.*, 2014; WU *et al.*, 2017). Nesse caso, o material é considerado não reativo em processos fotoquímicos representado na FIGURA 16.

FIGURA 16 - TIPOS DE BANDAS POSSÍVEIS A 0 K E BG (a) METAIS (b) SEMICONDUTORES (c) ISOLANTES.



FONTE: BUENO et al. (2019).

Semicondutores intrínsecos do tipo *i*, caracterizados pela igualdade no número de buracos (h^+) e elétrons (e^-) em sua estrutura cristalina, dificultam o transporte do elétron para a banda de valência, não diminui a energia do *bandgap* (E_g) devido à ausência de vacâncias. Essa falta de sítios disponíveis impede a movimentação eficiente do elétron, pois não há centros vazios ou imperfeições que facilitem seu deslocamento para a BV (RASKÓ *et al.*, 1994; SUN, Zhenyu *et al.*, 2017).

Semicondutores extrínsecos do tipo *p*, apresentam maior número de vacâncias ou buracos que número de elétrons. As vacâncias são substituídas por átomos carregados positivamente, dificultando o transporte do elétron entre as bandas e dificultando ação fotocatalítica (KORTLEVER *et al.*, 2015). Geralmente esses semicondutores apresentam o orbital *d* vazio (BUENO *et al.*, 2019; DAS *et al.*, 2020).

Semicondutores extrínsecos do tipo *n*, as vacâncias são substituídas por átomos carregados negativamente, apresentam em sua estrutura número de elétrons superior às vacâncias (CALLISTER, 2002). Geralmente a banda doadora está cheia de elétrons, diminuindo o salto energético para o elétron alcançar a banda de valência (BUENO *et al.*, 2019). Esses semicondutores apresentam o orbital *d* semipreenchido que lhe confere a capacidade também em adsorver substâncias que possuem o par eletrônico livre (LOPES, Osmando F. *et al.*, 2015).

A energia requerida para transportar um elétron no vácuo de uma região proibida está em torno de 4 eV para metais de transição é baixa, entre 0,1 a 3,0 eV para semicondutores, sendo do tipo *i*, *p* ou *n* (HAGEN, 2015; SCHMAL, 2016). Alguns óxidos metálicos foram classificados na TABELA 3 de acordo com sua propriedade condutora.

TABELA 3 – CLASSIFICAÇÃO DOS ÓXIDOS METÁLICOS DE ACORDO COM SUAS PROPRIEDADES CONDUTORAS.

Tipo-n	Tipo-p	Tipo-i	Isolantes
ZnO, TiO ₂ , WO ₃ , ZrO ₂ , V ₂ O ₅ , Nb ₂ O ₅ , Fe ₂ O ₃	NiO, Cr ₂ O ₃ , MnO, FeO, CoO, Cu ₂ O, PtO	Fe ₃ O ₄ , Co ₃ O ₄ , CuO	MgO, Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , CaO, SrO, P ₂ O ₅ , BeO

FONTE: HAGEN (2006)

A ativação do catalisador na fotorredução do CO₂ é fortemente influenciada pelo parâmetro do *bandgap*, que determina o comprimento de onda necessário para o processo. Semicondutores demonstram fotoativação preferencialmente no espectro ultravioleta (UV) ou em energias mais elevadas (SAMANTA *et al.*, 2020). O TiO₂ é amplamente reconhecido como um dos fotocatalisadores mais eficazes devido à sua estabilidade estrutural superior em comparação com semicondutores de menor *bandgap*. (BUENO *et al.*, 2019; SAMANTA *et al.*, 2020). Esses últimos, embora possam ser mais fotoativos, tendem a ser instáveis e degradar quando expostos à energia luminosa mínima necessária para ativar o catalisador, especialmente na região UV, e em presença de água (INOUE *et al.*, 1979). O dióxido de titânio possui um *bandgap* de 3,02 eV, com um comprimento de onda associado menores 400 nm, no limite entre o ultravioleta próximo e o visível (RASKÓ *et al.*, 1994). Essa característica restringe a aplicação dessa tecnologia devido à exigência de uma fonte de irradiação UV, representando apenas 3% da energia total do espectro solar (LINGAMPALLI *et al.*, 2017; SCHULTZ *et al.*, 2014).

É necessário o desenvolvimento de fotocatalisadores capazes de aproveitar a radiação visível para otimizar a eficiência em processos fotocatalíticos. Estudos indicam que a alteração do *bandgap* do fotocatalisador influencia diretamente a fotoativação, permitindo uma ativação estimada na faixa visível, entre (3,5-1,5) eV, correspondendo 370 nm (violeta) e 750 nm (vermelho) (DAS *et al.*, 2020; SAMANTA *et al.*, 2020). A estratégia de formar heterojunções é uma maneira de potencializar a atividade fotocatalítica no espectro visível, alterando o BG do material (BUENO *et al.*, 2019; DAS *et al.*, 2020). Materiais semicondutores sintetizados com estruturas orgânicas nitrogenadas estão demonstrando resultados promissores na absorção do espectro visível. Entre esses materiais à base de carbono, o nitreto de carbono grafitico (gC₃N₄) destaca-se como um catalisador acessível e sustentável, eficaz na conversão de CO₂ (SAMANTA *et al.*, 2020).

Os métodos de síntese aplicadas a semicondutores de *bandgap* largo, como o TiO_2 , consistem em acoplá-los a semicondutores de *bandgap* estreito ou introduzir grupos orgânicos ou inorgânicos na estrutura do catalisador. Essas modificações podem reduzir o *bandgap*, permitindo a excitação por luz visível e resultando em maior eficiência na faixa de 400-600 nm.

Nota-se que TiO_2 , ZnO e Nb_2O_5 , que são semicondutores do tipo *n*, apresentam energia proibida (BG) muito similar (TABELA 3; FIGURA 17). Os valores de *bandgap* dependem principalmente do semicondutor e sua metodologia de preparo, da sua estrutura cristalográfica e de certas condições do meio, tal como pH, temperatura e grupamentos de superfície (GRÄTZEL, 2015; LOPES, Osmando F. *et al.*, 2015). Os semicondutores do tipo *n* são portadores de um elétron (e^-), portanto, são potenciais redutores, para converter a molécula de CO_2 (SUN, Zhenyu *et al.*, 2017; WU *et al.*, 2017). Já os semicondutores do tipo *p* são portadores de buracos (h^+) e apresentam potencial como oxidantes, que podem converter a molécula de CH_4 (VILLA *et al.*, 2015; XIE *et al.*, 2018). De acordo com essas características, é possível indicar o material adequado para redução do CO_2 gerando o produto de interesse, observando o potencial de redução para cada reação.

Semicondutores do tipo *n* são bons fotocatalisadores, possuem a subcamada *d* parcialmente preenchida, promove a formação de ligações covalentes dos gases com as superfícies metálicas e os elétrons *d* desemparelhados, forma ligações fracas de adsorção (HAGEN, 2015; SCHMAL, 2016). O QUADRO 3 apresenta classificação dos metais de acordo com sua capacidade de quimissorção na tabela periódica.

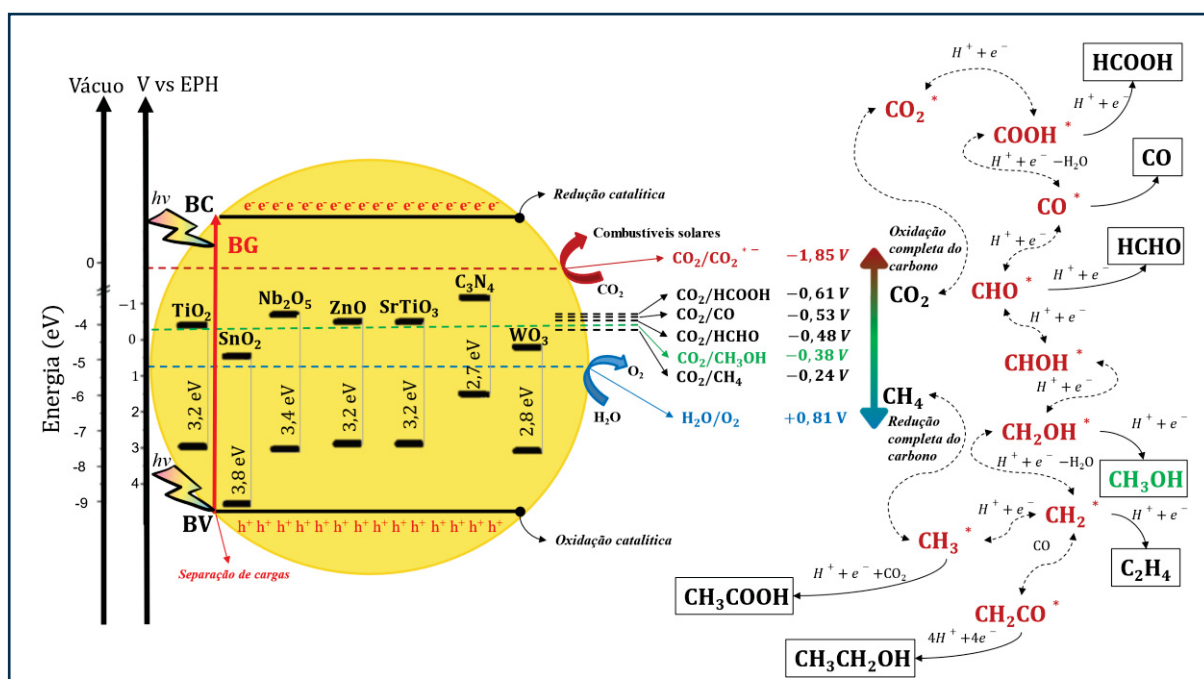
QUADRO 3 – CLASSIFICAÇÃO DOS METAIS DE ACORDO COM SUA CAPACIDADE DE QUIMISSORÇÃO.

Grupo	Metal	O_2	C_2H_2	C_2H_4	CO	H_2	CO_2	N_2
A	Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe, Ru, Os	+	+	+	+	+	+	+
B1	Ni, Co	+	+	+	+	+	+	-
B2	Rh, Pd, Pt, Ir	+	+	+	+	+	-	-
B3	Mn, Cu	+	+	+	+	±	-	-
C	Al, Au	+	+	+	+	-	-	-
D	Li, Na, K	+	+	-	-	-	-	-
E	Mg, Ag, Zn, Cd, In, Si, Ge, Sn Pb, As, Sb, Bi	+	+	-	-	-	-	-

FONTE: HAGEN (2015). + interação forte quimissorção ± interação fraca quimissorção – sem interação de quimissorção.

Nota-se que o CO_2 tem forte interações com os metais do grupo A e B1, isso porque esses metais apresentam estrutura eletrônica semelhantes entre si, com a camada de valência apresentando pouco elétrons que podem ligar-se com elétron desemparelhados do CO_2 e formar uma ligação de adsorção. Uma vez adsorvido tempo suficiente com fotoexcitação do semiconductor no comprimento de onda correto, são extraído elétron da BV para BC na superfície e direcionado para a molécula adsorvida, reduzindo-a em intermediária até a formação de produtos. São necessários 6 elétrons para reduzir o CO_2 nos intermediários corretos até sua dessorção em metanol (DAS *et al.*, 2020; SAMANTA *et al.*, 2020).

FIGURA 17 - ESTRUTURA ELETRÔNICA DE DIFERENTES SEMICONDUTORES, POSIÇÃO DAS BANDAS, *BANDGAP* COM VALORES POTENCIAIS EM pH 7 E ILUSTRAÇÃO ESQUEMÁTICA DO MECANISMO DE CONVERSÃO FOTOCATALÍTICA DE CO_2 EM COMBUSTÍVEIS SOLARES.



FONTE: ADAPTADO DE BUENO *et al.* (2019); DE DAS *et al.* (2020); SAMANTA; SRIVASTAVA (2020).

Pesquisadores têm explorado diferentes fotocatalisadores que possam imitar as propriedades da clorofila, como ligas metálicas e materiais orgânicos nitrogenados. Esses materiais são projetados para absorver a luz solar em diferentes faixas espectrais e promover reações químicas específicas que levem à conversão do CO_2 em produtos desejados (SAMANTA *et al.*, 2020). Uma grande variedade de semicondutores, como óxidos de metal (TiO_2 , Nb_2O_5 , ZnO , ZnO_2 , Fe_2O_3 , *etc.*), sulfetos de metal (CdS , ZnS , *etc.*), materiais carbonáceos (gC_3N_4 , grafeno, SiC), hidróxidos

duplos em camadas (LDH), e complexos de metais de transição foram investigados para hidrogenação fotocatalítica de CO₂ (DAS *et al.*, 2020).

O fotocatalisador com maior destaque de desempenho na literatura é o TiO₂ na fase anatase (tetragonal) devido à sua disponibilidade comercial, estabilidade, baixo custo, atoxicidade, valores adequados para potencial de redução de elétrons e buracos fotogerados nas bandas de condução e de valência (HABISREUTINGER *et al.*, 2013). Um outro material que apresenta propriedades físico-químicas semelhantes é o T-Nb₂O₅ (ortorrômbica), possui estruturas de bandas semelhantes com o material referência, vem chamando a atenção também por sua alta estabilidade química e física, propriedade bifuncional de acidez e por ser um minério abundante no território brasileiro (LOPES, Osmando F. *et al.*, 2015; OLIVEIRA, 2019).

DA SILVA, Gelson T.S.T. *et al.* (2019) reportaram à *Applied Catalysis B: Environmental* resultados inéditos sintetizando o Nb₂O₅ a partir do oxalato amoniacal de nióbio variando a temperatura de calcinação na síntese e aplicando na fotorredução do CO₂, para produção de ácido acético, ácido fórmico, monóxido de carbono e metano traço. O pentóxido de nióbio é um material promissor na fotorredução do CO₂ em produtos.

3.9 PENTÓXIDO DE NIÓBIO (Nb₂O₅)

O nióbio é um metal amplamente encontrado no Brasil, representando cerca de 98% das reservas mundiais conhecidas. O minério, denominado columbita, está presente principalmente nas cidades de Catalão (GO) e Araxá (MG), além de outros Países como Canadá, Nigéria e Zaire (LOPES, Osmando F. *et al.*, 2015; OLIVEIRA, 2019). O Brasil é o maior produtor e exportador desse mineral, sendo a Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) responsável por cerca de 95% das exportações cotação U\$ 40/kg no ano de 2021, produziu 50 mil toneladas de nióbio por ano (CBMM, 2021).

O nióbio desempenha um papel fundamental em diversas indústrias, como aeronáutica, aeroespacial, nuclear e armamentista (MACHADO *et al.*, 2002; SU *et al.*, 2021). A forma mais comum do Nb é o pentóxido de nióbio (Nb₂O₅), um material cerâmico que possui estrutura eletrônica semelhante à do dióxido de titânio (TiO₂) e

óxido de zinco (ZnO), semicondutores mais usados em processos fotocatalíticos, algumas propriedades do Nb₂O₅ são apresentadas no QUADRO 4.

QUADRO 4 – PROPRIEDADES DO Nb₂O₅.

Propriedades do Nióbio	Valores
Aparência	Sólido branco
Estabilidade	Estável ao ar
Solubilidade em HF e H ₂ SO ₄	1,000 g de Nb ₂ O ₅ para 100 g de solvente (20 mL HF e 40 mL H ₂ SO ₄)
Área superficial específica	71,73 m ² g ⁻¹
Temperatura de fusão	1512 °C
Massa	265,8098 g mol ⁻¹
Densidade	4,55 g cm ⁻³
ΔfH° (entalpia padrão de formação)	-1899,5 kJ mol ⁻¹
ΔfG° (energia livre padrão de formação)	-1765,8 kJ mol ⁻¹
Índice de refração	2,3
Comportamento magnético	Diamagnético
Agente redutor	Forte

FONTE: MODIFICADO ZHAO (2012); LOPES (2015); OLIVEIRA, (2019).

O T-Nb₂O₅ (ortorrômbica) apresenta *bandgap* muito próxima ao TiO₂ P-25 (tetragonal), um dos parâmetros que garantem os valores de *bandgap* é sua cristalinidade, dependente da temperatura de síntese (TABELA 4) (LOPES, Osmando F. *et al.*, 2015; OLIVEIRA, 2019). A nomenclatura das fases cristalinas do Nb₂O₅ foi adotada por *Brauer* e posteriormente foi adaptada por *Schafer*, onde alguns polimorfos foram classificados com base na temperatura obtida: TT, T, M e H (do alemão *Tief-Tief*, *Tief*, *Medium* e *Hoch*, significando baixo-baixo, baixo, médio e alto) e outros (B do alemão *Blätter*, que significa folhas/placas) nomeado devido à forma da estrutura (FALK, Gilberto da Silva, 2017; OLIVEIRA, 2019).

TABELA 4 – FASES CRISTALOGRAFICAS DO Nb₂O₅ EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.

Temperatura (°C)	Fase formada	Estrutura	Parâmetro de rede (Å)
<200	Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O	Amorfo	-
200 – 400	TT-Nb ₂ O ₅	Pseudo-hexagonal	a=3,607, c=3,925
400 – 600	T-Nb ₂ O ₅	Ortorrômbica	a=6,175, b=29,175, c=3,930
600 – 800	B-Nb ₂ O ₅	Monoclínica	a=12,73, b=4,88, c=5,56
800 – 900	M-Nb ₂ O ₅	Tetragonal	a=20,44, c=3,822
900 – 1000	N-Nb ₂ O ₅	Monoclínica	a=28,51, b=3,830, c=17,48
1000 – 1200	H-Nb ₂ O ₅	Monoclínica	a=21,153, b=3,823, c=19,356
>1200	P-Nb ₂ O ₅	Tetragonal	a=3,876, c=25,43
> 1200	R-Nb ₂ O ₅	Monoclínica	a=12,79, b=3,826, c=3,983

FONTE: OLIVEIRA, (2019).

A cristalinidade também confere ao Nb₂O₅ propriedades fundamentais em processos catalíticos, como alta estabilidade físico-química, alta acidez superficial, parâmetros determinantes no processo de fotossintetização (DA SILVA, Gelson T.S.T. *et al.*, 2019a; SUN, Qing *et al.*, 2006). As propriedades do Nb₂O₅ tornam este material promissor em aplicações tecnológicas, tais como catalisador em reações (esterificação, hidrólise, condensação), sensor de gases, elemento semicondutor em células solares sensibilizadas por corantes e componentes eletrônicos (LOPES, Osmando F. *et al.*, 2015; OLIVEIRA, 2019).

A pesquisa brasileira também dedica-se ao estudo e desenvolvimento de materiais inteligentes, com destaque para o nióbio (A. RODRIGUES *et al.*, 2021; PRADO, A. C.F. *et al.*, 2021). A CBMM, em parceria com institutos e empresas, criou plataforma dedicada à transformação do nióbio em materiais inovadores (CBMM, 2021). Um dos principais enfoques é o desenvolvimento de células eletroquímicas para novas baterias de carros elétricos, utilizando ligas de nióbio como *smart material*, visando maior durabilidade e menor tempo de recarga (CBMM, 2021; LUSTOSA *et al.*, 2021). Além disso, o nióbio apresenta potencial na área de catalisadores e na fotossíntese artificial, devido às suas propriedades únicas (OLIVEIRA, Jéssica A. *et al.*, 2021, 2019). O nióbio está no centro das atenções dos fotocatalisadores, como na revista de renome *Catalysis Today*, que tem uma edição dedicando somente ao estudo das propriedades catalíticas desse composto (LOPES, Osmando F. *et al.*, 2015; OLIVEIRA, Elson *et al.*, 2021).

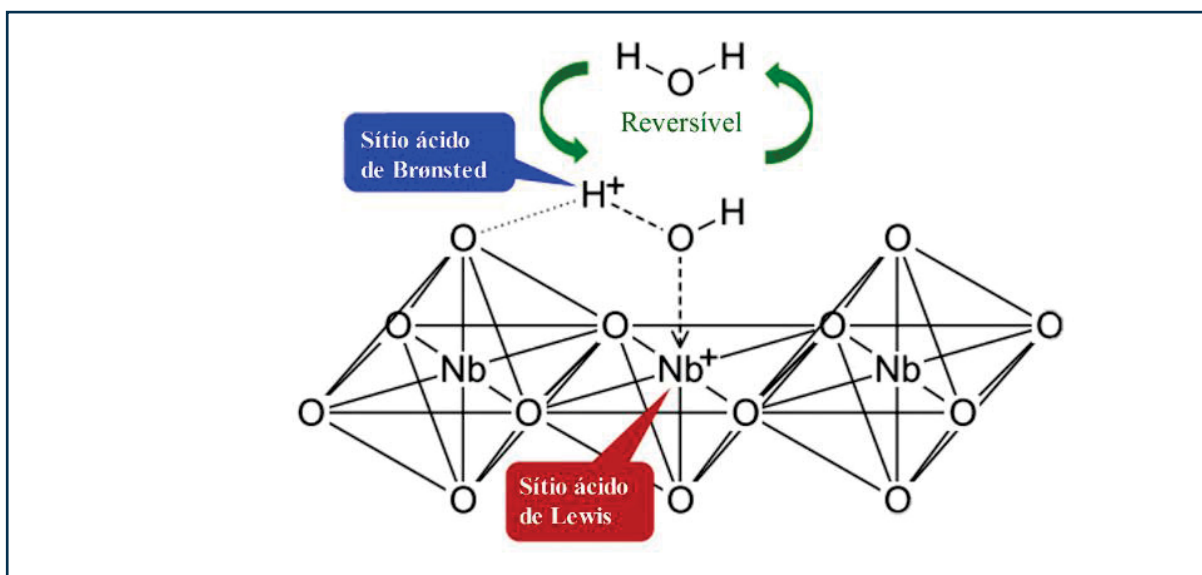
Dentre várias propriedades do Nb₂O₅, como altas estabilidade química, física, fotônica, a característica ácido *Lewis/Brønsted* bifuncional é um dos principais atrativos deste óxido em processos catalíticos em geral (DA SILVA, Gelson T.S.T. *et al.*, 2019a; VIEIRA *et al.*, 2021a). Contém sítios ácidos de *Brønsted* (doadores de H⁺) e ácido de *Lewis* (receptores de e⁻) que podem ser aplicados a fotocatalisadores de oxidação e redução.

Possui uma resistência ácida comparável a 70% de ácido sulfúrico, evidenciando a presença de sítios ácidos de *Lewis* e *Brønsted* (SUN, Qing *et al.*, 2006; VIEIRA *et al.*, 2020). Os sítios ácidos de superfície permanecem mesmo após processos de adsorção, indicando que seus sítios ácidos são estáveis após reações (BRANDÃO *et al.*, 2009; LEBARBIER *et al.*, 2012). Além disso, demonstra uma alta atividade em reações catalisadas por ácido que envolvem moléculas de água

prevalecendo os sítios ácidos de *Brønsted* (OMATA *et al.*, 2020; SUN, Qing *et al.*, 2006). Controlar sua acidez para torná-lo seletivo é um grande desafio.

O pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) demonstrou ser capaz de promover reações químicas, mesmo na presença de moléculas de água, o que possibilita o aumento da atividade fotocatalítica e adsorção de gases como o CO_2 (NAKAJIMA *et al.*, 2011; SKRODCZKY *et al.*, 2019). A fotorredução de CO_2 em Nb_2O_5 foi descrita por autores que a reação ocorre em meio aquoso na presença de CO_2 para adsorção no sólido (DA SILVA, Gelson T.S.T. *et al.*, 2019a; NOGUEIRA, André E. *et al.*, 2020). Trabalhos sugeriram que, em meio aquoso, a contribuição de um catalisador bifuncional prevalece o sítio ácido de *Brønsted* (FIGURA 18) (OMATA *et al.*, 2020; VIEIRA *et al.*, 2021b).

FIGURA 18 - REPRESENTAÇÃO DO MECANISMO PARA ATIVAÇÃO DE MOLÉCULAS DE ÁGUA COM CATALISADOR DE Nb-O.



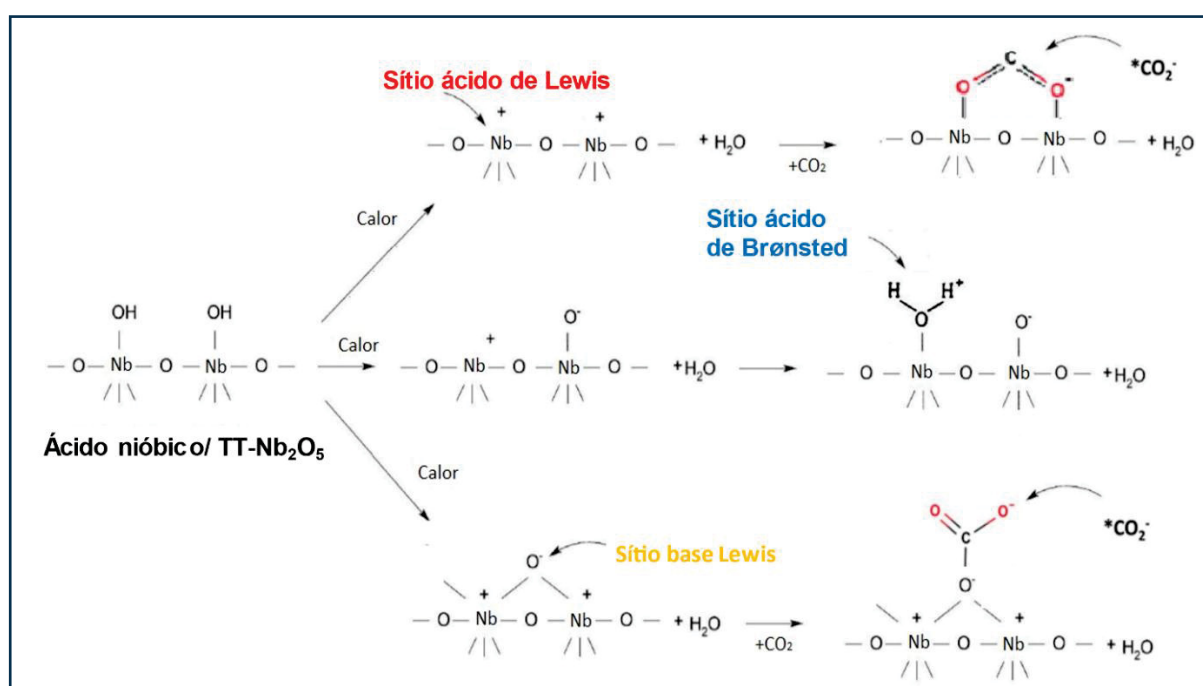
FONTE: ADAPTADO OMATA, (2020).

O Nb_2O_5 pós síntese em meio aquoso apresenta baixa cristalinidade e hidratação em sua estrutura. Conhecido como ácido nióbico ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) termodinamicamente mais estável em baixas temperaturas de tratamento (LOPES, Osmando F. *et al.*, 2014; OLIVEIRA, 2019). Este material apresenta nenhuma cristalinidade ou mistura de fase que induz distorções em sua estrutura cristalina (NbO_6), causando defeitos como vacância ou excesso de átomos, conferindo assim superfície agrupamentos ou densidade de elétrons capazes de influenciar processos fotocatalíticos (LOPES, Osmando F. *et al.*, 2015; OLIVEIRA, 2019).

A acidez é reduzida em temperaturas de síntese acima de 400 °C pois ocorre a formação de estruturas cristalinas (TABELA 4) e perda de atividade catalítica (DA SILVA, Gelson T.S.T. *et al.*, 2019a; SILVA, Roberta R.M. *et al.*, 2020). Sob baixas temperaturas de síntese (80 °C), ocorre formação de sítios ácidos de *Lewis*, com calcinação branda para estabilização da reação de síntese entre 150 °C até 200 °C (DA SILVA, Gelson T.S.T. *et al.*, 2019a; VIEIRA *et al.*, 2020). A alta acidez do pentóxido de nióbio é dependente de sua estrutura cristalina e grupos de superfície que variam com a temperatura de calcinação e meio de síntese com adição de grupamentos funcionais na superfície (CARNITI *et al.*, 2005; SKRODCZKY *et al.*, 2019; SUN, Qing *et al.*, 2006).

O uso do Nb₂O₅ como fotocalisador depende da acidez superficial e do potencial de formar intermediários radicais da substância a ser transformada (DA SILVA, Gelson T.S.T. *et al.*, 2021; SAMANTA *et al.*, 2020). Para fotorredução do CO₂ é importante a formação do radical ^{*}CO₂⁻, estabilidade na quimissorção e elétrons fotoexcitados que reduzam o intermediário formado até a conversão dos produtos de interesse (DA SILVA, Gelson T.S.T. *et al.*, 2019a; DAS *et al.*, 2020). A FIGURA 19 mostra a versatilidade bifuncional ácida do Nb₂O₅ e sua capacidade em adsorver o ^{*}CO₂⁻ por diferentes centros atômicos, pode resultar em distintos produtos de redução.

FIGURA 19 - REPRESENTAÇÃO DOS SÍTIOS ÁCIDOS DE BRØNSTED E LEWIS CONSIDERADOS COMO OS CENTROS CATALÍTICOS NA SUPERFÍCIE DO NIÓBIO.



FONTE: O AUTOR (2023).

É previsto que a fotocatalise do Nb_2O_5 ocorra em temperaturas menores que 400°C , pois acima dessa temperatura o material torna-se altamente cristalino (TABELA 4) perdendo suas propriedades superficiais de acidez, característica que aparentemente fundamental em processos catalíticos (DA SILVA, Gelson T.S.T. *et al.*, 2019a). As reações fotocatalíticas do Nb_2O_5 também podem ser associadas à sua alta acidez superficial, tanto pela interação entre a superfície do catalisador, bem como pela alteração do pH do meio, favorecendo a faixa de trabalho na qual o Nb_2O_5 é mais eficiente. Ou seja, a condição do processo e síntese precisa ser monitorada e fixada para estudos de desempenho. A utilização do Nb_2O_5 associado à alta acidez superficial em processos de fotocatalise é ainda pouco explorada na literatura científica (DA SILVA, Gelson T.S.T. *et al.*, 2019a; VIEIRA *et al.*, 2021b).

Assim como todos os óxidos semicondutores, o pentóxido de nióbio apresenta grande absorção de energia na região do UV, o que permite aplicação na proteção de materiais fotodegradáveis (LOPES, Osmando F. *et al.*, 2015; SAMANTA *et al.*, 2020). Como os principais fotocatalisadores, o Nb_2O_5 tem uma limitação de energia de ativação, com *bandgap* de 3,4 eV, ocorre apenas sob radiação UV (PRADO, A. C.F. *et al.*, 2021; PRADO, Alexandre G.S. *et al.*, 2008). Outro limitante é a solubilidade do CO_2 , em água com 34,5 mmol/L (DOS REIS *et al.*, 2023; SUN, Zhenyu *et al.*, 2017). Por ser baixa também reflete em baixa taxa de conversão.

Isso limita o material para aplicações em larga escala, havendo necessidade de melhorar o material para absorção no comprimento de onda dentro do visível e desenvolvimento de um processo adequado para torná-lo escalável. O controle da engenharia de *bandgap* ocorre na síntese dos catalisadores como as heteroestruturas e adição de grupamentos superficiais que tem sido uma possível alternativa para os cientistas nessa limitação (BUENO *et al.*, 2019; DAS *et al.*, 2020).

DA SILVA, Gelson T.S.T. *et al.* (2019) mostrou em seu estudo que é possível adsorver o CO_2 em Nb_2O_5 pelos ácidos de *Brønsted* do fotocatalisador e meio aquoso, apresentou maior absorção fotônica no comprimento de onda de 254 nm, o ensaio aplicado foi com 5W de potência, possibilitou que o radical $\cdot\text{CO}_2^-$ converta-se em produtos tais como CH_3COOH e HCOOH , com o CO sendo o intermediário principal da reação de fotorredução. Embora a conversão da molécula de CO_2 na superfície ácida do catalisador tenha indicado que o intermediário seja instável, desorvendo o ácido fórmico, o estudo apontou que existe influência de acidez superficial com a variação da temperatura do fotocatalisador no rendimento dos produtos. Vale a pena

estudar os processos de síntese para compreender esse parâmetro e a energia irradiada responsável pela fotoexcitação no processo.

Uma vez que o aumento de temperatura tem o efeito de diminuir a acidez do fotocalisador à base de Nb_2O_5 , é interessante explorar estratégias para investigar a influência da acidez nesse material. Uma abordagem promissora é a adição de grupos funcionais ácidos, como fosfato (PO_4^{3-}), nitrato (NO_3^-), sulfato (SO_4^{2-}), e outros, que podem potencializar os sítios ácidos de *Brønsted*. Ao modificar a superfície do fotocalisador, é possível ajustar sua acidez e, assim, estudar a influência dessa modificação na reação de fotorredução. Analisando o impacto dessas modificações na eficiência do ensaio de fotorredução.

3.10 FOSFATIZAÇÃO

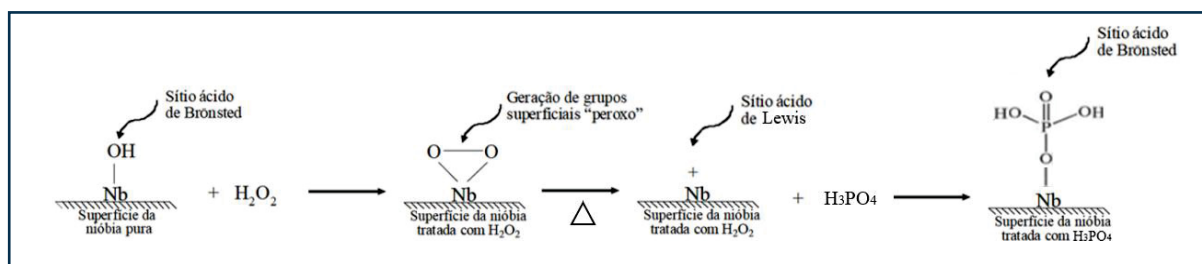
Estudos demonstraram que o fosfato de nióbio apresenta uma acidez mais elevada em comparação ao óxido de nióbio hidratado ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), que possui uma forte acidez equivalente a aproximadamente 70% do ácido sulfúrico (CARNITI *et al.*, 2006; SUN, Qing *et al.*, 2006). Além disso, o fosfato de nióbio exibe uma maior resistência ácida e contém sítios ácidos de *Lewis* nos cátions de nióbio, juntamente com sítios ácidos de *Brønsted* e *Lewis* na superfície (SUN, Qing *et al.*, 2006; VIEIRA *et al.*, 2021b). Sua estrutura é composta por octaedros distorcidos (NbO_6) conectados por tetraedros de PO_4 (SKRODCZKY *et al.*, 2019; SUN, Qing *et al.*, 2006). Os grupos terminais P-OH e Nb-OH estão presentes nos catalisadores de fosfato de nióbio e impregnados ao longo da estrutura, sendo os grupos P-OH considerados ácidos de *Brønsted* mais fortes do que os Nb-OH nos fosfatos de nióbio (BRANDÃO *et al.*, 2009; SUN, Qing *et al.*, 2006). A presença de sítios ácidos de *Lewis* ocorre nos cátions de nióbio com coordenação insaturada comumente nas estruturas amorfas ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) ou semi-cristalina ($\text{TT-Nb}_2\text{O}_5$) (NAKAJIMA *et al.*, 2011; VIEIRA *et al.*, 2020; ZHAO *et al.*, 2012). Essas características estruturais dos fosfatos de nióbio estão diretamente relacionadas à sua acidez e atividade catalítica.

Brandão, em seu trabalho de 2009, investigou compostos de nióbio obtidos a partir do tratamento do ácido nióbio com diferentes ácidos (HSO_4^- , H_2PO_4^- , NO_3^-), analisando sua acidez e aplicando-os como catalisadores em reações envolvendo

óleos vegetais (BRANDÃO *et al.*, 2009). O catalisador $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{H}_3\text{PO}_4$ demonstrou a maior atividade e maior acidez das técnicas aplicadas. A ordem de acidez superficial encontrada no trabalho foi: $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{H}_3\text{PO}_4 > \text{Nb}_2\text{O}_5/\text{H}_2\text{SO}_4 > \text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O} > \text{Nb}_2\text{O}_5/\text{HNO}_3$ (BRANDÃO *et al.*, 2009). Outro estudo mais recente, realizado por Vieira em 2020, investigou diferentes grupos funcionais na superfície de nióbio, como fosfato, sulfato e cloreto, na aplicação da conversão da glicose (VIEIRA *et al.*, 2020). Os resultados indicaram que o Nb_2O_5 apresenta bifuncionalidade ácida, com características de ácido de *Lewis* nas condições testadas, enquanto o grupo fosfato apresentou uma melhor acidez de *Brønsted* (VIEIRA *et al.*, 2020).

A escolha do fosfato como agente modificador da superfície do fotocatalisador de nióbio baseia-se não apenas em sua capacidade de aumentar a acidez do material. Também pode melhorar a atração do CO_2 para adsorção e aumenta a estabilidade do intermediário formado na superfície do fotocatalisador. Além da capacidade de poder modificar a energia do *bandgap* para ser fotoativado em luz visível (LOPES, Osmando F. *et al.*, 2015). Estudos indicam que o fosfato também mantém a acidez do nióbio mesmo em altas temperaturas, causando o efeito *Tamman*, que mantém acidez mesmo em elevadas temperaturas de cristalização (LOPES, Osmando F. *et al.*, 2015; ZIOLEK, 2003). A superfície fosfatada apresenta sítios ácidos de *Brønsted* dos fosfatos na estrutura interna da nióbia, mesmo com organização em estruturas cristalinas (LOPES, Osmando F. *et al.*, 2015; SUN, Qing *et al.*, 2006). A fosfatização deverá aumentar estas propriedades como sítios ativos favorecendo a redução de produtos.

Os sítios ácidos de *Lewis* do Nb_2O_5 que ocorrem na síntese em baixas temperatura, cerca 80 °C, e estabilizados por temperatura branda entre (150-200) °C podem favorecer a entrada do grupo fosfato em solução durante a etapa de síntese do material, aumentando os sítios ácidos de *Brønsted* do sólido até atingir uma saturação (SILVA, Roberta R.M. *et al.*, 2020; VIEIRA *et al.*, 2020). A acidez pode aumentar devido aos fosfatos ligados na superfície do material, sendo necessário a síntese do Nb_2O_5 em baixas temperaturas.

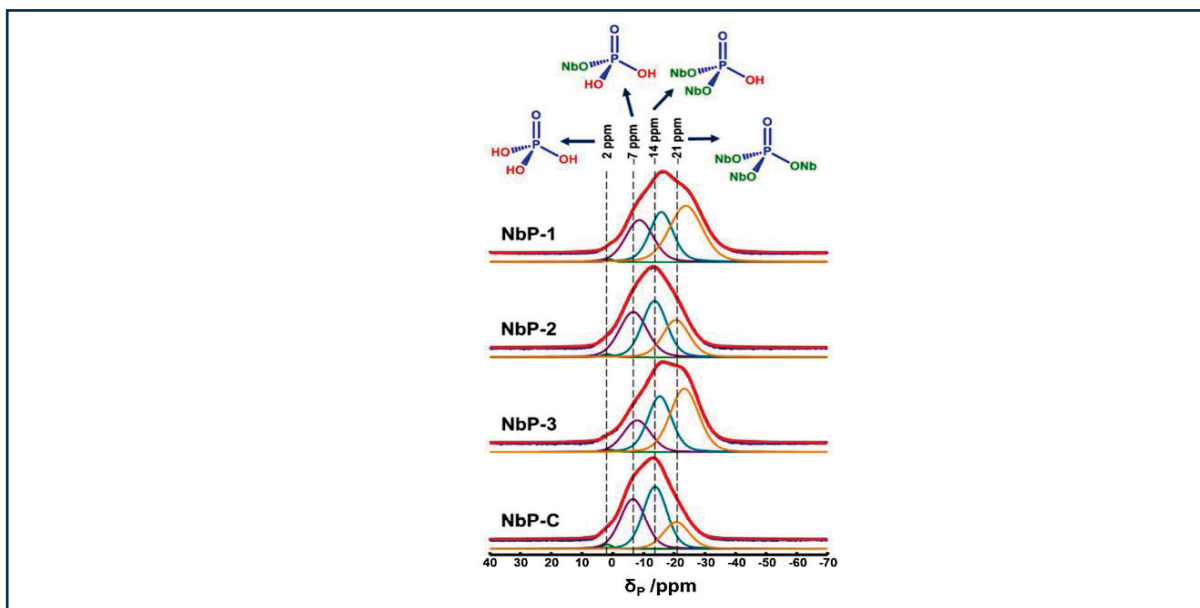
FIGURA 20 - MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DO NIÓBIO APÓS TRATAMENTO COM H_3PO_4 .

FONTE: O AUTOR (2023).

Um estudo com impregnação de P em Nb realizado por *Vieira et al.* (2021), identificou as ligações que o P faz com o Nb em diferentes concentrações de H_3PO_4 para compreender os limites de acidez do Nb e controlar a dualidade de acidez do nióbio (*Brønsted/Lewis*) com o objetivo de catalisar açúcares utilizando metodologia de FTIR e adsorção de piridina (*VIEIRA et al.*, 2021b).

O Nb_2O_5 foi sintetizado em baixa temperatura (90 °C) foi deixado em contato com ácido diluído por 48 horas à temperatura ambiente e calcinado em diferentes condições, e a razão molar P/Nb foi utilizada para correlacionar as concentrações de H_3PO_4 . Foi possível verificar que concentrações elevadas de H_3PO_4 (concentrado) modificaram a estrutura dos catalisadores, com uma maior contribuição dos sítios ácidos de *Lewis*, sugerindo que o fósforo se incorpora na estrutura dos octaedros NbO_6 distorcidos condensados, formando uma estrutura NbOPO_4 (fosfatação). Por outro lado, concentrações mais baixas de H_3PO_4 (diluído) apresentaram uma maior contribuição dos sítios ácidos de *Brønsted*, indicando que o PO_4^{3-} fica na superfície do NbO_6 , formando uma estrutura NbO_6PO_4 (fosfatização). Essas informações foram confirmadas por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de sólidos (RMN-MAS) como visto na FIGURA 21.

FIGURA 21 - ESPECTROS RMN-MAS DAS AMOSTRAS P/Nb 150 °C POR 2 h.



FONTE: VIEIRA, (2021).

A extensão diferente da desordem na estrutura pode sugerir a estabilidade do NbO_6 devido a adição de P (SUN, Qing *et al.*, 2006; VIEIRA *et al.*, 2021b). Os fosfatos livres em solução podem ser fixados nos sítios acidez de *Lewis* na superfície do sólido como aponta o autor, ou por troca iônica dos grupos hidroxilas que formam os sítios de *Brønsted*, o equilíbrio se desloca lentamente, sendo necessário grande período de tempo de contato, 48h segundo a literatura (FORNI, 1974; VIEIRA *et al.*, 2020).

A escolha do método síntese do material é importante para que seja possível a adição de outros grupamentos como o fosfato na superfície do sólido, controlando as condições necessárias e alterar a rota de redução e rendimento do CO_2 para os produtos desejados como o metanol utilizando a engenharia molecular de síntese.

3.11 MÉTODO SOL-GEL

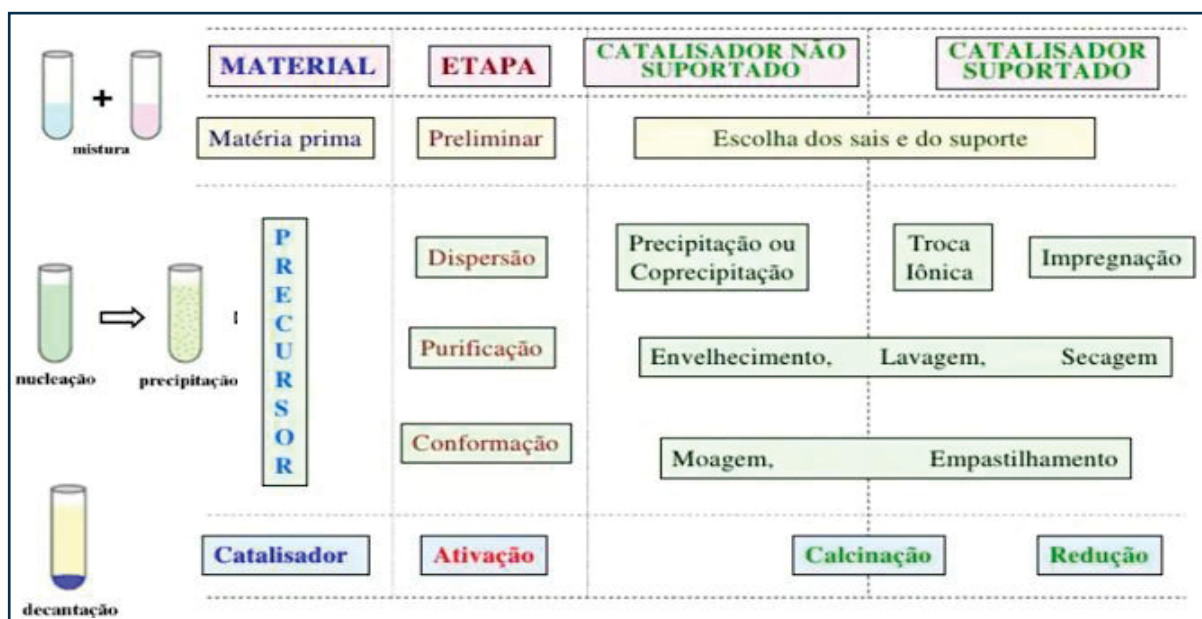
Diversos métodos de síntese para materiais semicondutores como o Nb_2O_5 são amplamente empregados (LOPES, Osmando F. *et al.*, 2015; OLIVEIRA, 2019). Como o método hidrotérmico, utiliza reações químicas em meio aquoso, com alta temperatura e pressão, para formação e crescimento de cristais. O método dos precursores poliméricos, conhecido como método *Pechini*, consiste na complexação

de cátions metálicos por um ácido hidroxicarboxílico. O método de co-precipitação envolve reações de oxidação, hidrólise e redução. Já o método *sol-gel* é um dos preferenciais, onde a fase sólida é constituída geralmente por metais semicondutores, como Nb_2O_5 , geralmente em meio aquoso e/ou alcoólico, utilizando soluções alcalinas ou oxidantes, como H_2O_2 , ou combinação destes, utilizados para promover a precipitação das nanopartículas (LOPES, Osmando F. *et al.*, 2015; OLIVEIRA, 2019).

A secagem desta mistura pode gerar um *gel* seco de superfície altamente ativa na desorganização estrutural, com subsequente tratamento térmico é possível remover resíduos de síntese, estabilizar o *gel*, densifica-lo, ajustar a acidez superficial entre outras propriedades (FALK, Gilberto *et al.*, 2016; LOPES, Osmando F. *et al.*, 2015).

O processo de síntese envolve diversas etapas como: química de precipitados; química de coloides; equilíbrio iônico; lavagem; secagem; moagem e calcinação. Essas etapas podem ser divididas em três fases: a fase 1, que envolve o início do processo e depende da natureza do precursor ou matéria-prima utilizada; a fase 2, que ocorre durante o processo e apresenta impurezas de cerca de (2-5)% e fenômenos de transformação físico-química; e a fase 3, que ocorre no final do processo e depende da natureza do catalisador, podendo apresentar impurezas difíceis de remover e que podem afetar a performance do catalisador (SCHMAL, 2016). A representação das fases pode ser visualizada na FIGURA 22.

FIGURA 22 - PRINCIPAIS FASES DE SÍNTESE DE CATALISADOR.



FONTE: SCHMAL, 2016. pg. 163.

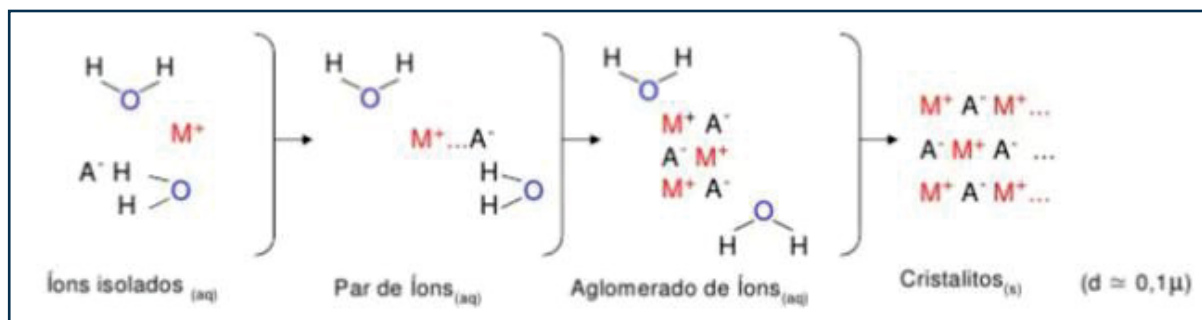
O método *sol-gel* para a síntese de Nb_2O_5 ocorre na mistura do precursor com o solvente em supersaturação, ocorrendo a nucleação, precipitação e decantação (FALK, Gilberto *et al.*, 2016; LOPES, Osmando F. *et al.*, 2015). O oxalato amoniacal de nióbio (OAN) é o precursor mais utilizado por possui solubilidade em água, sendo necessário uma oxidação forte suficiente para remover contaminantes de NH_3 e carbono do complexo e precipitar as nanopartículas de Nb_2O_5 insolúveis (DA SILVA, Gelson T.S.T. *et al.*, 2019a; OLIVEIRA, 2019). Modificação comum na metodologia para a degradação orgânica sem alterar a estrutura do material é o uso de oxidante forte como H_2O_2 sob baixas temperaturas (SILVA, Roberta R.M. *et al.*, 2020).

A fase do *gel* pode ocorrer por duas rotas distintas, polimérica e coloidal. Em que na rota polimérica contém uma rede tridimensional formada pela interconexão de cadeias macromoleculares (FALK, Gilberto da Silva, 2017; FILHO, Paulo C. de Sousa *et al.*, 2015). A coloidal é uma rede sólida contínua contendo uma fase líquida independente, resultado da desestabilização de uma suspensão coloidal que pode ocorrer devido à redução da dupla camada elétrica que envolve as partículas como metais semicondutores, exemplo o Nb_2O_5 (LOPES, Osmando F. *et al.*, 2015; OLIVEIRA, 2019). A fase de *sol*, é um sistema dominado por forças de atração de *Van der Waals* em que forças gravitacionais são consideradas desprezíveis e as interações são cargas elétricas de superfície (água para este projeto) (MORENO, 2012; OLIVEIRA, 2019). A transição do estado de *sol* para o estado de *gel* é acompanhada por mudanças significativas nas propriedades físicas e químicas do sistema, através da reação química de hidrólise e condensação que ocorre no sistema, como a viscosidade que pode ser acompanhada por caracterização reológica (DLS) ou DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) e/ou elétrica como o potencial zeta (FALK, Gilberto *et al.*, 2017; OLIVEIRA, 2019).

A formação do sólido na síntese deve atingir a temperatura de 80 °C na solução para que favoreça termodinamicamente a germinação da nucleação e precipitação no grau de solubilidade correta ($S = \frac{\text{Concentração analítica}}{\text{Concentração de Saturação}} = \frac{C_0}{C_s}$). A precipitação deve ocorrer efetivamente com a solubilidade (S) da solução maior que 1, em condição de concentração supersaturada (C_s). Ou seja, os íons em solução se aglomeram (germinação) de tal forma que ocorre formação de cristalitos (nucleação dos colóides) em processo espontâneo ($\Delta G < 0$) aumentando a massa destes cristalitos

ocorrendo a precipitação que é favorecida com aumento de temperatura (SCHMAL, 2016). O processo está ilustrado na FIGURA 23.

FIGURA 23 – PROCESSO DA PRECIPITAÇÃO EM SOLUÇÃO SUPER SATURADA.

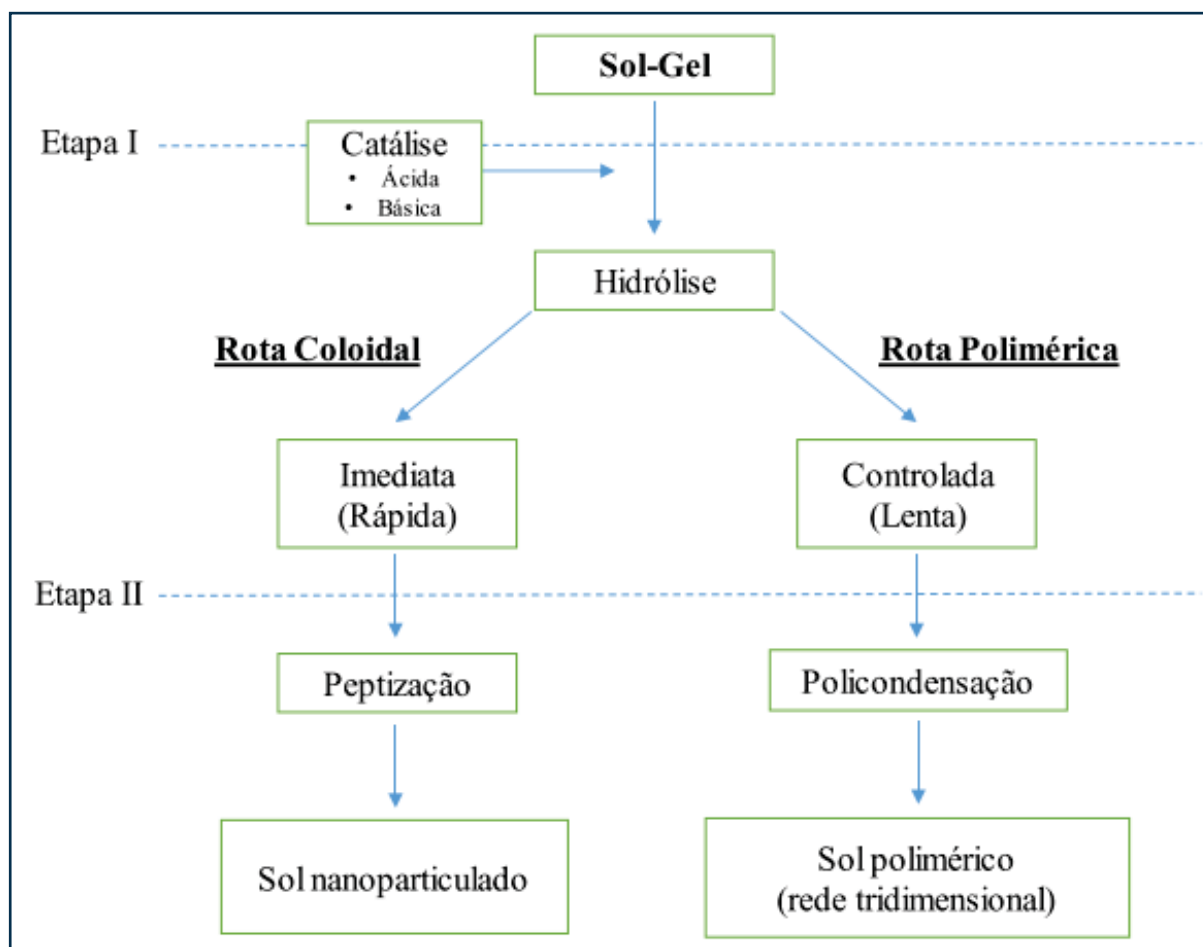


FONTE: SCHMAL, 2016. pg. 163.

Para a condição ideal de precipitação na metodologia *sol-gel* a solubilidade deve encontrar-se em supersaturação ($S \gg 1$). Ocorrendo formação de pequenas partículas com grande velocidade pela nucleação homogênea tempo suficiente para a formação do precipitado. A literatura mostra que é necessário cerca de 1 h para atingir a precipitação para o Nb_2O_5 (DA SILVA, Gelson T.S.T. *et al.*, 2019a; SILVA, Roberta R.M. *et al.*, 2020).

Quando o sistema está no estado *sol*, ele exibe o comportamento característico de líquido; quando se torna o estado de *gel*, tem as características de semi-sólido (líquido supersaturado) assim ocorrendo a precipitação do sólido (FALK, Gilberto da Silva, 2017; OLIVEIRA, 2019). A FIGURA 24 mostra as etapas esquematicamente da metodologia *sol-gel*.

FIGURA 24 - ESQUEMA REFERENTE ÀS PRINCIPAIS ROTAS DE SÍNTESE SOL-GEL: COLOIDAL E POLIMÉRICA.



FONTE: FALK (2017).

A metodologia proporciona superfície ativa, para o Nb_2O_5 formando tanto sítios ácido de *Lewis* quanto de *Brønsted*. Como a síntese ocorre geralmente em meio aquoso à baixas temperaturas (80°C), sítios ácidos de *Lewis* são formados concomitantemente com sítios ácido de *Brønsted* e o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) pela desorganização na estrutura do $\text{TT-Nb}_2\text{O}_5$. Os radicais hidroxila são instáveis e podem ser destruídos após a fotorreação do CO_2 tornando o fotocatalisador instável (SAMANTA *et al.*, 2020).

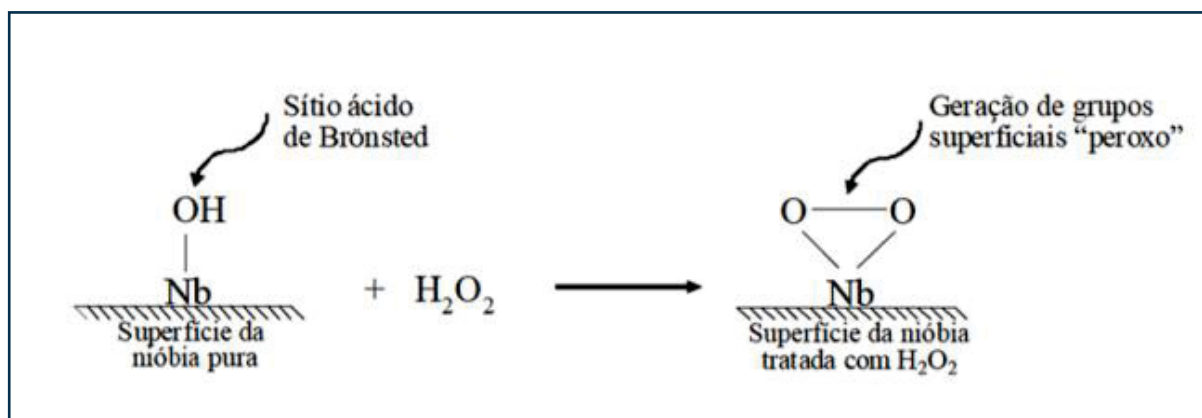
Em geral o tratamento térmico é realizado para estabilização do sólido, esse aquecimento proporciona a degradação dos radicais e estabilidade da acidez de *Lewis* para o Nb_2O_5 . Sendo possível adicionar a entrada de grupamentos fosfatos nesta etapa da síntese do material, em que os íons fosfatos podem ser ligados aos sítios acidez de *Lewis* de Nb_2O_5 formados, proporcionando o aumento e predominância com acidez de *Brønsted*, mantendo as hidroxilas do fosfato estáveis após a fotorreação do

CO₂ e tornando o catalisador mais robusto em meio aquoso. Além de poder alterando o *bandgap* de energia do sólido para absorção no visível, que podem ser testados como fotocatalisadores solares com absorção na região do UV-Vis (BUENO *et al.*, 2019). Transformando-o em um fotocatalisador solar robusto, tornando a fotossíntese artificial possível e aplicável em processos.

No entanto, uma desvantagem desta metodologia, o material precursor deve ser solúvel, sendo necessário um pré-tratamento do material precursor (LOPES, Osmando F. *et al.*, 2015). Como o Nb₂O₅ é insolúvel em água, uma estratégia adotada é a utilização de precursores solúveis, como o complexo de nióbio, o oxalato amoniacal de nióbio (NH₄[NbO(C₂O₄)₂(H₂O)₂].nH₂O - OAN) ou cloreto de nióbio (NbCl₅) (LOPES, Osmando F. *et al.*, 2015; OLIVEIRA, 2019). O OAN é mais barato em comparação ao cloreto, porém a espécie com cloreto é facilmente convertida em óxidos de nióbio na precipitação (OLIVEIRA, 2019). OAN necessita de uma etapa de degradação mais violenta para garantir que todo o complexo do oxalato seja oxidado, deixando a espécie Nb⁵⁺ livre em solução para formar os géis apenas de Nb₂O₅ de superfície ativa livre de impurezas. Uma estratégia para oxidação completa do OAN é adicionar H₂O₂ e calcinação na metodologia de síntese *sol-gel* (DA SILVA, Gelson T.S.T. *et al.*, 2019a; SILVA, Roberta R.M. *et al.*, 2020). Conhecida como método modificada com H₂O₂ ou método do peróxido oxidando (OPM). Essa metodologia também ocorre baixo rendimento na etapa de precipitação dessas nanopartículas, sendo necessárias estudos dos parâmetros de síntese na otimização do precipitado.

O H₂O₂ consiste na oxidação via radicais para degradação dos compostos orgânicos do OAN em meio aquoso, pelo radical hidroxila (*OH), uma espécie altamente reativa (SILVA, Roberta R.M. *et al.*, 2020). Promove a formação dos íons Nb⁵⁺ que são instáveis em solução aquosa, precipitando em sólidos com radicais peróxido importantes possa ocorrer como *HO₂ e *O₂⁻ (NbOOH) na superfície do catalisador sintetizado (LOPES, Osmando F. *et al.*, 2014). O processo sofre indução na formação de complexos peróxido na superfície da estrutura amorfa do nióbio pela oxidação do H₂O₂ ilustrado na FIGURA 25 (DAS *et al.*, 2020; GROMBONI *et al.*, 2007).

Autores indicam que esse grupamento pode favorecer rendimento para o processo fotocatalítico de CO₂ (LOPES, Osmando F. *et al.*, 2015; SILVA, Roberta R.M. *et al.*, 2020). Os grupos superficiais conhecido como complexos peróxido-nióbio (NbOOH) apresentam coloração amarelada e são formados a partir do contato da nióbia com peróxido de hidrogênio (DA SILVA, Gelson T.S.T. *et al.*, 2019a).

FIGURA 25 - MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DA NIÓBIA APÓS O TRATAMENTO COM H_2O_2 .

FONTE: SILVA, ROBERTA (2020).

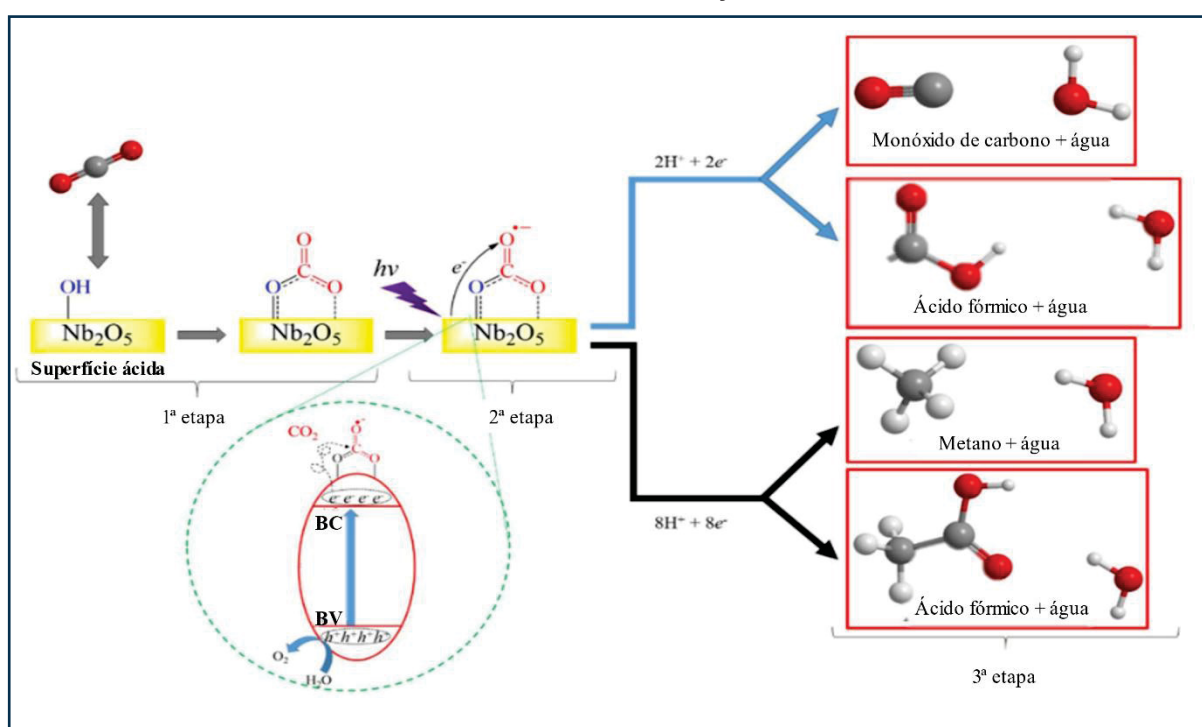
Silva, Roberta *et al.* (2020) avaliaram o deslocamento de *bandgap* em diferentes concentrações de H_2O_2 e OAN, os resultados mostraram que o peroxo-complexo de nióbio foi formado pela adição de H_2O_2 e não teve influência nas *bandgap*, sugerindo que deve favorecer apenas na adsorção do CO_2 pela geração dos radicais ($^*\text{OH}$, $^*\text{HO}_2$, $^*\text{O}_2^-$) na superfície do catalisador nos processos de fotodegradação (DAS *et al.*, 2020; SAMANTA *et al.*, 2020). O estudo mostrou que em geral adiciona-se H_2O_2 em excesso Nb/ H_2O_2 1:2 de precursor (OAN) na síntese *sol-gel* para garantir a formação do peroxo-complexo de nióbio (SILVA, Roberta R.M. *et al.*, 2020). Sabendo que o OAN possui solubilidade na faixa de (60-160) gramas de nióbio por litro de água, em temperaturas de (20-80) °C é possível garantir a saturação em condições adequadas para a síntese (OLIVEIRA, 2019).

Outro estudo recente, DA SILVA, Gelson T.S.T. *et al.* (2019) avaliaram a capacidade de fotorredução do CO_2 utilizando Nb_2O_5 preparado pela metodologia *sol-gel* modificada com H_2O_2 em meio aquoso, com variações no pós-tratamento de calcinação dos catalisadores sintetizados variando a temperatura até 600 °C caracterizando-o. Aplicou-o em fotorredução de CO_2 produzindo com ácido acético (CH_3COOH) e ácido fórmico (CHOOH) como produto majoritário, além de gás carbônico (CO) e metano (CH_4) com os melhores resultados sob baixa temperatura (150 °C). O estudo mostrou que a variação de temperatura tem relação com a acidez do material e conversão dos produtos na fotorredução de CO_2 .

O mesmo estudo de DA SILVA, Gelson T.S.T. *et al.* (2019) propôs que a rota reacional da fotorredução do CO_2 ocorre em três etapas, em que o óxido de nióbio se comporta como um catalisador ácido Lewis/Brønsted bifuncional ocorrendo a

adsorção do CO₂ em meio aquoso. Após isso, ocorre a ativação do catalisador por radiação UV, gerando portadores de carga no semiconductor. Por fim, ocorre redução do CO₂ pela transferência de carga com a oxidação da água, forma oxigênio molecular durante esse processo, em que o elétron da superfície do catalisador é transferindo para o CO₂ adsorvido. Formam-se espécies intermediárias carboxil, que são reduzidas na sequência por um elétron, um próton ou um radical de hidrogênio, rompendo as ligações C-O e formando ligações C-H (FIGURA 26).

FIGURA 26 - ROTA REACIONAL DA FOTORREDUÇÃO DE CO₂ UTILIZANDO Nb₂O₅.



FONTE: ADAPTADO DA SILVA, Gelson T.S.T. et al. (2019).

DA SILVA, Gelson T.S.T. et al. (2019) obtiveram resultados inovadores ao utilizar Nb₂O₅ preparado pelo método *sol-gel* na fotorredução de CO₂. No entanto, um dos produtos majoritários foi o ácido fórmico indicando que intermediário formado é instável. Além disso, os rendimentos dos produtos foram baixos e houve desativação no terceiro ciclo reacional. Vale ressaltar que a quantificação dos líquidos foi realizada por cromatografia de alta eficiência (HPLC), cuja precisão e exatidão em baixas concentrações podem ser limitadas, não abrangendo todo o espectro de possíveis substâncias formadas (CHATTERJEE et al., 2020).

Portanto, a adição da etapa de fosfatização no final da síntese pode modificar a superfície ácida do material, mantendo as hidroxilas do fosfato estáveis após a fotorreação do CO_2 em meio aquoso. Isso pode aumentar o desempenho em ciclos reacionais subsequentes. Melhorar a adsorção do $^*\text{CO}_2^-$, aumentar a fotoexcitação eletrônica e direcionar os elétrons para os intermediários formados e aumentar sua estabilidade, alterando a seletividade para produtos mais complexos, como o metanol, e aumentando o rendimento de produção. Além disso, a fosfatização pode alterar o *bandgap* do sólido para permitir absorção na faixa do visível, tornando-o um fotocatalisador solar robusto e viabilizando a fotossíntese artificial solar.

A modificação da superfície do fotocatalisador com fosfato permite ajustar sua acidez superficial e analisar o impacto dessa modificação na eficiência da reação de fotorredução. É possível comparar a variação dessa acidez e investigar como isso afeta o resultado da reação com metodologia de análise adequadas. A fim de investigar a acidez em meios aquosos, a concentração dos sítios ácidos (Cas) será avaliada utilizando um método de titulação indireta das suspensões aquosas, levando em consideração os sítios ácidos de *Brønsted*, conforme descrito por *Forni* (1974) (FORNI, 1974).

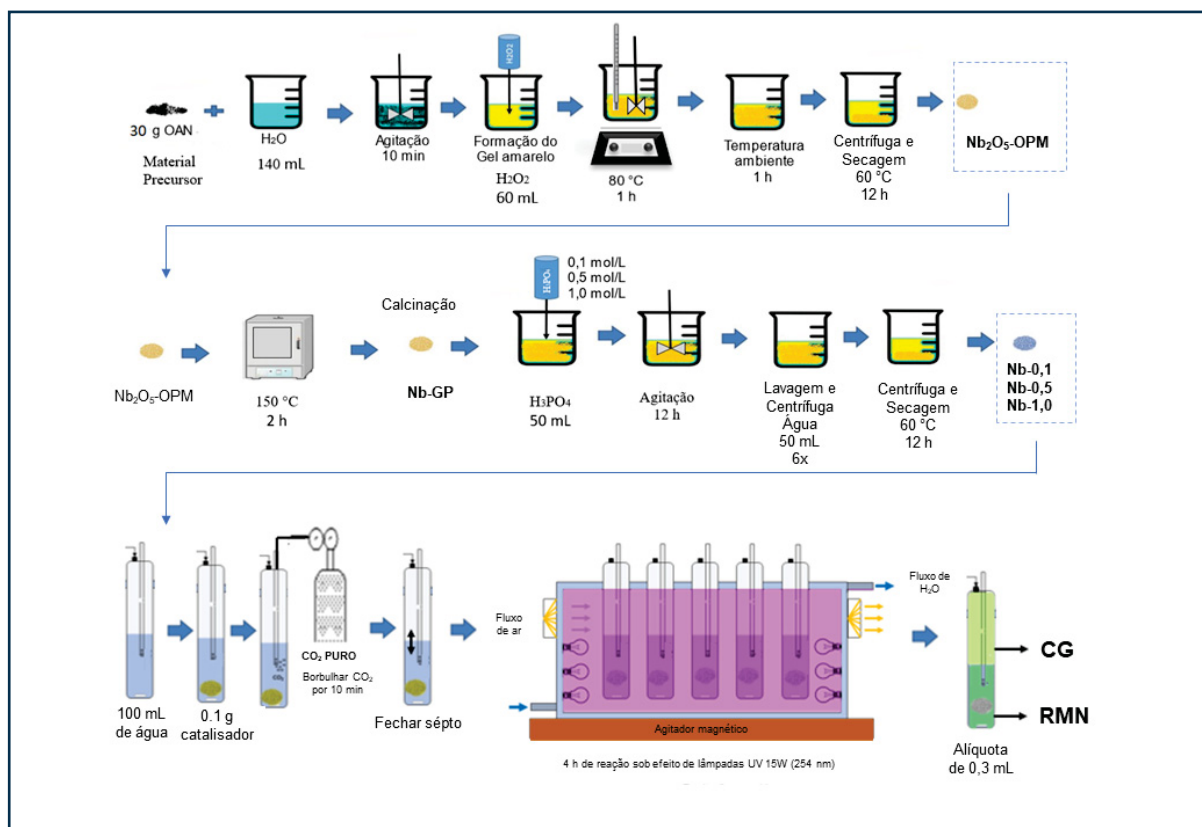
Além disso, diversas técnicas de caracterização, como DRS, DRX, MEV/EDS, MET, TGA, CHN, FTIR, FRX, Raman, adsorção/dessorção de N_2 , XPS e AFM-IR devem ser empregadas para compreender o fotocatalisador a ser desenvolvido e avaliar sua estrutura pós reação. Adicionalmente, a quantificação dos produtos líquidos da fotorredução pode ser refinada por meio da metodologia de RMN desenvolvida por *Chatterjee* (2020) ampliando o espectros de produtos fotorreduzidos em baixa concentração em meio aquoso (CHATTERJEE *et al.*, 2020).

4 MÉTODOLOGIA

4.1 FLUXOGRAMA DE ATIVIDADES

O processo de investigação para a fotorredução do CO_2 utilizando fotocatalisadores sintetizados e modificados com ácido fosfórico envolve quatro fases principais: síntese/modificação e caracterização do fotocatalisador, teste inicial sob luz UV-C e caracterização do fotocatalisador após a reação (FIGURA 27). A reação ocorreu durante quatro ciclos de reação subsequentes para avaliar a durabilidade dos fotocatalisadores.

FIGURA 27 - FLUXOGRAMA DO PROCESSO DA PESQUISA.



FONTE: O AUTOR (2023).

Observou-se que, no final do segundo ciclo de reação, o catalisador fica completamente branco, e uma análise final da mudança de cor do catalisador (item 5.3), indicando possíveis alterações físicas ou químicas na sua superfície.

4.2 SÍNTESE DOS FOTOCALISADORES

O desenvolvendo do fotocatalisador ácido a base de Nb_2O_5 foram sintetizados pelo método de *sol-gel* modificado com H_2O_2 , formando o pentóxido de nióbio reativo com superfície modificada ($\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-OPM}$), de acordo com o método descrito por DA SILVA, Gelson T.S.T. *et al.* (2019), com o melhor resultado em temperatura de calcinação de 150 °C utilizado como o grupo de controle experimental denominado como (Nb-GP), propriedade na TABELA 5 (DA SILVA, Gelson T.S.T. *et al.*, 2019a).

TABELA 5 – PARÂMETROS DE SÍNTESE DA METODOLOGIA SOL-GEL.

Parâmetros de síntese do Grupo de controle (Nb-GP)	Melhor resultado
Precursor (Diluição)	30 (g) Oxalato amoniacal de nióbio (OAN) em 140 (mL) de água
Pré-tratamento (Oxidação)	60 (mL) de H_2O_2 em 80 (°C) por 1h
Método (Precipitação)	<i>Sol-gel</i>
Pós-tratamento (Aquecimento)	150 (°C) por 2 (h)

O catalisador (Nb-GP) foi submetendo a diferentes tratamentos de fosfatização para posterior reação de fotorredução do CO_2 (TABELA 6).

TABELA 6 - PARÂMETROS DA FOSFATIZAÇÃO COM ÁCIDO FOSFÓRICO.

Parâmetros de síntese da fosfatização (Nb-c)	Melhor resultado
Pós-tratamento (massa)	1,0 (g) (Nb-GP)
Pós-tratamento (fosfatização)	Fosfatização do Nb-GP com 200 (mL) de H_3PO_4 em diferentes concentrações (c) de ácido fosfórico (Nb-c) em temperatura ambiente
Pós-tratamento (Secagem)	Lavagem com água e centrifuga do sólido (Nb-c) até pH contante e secagem em 50 (°C) por 12 (h)

Os catalisadores foram fosfatados seguindo as metodologias de Vieira *et al.* (2020), utilizando três concentrações de H_3PO_4 (0,1; 0,5 e 1,0 M) (VIEIRA *et al.*, 2020).

4.2.1 Síntese de Nb_2O_5 pelo método *sol-gel* modificado do peróxido oxidante (OPM)

O precursor oxalato amoniacal de nióbio (30 g, CBMM, Brasil) foi dissolvido em água destilada (140 mL) sob agitação vigorosa por cerca de 10 min, até completa dissolução. Em seguida, foram adicionados 60 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) à solução, que inicialmente era transparente e tonou-se amarela, indicando a

formação de um peróxido complexo de nióbio ($\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-OPM}$). Ainda sob agitação, a solução foi aquecida a 80 °C por 1 h em manta de aquecimento, para a formação de um *gel* amarelo (FIGURA 50). Após a completa formação do *gel*, o produto foi então esfriado até temperatura ambiente e finalmente separado via centrifugação. Logo após, o sólido foi seco a 50 °C por 12 h para obtenção do pentóxido de nióbio reativo ($\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-OPM}$).

4.2.2 Tratamento térmico e fosfatização do $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-OPM}$

O produto da síntese ($\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-OPM}$) foi tratado à 150 °C por 2 h usando taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} em cadinhos de alumina (DA SILVA, Gelson T.S.T. *et al.*, 2019a), o material produzido foi identificado como Nb-GP. Posteriormente, este material foi submetido em meio ácido para o processo de fosfatização em H_3PO_4 (FIGURA 51). Para isso, 1,0 g do material (Nb-GP) foi disperso em 200 mL de solução aquosa de H_3PO_4 em três diferentes concentrações (0,1; 0,5 e 1,0) mol L^{-1} (TABELA 7).

TABELA 7 – NOMENCLATURA DOS FOTOCALISADORES SINTETIZADOS.

AMOSTRA	$[\text{H}_3\text{PO}_4]$ (mol L^{-1})	Condições de síntese
Nb-GP	0	Grupo de controle do trabalho de Da Silva, Gelson T.S.T. <i>et al.</i> (2019) à 150° C
Nb-0,1	0,1	Nb-GP fofatado em H_3PO_4 0,1M por 48 h
Nb-0,5	0,5	Nb-GP fofatado em H_3PO_4 0,5M por 48 h
Nb-1,0	1,0	Nb-GP fofatado em H_3PO_4 1,0M por 48 h

Cada solução foi agitada durante 48 h à temperatura ambiente a fim de completar a etapa de fosfatização do Nb_2O_5 (VIEIRA *et al.*, 2020). O sólido foi separado por centrifugação, lavado com água deionizada até neutralização do pH e seco a 50 °C por 12 h. As amostras foram referidas como Nb-c, onde c é a concentração do ácido.

4.3 TÉCNICAS CARACTERIZAÇÃO

A acidez dos catalisadores fora avaliada e correlacionada com a produção, rendimento e seletividade molar no ensaio de fotorredução do CO₂, a fim de estudar a influência da acidez. Em meios aquosos a medida de acidez é indicada pela concentração dos sítios ácidos (*Cas*), pelo método da titulação indireta das suspensões aquosas que considera os sítios ácidos de *Brønsted*, conforme descrito por *Forni* (1974). Os resultados de caracterização do padrão (Nb-Pad) estão expressão na TABELA 8 e ANEXO 9, comparado ao grupo de controle (Nb-GP) nas mesmas condições de síntese de *DA SILVA, Gelson T.S.T. et al.* (2019).

TABELA 8 – CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR PADRÃO.

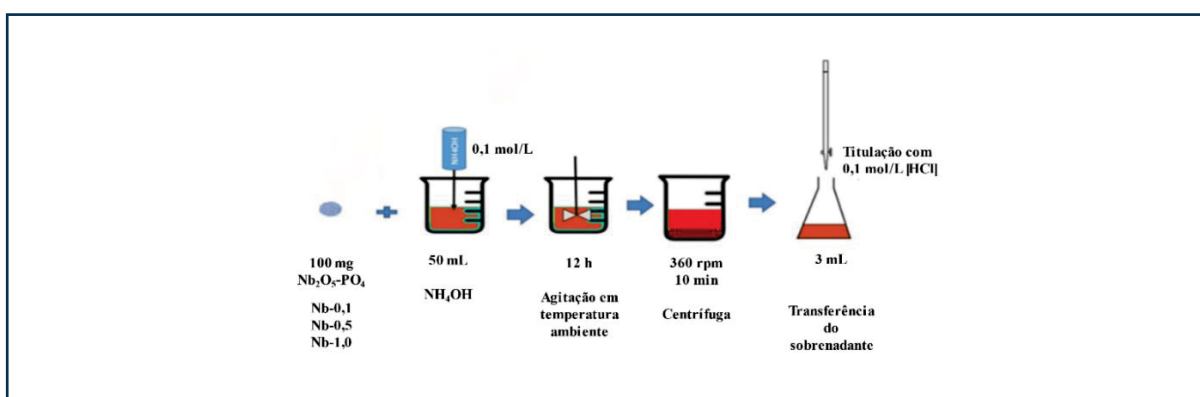
Caracterização do catalisador padrão (Nb-Pad)	Melhor resultado
Cas (mmol g ⁻¹)	1,4
<i>Bandgap</i> por DRS (eV)	3,0
C (%)	1,32
H (%)	2,76
N (%)	1,46
C (μmol L ⁻¹)	109,9
H (μmol L ⁻¹)	197,0
N (μmol L ⁻¹)	0,0028
S _{BET} (m ² /g)	13,0
V _p (cm ³ /g)	0,013
Nb 3d no XPS (eV)	206 - 212
C 1s no XPS (eV)	283 - 291
O 1s no XPS (eV)	529 - 534
Perda de 25% em massa no TGA (°C)	300
Perda de 30% em massa no TGA (°C)	550
DRX	Amorfo

Além disso, foram realizadas outras técnicas de caracterização de sólidos, complementares para compreender a forma como o fosfato está ligado à superfície do material e suas propriedades.

4.3.1 Quantificação da concentração dos sítios ácidos de *Brønsted* (*Cas*)

A quantificação dos sítios ácidos nas amostras de Nb₂O₅ após a fosfatização foi realizada por meio de titulação das espécies de ácido liberadas em solução alcalina usando um medidor de pH calibrado (QX 1500 Plus Qualxtron). Primeiramente, 100 mg de amostra foi adicionada a um Erlenmeyer contendo 50 mL de solução de NH₄OH 0,1 mol L⁻¹ (FIGURA 28).

FIGURA 28 – PROCEDIMENTO PARA QUANTIFICAÇÃO DOS SÍTIOS ÁCIDOS.



FONTE: O AUTOR (2023).

O frasco foi selado e mantido sob constante agitação por 12 h e foi coletado uma alíquota de 3 mL da suspensão resultante e titulada com solução de HCl 0,1 mol L⁻¹ (Eq. 1) (DA SILVA, Gelson T.S.T. *et al.*, 2019a; FORNI, 1974; SUN, Qing *et al.*, 2006).

$$C_{as} = \frac{[C_{NH_4OH} \cdot V_{NH_4OH}] - [C_{HCl} \cdot V_{HCl}]}{m_{cat}} \quad \text{Eq. 1}$$

Em que: *Cas* – concentração de sítios ácidos (em mmol g⁻¹); *C_{NH4OH}* – concentração de NH₄OH (0,1 mol L⁻¹); *C_{HCl}* – concentração de HCl (0,1 mol L⁻¹); *V_{NH4OH}* - volume da solução de NH₄OH (3 mL); *V_{HCl}* – volume da solução de HCl (ponto de equivalência da titulação); *m_{cat}* – quantidade do sólido (~100 mg).

Envolve adicionar uma base fraca (NH₄OH) de concentração conhecida a uma massa padrão de sólido em volume conhecido de solução até o equilíbrio e monitorar a sutil queda de pH da suspensão aquosa formada, indicando a acidez do material. A troca iônica entre NH₄⁺ e o H⁺ do sólido em contato com o líquido básico diminui o pH, permitindo determinar a acidez com diferença de pH medido ao titular com HCl (FORNI, 1974).

Para determinar a concentração de acidez molar (Cas), é realizado a neutralização da suspensão aquosa em equilíbrio por ácido forte de concentração conhecida, como HCl, e o volume de ácido no ponto de inflexão da curva potenciométrica (ANEXO 14), permite calcular a concentração de base na suspensão aquosa em equilíbrio, a diferença entre a concentração básica no início e no equilíbrio determina de maneira indireta a concentração dos sítios ácidos (Cas) do catalisador com a Eq. 1 que reflete a correlação entre a queda de pH e a acidez do catalisador.

O tempo padrão de equilíbrio é de 12h, após o qual a nova suspensão aquosa é titulada para determinar a concentração ácida (FORNI, 1974; SUN, Qing *et al.*, 2006). Considerando que o volume de ácido consumido reflete a quantidade de sítios ácidos ativos; quando Cas é zero, os sítios ácidos de *Brønsted* estão ausentes, quando maior o valor Cas indica que o sólido apresenta mais sítios ácidos de *Brønsted*.

4.3.2 Fluorescência de raios-X dispersiva de comprimento de onda (WD-XRF)

O espectrômetro de Fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda (WD-XRF), modelo ZSX Primus II (Rigaku) com capacidade máxima de quantificação de $Z < 15$ foi utilizado para caracterizar os catalisadores produzidos. As análises de WD-XRF foram realizadas em 500 mg de amostra em uma porta amostra com diâmetro de 30 mm e altura de aproximadamente 7 mm. Após as análises, a quantificação elementar foi feita via *software* pelo método dos parâmetros fundamentais com a correção de matriz e supressão de fundo.

4.3.3 Difração de Raios-X (DRX)

As fases cristalinas dos catalisadores foram caracterizadas por difração de raios-X (RDX) no intervalo 2θ de 10 a 80 ° usando um difratômetro Shimadzu XRD-6000 operando com radiação $CuK\alpha$ filtrada por níquel, em modo de varredura contínua com largura de passo de 0,02 ° e velocidade de varredura de 2 ° min^{-1} .

4.3.4 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier e Reflexão Total Atenuada (FTIR/ATR)

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

4.3.5 Análise Termogravimétrica (TGA/DTG)

A análise termogravimétrica dos catalisadores foi realizada para determinar a temperatura de calcinação do material, visando sua estabilidade térmica e identificação na remoção de possíveis resíduos de síntese, sem alterar a sua estrutura. Para isto, foi utilizado um equipamento TGA Q500 com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ em atmosfera de ar sintético (60 ml min^{-1}) e nitrogênio (40 ml min^{-1}) no intervalo de temperatura de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ utilizando porta amostra de alumínio com 10 mg de amostra. Ampliando a derivada de primeira ordem nas curvas de TGA.

4.3.6 Espectroscopia de Espalhamento Raman

A espectroscopia de espalhamento Raman foi utilizada para obter informações sobre as propriedades estruturais dos materiais. Os espectros de espalhamento Raman das amostras foram medidos em temperatura ambiente usando um Microscópio Raman Confocal Witec alpha 300R com resolução lateral de 200 nm, resolução vertical de 500 nm equipado com microscópio Olympus TM BX41 com laser de X-Axis A3 532nm, 46mW 100x 60x3s (CRR).

4.3.7 Microscopia eletrônica por varredura e espectroscopia de energia dispersa por raios X por energia dispersiva (MEV/EDS)

Os aspectos morfológicos dos materiais como tamanho, forma e distribuição do tamanho das partículas são fatores que podem influenciar de maneira significativa a atividade fotocatalítica. Assim, a análise morfológica dos materiais foi realizada por microscopia eletrônica de varredura. Além disso, utilizou-se a análise de espectroscopia de energia dispersa por raios X (EDS) para realizar a análise dos elementos das amostras e evidenciar presença de fósforo. As micrografias das amostras foram obtidas utilizando o equipamento MEV modelo VEGA 3, marca TESCAN, com uso dos detectores de elétrons retroespalhados (BSE) e elétrons secundários (SE), equipado com sistema de espectroscopia de energia dispersa por raios X por energia dispersiva (EDS), marca *Oxford Instruments*, com a tensão do feixe de elétrons de 20 kV, distância de trabalho de 15 mm, intensidade do feixe de 15,00 e modo de resolução para a varredura.

4.3.8 Microscopia eletrônica por transmissão (TEM) e Microscopia eletrônica por transmissão de alta resolução (HRTEM)

A microscopia eletrônica de transmissão e microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução foi realizada em um equipamento JEOL JEM 1200EX-II. Com resolução de 0,5 nm permite magnificações de até 600 kx. Análises com temperatura controlada de -180 a +110°C. Análises cristalográficas por Difração de Elétrons em Área Seleccionada (SAED). O registro das imagens foi feito através da câmera CCD Gatan (BioScan) e da câmera de alta resolução CCD Gatan (Orius SC1000B). Os parâmetros usados foram HT: 120,0 kV; Spotsize 5; Imagens: 2kx; 10kx; 25kx; 50kx; 100kx. Para esta análise, as amostras foram previamente dispersas em isopropanol e submetidas a ultrassom para a dispersão das partículas no solvente. Em seguida o material foi depositado sobre um filme ultrafino de carbono amorfo sustentando em tela de cobre de 400 mesh.

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

As propriedades ópticas dos materiais foram analisadas por espectroscopia óptica na região do ultravioleta e do visível (UV-Vis). Os espectros ópticos na região UV-Vis possibilita calcular a energia da região de banda proibida (*bandgap*), bem como a extensão do espectro de absorção de luz pelo semicondutor. Assim, os espectros UV-Vis das amostras sólidas foram obtidos na temperatura ambiente, no comprimento de onda entre (200-800) nm em espectrofotômetro Varian Cary UV-Vis (5G). As energias de *bandgap* dos materiais foram determinadas através do método proposto por *Wood & Tauc* (WOOD *et al.*, 1972). A literatura reporta que compostos de nióbio sintetizados exibem transições eletrônicas indiretas entre as bandas do semicondutor, foi utilizada para calcular a *bandgap* do material (DA SILVA, Gelson T.S.T. *et al.*, 2019a; OLIVEIRA, Jéssica A. *et al.*, 2021). Esse modelo consiste em plotar $(\alpha h\nu)^{1/2}$ em função de $h\nu$, e determinar o intercepto da linha tangente no eixo x, onde α é o coeficiente de absorção, h a constante de Planck e ν a frequência da luz (FERRAZ *et al.*, 2019; SILVA, Roberta R.M. *et al.*, 2020).

4.3.10 Espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS)

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

4.3.11 Análise elementar quantitativa de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN)

A análise quantitativa de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) foram realizados nos catalisadores para identificar residual orgânico na síntese. As análises CHN foram conduzidos em um analisador elementar Perkin Elmer 2400. Utilizou-se

cerca de 10 mg de amostras, foi selada em uma cápsula de alumínio. A amostra foi conduzida para um tubo de pirólise e aquecida a cerca de 900°C em uma atmosfera de oxigênio puro. O carbono, hidrogênio e nitrogênio são oxidados a CO₂, H₂O e óxidos de nitrogênio. Os produtos gasosos foram transportados em um fluxo de hélio para uma câmara contendo cobre aquecido, onde os óxidos de nitrogênio foram reduzidos a N₂ e o excesso de O₂ foi removido. O gás transportou a mistura de CO₂, H₂O e N₂ para a câmara de análise, separados usando cromatografia gasosa frontal sem fase móvel e detectado por condutividade térmica. Registrando as porcentagens de C, H e N com precisão <0,3% (HOUSECROFT *et al.*, 2012).

4.3.12 Análise textural pelo método Adsorção/Dessorção de nitrogênio

A técnica de fisissorção de nitrogênio foi utilizada para avaliar a área superficial específica (S_{BET}), o volume total e o diâmetro dos poros das amostras. A caracterização foi realizada no equipamento Micromeritics (ASAP 2020) a temperatura de 77 K. A área superficial específica foi calculada através do método *Brunauer-Emmett-Teller* (BET). As amostras foram previamente desgaseificadas a 350 K sob vácuo até uma pressão de desgaseificação <10 µmHg durante 3h e 30min. Através da classificação do tipo de isoterma das amostras, verificou-se que as amostras apresentam estrutura microporosa, portanto, o volume total e o diâmetro dos poros foram calculados através do método da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) estimado a partir da quantidade de N₂ adsorvido a uma pressão relativa P/P_0 de 0,98. (BARDESTANI *et al.*, 2019; LASTOSKIE, 2000). A energia de adsorção (ΔH_{ADS}), foi obtido a partir da contante C de BET das curvas das isotermas de adsorção (BALDOVINO-MEDRANO *et al.*, 2022). A isoterma de BET é expressa pela Eq. 2 (BARDESTANI *et al.*, 2019; CASTELLAN, 1986; KONDOR *et al.*, 2021):

$$V = \frac{V_m C_{\text{BET}} Z}{(1-Z) [1+(C-1) Z]} \quad \text{ou} \quad \frac{Z}{V (Z-1)} = \frac{1}{V_m C_{\text{BET}}} + \frac{C_{\text{BET}}-1}{V_m \cdot C_{\text{BET}}} Z \quad (\text{linearizada}) \quad \text{Eq. 2}$$

Onde: V – volume de gás adsorvida no equilíbrio por unidade de adsorvente (dm³ g⁻¹); V_m – volume de gás adsorvido para formar uma monocamada por unidade de massa de adsorvente (dm³ g⁻¹); Z – razão da pressão submetida na adsorção (p) pela pressão de vapor do gás adsorvido (p^*), dado por $Z = p/p^*$; C_{BET} – razão da constante de equilíbrio na formação da primeira camada concentração do adsorbato (K_1) pela contante de equilíbrio para o processo total (K), relaciona com o tamanho do

poro e os calores de adsorção e de liquefação do gás dado por pela Eq. 3 (BALDOVINO-MEDRANO *et al.*, 2022; SHAW, 1992).

$$C_{\text{BET}} = K_1/K = e^{[(q_a - q_l)/(RT)]} \quad \text{Eq. 3}$$

$$\Delta H_{\text{ADS}} = R T \ln (C_{\text{BET}}) \quad \text{Eq. 4}$$

Em que: q_a : calor de adsorção na primeira camada; q_l : calor de liquefação do adsorbato em todas as outras camadas; R = constante universal dos gases ($R = 8,314598 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$); T = temperatura em Kelvin.

De acordo com a Eq. 2 linearizada obtém-se uma reta com coeficiente angular ($a = \frac{C_{\text{BET}} - 1}{V_m C_{\text{BET}}}$) e linear ($b = \frac{1}{V_m C_{\text{BET}}}$). O volume da monocamada de gás adsorvido (V_m) e a constante de BET (C_{BET}), são obtidos pela relação da inclinação e a intersecção no intervalo de pressão relativa.

$$Vm = \frac{1}{a+b} \quad \text{Eq. 5}$$

$$C_{\text{BET}} = \frac{1}{b} + 1 \quad \text{Eq. 6}$$

Com esses parâmetros é possível determinar a área superficial específica (S_{BET}) expresso em [$\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$] de um sólido, calculada conforme a Eq. 7 (KONDOR *et al.*, 2021; SANTANA *et al.*, 2012):

$$S_{\text{BET}} = \frac{V_m \sigma N_A}{m V_{\text{id}}} \quad \text{Eq. 7}$$

Sendo: σ – é a área efetiva ocupada por uma molécula de adsorbato (nitrogênio: $1,6 \times 10^{-20} \text{ m}^2$); N_A – é o número de Avogadro ($6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$); m – massa de adsorbato (g); V_{id} – é o volume molar do gás ideal nas condições normais de temperatura e pressão - CNTP ($22,4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$).

Além da área superficial específica (S_{BET}) com as isotermas é possível obter mais informações superficiais do sólido como comportamento da isoterma. As isotermas de adsorção podem ser agrupadas em seis classes, os tipos de I a V da classificação foram propostas por *Brunauer* e o tipo VI por *Pierce* (BARDESTANI *et al.*, 2019; TEIXEIRA *et al.*, 2001).

4.3.13 Espectroscopia do Ultravioleta e Visível (UV-Vis)

Os espectros UV-Vis para avaliar o actinômetro descrito no item 0 com espectrofotômetro (Scinco, S-1100), na região de (190-1000) nm, em cubeta de quartzo com 1 cm de caminho ótico.

4.3.14 Ressonância magnética nuclear de sólidos (RMN-MAS)

Para identificação do fósforo no Nb_2O_5 em estado sólido foi realizada utilizando ressonância magnética nuclear de sólidos (RMN-MAS) conforme métodos clássicos aplicados a fosfatos de nióbio (GIRARD *et al.*, 2017). O experimento seguiu o protocolo descrito por Vieira *et al.* (2021), que também aplicou espectroscopia ^{31}P MAS NMR com desacoplamento de ^{93}Nb , para caracterizar a estrutura porfirínica do fósforo em fosfatos de nióbio (VIEIRA *et al.*, 2021a). Relatado no ANEXO 19.

4.3.15 Microscopia de força atômica integrado ao infravermelho (AFM-IR)

A AFM (*Anasys instruments*, nanoIR2-s) foi utilizada para caracterizar a superfície dos recobrimentos obtidos por sonda *tapmode* por conta do arraste da sonda por contato pela baixa fixação da amostra no substrato de ouro. As análises foram realizadas em modo dinâmico utilizando pontas do tipo Nanosensor de 50 nm.

Foram realizadas varreduras em um intervalo de 2 μm até 40 nm. Uma vez obtidas as imagens do recobrimento, foi utilizado o *software Gwyddion 5.0* para o tratamento dos dados: obtenção dos perfis topográficos, cálculo do tamanho de partícula e rugosidade do recobrimento. A resolução foi delimitada mecanicamente pela sonda com resolução de 5 μm . Foi utilizado laser de IR (MIRcat-QT-2400, 10137) com estágio de (917-1934) cm^{-1} com pulso de ~340kHz e 50kV emissão (5,17-10,9) μm e potência máxima de 375 mW.

Para esta análise, uma ponta de espátula pequena das amostras fora previamente dispersada em 500 μL água ultrapura e submetidas a ultrassom (Unique, USC-1400A) em potência máxima (40kHz) por 10 min em temperatura ambiente para a dispersão das partículas no solvente. A amostra foi diluída mais 2 vezes com o mesmo procedimento, com uma alíquota de 10 μL completos em 500 μL e sonificado por 10 min a cada diluição. Em seguida o material foi gotejado (1 μL) sobre um filme

ultrafino de ouro sustentando em *waffer* de 5x5 mm. Em seguida ocorreu a secagem em fluxo de N₂ em temperatura de 22,6 °C com umidade de <5% por 12 h. O substrato de ouro foi fixado no disco magnético sob o microscópio (Kolmar Tecnologies, KLD-0.5-J1-3/11) com purga de N₂ operando em 22 °C e umidade 22%.

4.4 FOTORREDUÇÃO CATALÍTICA DO CO₂

Os ensaios de fotorredução de CO₂ foram efetuados utilizando 100 mg de amostra em 100 mL de água destilada, durante um período de 4 h, sob irradiação UVC de seis lâmpadas Osram (15 W, 254 nm) (OLIVEIRA, Jéssica A. *et al.*, 2021). A saturação do sistema de reação foi atingida sob um forte fluxo de CO₂ (34,5 mmol L⁻¹) de elevada pureza durante 10 min (DOS REIS *et al.*, 2023; SUN, Zhenyu *et al.*, 2017).

Os catalisadores foram dispersados em tubos de quartzo de 150 mL equipados com septos para permitir a entrada de CO₂ e a coleta de produtos gasosos. A reação foi mantida sob agitação constante, a 15 °C, utilizando um banho termostático. Após a reação, os produtos líquidos foram identificados e quantificados por ressonância magnética nuclear (RMN) de ¹H (600 MHz, Ascend™ 600, Bruker), a 25 °C (4.4.2). Os produtos em fase gasosa gerados foram analisados por cromatografia gasosa (Trace 1310, Thermo), utilizando peneira molecular 13X e colunas Porapack N. O gás de arraste foi o argônio, e os detectores de ionização de chama (FID) e de condutividade térmica (TCD) foram mantidos a 150 °C e 200 °C, respectivamente (item 4.4.1). Foram realizadas três experiências de controle: i) sem catalisador, sob irradiação UV; ii) com catalisador, sob irradiação no visível; e iii) utilizando um fluxo de N₂, em vez de CO₂.

O ensaio de fotorredução realizado seguiu os parâmetros definidos de acordo com DA SILVA, Gelson T.S.T. *et al.* (2019) (TABELA 9). A potência da lâmpada foi ajustada para 15 W, garantindo a incidência adequada de fótons no catalisador. Foi utilizado reator cilindro de quartzo 50 mL em batelada, com 6 lâmpadas posicionadas ao redor para melhorar a eficiência quântica e a praticidade operacional do experimento refinado (OLIVEIRA, Jéssica A. *et al.*, 2021; PRADO, A. C.F. *et al.*, 2021).

TABELA 9 – CONDIÇÃO OPERAÇÃO DO ENSAIO DE FOTORREDUÇÃO.

Condição operacional do reator	Melhor resultado
Massa do catalisador (mg)	100
Quantidade de água (mL)	100
Agitação magnética (RPM)	150
lâmpada UVC PHILIPS (nm)	254
Potência da lâmpada (W)	15
Temperatura da reação (°C)	150
Tempo de ensaio (h)	4

A fase gasosa foi analisada por Cromatografia Gasosa (CG) (item 4.4.1). Na fase líquida do ensaio de fotorredução, foi empregada uma abordagem utilizando RMN (item 4.4.2) desenvolvida por *Chatterjee*, 2020 para detectar todos os espectros das substâncias líquidas e quantificá-las em baixas concentrações em meio aquoso (*CHATTERJEE et al.*, 2020).

4.4.1 Cromatografia gasosa (CG)

O gás de saturação antes da reação e os produtos gasosos gerados após a fotorredução foram coletados em *sépio* com reator fechado com seringa de 300 μL . Determinados por cromatografia gasosa (Trace 1310, Thermo) equipada com um detector de condutividade térmica (TCD) e acoplada a um detector de ionização de chama (FID) em argônio como gás de arraste. Usando uma coluna empacotada HayeSep N (0,5 m x 1,8") com vazão de 30 mL min^{-1} para H_2 , 300 mL min^{-1} para ar e 30 mL min^{-1} para N_2 e uma peneira molecular 13X e colunas Porapack N (1,5 m x 1,8"). A temperatura do injetor foi ajustada para 150 °C, enquanto as temperaturas dos detectores TCD e FID foram 200 °C e 150 °C, respectivamente. Determinou-se a relação da área e tempo de retenção com os padrões internos das moléculas alvo (H_2 , O_2 , CO, CO_2 , CH_4 , etileno e etano).

4.4.2 Ressonância magnética nuclear (RMN)

O líquido saturado antes da reação e a fase líquida obtida após a fotorredução foi coletada e armazenada em *ependorf* com local resfriado. Foi quantificada através da técnica de espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) (Ascend™ 600 Bruker, ^1H , 600 MHz). Para as análises, 540 μL da amostra líquida foram misturados com 60 μL de solução de água deuterada (D_2O) contendo 5 mmol L^{-1} de

dimetilsulfóxido (DMSO) como padrão interno e 0,21 mmol L⁻¹ de TSPd4 como referência (PEIXOTO *et al.*, 2022). O procedimento WET foi aplicado suprimindo o pico da água e os dados de RMN foram processados utilizando o *software* MestReNova (WILLCOTT, 2009). Identificou-se produtos tais como: metanol, etanol, ácido fórmico, isopropanol, ácido acético, acetato, acetona entre outros dos picos identificados de acordo com a ANEXO 13 (CHATTERJEE *et al.*, 2020).

4.4.3 Atividade catalítica

Para determinar a quantidade de produto formado, foi levado em consideração a concentração dos produtos formados pela massa de catalisador (m_{cat}) em gramas e tempo racional ($t_{reação}$) em horas (DA SILVA, Gelson T.S.T. *et al.*, 2019a).

$$Atividade\ catalitica[produto]_i = Ca = \frac{[produto]_i\ (mmol)}{m_{cat}\ (g) \times t_{reação}\ (h)} \quad Eq. 8$$

4.4.4 Rendimento de conversão de CO₂

Para determinar o rendimento de CO₂ convertido ($\% \eta [produto]_i$), foi levado em consideração a concentração molar dos produtos formados e a concentração de CO₂ na água (34,5 mmol L⁻¹) (DOS REIS *et al.*, 2023). Assumindo que a solução está saturada de CO₂ (DA SILVA, Gelson T.S.T. *et al.*, 2019a).

$$\% \eta [produto]_i = \frac{[produto]_i\ (mmol\ L^{-1})}{[CO_2]\ (mmol\ L^{-1})} \times 100 \quad Eq. 9$$

4.4.5 Seletividade catalítica

A seletividade ($\% Seletividade [Produto]_i$) foi calculada baseada no número de transferência de elétrons envolvidos na fotorredução de CO₂, em que foi feito a razão dos números de elétrons (n_{e^-}) utilizado para o produto formado $[produto]_i$ pela

somatória dos números de elétrons ($n_{e^-_{ij}}$) de todos os produtos formados (NOGUEIRA, André E. *et al.*, 2020).

$$\%Seletividade[Produto]_i = \frac{n_{e^-_i}}{\sum_i^j n_{e^-_j}} \times 100 \quad \text{Eq. 10}$$

4.4.6 Rendimento quântico aparente (AQY)

Para determinar o rendimento quântico aparente (AQY) nas reações fotocatalíticas usando as amostras sintetizadas, considerou o número de elétrons envolvidos na reação, que é intrínseco a cada produto formado, ou seja, $[produto]_i$ e ($n_{e^-_i}$). A quantidade de produtos gerados individualmente e o número de fótons incidentes ($I[n_{fótons\ incidentes}]$) (NOGUEIRA, André E. *et al.*, 2020).

$$AQY[Produto]_i = \frac{n_{e^-_{[produto]_i}} \times [produto]_i}{I[n_{fótons\ incidentes}]} \times 100 \quad \text{Eq. 11}$$

O número de fótons incidentes foi medido a partir do método do actinômetro desenvolvido por *Nogueira et al.*, 2020 na coordenação de íons Fe^{2+} a 1,10-fenantrolina. Uma metodologia para medir fótons na fotorredução de CO_2 usando uma abordagem atinométrica baseada na coordenação de íons Fe^{2+} com 1,10-fenantrolina gerados pela redução fotoquímica do composto atinômetro $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ pela radiação UVC. O atinômetro, $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$, foi preparado seguindo o método descrito por *Nogueira et al.*, 2020. Uma solução de $FeCl_3$ ($0,243\text{ g mL}^{-1}$) foi adicionada à solução de $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ ($0,276\text{ g mL}^{-1}$), após a reação, o composto foi cristalizado, filtrado e seco. A solução do atinômetro ($6,0\text{ mmol L}^{-1}$) foi preparada usando H_2SO_4 diluído (50 mmol L^{-1}) e exposta à radiação UVC 15W (λ : 254 nm) por 15 segundos. A absorbância da solução do atinômetro foi medida apresentado máximo de absorção em 510 nm usando um espectrofotômetro UV-Vis. Os valores de absorbância das soluções exposta e não exposta foram utilizados para determinar o número de fótons incidentes (I , em $einstein\ min^{-1}$) dentro do reator fotoquímico durante a reação (NOGUEIRA, André E. *et al.*, 2020).

$$I[n_{fótons\ incidentes}] = \frac{\Delta A V_2 V_3}{\epsilon d \phi_\lambda t V_1} \quad \text{Eq. 12}$$

Onde: ΔA = Absorbância (a 510 nm) da solução de atinômetro irradiada, corrigida para a absorção do branco; d = caminho óptico (em cm) da célula de

absorção utilizada na medição de A (1 cm); ε = coeficiente de extinção do complexo ferroso 1,10-fenantrolina a 510 nm ($11100 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$); ϕ_λ = rendimento quântico da produção ferrosa no comprimento de onda utilizado (1,25); V_1 = Volume (em mL) da solução de atinômetro irradiada retirada (2,5 mL); V_2 = Volume (em L) do atinômetro irradiado (0,975 L); V_3 = Volume (em mL) do frasco volumétrico usado para diluição da alíquota irradiada (4 mL); t = tempo de irradiação em minutos (0,25 min).

A coordenação de íons Fe^{2+} com 1,10-fenantrolina resultou na formação de um complexo Fe^{2+} -fenantrolina com máxima absorbância a 510 nm, o que permitiu a quantificação dos íons Fe^{2+} gerados durante a exposição à radiação UVC. Essa metodologia oferece uma abordagem confiável e objetiva para determinar o número de fótons utilizados na fotorredução de CO_2 .

4.5 MÉTODOS ESTATÍSTICOS DE ANÁLISE

Todos os resultados obtidos foram analisados em triplicata e expresso uma média aritmética simples ($\bar{X}$), variância (σ^2), desvio padrão (σ) e precisão (%P). Em que i corresponde a medida inicial, n corresponde ao número total de medidas realizadas e Xi é o valor de medida (VUOLO, 1950).

$$\bar{X} = \sum_{i=1}^n \frac{Xi}{n} \quad \text{Eq. 13}$$

$$\sigma^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(Xi - \bar{X})^2}{n - 1} \quad \sigma \text{ Eq. 14}$$

$$\sigma = \sqrt{\sigma^2} \quad \text{Eq. 15}$$

$$\%P = \left(\left| \frac{\sigma}{\bar{X}} - 1 \right| \right) \times 100 \quad \text{Eq. 16}$$

As incertezas foram determinadas levando em consideração os erros sistemáticos e/ou estatísticos. A incerteza estatística, ou tipo A (σ_a), aplica o desvio padrão (σ) e o número de medidas (n) para calcular a incerteza estatística. A incerteza sistemática, ou tipo B (σ_b), é considerada o erro instrumental de calibração,

o limite de erro de calibração (L_c) de um instrumento indicado pelo fabricante, responsável pela fabricação e calibração do instrumento. O desvio padrão total (σ_p) foi obtida a partir da incerteza estatística e sistemática (VUOLO, 1950).

$$\sigma_a = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad \text{Eq. 17}$$

$$\sigma_b = \frac{Lc}{2} \quad \text{Eq. 18}$$

$$\sigma_p = \sqrt{\sigma_a^2 + \sigma_b^2} \quad \text{Eq. 19}$$

A propagação de erros em operações matemáticas como soma e subtração ($\sigma_{p_i}(+/-)$) e produto e razão ($\sigma_{p_i}(\times/\div)$) foram aplicadas a aproximação da metodologia da derivada de segunda ordem (VUOLO, 1950). Para a propagação do erro padrão do produto é realizado a somatória do quadrado da raiz dos erros padrões das medidas da operação matemática. Para determinar a novo desvio padrão da razão quando os valores já possuem desvios padrão associado é realizado o produto do valor da razão pela somatória do quadrado da raiz dos erros padrões das medidas da operação matemática por seus valores médios (VUOLO, 1950).

$$\sigma_{p_i}(+/-) = \sqrt{\sum_{i=1}^n (\sigma_{p_i})^2} \quad \text{Eq. 20}$$

$$\frac{\sigma_{p_i}(\times/\div)}{\bar{R}} = \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(\sigma_{p_i})^2}{\bar{X}_i}} \quad \text{Eq. 21}$$

O erro relativo ($\% \sigma_w$) foi aplicado para comparação dos resultados do material padrão como o grupo de controle para fidedignidade de resultado no procedimento experimental.

$$\% \sigma_w = \frac{\text{valor}_{teórico} - \text{valor}_{experimental}}{\text{valor}_{teórico}} \times 100 \quad \text{Eq. 22}$$

Os resultados foram expressos em relação a seu valor médio medido e o seu erro associado levando em consideração erros sistemáticos e estatísticos e propagação de erro quando aplicado $x = (\bar{x} \pm \sigma_p)$.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

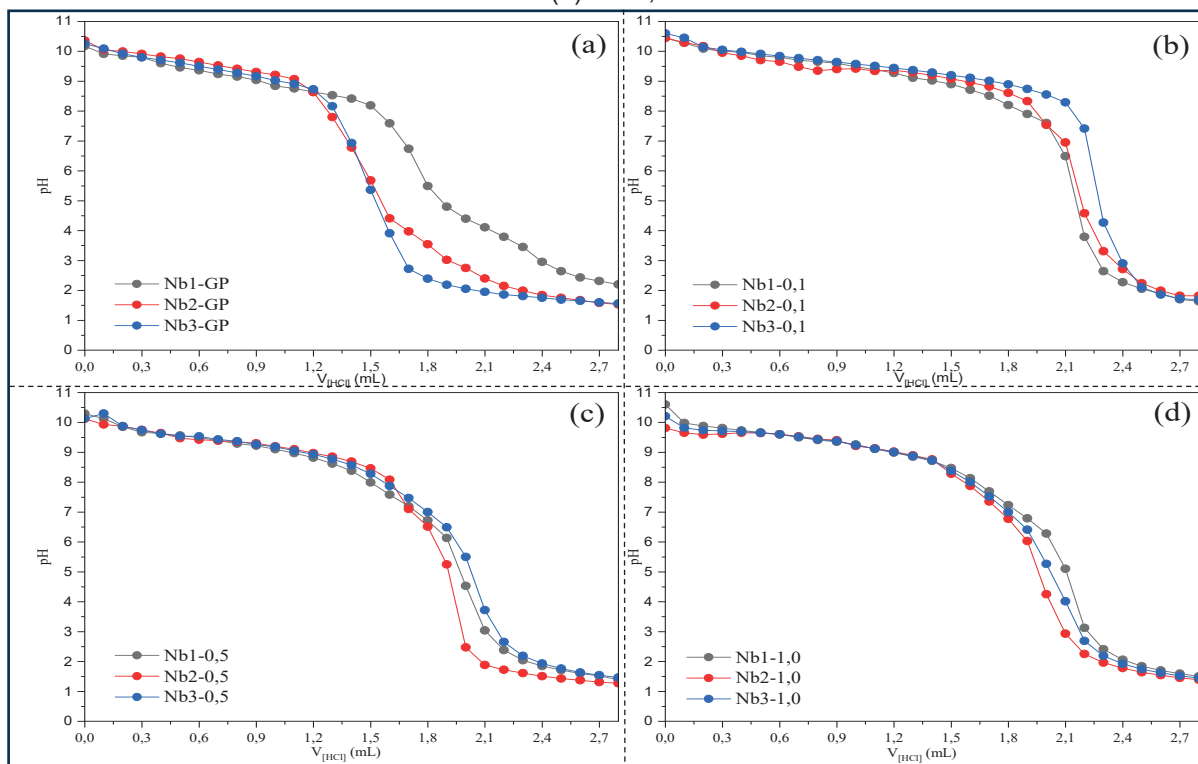
Esta pesquisa avaliou a influência da acidez do fotocatalisador a base de nióbio em função da eficiência de fotoconversão de CO₂, utilizando-se de fotocatalisadores em três diferentes concentrações de ácido fosfórico (TABELA 7).

5.1 ANÁLISE DOS RESULTADOS DE CARACTERIZAÇÃO

A medição da acidez de sólidos é abordada neste estudo usando o método de titulação indireta das suspensões aquosas para avaliar a acidez como indicador principal em meio aquoso. Os sítios ácidos de *Brønsted* são predominantes e determinados por meio da titulação potenciométrica das suspensões aquosas para obter a quantidade de sítios ácidos (*Cas*) (DA SILVA, Gelson T.S.T. *et al.*, 2019a; FORNI, 1974; SUN, Qing *et al.*, 2006). A titulação potenciométrica em meio aquoso, método analítico das suspensões aquosas relevante na medida de acidez de sólidos em solução, vital para quantificar sítios ácidos de *Brønsted* e avaliar a eficiência catalítica na fotorredução do CO₂ proposto neste trabalho.

Foi avaliado o valor *Cas* como indicador primário e relacionado com a capacidade de fotorredução do CO₂. O procedimento seguiu os parâmetros padronizados da titulação potenciométrica do item 4.3.1. A adição de fosfato durante a etapa de fosfatização do catalisador visou aumentar a quantidade de grupos fosfato na sua superfície e, conseqüentemente, os sítios ácidos de *Brønsted* discutido do item 3.10. O *Cas* é calculado indiretamente com base na acidez no líquido pelo método de troca iônica entre o sólido ácido e a fase aquosa. O valor de *Cas* foi determinado utilizando a Eq. 1 e os valores padrão (item 4.3.1) e o volume de HCl ponto de inflexão aplicando a derivada de segunda ordem do pH na curva potenciométrica ($\text{pH}'' \times V_{\text{HCl}}$). As curvas de pH triplicadas estão apresentadas na FIGURA 29 para cada catalisador.

FIGURA 29 – CURVAS DA TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICAS (a) Nb-GP (b) Nb-0,1 (c) Nb-0,5 (d) Nb-1,0.



Aplicou-se a derivada de segunda ordem no pH (ANEXO 14) nas curvas da FIGURA 29 para determinar o volume de ácido clorídrico no ponto de equivalência (V_{HCl}) da curva potenciométrica, aplicado na Eq. 1 em conjunto com as medidas das condições padrão da titulação do item 4.3.1 obtendo o valor Cas . Expresso na TABELA 10 com os valores de medidas utilizadas e valores de erros assoados (item 4.5).

TABELA 10 – DADOS DA TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA NA DETERMINAÇÃO DO Cas .

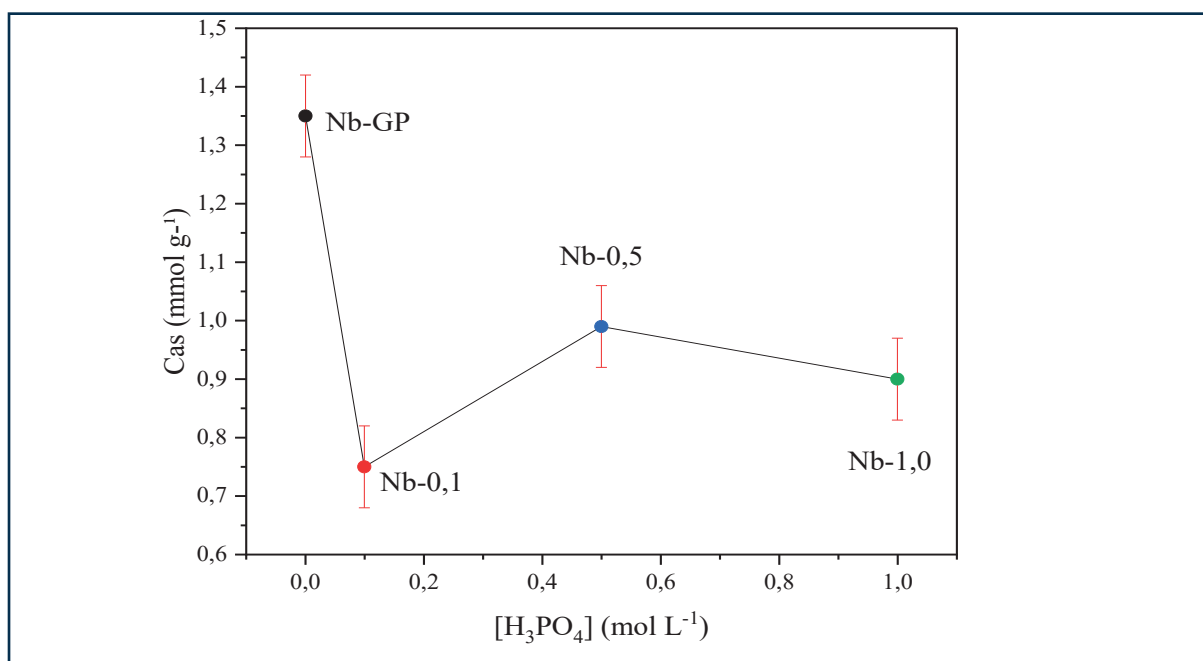
Material	$[H_3PO_4]$ (mol L ⁻¹)*	m_{cat} (g)**	V_{HCl} (mL)***	Cas (mmol g ⁻¹)***
Nb1-GP	-	0,0959	1,73	1,32
Nb2-GP	-	0,1082	1,46	1,42
Nb3-GP	-	0,1094	1,49	1,30
Nb1-0,1	0,10	0,1084	2,14	0,79
Nb2-0,1	0,10	0,1083	2,17	0,77
Nb3-0,1	0,10	0,1082	2,05	0,68
Nb1-0,5	0,50	0,1000	1,99	1,01
Nb2-0,5	0,50	0,1035	1,93	1,03
Nb3-0,5	0,50	0,1028	1,99	0,92
Nb1-1,0	1,00	0,1032	2,12	0,84
Nb2-1,0	1,00	0,1083	1,97	0,95
Nb3-1,0	1,00	0,1024	2,06	0,92

Material	[H ₃ PO ₄] (mol L ⁻¹)*	$\sigma_a(Cas)$	$\sigma_b(Cas)$	<i>Cas</i> (mmol g ⁻¹)
Nb-GP	-	0,07	0,03	1,35 ± 0,07
Nb-0,1	0,09938 ± 0,00004	0,06	0,05	0,75 ± 0,07
Nb-0,5	0,4998 ± 0,0002	0,03	0,04	1,01 ± 0,05
Nb-1,0	0,9997 ± 0,0004	0,06	0,04	0,90 ± 0,07

*± 0,0001 ** ± 0,01 *** ± 0,02

A partir do volume de HCl no ponto de equivalência foi possível calcular o *Cas* para cada amostra obtendo uma média. A média da *Cas* foi plotado em função da [H₃PO₄] com os valores de erros e incerteza já propagados (FIGURA 30).

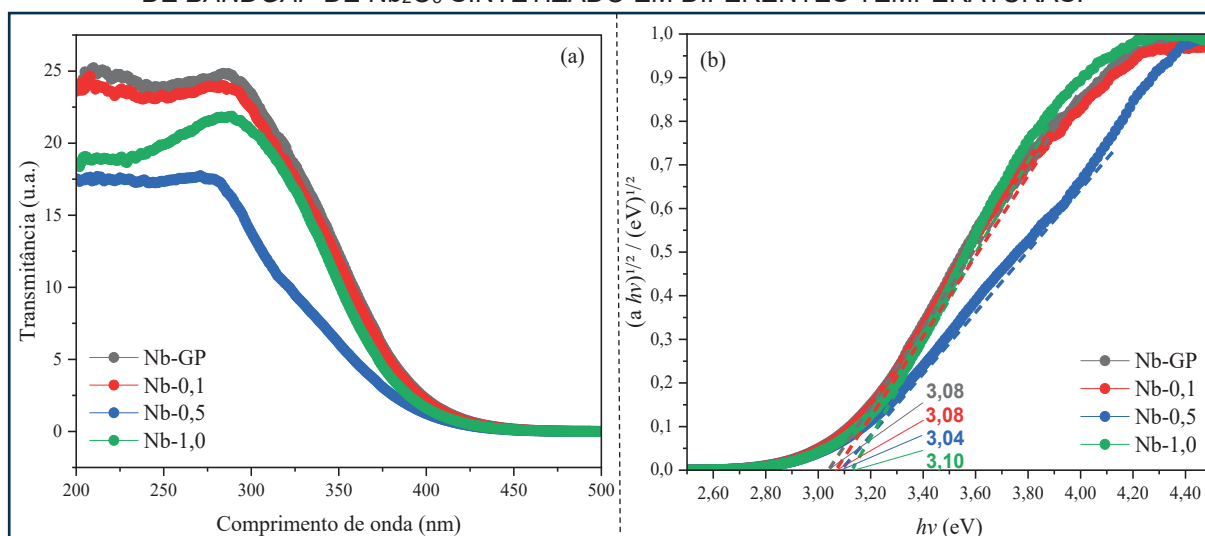
FIGURA 30 - CONCENTRAÇÃO DOS SÍTIOS ÁCIDOS (*Cas*).



O resultado do grupo controle (Nb-GP) apresentou valor de (1,35 ± 0,07) mmol g⁻¹ com erro relativo de 4 % ao padrão de referência (ANEXO 15). A adição de H₃PO₄ diminuiu o valor *Cas* dos materiais fosfatados, seguido do aumento do valor *Cas* dos materiais fosfatados com o aumento da concentração de ácido em relação ao Nb-0,1 (H₃PO₄ 0,1 mol L⁻¹) comparado ao Nb-0,5 (H₃PO₄ 0,5 mol L⁻¹), posteriormente ocorreu uma queda do Nb-1,0 (H₃PO₄ 1,0 mol L⁻¹) em maior concentração do ácido fosfórico. Contrapondo o esperado de que a fosfatização aumentaria os sítios de *Brønsted* por meio do aumento de PO₄⁻³ em solução até a saturação na superfície do sólido (FIGURA 20).

O DRS permitiu identificar os comprimentos de onda em que ocorrem picos de absorção de luz pela amostra, indicando a faixa de energia que pode ser absorvida. Assim, por meio da análise das curvas de DRS obtidas, é possível avaliar se o processo de fosfatização influenciou os valores de *bandgap* do material em questão, fornecendo informações para sua aplicabilidade em processos fotocatalíticos. As energias de *bandgap* dos materiais foram determinadas através do método proposto por Wood e Tauc (DA SILVA, Gelson T.S.T. *et al.*, 2019a; WOOD *et al.*, 1972). As curvas de DRS foram obtidas e apresentadas na FIGURA 31.

FIGURA 31 – (a) CURVAS DRS (b) APLICADO O MODELO TAUC PARA ESTIMAR OS VALORES DE *BANDGAP* DE Nb₂O₅ SINTETIZADO EM DIFERENTES TEMPERATURAS.



Os valores obtidos mostram que as energias necessárias para excitar cada fotocatalisador são bastante semelhantes (TABELA 11). Com pequena diferença no perfil das curvas de espectroscopia para Nb-0,5. Mostrando que a absorção dos fótons apresentou menor coeficiente angular (a) em comparação as demais amostras. Portanto, o processo o fosfatização aplicado não deslocou o *bandgap* significativamente para absorção do visível nem desativou a propriedade fotoeletrônica, as diferenças são mínimas para a absorção de energia luminosa, denotando a propriedade fotônica semelhante entre as amostras.

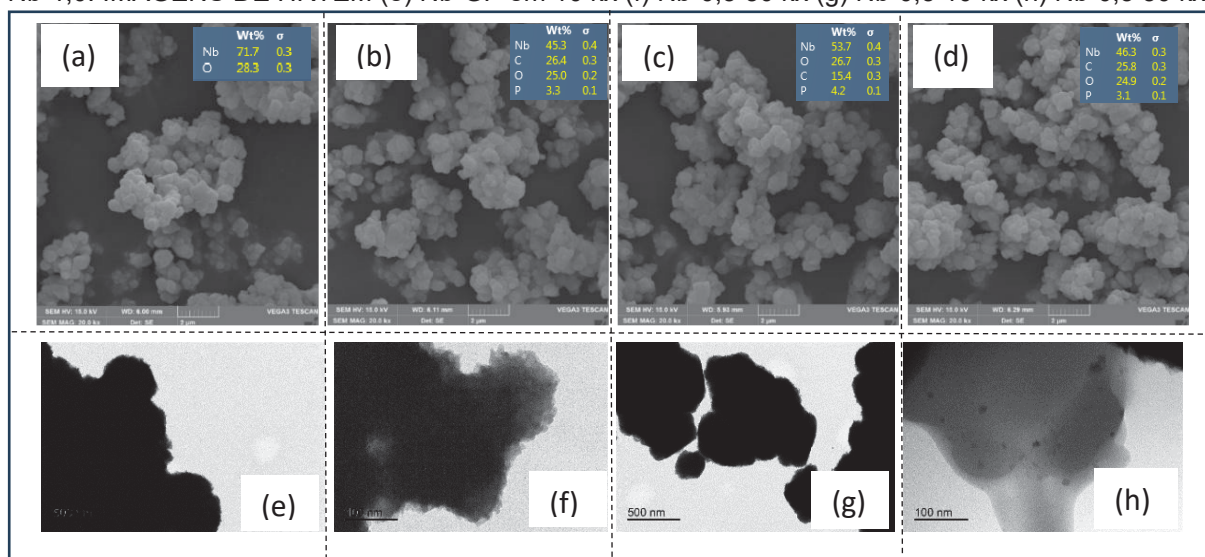
TABELA 11 – VALORES DE *BANDGAP* DOS CATALISADORE SINTETIZADO EM DIFERENTES CONCENTRALÇÃO DE FOSFATIZAÇÃO POR DRS.

Amostra	[H ₃ PO ₄] (mol L ⁻¹)	<i>h_v</i> (eV)
Nb-GP	-	3,08
Nb-0,1	0,1	3,08
Nb-0,5	0,5	3,04
Nb-1,0	1,0	3,10

A similaridade nas propriedades luminosas entre as amostras fotocatalisadoras, evidenciada pelas curvas de DRS, sugere que todas elas possuem potencial para atuar na fotocatalise em comprimento de onda máximo próximo de 300 nm, na região do UV. A melhor absorção de fótons na amostra Nb-0,5 pode indicar uma maior eficiência fotocatalítica da amostra em particular, pode implicar em maior eficiência na absorção de luz e na transferência de energia para os elétrons. Pode resultar em maior atividade fotocatalítica em comparação com as demais.

A morfologia e o tamanho das partículas do material de nióbio foram analisados por meio de MEV/EDS com o objetivo de investigar possíveis alterações morfológicas resultantes do processo de fosfatização. A FIGURA 32 (a - d) apresentam os resultados obtidos na análise, fornecendo uma visualização da estrutura do material após o tratamento.

FIGURA 32 – IMAGENS DE MEV/EDS AMPLIAÇÃO DE 20 kx (a) Nb-GP (b) Nb-0,1 (c) Nb-0,5 E (d) Nb-1,0. IMAGENS DE HRTEM (e) Nb-GP em 10 kx (f) Nb-0,5 50 kx (g) Nb-0,5 10 kx (h) Nb-0,5 50 kx.

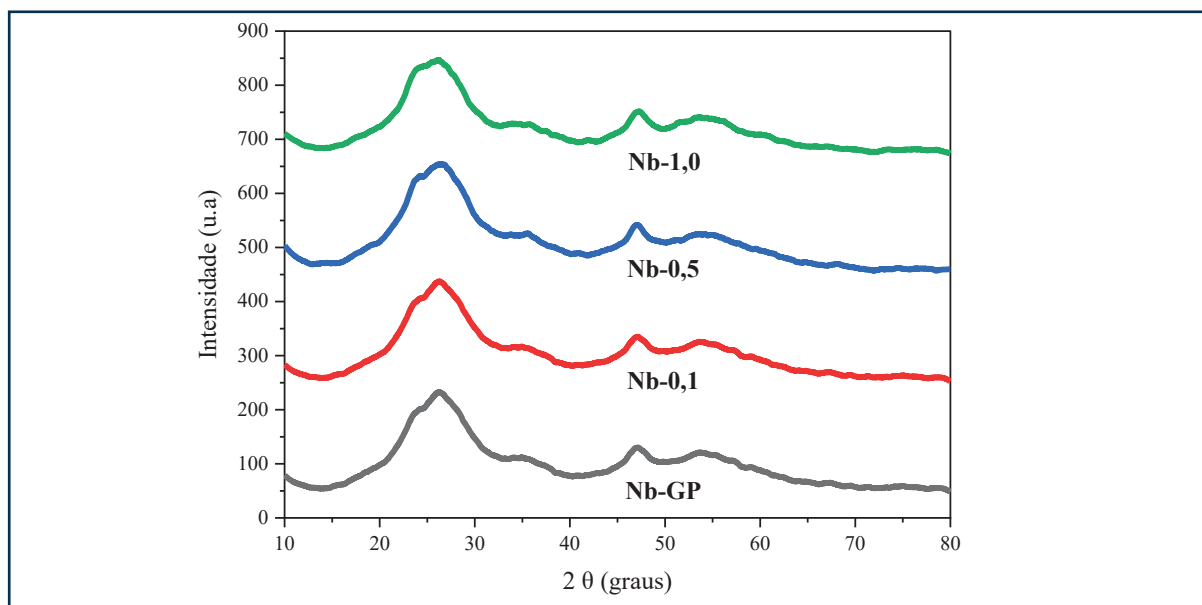


Todas as amostras apresentaram aglomerados de nanopartículas micrométricas, sem diferenças significativas na sua aparência. Através da técnica de MEV/EDS, foi observado um aumento na detecção de fósforo à medida que a concentração de ácido fosfórico utilizado na fosfatização foi aumentada. Além disso, foi identificada a presença de carbono nas partículas.

Para investigar a estrutura interna das partículas, também foram realizadas imagens por microscopia eletrônica de transmissão (TEM), conforme mostrado na FIGURA 32 (e - h). No entanto, apenas a amostra de controle (Nb-GP) e Nb-0,5 foram apresentadas nas imagens. A imagem revela uma estrutura sólida e densa na amostra, aparentemente sem poros na escala de até a escala de 100 nm. Todas as amostras apresentaram estruturas semelhantes em que as amostras fosfatadas estão menos densas e menores aglomerados na região analisada.

A FIGURA 33 apresenta análises de difração de raios X (DRX) nos catalisadores fosfatos e de controle para estudo de cristalinidade no processo de fosfatização.

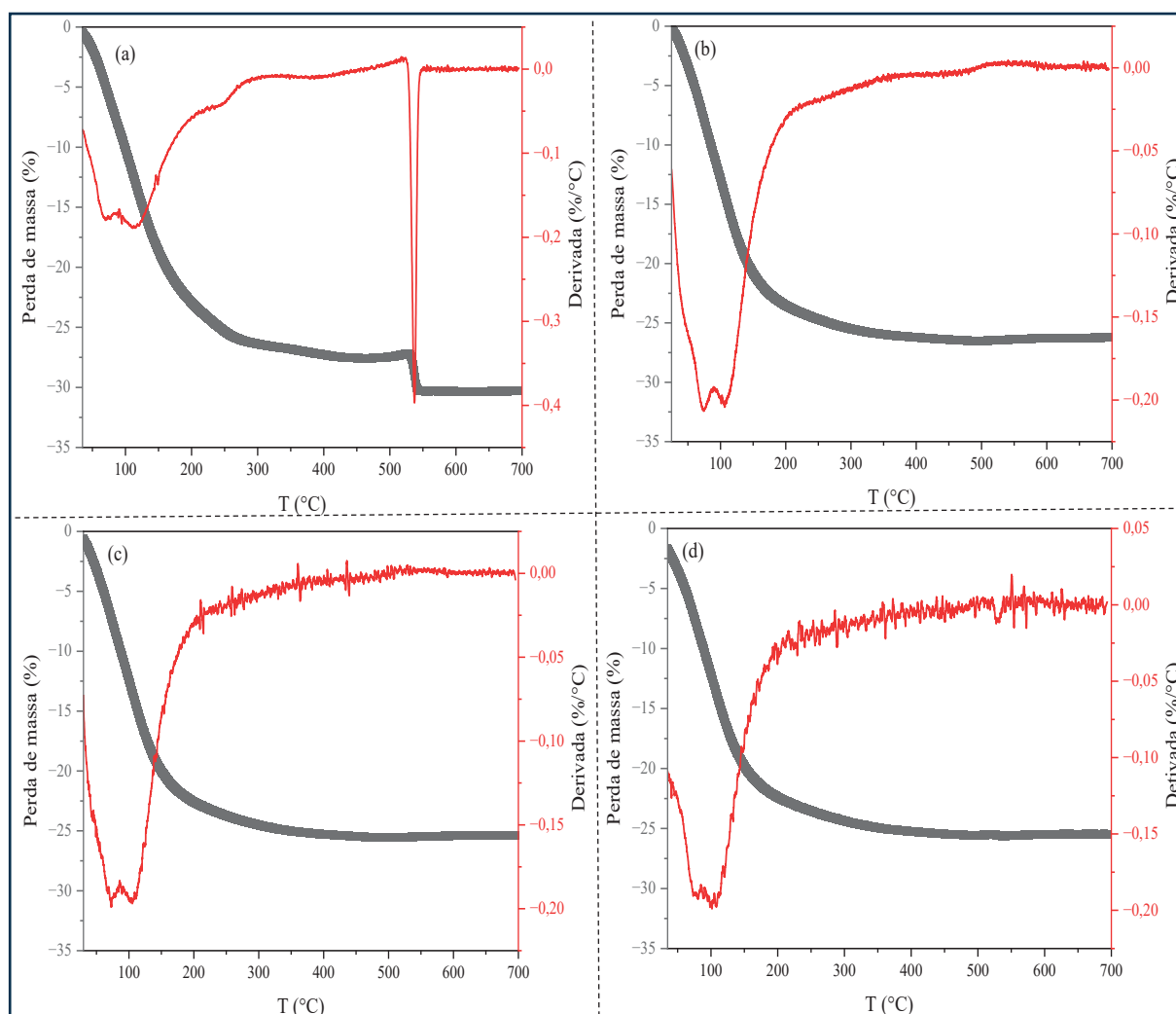
FIGURA 33 – DRX DOS FOTOCATALISADORES SINTERIZADOS.



Os resultados do DRX indicaram que os fotocatalisadores não apresentaram cristalinidade devido às condições de síntese do sólido, que conferem uma estrutura não cristalina ao TT-Nb₂O₅ (FALK, Gilberto *et al.*, 2017; KO *et al.*, 1990; ZHAO *et al.*, 2012). Essa estrutura é composta por octaedros NbO₆ distorcidos e condensados (SKRODCZKY *et al.*, 2019; VIEIRA *et al.*, 2020).

Análises complementares, como TGA e CHN, fornecem dados sobre a quantidade de carbono residual presente nos catalisadores, permitindo uma compreensão mais completa do comportamento desses materiais após a fosfatização. O perfil térmico dos catalisadores sobre o efeito do processo de fosfatização foi investigado por análises TGA em comparação ao controle (FIGURA 34). Permitindo avaliar a perda de massa dos catalisadores sintetizados em função da temperatura, identificando a temperatura de decomposição da fração orgânica residual e estabilidade térmica dos catalisadores.

FIGURA 34 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DO (a) Nb-GP (b) Nb-0,1 (c) Nb-0,5 E (d) Nb-1,0.



Conforme a FIGURA 34, as curvas de TGA revelam que os catalisadores fosfatados apresentaram duas perdas significativas, cerca de 30% de massa na faixa de temperatura cerca de (75 e 110) °C, atribuída à remoção de moléculas de água adsorvidas de forma fraca ou física e relacionada a moléculas orgânicas residuais (CO

e OCO) provenientes do precursor, enquanto o grupo de controle apresentou perda de massa próximo de 15% nas mesmas temperaturas. É interessante observar que apenas o grupo de controle apresentou perda acima de 500 °C, associada à desidratação completa do óxido pela remoção de água fortemente adsorvida na superfície ou na rede cristalina do óxido, resultando em um material cristalino (DA SILVA, Gelson T.S.T. *et al.*, 2019a). A diferença no perfil termogravimétrico entre os materiais fosfatados e o controle sugere que os fosfatados são termicamente mais estáveis em comparação ao controle, eliminando estruturas instáveis durante a etapa de fosfatização, possivelmente tornando os catalisadores mais robustos na fotorredução do CO₂.

Os resultados apresentados na TABELA 12 fornecem os valores precisos do teor residual orgânico nos materiais pela análise CHN, possibilita determinar a quantidade de carbono, hidrogênio e nitrogênio no perfil orgânico residual presentes nas amostras, fornecendo informações precisas sobre a composição orgânica envolvidos no processo de síntese dos catalisadores.

TABELA 12 – QUANTIFICAÇÃO DO CHN DA SUPERFÍCIE DOS FOTOCATALISADORES SINTETIZADOS VIA CHN ELEMENTAR ANÁLISE.

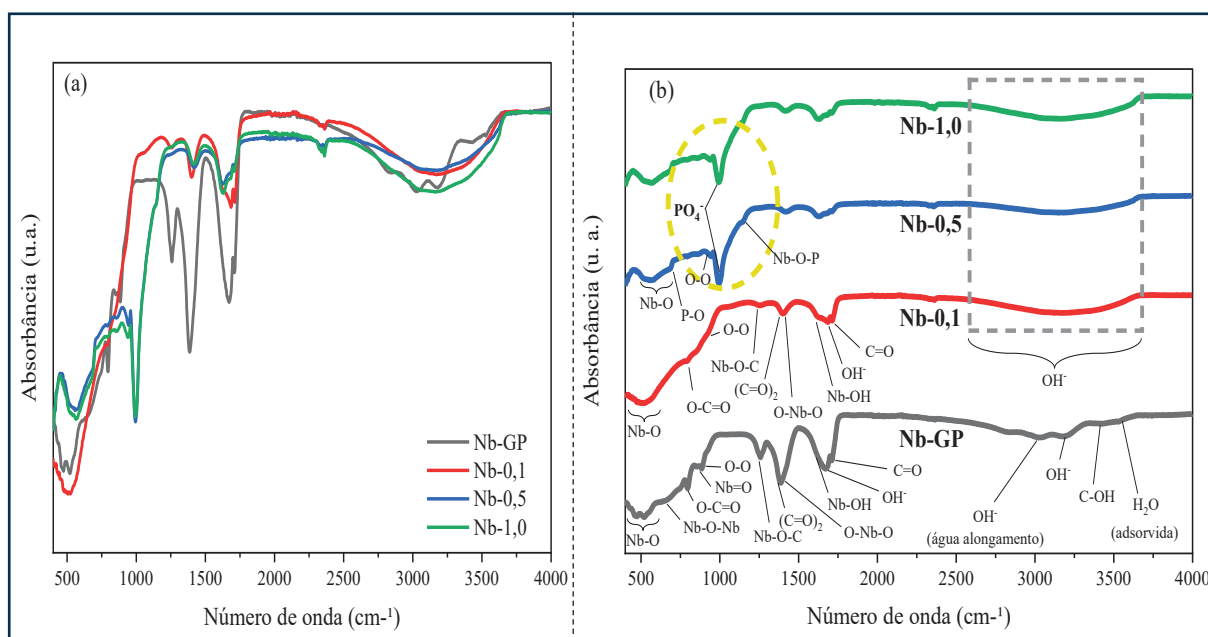
Amostra	m (mg)	C (%)	H (%)	N (%)	*C (μmol L ⁻¹)	**H (μmol g ⁻¹)	***N (μmol g ⁻¹)
Nb-GP	10,13	1,53	2,50	2,46	127,38	2480,55	153,76
Nb-0,1	9,92	0,43	2,48	1,10	35,80	2460,71	68,75
Nb-0,5	10,2	0,20	2,68	1,09	16,65	2659,15	68,13
Nb-1,0	9,52	0,26	2,67	1,28	21,65	2649,23	80,01

*M_C = 12,011 u; **M_H = 1,00784 u; ***M_N = 15,999 u.

Os resultados de CHN obtidos confirmam a diminuição da presença residual de carbono com o aumento da concentração de ácido fosfórico durante o processo de fosfatização com 16% de erro relativo ao padrão na literatura (ANEXO 14). Através da análise de TGA, observou-se uma perda de massa associada à decomposição orgânica e desidratação completa do óxido, corroborando os resultados de MEV/EDS e CHN. Além disso, os fotocatalisadores fosfatados mantiveram a massa contante acima de 500 °C, sugerindo uma superfície não cristalina como no efeito *Tamman*, que consiste em preservar acidez do material mesmo em altas temperaturas por conta da fosfatização (LOPES, Osmando F. *et al.*, 2015), relevante para os sítios ativos de catalisadores que possuem grupos -OH operar em altas temperaturas.

A análise por FTIR permitiu a identificação e caracterização de grupamentos funcionais presentes na superfície dos materiais durante a etapa de fosfatização, proporcionando informações valiosas sobre sua composição e estrutura. Os grupamentos funcionais presentes nos fotocatalisadores foram identificados com base em dados da literatura (ANEXO 1; ANEXO 2; ANEXO 3). A FIGURA 35 exibe os resultados de FTIR com os possíveis grupamentos funcionais identificados.

FIGURA 35 - ANÁLISE DE FTIR DOS SÓLIDOS SINTETIZADOS (a) SOBREPOSTOS (b) BANDAS IDENTIFICADAS.



Durante a análise de FTIR, verificou-se que o grupo controle (Nb-GP) apresentou bandas de absorção semelhantes às relatadas na literatura (ANEXO 1; ANEXO 2; ANEXO 3). A adição de ácido fosfórico resultou na diminuição das bandas atribuídas ao carbono, possivelmente ocorreu a degradação do carbono residual de acordo com o CHN, de forma similar ao efeito da temperatura de calcinação do estudo da literatura (DA SILVA, Gelson T.S.T. et al., 2019a). Porém sem alterar a estrutura cristalina visto no DRX e mantendo a acidez (*Cas*).

Observou-se uma similaridade no comportamento entre Nb-GP e Nb-0,1, diferindo apenas nas regiões das bandas Nb-O. Algumas vibrações em Nb-O (470 , 540 e 650 cm^{-1}) foram alteradas para Nb-O com um alargamento na banda de (400 a 700) cm^{-1} sugerindo sobreposição de diferentes vibrações. As bandas correspondentes aos grupos Nb=O em (790 e 880) cm^{-1} desapareceram, sugerindo uma leve mudança na organização estrutural de nióbio e oxigênio, possivelmente

devido a degradação do carbono em Nb-0,1, tornado a estrutura superficial possivelmente mais estável. Além disso, observou-se que as amostras Nb-0,5 e Nb-1,0, submetidas à fosfatização com $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ H_3PO_4 , respectivamente, apresentaram as mesmas bandas de absorção, diferindo apenas na intensidade da absorção relacionada a água na banda larga do OH (acima de 3000 cm^{-1}).

Ao comparar os pares (Nb-GP e Nb-0,1) com (Nb-0,5 e Nb-1,0), a diferença principal está nas vibrações das bandas entre $(450 \text{ e } 900) \text{ cm}^{-1}$, identificadas pelas ligações dos átomos Nb-O. Indica mudanças sutis na organização estrutural dos octaedros NbO_6 distorcidos condensados, promovidas pelo grupo fosfato durante a fosfatização, sem mudança de fase de acordo com o DRX. Portanto, o fosfato alterou a estrutura do fotocatalisador, comparando com o não fosfatado (Nb-GP) sem cristalizar. As ligações do estiramento P-O, O-P-O do modo acoplados de O-Nb-O-P do grupo PO_4^- do NbOPO_4 são responsáveis pela mudança na banda $(860\text{-}1025) \text{ cm}^{-1}$ (HAIDER, 1961; SENE *et al.*, 2004). A queda de carbono na estrutura e a extensão da desordem do NbO_6 pode sugerir a estabilidade do TT- Nb_2O_5 com a adição de P (SUN, Qing *et al.*, 2006; VIEIRA *et al.*, 2021a).

A fim de quantificar o fósforo presente no sólido após a reação de fosfatização, os materiais foram submetidos à caracterização por meio da técnica de fluorescência de raios X (FRX). Os resultados da FRX dos fotocatalisadores foram expressos em termos de porcentagem do átomo de nióbio (Nb%), porcentagem do átomo de fósforo (P%), quantidade de matéria de nióbio (n_{Nb}), quantidade de matéria de fósforo (n_{P}) e a fração molar P/Nb. A fração P/Nb representa a relação molar padronizada de fósforo em relação ao nióbio para comparação entre os catalisadores, calculada pela razão entre a quantidade de matéria de fósforo e a quantidade de matéria de nióbio ($n_{\text{P}}/n_{\text{Nb}}$), conforme apresentado na TABELA 13.

TABELA 13 – QUANTIFICAÇÃO DE NIÓBIO E FÓSFORO DO P/Nb DOS CATALISADORE SINTETIZADO EM DIFERENTES TEMPERATURAS POR FRX.

Amostra	$[\text{H}_3\text{PO}_4] \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$	m (g)	Nb (%) *	P (%) *	$n_{\text{Nb}} \text{ (mol)}^{**}$	$n_{\text{P}} \text{ (mol)}^{**}$	P/Nb
Nb-GP	-	0,5650	89,211	-	0,54	-	-
Nb-0,1	0,1	0,5551	95,767	1,853	0,57	0,03	0,06
Nb-0,5	0,5	0,5364	90,557	7,136	0,52	0,12	0,24
Nb-1,0	1,0	0,5187	84,711	11,125	0,47	0,19	0,39

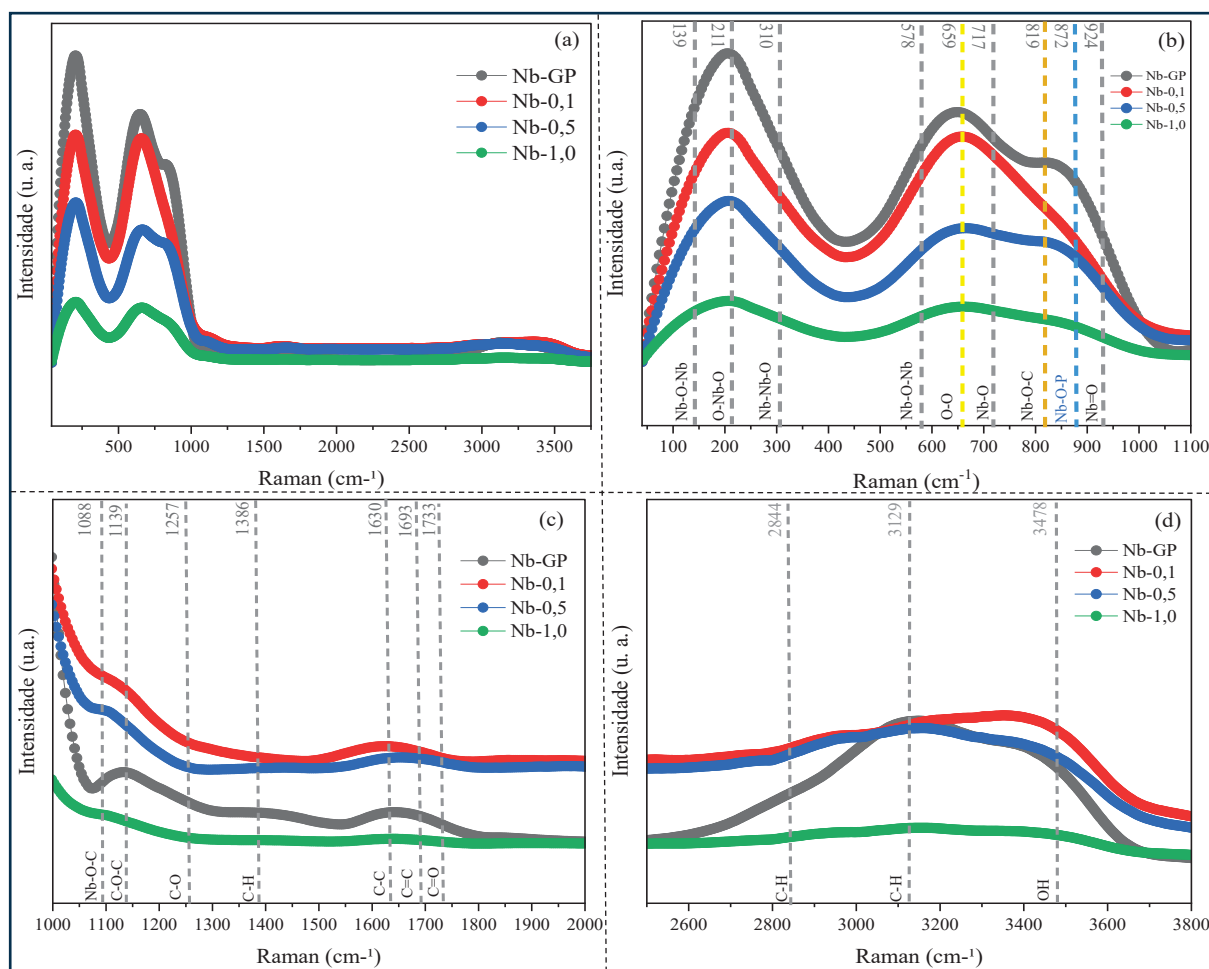
* $\pm 0,001$; **cálculo considerando as massas atômicas de P = 30,9738 u e Nb = 92,90638 u.

A quantidade de fósforo nos fotocatalisadores aumentou conforme a concentração de H_3PO_4 foi aumentada corroborando com os resultados de EDS (FIGURA 32 (a - d)) e do RMN-MAS (ANEXO 19). Mesmo na maior concentração de H_3PO_4 ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$), a quantidade de fósforo é maior que as demais amostras, indicando que existe maior quantidade de fosforo na estrutura do Nb-1,0. Essa presença de fósforo no sólido ocorre na forma do grupo fosfato conforme identificado no FTIR (SENE *et al.*, 2004; SUN, Qing *et al.*, 2006). Portanto, é possível inferir que o aumento da concentração de H_3PO_4 na fosfatização pode influenciar diretamente a quantidade de fósforo na superfície do fotocatalisador, impactando sua aplicabilidade em processos fotocatalíticos.

Esperava-se que uma maior quantidade de PO_4^- livre em solução resultasse em uma maior fixação de grupamentos fosfatos na superfície do sólido, o que aumentaria proporcionalmente a *Cas* até atingir a saturação. No entanto, em uma concentração de $1,0 \text{ M}$ de H_3PO_4 , observou-se uma diminuição do *Cas*, contrariando o esperado. Essa diferença indica que houve alguma distinção na superfície do material que causou a queda inesperada desse parâmetro. A análise de DRX revelou que todos os materiais são não cristalinos, descartando a ideia de inserção de P na estrutura do $\text{TT-Nb}_2\text{O}_5$ por meio de um ataque rigoroso do ácido fosfórico em maiores concentrações como sugere VIEIRA *et al* 2021. Sugeriu-se a formação da estrutura de octaedros distorcidos ($\text{NbO}_6\text{-PO}_4$) em todas as amostras, devido à falta de cristalinidade no material (SUN, Qing *et al.*, 2006; VIEIRA *et al.*, 2021a).

Para uma compreensão mais aprofundada da diminuição do valor de *Cas* no catalisador submetido a maiores concentrações de ácido fosfórico (Nb-1,0), análises mais detalhadas, como Raman. A FIGURA 36 mostra os espectros Raman do grupo de controle (Nb-GP) e das amostras fosfatadas (Nb-0,1; Nb-0,5 e Nb-1,0), buscando determinar com precisão essa contribuição do espectro Raman. Os ANEXO 4, ANEXO 5 e ANEXO 6 trazem as vibrações e atribuição possíveis na região do deslocamento Raman no espectro com base na literatura de materiais com nióbio, carbono e fosforo.

FIGURA 36 - ESPECTROS RAMAN PARA OS CATALISADORES (a) ESPECTRO 40-3750 cm^{-1} (b) ESPECTRO 40-1100 cm^{-1} (c) ESPECTRO 1000-2000 cm^{-1} (d) ESPECTRO 2500-3800 cm^{-1} .



O espectro Raman do Nb-GP apresentou semelhança do perfil de referência (Nb-Pad), exibe dois picos largos de maior intensidade entre 40-1040 cm^{-1} centrado em 210 cm^{-1} com ombro em 139 cm^{-1} e segundo maior centrado em 653 cm^{-1} e ombro em 858 cm^{-1} . Mais duas regiões de baixa intensidade apresentando pico largo centrado em (1370-1750) cm^{-1} centrado em (1425 e 1660) cm^{-1} e uma banda bem larga na faixa (2500-3700) cm^{-1} centrado em (3160 e 3370) cm^{-1} .

As bandas largas podem indicar a presença de vários modos vibracionais sobrepostos ou uma distribuição de modos vibracionais com larguras de banda significativas. Isso pode ocorrer, por exemplo, em materiais desordenados ou amorfos, ou em cristais com defeitos ou deslocamentos significativos, como é o caso dos octaedros distorcido das ligações NbO_6 encontrados nas estruturas TT- Nb_2O_5 corroborando com os resultados de DRX e outras análises. Também podem estar associadas a vibrações específicas de grupos funcionais ou ligações químicas presentes no material, necessário condevolução dos picos para identificação.

Com base nos picos de espectro Raman observados e dados reportados na literatura foi identificado possíveis grupamentos de superfície atribuindo modos de vibração do deslocamento Raman (TABELA 14). As diferenças nas intensidades das bandas de Raman podem ser atribuídas às diferentes concentrações de H_3PO_4 utilizadas na fosfatização do material decompondo a resíduo orgânico à medida que aumenta a concentração do ácido fosfórico.

TABELA 14 – BANDAS DE DESLOCAMENTO RAMAN.

Deslocamento Raman (cm^{-1})	Modo de vibração	Atribuição
40-430	Modo de flexão de Nb-O-Nb	Característico de octaedros de NbO_6 com estruturas distorcidas ou defeitos estruturais de $\text{TT-Nb}_2\text{O}_5$; intensidade relacionada com a quantidade de ligações Nb-O presente no material, pode ser afetada pelo tratamento fosfatizante. Possíveis vibrações de estiramento atribuída Nb-O-Nb (139 cm^{-1}), O-Nb-O (211 cm^{-1}) e Nb-Nb-O (310 cm^{-1}). Além de poder ter contribuição do estiramento C=C (406 cm^{-1}) do residual orgânico.
500-750	Vibrações do modo de estiramento de ligação Nb-O	Indica a presença de defeitos estruturais no material, que podem afetar a estabilidade do octaedro de NbO_6 . Indicação da presença de ligações Nb-O no material; também é a região o grupo peróxido é relatado na literatura ($586\text{-}870 \text{ cm}^{-1}$). As vibrações podem estar atribuídas a Nb-O-Nb (578 cm^{-1}), O-O (659 cm^{-1}) e Nb-O (717 cm^{-1}). Além de possíveis vibrações de estiramento C=C em (406 cm^{-1}); C-H (559 cm^{-1}), COO- ($626\text{-}687 \text{ cm}^{-1}$) e grupos CO_3^{2-} (611 cm^{-1}) do resíduo orgânico na estrutura distorcida que podem estar contribuindo região identificada.
750-1030	Modo de estiramento de grupos superficiais terminal Nb=O	Comuns em materiais amorfos octaedros de NbO_6 ; intensidade pode estar relacionada com quantidade de ligações Nb-O-Nb presentes no material. Presença de estiramento Nb=O (927 cm^{-1}); modo de estiramento simétrico de Nb-O-P (872 cm^{-1}) nos materiais fosfatados e Nb-O-C no controle (819 cm^{-1}) além de estiramento de C-H (876 cm^{-1}) do resíduo orgânico que diminui com o aumento da concentração de ácido fosfórico.
1077-1299	Vibrações do modo estiramento de ligações C-O	Atribuição das vibrações de estiramento Nb—O—C (1088 cm^{-1}), C—O—C (1139 cm^{-1}) e C—O (1257 cm^{-1}). Que diminui a intensidade drasticamente nos materiais fosfatos.
1370-1510	Deformação angular de C-H	Pode ser atribuído a deformação angular de C-H (1386 cm^{-1}) em compostos orgânicos contendo carbono. Presente em compostos orgânicos contendo carbono, possivelmente contaminante em estruturas com octaedros distorcidos ou defeitos estruturais.
1550-1750	Vibrações do modo de estiramento de ligações C=O ou COO-	Possíveis atribuições a vibrações do modo de estiramento de ligações C-O (1630 cm^{-1}), C=C (1693 cm^{-1}) e C=O ou COO- (1733 cm^{-1}). Indicação de presença de grupos carbonila na superfície do material, possivelmente devido a resíduos de carbono na preparação do material.
2500-3700	Combinação do modo de estiramento de ligação O-H	Não são definidos com precisão, podem ser atribuídos a combinação do modo de estiramento de ligação OH, NH_2 , CH_2 ou C-C. Possíveis atribuições a CH_2 (2844 cm^{-1}), C-H (3160 cm^{-1}) e OH (3370 cm^{-1}). Sugere presença de grupos hidroxila na superfície do material, relacionados ao tratamento fosfatizante, relevante para a quimissorção do CO_2 na conversão de produtos por fotocatalise.

Com base nos resultados obtidos, pode-se concluir que o material $\text{TT-Nb}_2\text{O}_5$ fosfatado e não fosfatado é amorfo e contém resíduos de carbono. Além disso, apresenta vibrações características das ligações Nb-O em octaedros de NbO_6 , bem como vibrações das ligações C=O e de grupos hidroxila na superfície do material. A intensidade desses picos pode ser afetada pelo tratamento fosfatizante, o material Nb-0,5 apresentou elevação em 872 cm^{-1} e maior *Cas*, relacionados a acidez de *Brønsted*

na superfície, provavelmente devido à contribuição dos grupos P-OH no material proveniente dos grupos fosfatos e nota-se que o Nb-1,0 foi o único material que não apresentou sinal nessa região. Sugerindo que o processo de fosfatização muda quando em concentrações superiores, indicando que o grupamento OH do fosfato do Nb-1,0 não fica disponível. A maior acidez do Nb-0,5 pode estar relacionada com a disponibilidade dos grupamentos OH no material que pode influenciar as propriedades do material, melhorando sua capacidade de fotorredução do CO₂.

A região de (586-870) cm⁻¹ pode ser atribuída ao simétrico e ao alongamento assimétrico de grupos NbO₂ e associada à formação de di-η²-sistemas peroxo com geometria cis-lateral dos grupos peróxidos (OO e OH) (DA SILVA, Gelson T.S.T. *et al.*, 2019a; SILVA, Roberta R.M. *et al.*, 2020). Podemos identificar um pico em 659 cm⁻¹ que pode ser atribuído ao grupo peróxido formado na síntese do material formando estruturas NbOOH de coloração amarelada que também podem aumentar os sítios ativos do catalisador e favorecer a fotorredução de CO₂, porém pode apresentar-se instável na fotorredução.

O espectro Raman do Nb-GP apresenta maiores intensidades e definição nas bandas e picos na região orgânica (C-H - 1425 cm⁻¹ e C=O - 1660 cm⁻¹) em comparação ao fosfatado, sugerindo que o resíduo orgânico contribui na acidez para toda a estrutura pelas carbonilas, deste modo resultando o maior *Cas* (FIGURA 30), porém instável termicamente visto no TGA. Por outro lado, os materiais fosfatados apresentam menor intensidade conforme aumenta a concentração do ácido fosfórico na fosfatização, possivelmente devido à perda da decomposição orgânica pelo ácido de acordo com CHN, deixando apenas as contribuições das ligações Nb-O. Observa-se que, na amostra Nb-0,5, a intensidade na região de (750-1030) cm⁻¹ não diminui como na região de (500-750) cm⁻¹ e permanece quase constante em relação à Nb-0,1. Isso pode ser atribuído à contribuição do modo de estiramento simétrico de Nb-O-P deformação da etapa de fosfatização ou modos de alongamento assimétrico do grupo fosfato (P-OH) que contribui na formação de grupos -OH (BRANDÃO *et al.*, 2009; SENE *et al.*, 2004).

No caso do Nb-1,0 observa-se uma redução em todas as intensidades e uma quase eliminação da contribuição orgânica, conforme indicado pela análise de CHN. Além disso, há uma diminuição na contribuição do grupo -OH na superfície próximo de 3500 cm⁻¹, o que pode estar relacionado à redução do valor de *Cas*. Esses resultados ajudam a esclarecer o resultado contra esperado. Entende-se que a queda

de *Cas* em Nb-1,0 os sítios de *Brønsted* devem estar menos disponíveis em comparação a Nb-0,5 como apontam os resultados.

As isotermas obtidas (ANEXO 12), pode ser classificadas como isoterma do tipo III para o catalisador de controle (Nb-GP) e os catalisadores fosfatados apresentam isotermas do tipo II ((Nb-0,1; Nb-0,5 e Nb-1,0) (BARDESTANI *et al.*, 2019). As isotermas II são características da adsorção em multicamadas, essa observação pode ocorrer em sólidos com ampla variação de poros. Inicialmente, forma-se uma primeira camada fazendo com que a isoterma tenha a forma correspondente à isoterma tipo I apresentando o valor de saturação característico da primeira camada por adsorção física e química (BARDESTANI *et al.*, 2019; SHAW, 1992). Com o aumento da pressão, inicia-se a adsorção em camadas múltiplas, fazendo com que a adsorção cresça até o limite da pressão de vapor (p^*), em que ocorre a liquefação do gás. Essas isotermas sigmóides são apresentadas comumente ocorrendo em sólidos porosos e microporosos, sendo que a do tipo II é a mais comum de todas (BARDESTANI *et al.*, 2019; TEIXEIRA *et al.*, 2001).

Já as isotermas do tipo III são raras, ocorre quando as forças de atração da primeira camada são fracas. As camadas múltiplas se formam simultaneamente e a adsorção cresce até o limite p^* . Comumente apresentadas por sólidos não porosos (BARDESTANI *et al.*, 2019; TEIXEIRA *et al.*, 2001). As do tipo III geralmente são utilizadas para representarem isotermas de sorção que apresentam bastante umidade (CASTELLAN, 1986; OLIVEIRA, 2019).

A TABELA 15 apresenta os parâmetros obtidos da curva de adsorção linearizado com a massa (m) de catalisador utilizado no experimento, coeficiente angular (a), coeficiente linear (b) e a constante de BET (C_{BET}) com a correlação dos dados (R^2), com esses valores foi calculado o volume da monocamada (V_m) formada (Eq. 5) e energia de entalpia de adsorção (ΔH_{ADS}) (Eq. 4) entre a superfície do sólido e o nitrogênio (BALDOVINO-MEDRANO *et al.*, 2022; SHAW, 1992).

TABELA 15 – PARÂMETROS DE BET DOS FOTOCATALISADORES.

Amostra	m (g)	a (m ⁻³)	b (m ⁻³)	C_{BET}	R^2	V_m (m ⁻³)	ΔH_{ADS} (kJ mol ⁻¹)
Nb-GP	0,2739	256,329	2,151	120,167	0,999986	0,004	3,07
Nb-0,1	0,1561	51,421	0,230	224,667	0,999960	0,019	3,47
Nb-0,5	0,1540	41,637	0,756	56,097	0,999911	0,024	2,58
Nb-1,0	0,1187	82,230	1,446	57,867	0,999968	0,012	2,60

Os parâmetros de área superficial, volume e diâmetro de poros dos sólidos foram obtidos pela teoria de BET e DFT indicado no item 4.3.12 das curvas de isoterma apresentados na TABELA 16.

TABELA 16 – ÁREA DE SUPERFÍCIE, VOLUME DE POROS E DIÂMETRO DOS POROS DOS FOTOCATALISADORES.

Amostra	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	$V_{\text{total DFT}}$ (cm ³ g ⁻¹)	Diâmetro de poro DFT (Å)
Nb-GP	13,47	0,002	18,14
Nb-0,1	67,42	0,043	8,07
Nb-0,5	82,15	0,060	13,24
Nb-1,0	41,62	0,033	9,23

A mudança característica da isoterma do controle (tipo III) aos materiais fosfatados (tipo II) permite ao sólido uma adsorção química da monocamada para múltiplas camadas, primeira etapa na catálise. Tornando os catalisadores fosfatados mais estável com superfície capaz em quimissorver mais efetivamente o N₂ por conta dos fosfatos na superfície do catalisador (FTIR e FRX), que reduz a energia de sorção (ΔH_{ADS}) e aumenta os sítios ativos (S_{BET}) mostrado na TABELA 15 e TABELA 16 resultados em concordância com as anteriores. Consequente, também pode quimissorver o CO₂ tornando os intermediários mais estáveis em comparação ao controle podendo favorecer na redução para produtos de maneira seletiva.

Nota-se que o grupo de controle (Nb-GP) exibe parâmetros superficiais (S_{BET}) bastante próximos aos da literatura (DA SILVA, Gelson T.S.T. *et al.*, 2019a), com um erro relativo de aproximadamente 4% (ANEXO 15). Uma tendência consistente nos resultados se evidencia, mostrando um comportamento paralelo aos dados de *Cas*. Inicialmente, o grupo de controle (Nb-GP) apresenta uma baixa área superficial (13,47 m² g⁻¹), que aumenta nos catalisadores submetidos ao processo de fosfatização, atingindo um valor máximo no catalisador Nb-0,5 (82,15 m² g⁻¹), seguido por uma diminuição com o Nb-1,0 (41,62 m² g⁻¹), coerente com os resultados de *Cas*.

Ao considerarmos apenas os catalisadores fosfatados, os valores de volume e tamanho dos poros seguem a mesma tendência. Segundo a classificação do diâmetro dos poros definido pela IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) todos os catalisadores apresentaram tamanhos de microporos ($\Phi > 20$ Å) corroborando com as características das isotermas (MORISHIGE, 2021). A evidência de microporos nos catalisadores fosfatados também podem ser atribuídas as

isotermas do tipo IV, em que apresentam histerese do tipo H4, ou seja, associada a poros estreitos em formato esféricos (BARDESTANI *et al.*, 2019). Corroborando com as imagens de MEV (FIGURA 32).

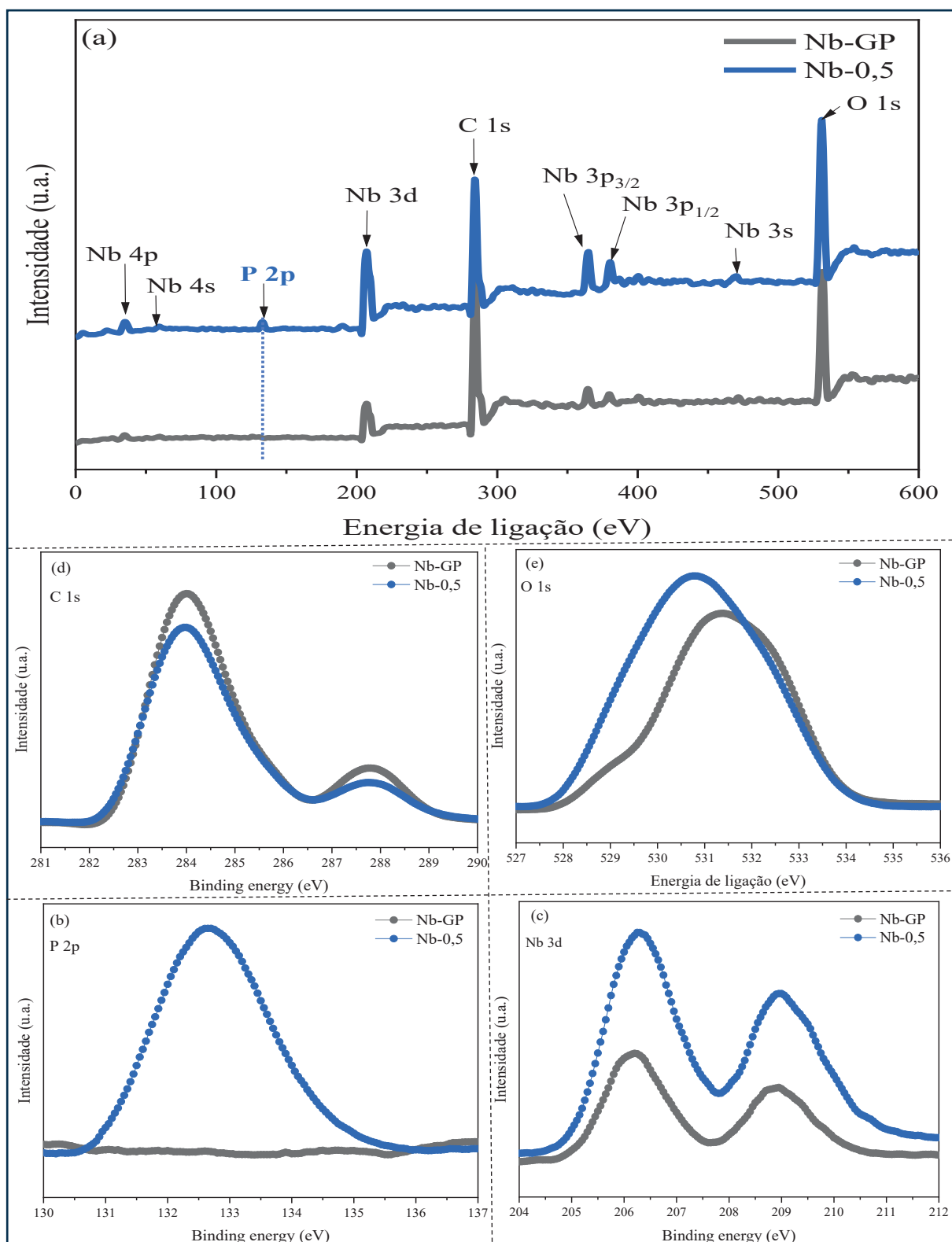
O grupo de controle (Nb-GP) apresentou o maior valor do diâmetro de poro ($\Phi=18,14 \text{ \AA}$) próximo da classificação de mesoporos (BARDESTANI *et al.*, 2019; TEIXEIRA *et al.*, 2001). Nota-se também que este catalisador apresentou o menor volume de poros ($0,002 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) em comparação aos catalisadores fosfatados. Evidência que mesmo apresentando poros maiores existe obstrução nestes, possivelmente pelo residual orgânico dos precursores na síntese, analisados por CNH, FTR, TGA e evidenciado por Raman. Pode dificultar adsorção do CO_2 tornado a superfície instável na fotorredução podendo ser desativado facilmente deste sólido.

Além disso, é observável que a energia de ligação entre o nitrogênio e a superfície dos fotocatalisadores seguem uma relação inversa aos dados de *Cas*. Isso implica que o material fosfatado Nb-0,5 requer menos energia na sua superfície para efetuar a adsorção no material, indicando a possibilidade de uma melhora na reação de fotorredução do CO_2 com o catalisador Nb-0,5. Os resultados convergem para a amostra Nb-0,5 com maior potencial na fotorredução do CO_2 .

Investigações adicionais como XPS ajuda a compreender da ligação do fosfato com a superfície do Nb nas condições fosfatizantes. De forma a compreender a influência do fosfato na estrutura do sólido, a intensidade das ligações químicas na superfície foi avaliada por XPS do grupo de controle (Nb-GP) e o material fosfatado com maior *Cas* e melhores resultados de caracterização (Nb-0,5).

O objetivo foi compreender o comportamento energético superficial de ligação e a possível formação de ligações entre os átomos, além de correlacionar os diferentes valores atribuídos aos sítios ácidos disponíveis na superfície. Os resultados estão apresentados na FIGURA 37.

FIGURA 37 - OS ESPECTROS DE ALTA RESOLUÇÃO XPS DAS AMOSTRAS Nb-GP E Nb-0,5
(a) ESPECTROS DE LEVANTAMENTO XPS (b) P 2p (c) Nb 3d (d) C 1s E (e) O 1s.

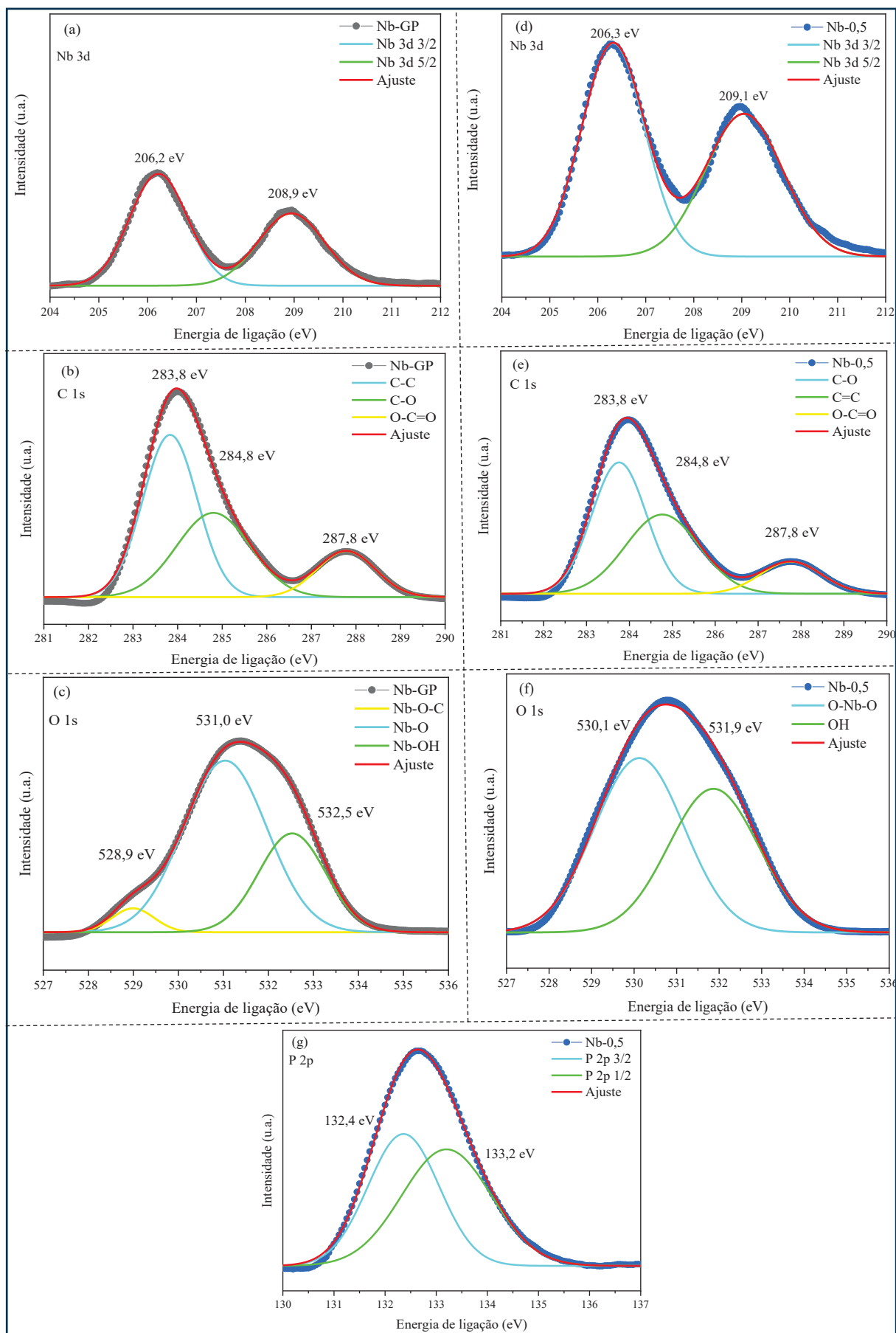


A intensidade do pico em um espectro de fotoelétrons por raios-X (XPS) fornece informações sobre a quantidade e distribuição de átomos na superfície da amostra, assim como a densidade eletrônica do átomo em questão. O pico de Nb 3d do Nb-GP apresenta uma intensidade maior em comparação com Nb-GP, isso pode indicar uma maior quantidade de átomos de Nb na superfície dessa amostra. No entanto, é importante destacar que fatores como a espessura da camada superficial, a qualidade da amostra e a sensibilidade do instrumento XPS também podem influenciar a intensidade do pico. Além disso, a forma do pico também pode fornecer informações valiosas sobre a química e a estrutura do átomo em questão. A largura do pico pode indicar a presença de diferentes estados de oxidação ou diferentes ambientes químicos na superfície da amostra (WEIBIN *et al.*, 2013; WOLSKI *et al.*, 2022). Por isso, é importante analisar cuidadosamente tanto a intensidade quanto a forma dos picos XPS para extrair informações precisas sobre as amostras.

Os espectros de XPS (FIGURA 37) indicam a presença de Nb, C e O na superfície das amostras. Nota-se que na amostra de controle (Nb-GP) e a fosfatada (Nb-0,5) apresentaram o mesmo espectro de XPS com a diferença na intensidade em cada ligação identificada e que existe uma ligação do P no sólido fosfatado, contribuindo para os resultados de FTIR, MEV/EDS e FRX, em que, efetivou-se uma ligação química de P na estrutura amorfa do sólido de óxido de nióbio. Além disso o Nb-0,5 apresenta maior intensidade em Nb 3d e O 1s e menor intensidade em C 1s contribuído com os resultados de TGA e CHN, que a fosfatização decompõe o resíduo orgânico que ficou na estrutura sem mudar a fase cristalina (DRX) do material preservando seu potencial ácido.

Também é possível notar que os picos apresentam larguras considerável indicando a soma de diferentes picos na mesma região, com vários estados de oxidação desses átomos, significando diferentes tipo de ligação química no ambiente químico da ligação, sendo necessário realizar uma deconvolução (FIGURA 38). A interpretação dos resultados das energias de ligação (eV) com auxílio da literatura consultada (ANEXO 7) contendo TT-Nb₂O₅ com presença de espécies de P e C.

FIGURA 38 - OS ESPECTROS DE ALTA RESOLUÇÃO XPS COM CURVAS DE DECONDEVOUÇÃO DE (a) Nb 3d DO Nb-GP (b) C 1s DO Nb-GP (c) O 1s DO Nb-GP (d) Nb 3d DO Nb-0,5 (e) C 1s DO Nb-0,5 (f) O 1s DO Nb-0,5 E (g) P 2p DO Nb-0,5.



Os espectros de alta resolução do XPS para o nióbio (Nb) mostraram picos próximos em (206,2 e 206,3) eV e (208,9 e 209,1) eV, correspondendo aos níveis Nb 3d 3/2 e Nb 3d 5/2, respectivamente (FIGURA 38 a,d). O pico de Nb 3d 3/2 é geralmente mais intenso que o pico de Nb 3d 5/2 e pode ser usado para determinar a concentração de Nb na amostra. Além disso, as posições desses picos podem ser usadas para determinar o estado de oxidação do nióbio. No caso dos espectros de Nb citados, a diferença entre as posições dos picos Nb 3d (3/2 e 5/2) é de aproximadamente 2,4 eV, que é consistente com o valor esperado para Nb⁵⁺ (AFIFI *et al.*, 2022; DA SILVA, Gelson T.S.T. *et al.*, 2019a).

Nos espectros XPS de alta resolução C 1s e O 1s (FIGURA 38 b,c,e,f), a contribuição dos grupos carboxila e hidroxila é perceptível. Os espectros C 1s XPS (FIGURA 38 b,e), foram iguais para as duas amostras dando três picos de C (o pico mais forte em 283,8 eV é atribuído ao hidrocarboneto adventício do instrumento XPS). Os outros dois picos fracos em (284,8 e 287,8) eV são identificados como espécies de ligação carbono-oxigênio (C-O, O-C=O), provavelmente contaminantes residuais do precursor de oxalato (AFIFI *et al.*, 2022; DA SILVA, Gelson T.S.T. *et al.*, 2019a).

A região do espectro O 1s, após a curva de deconvolução (FIGURA 38 c,f), apresenta duas características de picos de ligação: Nb-O (528,9 e 530,1) eV e oxigênio em grupos hidroxila (532,5 e 531,9) eV, atribuídos a moléculas de água adsorvidas na superfície de amostras (Nb-GP e Nb-0,5) (DA SILVA, Gelson T.S.T. *et al.*, 2019a; REAL *et al.*, 2022). Na amostra de controle (Nb-GP), é atribuída mais uma energia de ligação O 1s (528,9 eV) de ambiente químico diferente com menor intensidade, pode corresponder ao grupo C-O-Nb remanescente do processo residual na síntese (LIAN *et al.*, 2021). As duas bandas de O 1s (Nb-O e hidroxila (OH)), com intensidades próximas no material de controle e fosfatado (Nb-GP e Nb-0,5), podem indicar a presença de possíveis sítios ácidos de *Brønsted*. A ausência do pico em O 1s (528,9 eV) no material fosfatado (Nb-0,5) reforça a ideia de que o processo degradou o residual orgânico. Mesmo com a perda da parte orgânica, observa-se um aumento da intensidade do pico de oxigênio e aumento na contribuição do lado esquerdo do pico que pode ter contribuição de novas ligações com oxigênio, como a ligação do grupo fosfato (PO₄⁻) contendo hidroxilas (OH), indicando presença de um átomo eletronegativo que pode variar dependendo do ambiente químico circundante.

A presença das bandas P 2p (3/2 e 1/2), com energias de ligação de (132,4 e 133,2) eV (FIGURA 38 g), respectivamente, no XPS do Nb-0,5 indica a

presença de espécies contendo fósforo (P) na amostra fosfatada. Essas espécies são formadas durante o processo de fosfatização, no qual íons de fosfato são adicionados à superfície do TT-Nb₂O₅, resultando em ligações químicas. A análise das energias de ligação nessas bandas permite determinar o estado de oxidação do P no espectro XPS. Normalmente, os picos P 2p (3/2 e 1/2) são encontrados em torno de (133 e 134) eV, respectivamente, para o P (BHEMBE *et al.*, 2020; LIU, Yao *et al.*, 2017; WOLSKI *et al.*, 2022). No entanto, as energias de ligação de (132,4 e 133,2) eV observadas sugerem que o estado de oxidação do P na amostra é uma mistura, com a presença majoritária do estado +5 e uma contribuição menor do estado +3.

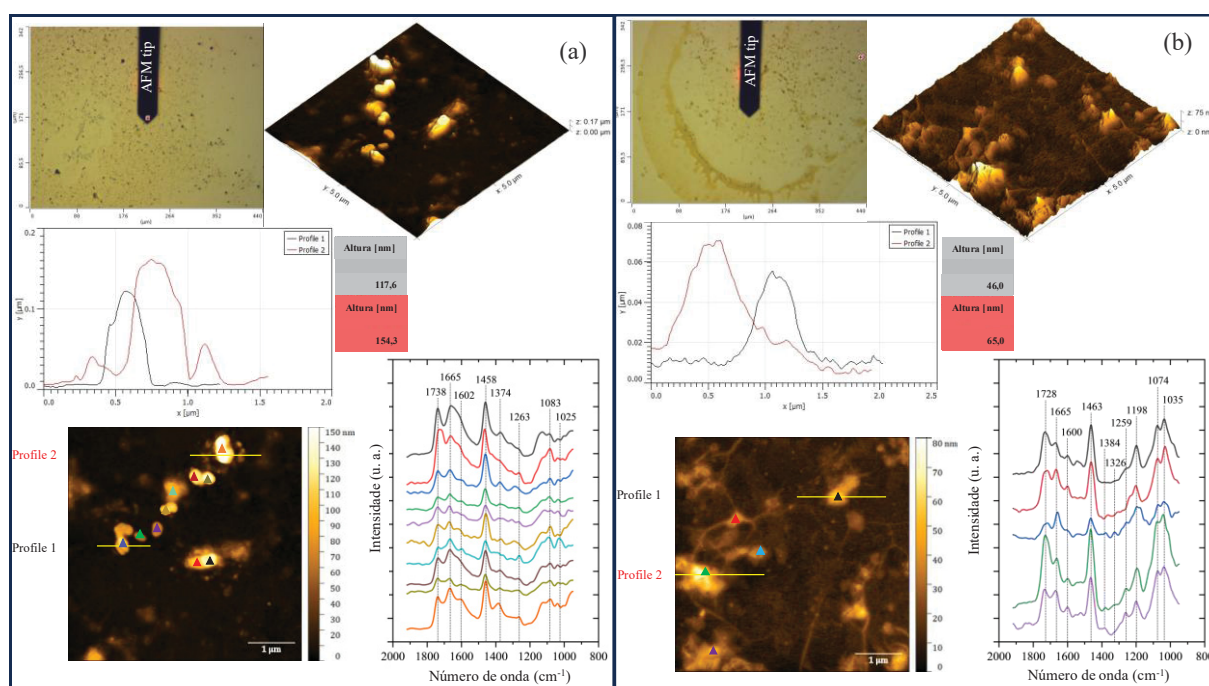
No estado de oxidação +3, os elétrons no orbital 2p 3/2, que são atribuídos aos íons fosfito (PO₃³⁻) (AFIFI *et al.*, 2022; PAVAN *et al.*, 2005), têm uma energia de ligação ligeiramente menor em comparação com o estado de oxidação +5 2p 1/2, que são atribuídos aos íons fosfato (PO₄³⁻) (BHEMBE *et al.*, 2020; LIU, Yao *et al.*, 2017). A presença de P na superfície do TT-Nb₂O₅ pode influenciar significativamente as propriedades químicas e físicas do material, o que é relevante para diversas aplicações, como catálise, fotocatálise e eletrônica. Na fotocatálise, por exemplo, o P pode induzir a atração eletronegativa do elétron fotoexcitado do semicondutor, direcionando-o para os grupos -OH, o que aumenta a energia de ligação do carbono adsorvido na superfície do catalisador pelos sítios de ácidos de *Brønsted* tornando possível estabilizar intermediários quimissorvidos de maior energia na superfície do catalisador tempo suficiente para prover reações de redução que necessitam de mecanismos mais energéticos como a produção de metanol (6 elétrons). Além disso, o P aumenta a presença de sítios ativos de *Brønsted* em sua forma de fosfato formando o TT-Nb₂O₅-PO₄ (NbO₆-PO₄) (WOLSKI *et al.*, 2022).

A presença de átomos eletronegativos próximos, como fosfato pode causar uma diminuição na energia de ligação O-H, devido a uma carga parcial positiva no hidrogênio. Indica uma possível camada uniforme e densa de fosfato na superfície do material, que pode estar vindo do fosfato na superfície. Essa camada uniforme de fosfato pode ser explicada pelas condições de síntese (fosfatização) utilizadas para obter o material. Contribuindo com essa ideia, no material não fosfatado, a intensidade da banda de Nb-O foi muito menor em comparação com a banda de hidroxila (OH), o que pode indicar uma menor afinidade do nióbio pela superfície do material, atribuindo-se isso à falta da camada uniforme de fosfato, tornando intermediários quimissorvidos pouco estável não sendo possível reduzir o íon carbonato para

moléculas que necessita de mais energia. Essa diferença pode explicar com mais detalhes o valor de *Cas* do material fosfatado em relação aos sítios ácidos de *Brønsted* pelas bandas de hidroxila (OH) formada pela camada fosfato.

Com base nos resultados obtidos para os fotocalisadores Nb-GP e Nb-0,5; as partículas foram caracterizadas por imagens de AFM-IR (FIGURA 39) para identificar os sítios ácidos do fosfato nas partículas. Foi registrada a imagem da sonda, uma visão geral da topografia, rugosidade e IR nas partículas.

FIGURA 39 - ANÁLISE DE AFM-IR (a) Nb-GP (b) Nb-0,5.



Os resultados de rugosidade variando de (117,6 a 154,3) nm pra o Nb-GP e (46,0 a 65,0) nm pra o Nb-0,5, a topografia mostra nanopartículas com morfologia arredondada conforme e os espectros de IR apresentam bandas nas regiões da carbonila (1602-1738) cm^{-1} mais intensos para o Nb-GP e bandas mais intensas atribuídas a fosfato (1035-1074) cm^{-1} no Nb-0,5 concordando com os resultados obtidos no MEV/EDS, FRX, FTIR, Raman, XPS e as demais análises.

O estudo analisou a acidez de sólidos fotocalisadores e sua variação após a adição de ácido fosfórico em diferentes concentrações. Inicialmente, o *Cas* do controle (Nb-GP) apresentou um valor elevado devido à presença de resíduo orgânico do precursor pela contribuição dos grupamentos orgânicos em sua superfície

observado no FTIR e analisados por CHN com maiores vibrações dos grupamentos OH, uma vez esses grupamentos são do resíduo orgânico que contribuem para o *Cas*.

Com a adição de H_3PO_4 , esse resíduo diminuiu (CHN), assim como o efeito da temperatura, mas a estrutura e acidez foram mantidas (DRX) com as bandas do grupamento OH mais homogêneas, possivelmente ocorre apenas pela contribuição dos sítios ácidos *Brønsted* do fosfato (P-OH) e nióbia (Nb-OH) nos materiais fosfatados que aumenta (FRX) no aumento da concentração do ácido da fosfatização, favorecendo uma condição ótima (Nb-0,5) tornando o fotolisador mais estável conforme resultados superficiais de adsorção/dessorção de N_2 e XPS.

As análises de TGA e CHN complementaram os resultados, indicando que o material TT-Nb₂O₅ é amorfo e contém resíduos de carbono. O material Nb-0,5 apresentou maior potencial na fotorredução do CO₂, o que pode estar relacionado com a disponibilidade dos grupamentos OH na superfície ampliado pelo processo de fosfatização, melhorando sua capacidade de fotocatalise. Os resultados sugerem que as condições de fosfatização podem influenciar a estrutura superficial do material, alterando suas propriedades e, conseqüentemente, sua atividade fotocatalítica.

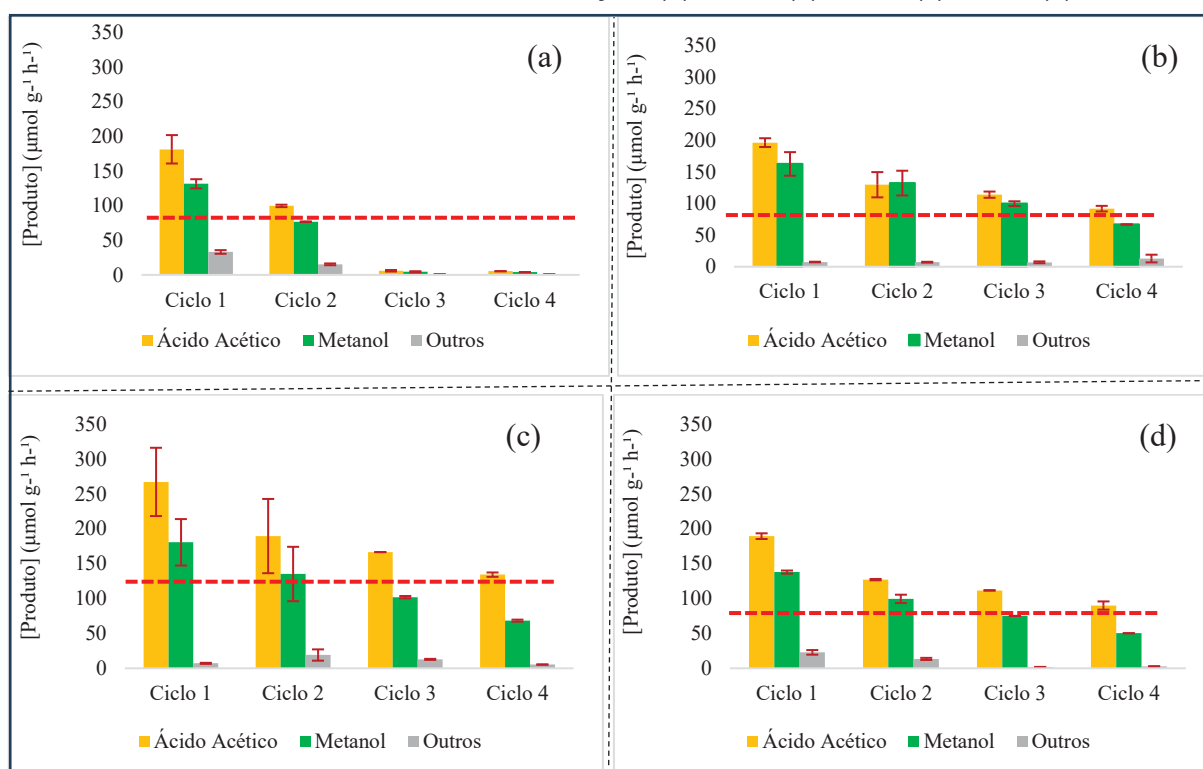
Durante a fosfatização, observa-se no FTIR perda de vibrações específicas de OH ligadas aos átomos de carbono, resultando em uma ampla banda de OH superficial, possivelmente ligada aos átomos de Nb e P, diminuindo o valor de *Cas* (acidez de *Brønsted*), dos contribuintes orgânicos que tornam o catalisador instável e pouco efetivo, conforme os resultados de TGA, FTIR, FRX, CHN, BET e outros.

Portanto, esses resultados indicam que as superfícies das amostras fosfatadas possuem uma estrutura similar, de acordo com os dados obtidos por TGA, MEV e AFM-IR, presença de moléculas de água adsorvidas e perda de carbono estrutural observada por FTIR e CHN. A fração orgânica residual tem uma contribuição significativa para o valor de *Cas*, sendo termicamente instável. Enquanto os materiais fosfatados, com grupos PO_4^{3-} , têm uma influência mais sutil e estável conforme mostrou o TGA, FTIR, Raman e XPS. Esses materiais fosfatados são termicamente estáveis em comparação com o controle, o que pode permitir a preservação das ligações OH na superfície. O fosfato superficial pode tornar mais estável o processo de quimiossorção da molécula de CO₂ e do intermediário na superfície, dando sequência na redução de todos os intermediários até a molécula de interesse (metanol).

5.2 FOTORREDUÇÃO CATALÍTICA DO CO₂

A partir dos catalisadores sintetizados, foram realizados ensaios em triplicata de fotorredução do CO₂ com intensidade de luz irradiada nas amostras uniforme e constante, mantendo fluxo fotônico constante na superfície catalítica. Os experimentos foram repetidos com 4 ciclos por 4h de reação, renovando a água a cada ciclo. Os produtos de conversão estão expressos em $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ (FIGURA 40) em diferentes catalisadores dos dados de ANEXO 8.

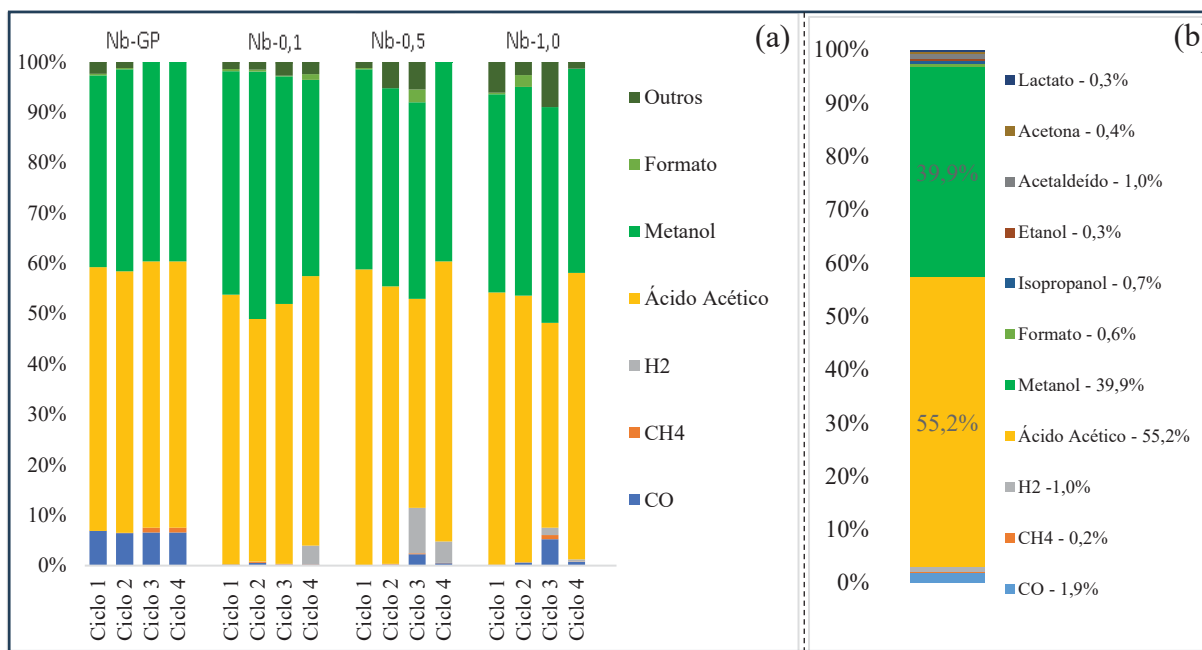
FIGURA 40 - PRODUTOS DA FOTORREDUÇÃO (a) Nb-GP (b) Nb-0,1 (c) Nb-0,5 (d) Nb-1,0.



Após a fotorredução do CO₂ foi determinado a média dos produtos formados com 78,2% de precisão: 55,5 % de ácido acético (CH₃COOH), 39,9% de metanol (CH₃OH) (ANEXO 9). Houve ainda produção de gases como monóxido de carbônico (CO), 1,9 %, hidrogênio (H₂) 1,0 % e metano (CH₄) 0,2 % (FIGURA 41). Além de intermediários importantes tal como o formato (ácido fórmico - HCOOH) (0,6 %) (DAS *et al.*, 2020). Os subprodutos somados representaram 3 % de da conversão total (acetaldeído, isopropanol, acetona, aldeído, etanol e lactato) (ANEXO 9). Reações testes também foram realizados, sem o catalisador, sem purga de CO₂ e com luz UV-

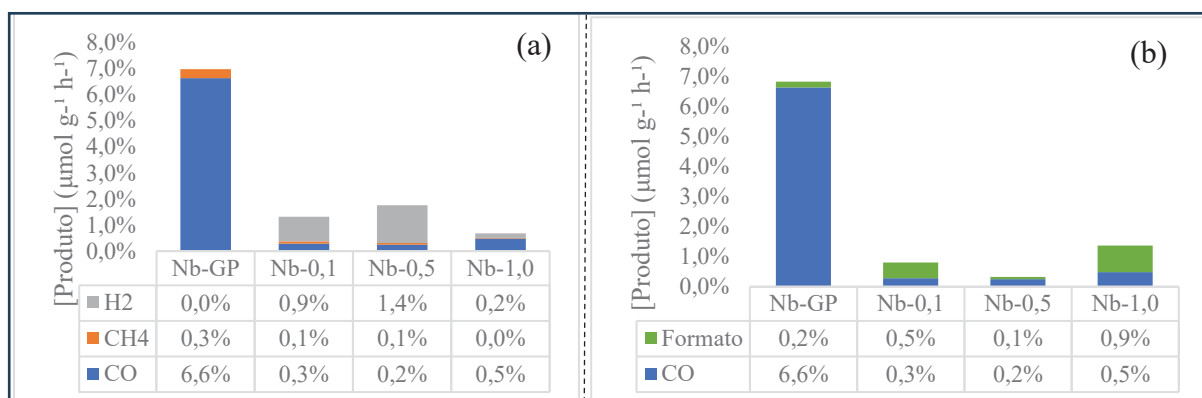
Vis. Em todos esses testes, não ocorreu a conversão de produtos, mostrando que todas as condições pré-determinadas são necessárias para a fotocatalise.

FIGURA 41 - SELETIVIDADE DOS PRODUTOS NA FOTORREDUÇÃO (a) POR CATALISADOR E CICLO (b) MÉDIA GERAL.



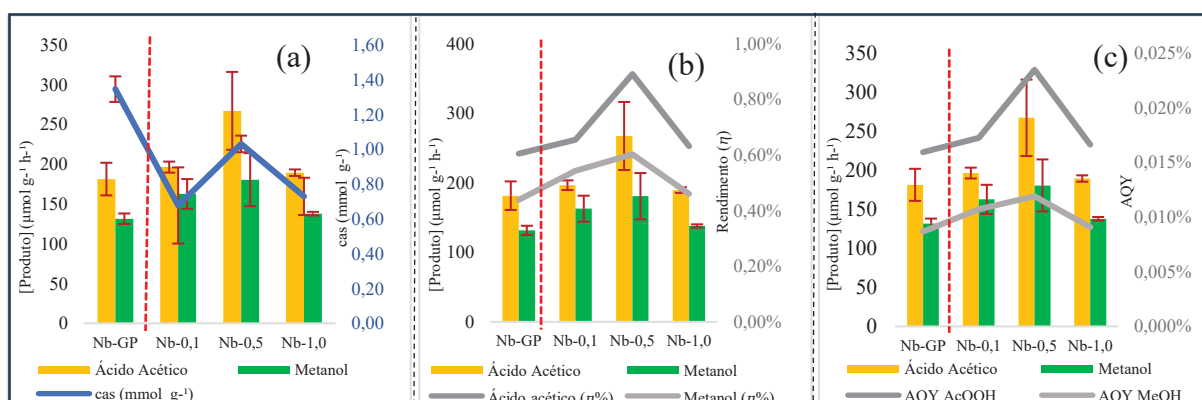
Vale a pena ressaltar que os resultados do CG identificou oxigênio em quase todos os experimentos em valores consideráveis, maiores de 50% do total produzido, que foi desconsiderado por não apresentar acuracidade estatística. Observa-se que no primeiro ciclo não houve produção de H₂ e para o grupo controle (Nb-GP) não ocorreu produção de H₂ em nenhum ciclo (ANEXO 9). Neste experimento, também ocorreu maior formação de CO (6,6%) cerca de 20 vezes maior que nos catalisadores fosfatados (FIGURA 42). A formação de H₂ ocorreu a partir do segundo ciclo dos materiais fosfatados, sugere início de competição na oxidação da água. Nesta amostra também houve menor produção média de CO e formato, produtos intermediários da reação segundo a literatura (DAS *et al.*, 2020; MAO *et al.*, 2013).

FIGURA 42 - SELETIVIDADE DOS PRODUTOS NA FOTORREDUÇÃO (a) PRINCIPAIS GASES (b) PRINCIPAIS INTERMEDIÁRIOS.



Para análise comparativa da produção dos fotocatalisadores na fotorredução, utilizou-se os resultados do primeiro ciclo reacional e relacionado ao *Cas* no segundo eixo das coordenadas (conforme FIGURA 43 a; dados detalhados no TABELA 17 e ANEXO 8). Além disso, foi estabelecida uma comparação dos rendimentos molares em porcentagem no segundo eixo das coordenadas (FIGURA 43b; ANEXO 7 e ANEXO 9), tendo como base a concentração inicial de CO₂ em sistema saturado em água ($\sim 34,5 \text{ mmol L}^{-1}$) (DOS REIS *et al.*, 2023). A eficiência quântica aparente dos fotocatalisadores (AQY) também foi determinada (FIGURA 43 c; ANEXO 18). A metodologia adotada para essa avaliação foi o teste actinométrico, conforme desenvolvido por pesquisadores na área (NOGUEIRA, André E. *et al.*, 2020), onde a fotodegradação do cianeto férrico foi medida através da absorvência por espectrofotometria UV-vis (item 4.4.6). Os resultados ilustram uma comparação detalhada da produção dos diferentes fotocatalisadores.

FIGURA 43 – RENDIMENTO DOS COMPOSTOS MAJORITÁRIOS DO CICLO 1 (a) CORRELAÇÃO COM O *Cas* (b) CORRELAÇÃO COM O RENDIMENTO MOLAR DE CONVERSÃO DE CO₂ ($\eta\%$) (c) CORRELAÇÃO COM O RENDIMENTO QUÂNTICO APARENTE (AQY).



Os resultados estão resumidos na TABELA 17. Indicam que existe uma relação entre a acidez (*Cas*) e quantidade de produtos convertidos. A fosfatização (P/Nb) no material é crescente em função do aumento na concentração de $[H_3PO_4]$, porém, não foi linearmente proporcional ao *Cas*, como o esperado.

TABELA 17 – RENDIMENTOS DOS COMPOSTOS MAJORITÁRIOS DO PRIMEIRO CICLO REACIONAL E POSSÍVEIS CORRELAÇÕES DE RENDIMENTO.

Material	$[H_3PO_4]$ (mol L ⁻¹)	(P/Nb)	<i>Cas</i> (mmol g ⁻¹)	Metanol (μ mol g ⁻¹ h ⁻¹)	Metanol ($\eta\%$)	Metanol (AQY%)	Ácido Acético (μ mol g ⁻¹ h ⁻¹)	Ácido Acético ($\eta\%$)	Ácido Acético (AQY%)
Nb-GP	-	-	1,35 $\pm$ 0,07	131 $\pm$ 7	0,4%	0,009%	181 $\pm$ 21	0,6%	0,016%
Nb-0,1	0,1	0,06	0,75 $\pm$ 0,07	163 $\pm$ 19	0,5%	0,011%	196 $\pm$ 7	0,7%	0,017%
Nb-0,5	0,5	0,24	1,01 $\pm$ 0,05	181 $\pm$ 33	0,6%	0,012%	267 $\pm$ 49	0,9%	0,023%
Nb-1,0	1,0	0,39	0,90 $\pm$ 0,07	138 $\pm$ 2	0,5%	0,009%	189 $\pm$ 4	0,6%	0,017%

O catalisador Nb-0,5 se destacou como o mais eficaz, exibindo um rendimento de 1,5% ($\eta\%$) na conversão de CO₂ considerando o a dissolução em água, em 34,8 mmol L⁻¹ (DOS REIS *et al.*, 2023; SUN, Zhenyu *et al.*, 2017), e um rendimento quântico aparente (AQY) de ~0,03% dos produtos majoritários. Além disso, apresentou o mais elevado valor de *Cas* (1,01 $\pm$ 0,05), quando comparado aos catalisadores fosfatados. Este desempenho se alinha com os resultados obtidos das análises de caracterização, indicando que os grupos fosfato efetivaram ligações químicas na superfície do catalisador e contribuem para otimizar sua performance. Atingiu aproximadamente 15% da eficiência energética da fotossíntese natural, com 2% de AQY (BADGER *et al.*, 1982; FURBANK *et al.*, 1987).

Um resultado surpreendente está na possibilidade de executar até 4 ciclos catalíticos reacionais para os materiais fosfatados. Alcançando pouco mais de 50% de produção em comparação ao primeiro ciclo para ácido acético e metanol (FIGURA 40). Este resultado apresenta maior estabilidade dos catalisadores fosfatados, evidenciando melhora em relação ao catalisador de controle (Nb-GP), que se inativa no terceiro ciclo. Alinhado com as interpretações das caracterizações e a relação direta entre acidez e rendimento, sendo os grupos fosfatos os responsáveis por esse aumento. A análise de acidez no contexto da conversão de CO₂ se destaca como pioneira, corroborando a existência de uma correlação entre a acidez superficial do fotocatalisador e a eficiência na redução do CO₂ em produtos. Essa acidez desempenha um papel fundamental na adsorção química do CO₂.

O grupo fosfato na superfície do catalisador se revela como um fator determinante na melhoria da estabilidade da quimissorção no fotocatalisador ($^*\text{CO}_2^-$), diminuindo a energia de sorção entre adsorvente e adsorvato durante o tempo suficiente para a conversão da molécula de CO_2 em ácido acético e metanol, impulsionando, assim, o rendimento do produto.

Embora não haja um protocolo padronizado para os ensaios de fotorredução ou síntese do fotocatalisador, é conveniente conduzir uma análise comparativa das atividades catalíticas (Ca) em relação a outros catalisadores à base de nióbio na fotorredução do CO_2 (TABELA 18).

TABELA 18 - LISTA DE FOTOCATALISADORES BASEADOS EM NIÓBIO USADOS PARA FOTORREDUÇÃO DE CO_2 .

Fotocatalisador	Sistema reacional	Produto Majoritário	Ca ($\mu\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$)	Referência
TT-Nb ₂ O ₅ -PO ₄	CO ₂ (aq.) + H ₂ O(l)	CH ₃ OH	181,0	Este trabalho
Cu-Nb ₂ O ₅	CO ₂ (aq.) + H ₂ O(l)	CH ₃ OH	104,2	(FARIA <i>et al.</i> , 2021)
Ag-NaNbO ₃	CO ₂ (aq.) + H ₂ O(l)	CH ₃ OH	5,0	(FRESNO <i>et al.</i> , 2021)
Nb-TiO ₂	CO ₂ (aq.) + H ₂ O(l)	CH ₃ OH	1,0	(NOGUEIRA, M. V. <i>et al.</i> , 2018)
NiO-InNbO ₄	CO ₂ (aq.) + H ₂ O(l) + KHCO ₃ (aq.)	CH ₃ OH	1,6	(LEE, Der Shing <i>et al.</i> , 2012)
Nb-TiO ₂	CO ₂ (aq.) + H ₂ O(l) + NaHCO ₃ (aq.) + trietanolamina (TEAO)(l)	CH ₃ CHO	500,0	(QIAN <i>et al.</i> , 2020)
Nb ₂ O ₅	CO ₂ (aq.) + H ₂ O(l)	HCOOH	7,9	(DA SILVA, Gelson T.S.T. <i>et al.</i> , 2019b)
Nb-TiO ₂ /g-C ₃ N ₄	CO ₂ (aq.) + H ₂ O(l)	HCOOH	698,0	(THANH TRUC <i>et al.</i> , 2019)
Nb ₂ O ₅	CO ₂ (aq.) + H ₂ O(l)	C ₂ H ₄	67,8	(ZHANG <i>et al.</i> , 2023)
Nb ₂ O ₅ /g-C ₃ N ₄	CO ₂ (aq.) + H ₂ O(l) + acetonitrila (ACN)(l) + trietanolamina (TEAO)(l)	CH ₄	2,0	10.1016/j.apcatb.2022.121679 (JIANG, Jingwen <i>et al.</i> , 2022)
Cu-Nb ₂ O ₅	CO ₂ (aq.) + H ₂ O(l)	CH ₄	3,0	(NOGUEIRA, André E. <i>et al.</i> , 2020)
g-C ₃ N ₄ /NaNbO	CO ₂ (aq.) + H ₂ O(l)	CH ₄	6,4	(SHI <i>et al.</i> , 2014)
HNb ₃ O ₈	CO ₂ (aq.) + H ₂ O(l)	CH ₄	3,6	(LI, Xiukai <i>et al.</i> , 2012)
NaNbO ₃	CO ₂ (aq.) + H ₂ O(l)	CH ₄	0,00004	(SHI <i>et al.</i> , 2011)
Ag-Nb ₂ O ₅	CO ₂ (g) + H ₂ O(vap.)	CO	66,5	(ZENG <i>et al.</i> , 2023)
Cu-Na ₇ (H ₃ O) Nb ₆ O ₁₉ ·14H ₂ O	CO ₂ (aq.) + H ₂ O(l)	CO	134,0	(SOUZA <i>et al.</i> , 2023)
Nb ₂ O ₅	CO ₂ (aq.) + H ₂ O(l)	CO	0,3	(PRADO, A. C.F. <i>et al.</i> , 2021)
Bi-Nb ₂ O ₅	CO ₂ (aq.) + H ₂ O(l)	CO	2,4	(OLIVEIRA, Jéssica A. <i>et al.</i> , 2021)
KCa ₂ Nb ₃ O ₁₀ /ZnIn ₂ S ₄	CO ₂ (aq.) + H ₂ O(l) + NaHCO ₃ (aq.)	CO	4,7	(JIANG, Deli <i>et al.</i> , 2021)
TiZrNbHfTaO11	CO ₂ (aq.) + H ₂ O(l) + NaHCO ₃ (aq.)	H ₂	25,0	(AKRAMI <i>et al.</i> , 2022)
NbS ₂ /nanoplaças Nb ₂ O ₅ /g-C ₃ N ₄	CO ₂ (aq.) + H ₂ O(l) + 10%trietanolamina(aq.)	H ₂	13990,0	(LIN <i>et al.</i> , 2020)

Tabela completa (ANEXO 20); (ANEXO 22). Resultados em diferentes condições.

Este estudo revelou uma notável eficiência catalítica, especialmente para conversão de metanol, alcançando um incremento de aproximadamente 58% em relação ao resultado mais promissor registrado na literatura consultada (FARIA *et al.*, 2021). Observa-se, que outros fotocatalisadores de nióbio tendem a liberar CO ou CH₄ em concentrações significativamente inferiores à este trabalho. Os resultados deste estudo de fotorredução catalítica do CO₂ destacam a influência direta da fosfatização na acidez da superfície do catalisador, evidenciando conversões significativas de metanol e ácido acético, com destaque para os resultados superiores do catalisador fosfatado Nb-0,5.

A ausência de produção de CO nos catalisadores fosfatados, em comparação com o controle (Nb-GP), reforça sua seletividade, corroborando com a rota reacional que passa por intermediários importantes, como CO e ácido fórmico (formato). Esses resultados superam as referências consultadas na literatura para este material, ressaltando a relevância da fosfatização na acidez do material para otimizar a estabilidade, seletividade e eficiência catalítica. Dessa forma, a acidez emerge como um parâmetro fundamental nos estudos de catalisadores, fazendo do catalisador fosfatado Nb-0,5 uma promissora contribuição aos avanços na fotorredução do CO₂.

5.3 ESTUDO DO CATALISADOR APÓS O ENSAIO DE FOTORREDUÇÃO

Após a síntese do catalisador, apresenta uma coloração amarelada, caracterizada pelos grupos peroxo (DA SILVA, Gelson T.S.T. *et al.*, 2019a; SILVA, Roberta R.M. *et al.*, 2020), que se formam durante a síntese do fotocatalisador. A cada ciclo realizado nos ensaios fotocatalíticos, a coloração amarelada do material diminui progressivamente, até que, no terceiro ciclo, o catalisador apresenta-se completamente branco. Sugere modificação em sua estrutura ao longo dos ciclos.

De acordo com a literatura (DA SILVA, Gelson T.S.T. *et al.*, 2019a; SILVA, Roberta R.M. *et al.*, 2020), a coloração amarela é resultado dos complexos peroxo formados na estrutura do TT-Nb₂O₅ devido à forte oxidação pelo H₂O₂, os quais podem ser destruídos durante os ensaios reacionais. Além disso, foi eximido como o grupo fosfato está ligado à superfície do material (TT-Nb₂O₅-PO₄) para avaliar sua estabilidade após as reações. Portanto, foi realizado análises de caracterização do

melhor catalisador antes (Nb-0,5) e após (Nb-0,5') os estudos reacionais para comparar as mudanças na estrutura. Utilizadas técnicas como MEV/EDS, MET, FTIR, FRX, RAMAN, XPS e AFM-IR para investigar possíveis alterações na estrutura do catalisador após a reação fotocatalítica.

FIGURA 44 - IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV/EDS) COM AMPLIAÇÃO DE 20 MIL VEZES DO (a) Nb-0,5 (b) Nb-0,5'.

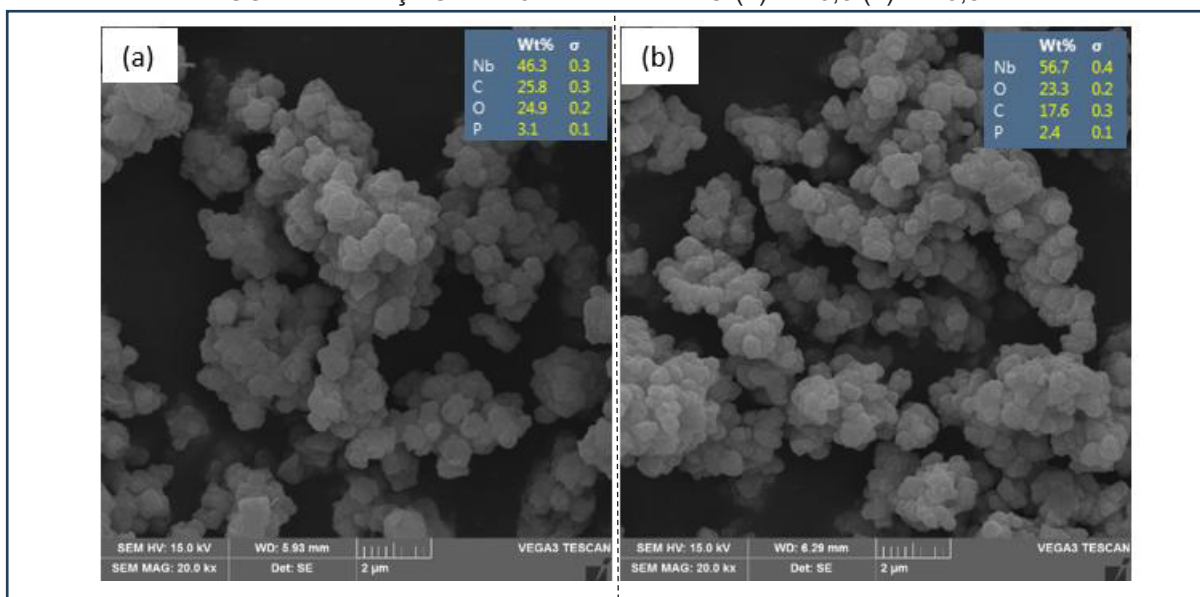


FIGURA 45 - IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE ALTA AMPLIAÇÃO (HRTEM) AMPLIADO EM 50 MIL VEZES DA AMOSTRA a) Nb-0,5 b) Nb-0,5'.

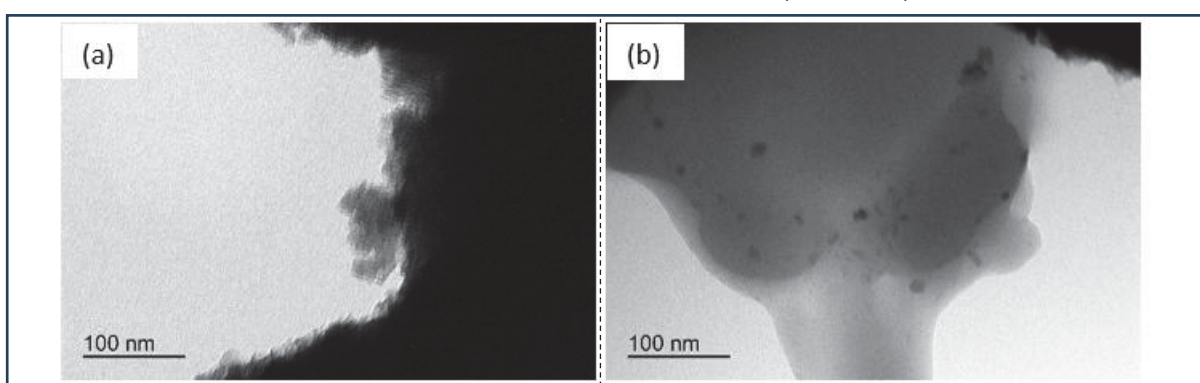


TABELA 19 – DETERMINAÇÃO DA RAZÃO NIÓBIO E FÓSFORO (P/Nb) DOS CATALISADORES SINTETIZADO ANTES (Nb-0,5 e Nb-GP) E APÓS (Nb-0,5' e Nb-GP') ENSAIO DE FOTORREDUÇÃO POR FRX.

Amostra	m (mg)	Nb (%)	P (%)	Nb (mmol)	P (mmol)	P/Nb
Nb-0,5	555,1	90,557	7,136	541,1	127,9	0,24
Nb-0,5'	542,9	94,301	3,456	551,0	60,58	0,11

FIGURA 46 - ANÁLISE DE FTIR DO MELHOR CATALISADOR SINTETIZADO (a) ANTES (Nb-0,5) E (b) APÓS (Nb-0,5') ENSAIO DE FOTORREDUÇÃO.

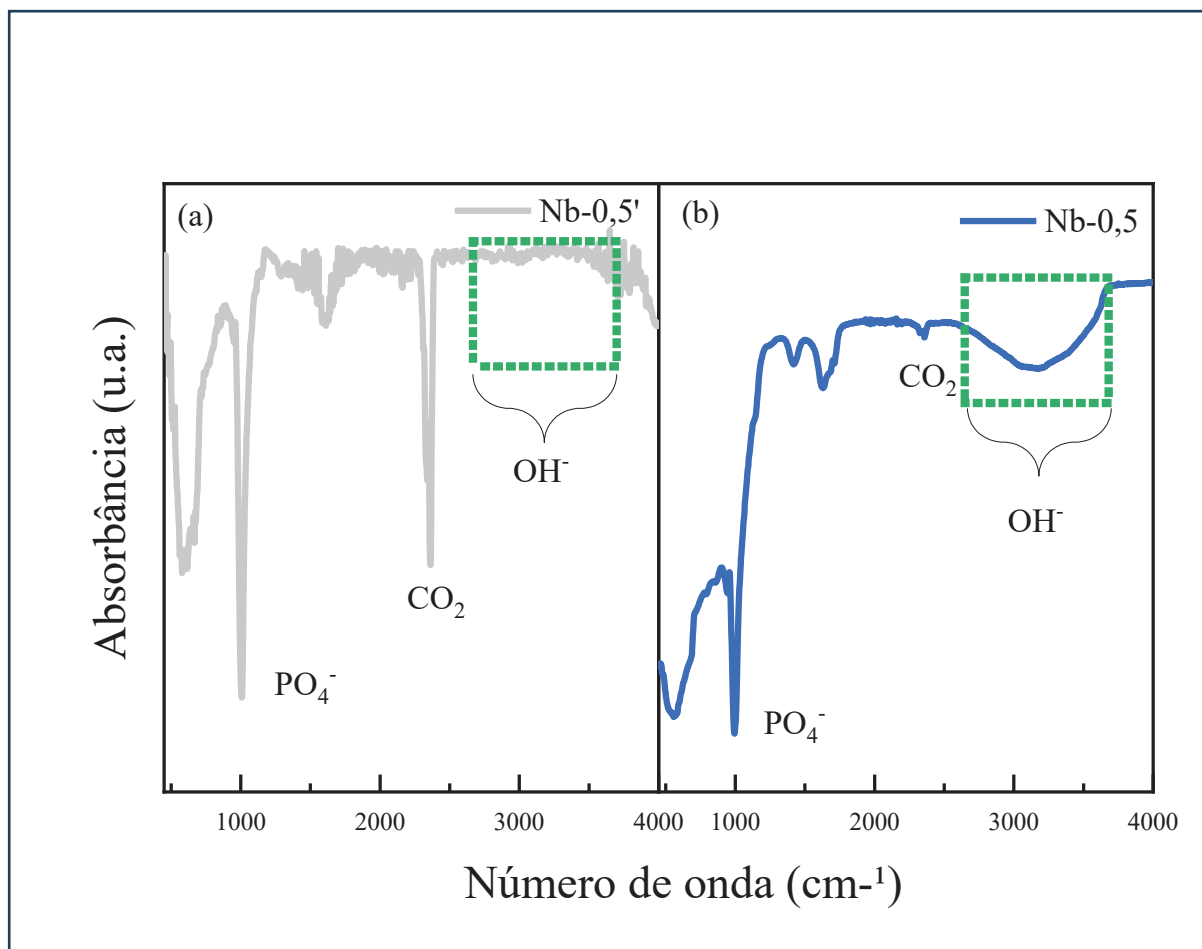


FIGURA 47 - ANÁLISE DE AFM-IR (a) Nb-05 (b) Nb-05'.

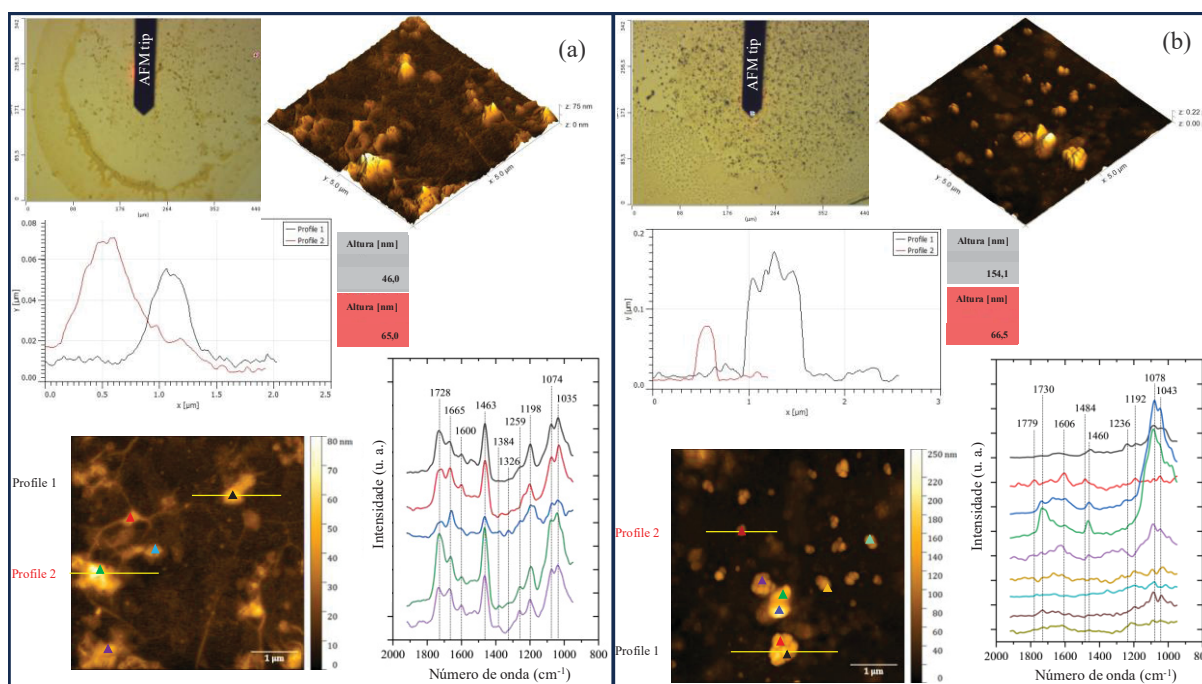


FIGURA 48 - ESPECTROS RAMAN PARA O CONJUNTO DAS AMOSTRAS (Nb-0,5 e Nb-0,5')
 (a) ESPECTRO 40-3750 cm^{-1} (b) ESPECTRO 40-1100 cm^{-1} (c) ESPECTRO 1000-2000 cm^{-1} (d)
 ESPECTRO 2500-3800 cm^{-1} .

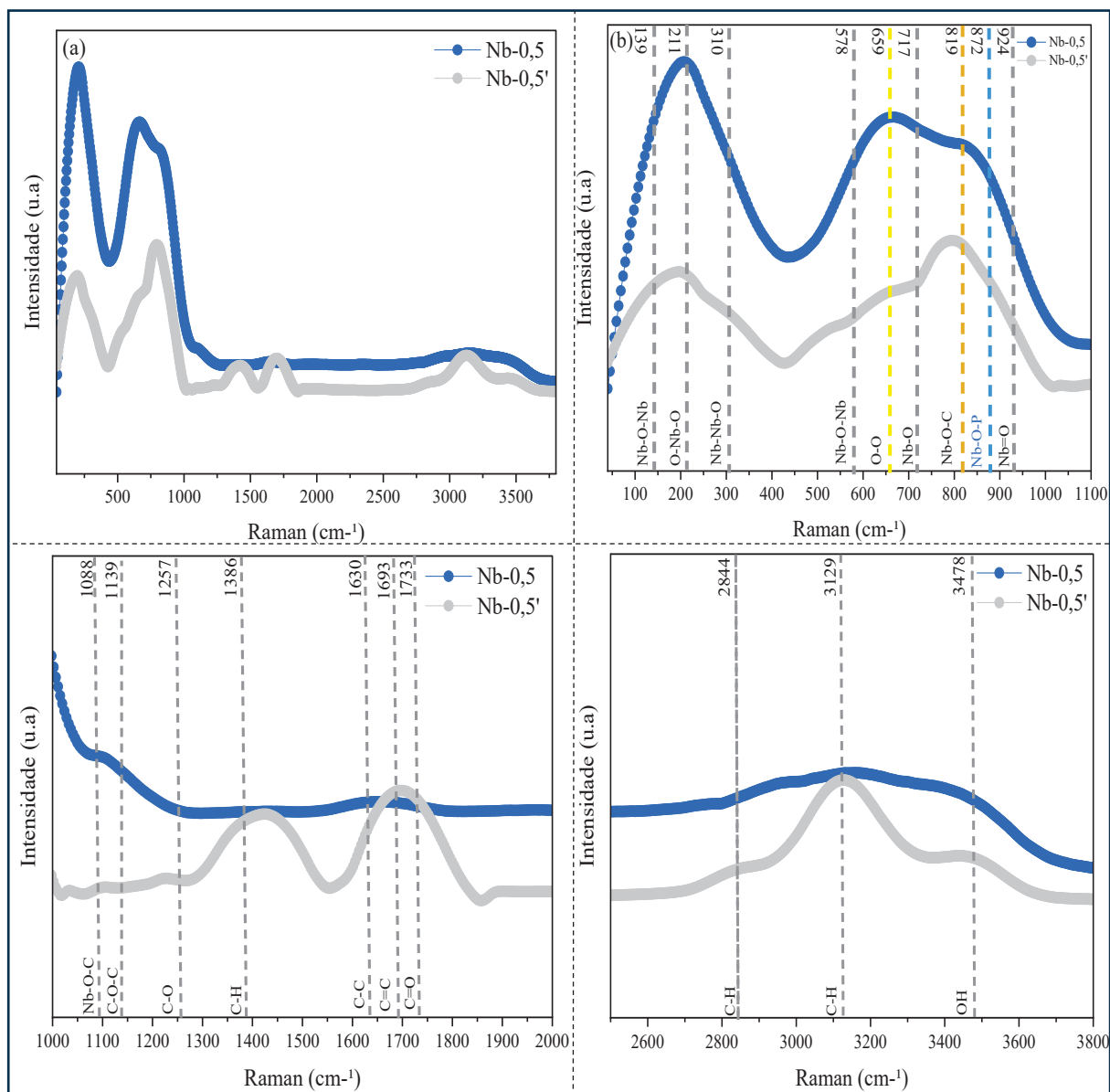
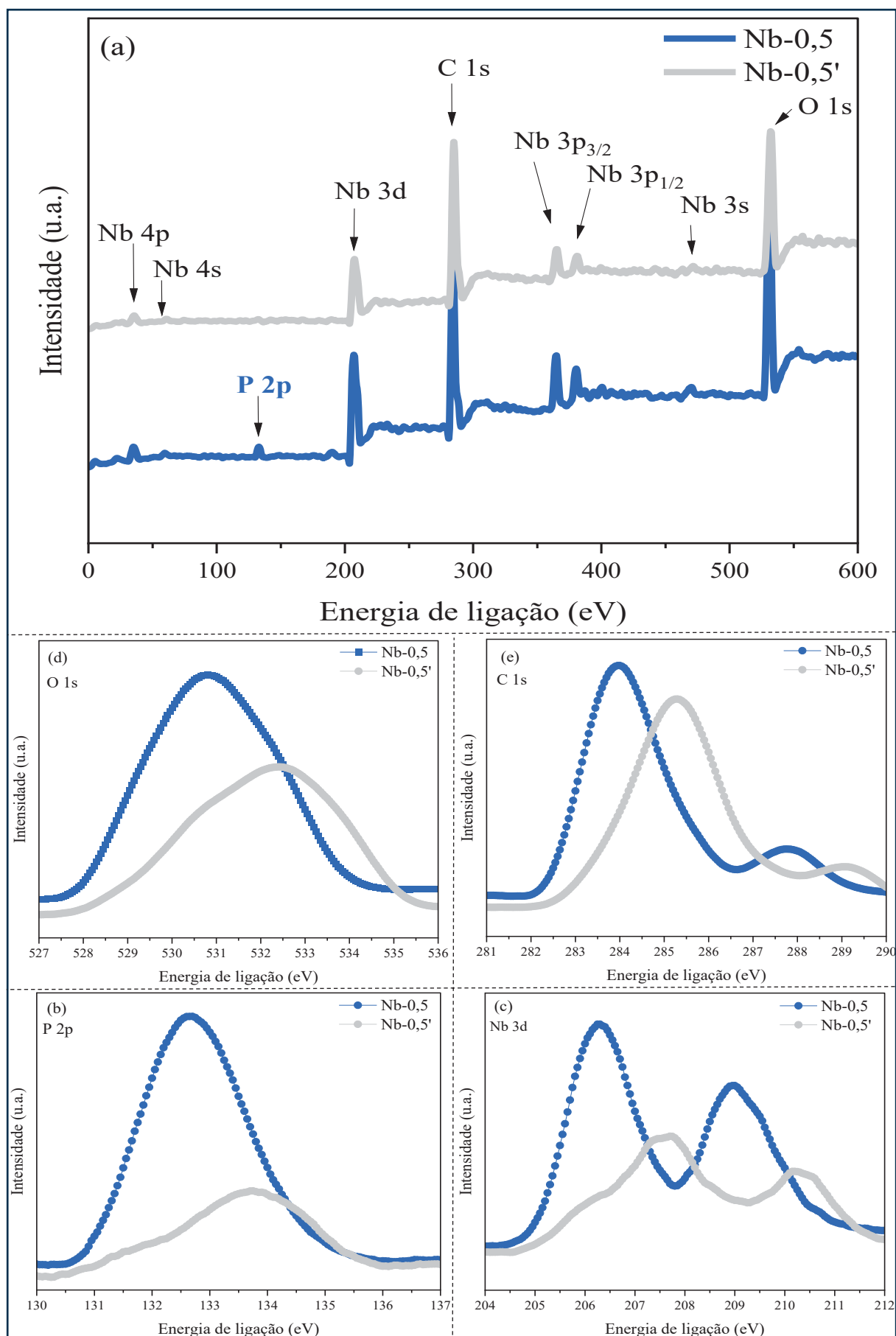


FIGURA 49 - OS ESPECTROS DE ALTA RESOLUÇÃO XPS DAS AMOSTRAS Nb-0,5 E Nb-0,5'
(a) ESPECTROS DE LEVANTAMENTO XPS (b) P 2p (c), Nb 3d (d) O 1s E (e) C 1s.



Com base nas observações feitas durante os ciclos, a morfologia do material pareceu permanecer estável, conforme evidenciado por MEV e MET. Houve decomposição dos grupos peroxo no catalisador à medida que ele foi submetido à fotorredução, o que pode ter ocorrido devido a reações de redução ou degradação induzidas por UV, como sugerido pelas análises FTIR e Raman, que mostraram uma diminuição na intensidade das bandas correspondentes aos grupos O-O e OH (ANEXO 1 e ANEXO 4). Além disso, a espectroscopia Raman em 827 cm^{-1} atribuído ao Nb-O-P fica evidenciado no Nb-0,5' (ANEXO 6), juntamente com FTIR próximo de $\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ e AFM-IR entre $1043\text{--}1078\text{ cm}^{-1}$ (ANEXO 3), corrobora que após os ensaios de fotorredução o residual orgânico do material, e consequentemente, o peróxido reativo é decomposto.

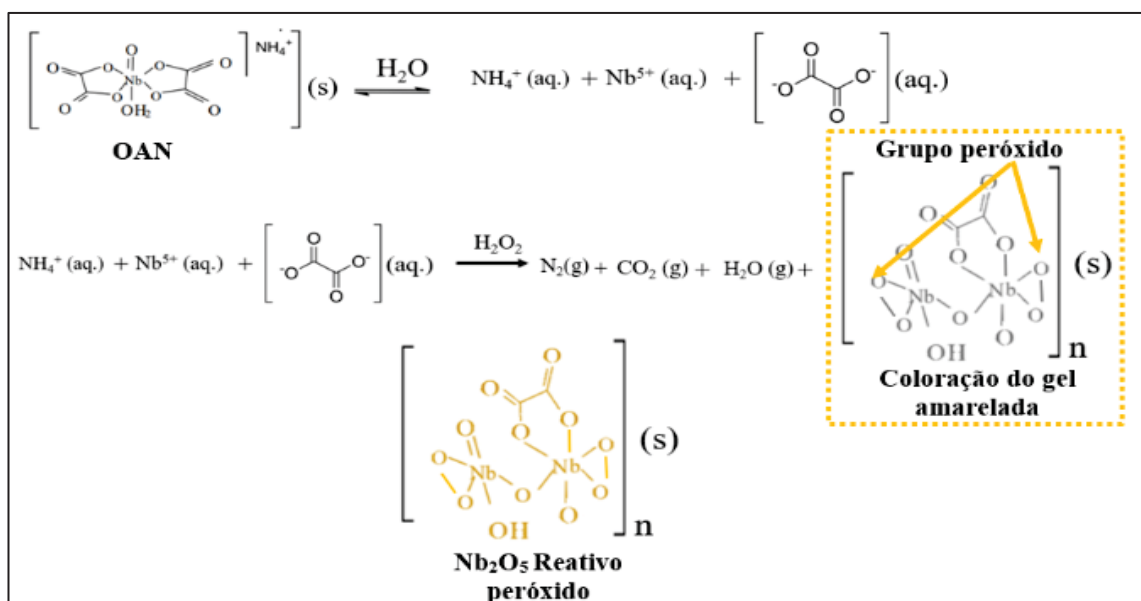
As análises revelaram que o fósforo, na forma de fosfato na superfície, permaneceu no material após os ciclos reacionais, como indicado pelas análises FTIR, espectroscopia Raman, FRX, XPS e AFM-IR, que identificaram a banda em 995 cm^{-1} (FTIR) e a oxidação $+5\text{ 2p } \frac{1}{2}$ (XPS), respectivamente, associadas aos íons fosfato (PO_4^{3-}) (ANEXO 3 e ANEXO 7). Cerca da metade do fosfato diminuiu como apresenta o FRX e XPS, diretamente relacionado a atividade fotocatalítica que caiu pela metade no quarto ciclo. A presença de fosfato na superfície corrobora as evidências de que os grupos OH do fosfato permanecem ativos mesmo após vários ciclos e a decomposição dos grupos peróxido tornando o material mais robusto.

A análise espectroscópica Raman revelou deslocamentos nas ligações com carbono na superfície do material (FIGURA 48 d), sugerindo que os intermediários de reação permaneceram quimisorvidos em baixas quantidades após a reação (ANEXO 5). Os resultados dos ciclos subsequentes dos sólidos fosfatados indicaram que a atividade do catalisador permaneceu próximo de 50% quando comparada ao ciclo 1, mesmo após as modificações ocorridas após os ensaios reacionais, onde o material se tornou branco. Sendo assim, foi contribuído para o avanço de uma tecnologia de fotossíntese artificial mais robusta capaz de alcançar uma eficiência de conversão de 15% das plantas, utilizando radiação UV. Necessitando de estratégias de síntese e operação para tornar o material mais eficiente, robusto e com absorção na energia solar.

5.4 HIPÓTESE DA SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO

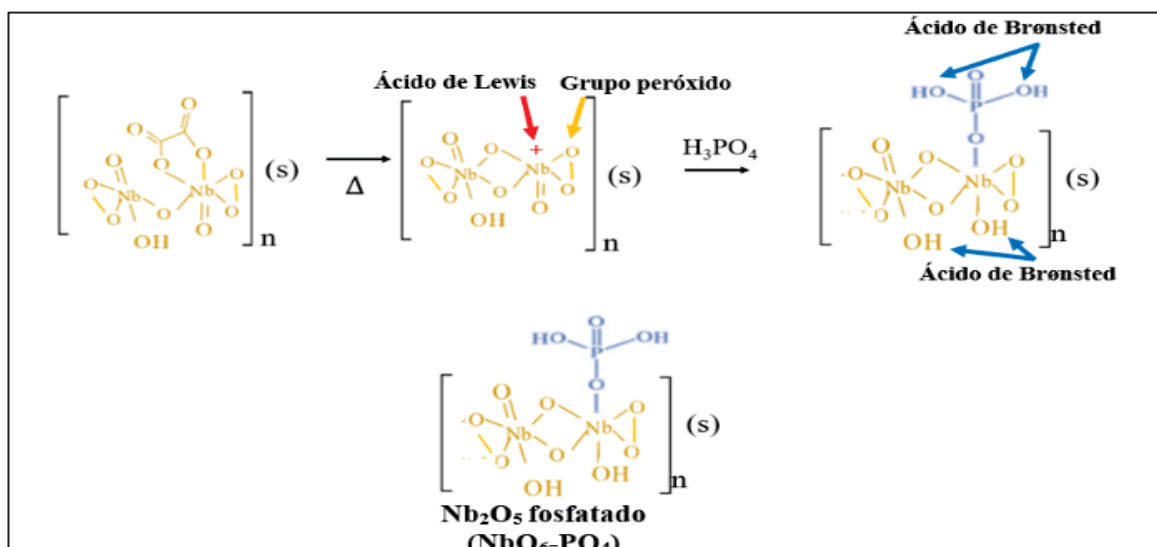
Os fotocalisadores fosfatados apresentaram grupos PO_4^- e aumento de P, à medida que a concentração do H_3PO_4 foi aumentada, não há evidência que houve saturação de P na superfície até a concentração de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ do H_3PO_4 . O *Cas* inicia alto devido a contribuição da fração orgânica residual do precursor, que foi verificada com o FTIR, Raman, CHN e outros. Com base nos resultados obtidos anteriormente, foi possível sugerir um mecanismo de síntese. O precursor de nióbio (OAN) foi diluído, oxidado e precipitado em pentóxido nióbio sem cristalinidade ($\text{TT-Nb}_2\text{O}_5$), com grupos peróxido e ocorreu a formação de um *gel* de coloração amarelada (FIGURA 50).

FIGURA 50 - ILUSTRAÇÃO DO PROCESSO QUÍMICO QUE OCORRE DURANTE A SÍNTESE PELO MÉTODO SOL-GEL.



Após a fosfatização, o sólido foi estabilizado termicamente para não diluir parcialmente em ácido favorecendo sítios acidez de *Lewis* superfície (SUN, Qing *et al.*, 2006; VIEIRA *et al.*, 2021b). Na fosfatização os íons fosfatados se ligam a superfície do catalisador possivelmente pelos sítios ácidos de *Lewis* formados, sem alterar a estrutura do sólido, formando o $\text{TT-Nb}_2\text{O}_5$ fosfatado ($\text{NbO}_6\text{-PO}_4$) (FIGURA 51) (SKRODCZKY *et al.*, 2019; SUN, Qing *et al.*, 2006). O H_3PO_4 também decompõem o resíduo carbônico no fotocalisador, atribuindo estabilidade estrutural no sólido para a fotorredução conforme as caracterizações e os ensaio de fotorredução.

FIGURA 51 - ILUSTRAÇÃO DO PROCESSO QUÍMICO QUE OCORRE APÓS A FOSFATIZAÇÃO.



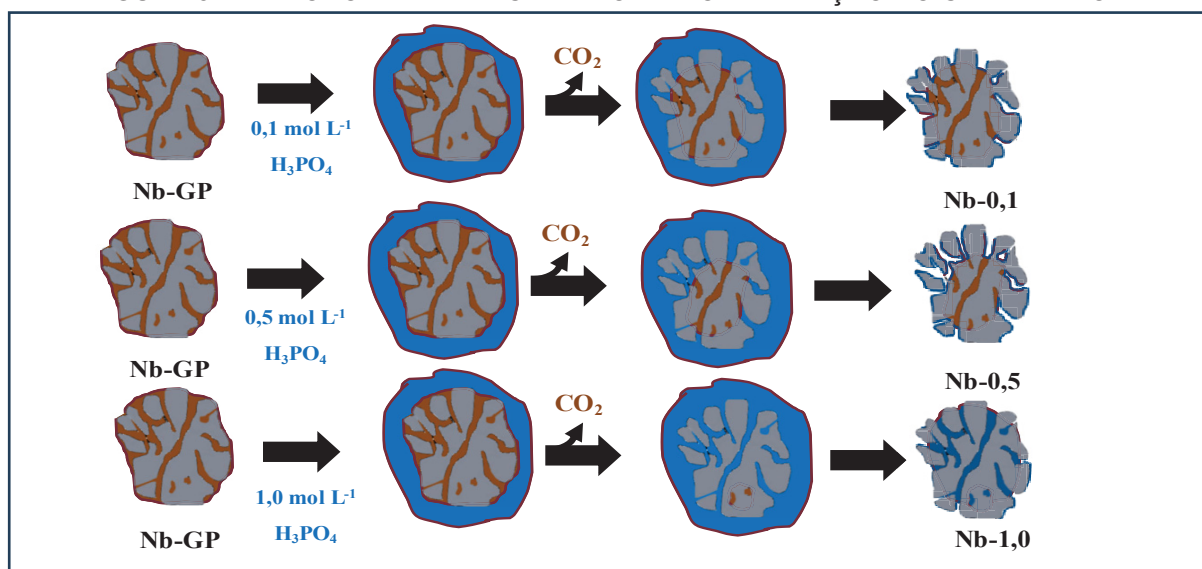
A natureza superficial detém um caráter fundamental no contexto da pesquisa. Sugere-se uma conclusão substancial: a baixa área superficial do grupo de controle (Nb-GP) pode ser atribuída à presença de resíduos orgânicos em sua estrutura, obstruindo sítios ácidos observando a queda da área superficial analisados por BET. Com o catalisador na presença do ácido fosfórico aquoso, na etapa da fosfatização, ocorre uma reação de decomposição orgânica na matriz, corroborando com os resultados de CHN e TGA. Provocando uma redução do valor de Cas dos contribuintes OH orgânicos pelos sítios de ácidos de *Brønsted* obtidos na titulação potenciométrica. Por conseguinte, a fosfatização libera os poros do sólido como evidenciado nas análises superficiais apresentadas (TABELA 16). Esse fenômeno promove a disponibilidade do volume do poro e aumento da área superficial dos sítios ativos, uma observação que corrobora com os dados provenientes das análises de caracterização.

A medida que a concentração de ácido fosfórico é gradativamente aumenta no processo de fosfatização, ocorre um aumento do íon fosfato livres na solução. Estes íons, uma vez disponíveis, podem fixar-se nos sítios de ácidos de *Lewis* previamente formados por temperatura e na decomposição orgânica residual pelo ácido fosfórico. Transformando os sítios ácidos de *Lewis* em sítios ácidos de *Brønsted*, gerando um aumento da densidade desses sítios, consequentemente, elevando o valor de Cas , melhorando a quissorsção do $^*CO_2^-$ e a fotorredução. O efeito da fosfatização apresentou vantagem em relação ao efeito da temperatura no trabalho de DA SILVA, Gelson T.S.T. *et al.*, 2019, pois não cristalizou o material como mostrou o DRX, mantendo a performe catalítica (Cas).

Conforme as concentrações de fosfato na superfície se tornam mais abundante, verifica-se um aumento proporcional na quantidade de fósforo associado ao fosfato na superfície do sólido, conforme apresentou as análises de FRX e FTIR. O fosfato é fixado na superfície do catalisador evidenciado por FTIR, XPS e AFM-IR. Contudo, em uma fase avançada, esse excesso de fosfato, como no Nb-1,0 ($1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_3\text{PO}_4$); culmina na obstrução dos poros e redução da área superficial ativa e (DFT e BET), por consequência, na diminuição dos sítios ácidos de *Brønsted*, que determinam o valor de *Cas*. Estas observações se encontram nos resultados das análises de Raman e XPS, onde também se percebe uma diminuição das ligações -OH. Esse fenômeno, consequentemente, se traduz em uma redução da reatividade catalítica para o catalisador Nb-1,0 nesse contexto e, portanto, na eficiência da reação como foi visto no experimento da fotorredução.

As interpretações destes resultados confluem na sugestão de que o catalisador Nb-0,5; em virtude do seu maior valor na concentração de sítios ácidos de *Brønsted* (*Cas*), apresentou os melhores resultados na fotorredução. Estabilizados pela efetivação da ligação química do fosfato superficial, possibilitou o desenvolvimento de um catalisador mais robusto para a fotorredução mantendo vários ciclos reacionais como visto na reação de fotorredução. As análises superficiais de energia de ligação de adsorção foram favorecidas neste catalisador evidenciado por apresentar maior exposição aos sítios ácidos de *Brønsted* com inferência aos resultados relacionados à fotorredução do CO_2 . A FIGURA 52 oferece um esquema ilustrativo desse processo, com base nos dados de caracterização e na literatura.

FIGURA 52 - PROPOSTA DE MECANISMO DE FOSFATIZAÇÃO NO CATALISADOR.

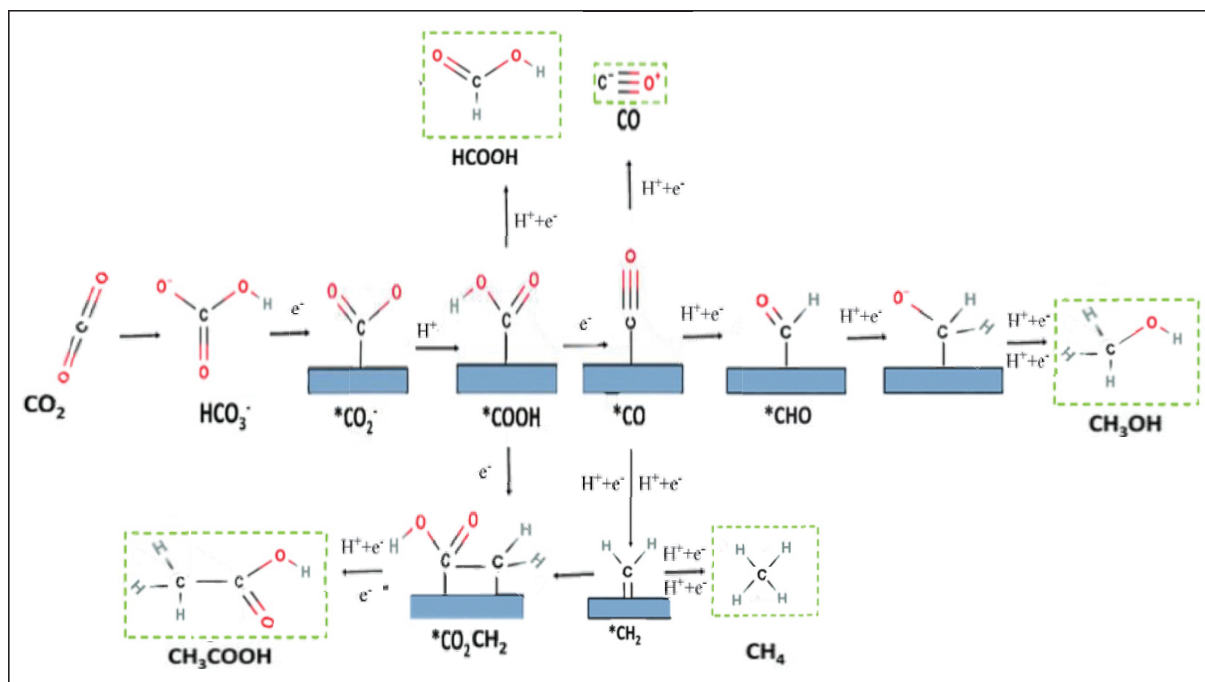


Nessa ilustração, a coloração marrom alude aos resíduos orgânicos decorrentes da síntese do catalisador, a matiz cinza representa o TT-Nb₂O₅ não cristalino, a tonalidade azul indica a solução contendo ácido fosfórico, e as linhas azul-escuras simbolizam os sítios ácidos de *Brønsted* formados na superfície do sólido potencializado da submissão em diferentes condições de fosfatização.

5.5 HIPOTESE DE MECANISMO DA FOTORREDUÇÃO

A conversão do CO₂ resultou predominantemente na formação dos produtos CH₃OOH e CH₃OH. Os intermediários de reação observados são principalmente CO e HCOO⁻. Por meio da análise de literatura e as caracterizações, foi possível formular um mecanismo provável para a fotorredução do CO₂, conforme representado na FIGURA 53.

FIGURA 53 - PROPOSTA DE MECANISMO REACIONAL QUE OCORRE NA FOTORREDUÇÃO CO₂ COM NbO₆-PO₄.

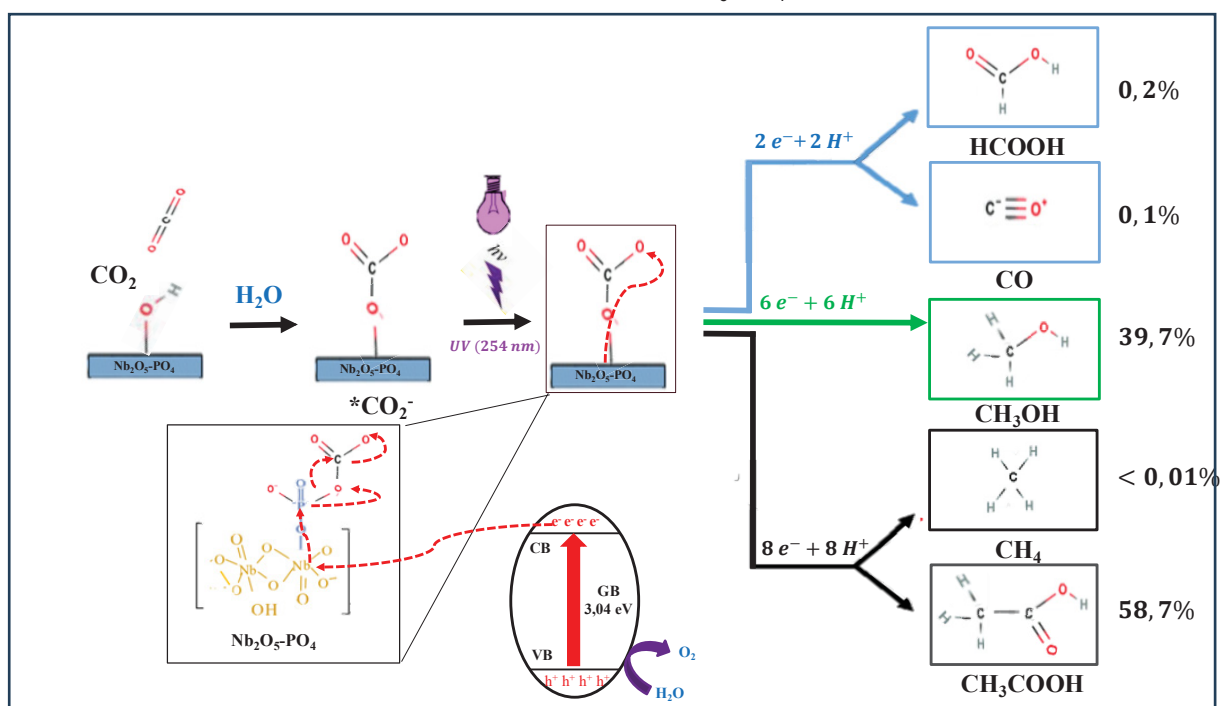


A fotocatalise foi conduzida em meio aquoso, com CO₂ saturado em água, resultando na formação da espécie carbonato (HCO₃⁻). O fotocatalisador, que

apresenta uma densidade eletrônica suficientemente elevada, induz uma polaridade negativa devido à eletronegatividade do fósforo. Nesse processo, a espécie de carbonato (HCO_3^-) é adsorvida pelo carbono com indução polar positiva presente nos sítios ácidos de *Brønsted* do fotocalisador. Essa adsorção é favorecida pela polaridade induzida na superfície do fotocalisador, que é modificada pela presença do fosfato superficial ($\text{NbO}_6\text{-PO}_4$). Esse ambiente químico superficial facilita a formação do radical carboxil ($^*\text{CO}_2^-$), que por sua vez é reduzido por elétrons gerados pela luz ultravioleta de uma lâmpada UV de 254 nm com energia suficiente para excitar elétron do nióbio da BV para BC. Esses elétrons livres na superfície são direcionados para os grupos de sítios ácidos de *Brønsted*, promovidos pelos fosfatos na superfície, o que resulta na redução da espécie carboxil.

O fotocalisador promove a quimissorção do íon carbonato (HCO_3^-) para gerar o radical carboxil ($^*\text{CO}_2^-$), que, por sua vez, é reduzido rapidamente a radicais necessários por meio da energia luminosa ultravioleta. Posteriormente, esses radicais são desorvidos até culminar nos produtos principais (CH_3COOH e CH_2OH). A (FIGURA 54) ilustra o processo de fotorredução do CO_2 empregando o fotocalisador desenvolvido, considerando os resultados obtidos ($\text{NbO}_6\text{-PO}_4$).

FIGURA 54 - ILUSTRAÇÃO REPRESENTATIVA DA FOTOCONVERSÃO DE CO_2 A PARTIR DE CATALISADORES $\text{NbO}_6\text{-PO}_4$.



NOTA: Rendimentos molares do Nb-0,5 ciclo 1, cerca de 0,15% e energéticos (AQY) de 0,03%.

Em resumo, esta pesquisa proporcionou *insights* significativos sobre os fotocatalisadores a base de nióbio e a fosfatização para a conversão de CO₂. As técnicas de caracterização destacaram a influência do fosfato na formação de sítios ácidos de *Brønsted*, resultando em aumento do valor de *Cas* e, consequentemente, em maior eficiência e atividade catalítica. Os resultados de fotorredução mostraram rendimentos promissores, especialmente para o fotocatalisador Nb-0,5, com 1,5% de rendimento molar em relação ao CO₂ diluído na água e um rendimento quântico aparente de 0,03%, atingindo 15% da capacidade das plantas seletivo a metanol e ácido acético. A capacidade de reutilização dos catalisadores após quatro ciclos também é animadora, mantendo cerca de 50% da produção inicial.

Nesse contexto, futuras investigações devem focar em aprofundar os mecanismos reacionais, otimizar a síntese dos fotocatalisadores e considerar análises socioeconômicas abrangentes. A realização de estudos mais detalhados sobre os mecanismos reacionais, a síntese otimizada dos fotocatalisadores e uma análise socioeconômica mais completa são passos essenciais para avançar esse projeto de forma significativa. Os resultados são encorajadores, apontando para uma possível contribuição significativa desses materiais na redução do CO₂ e na promoção da sustentabilidade, apresentou resultados promissores que fornecem uma base sólida para futuras explorações. Com uma abordagem multidisciplinar e investimento contínuo em pesquisa, esses fotocatalisadores fosfatados podem se tornar peças fundamentais na busca por soluções práticas para os desafios globais relacionados ao impacto ambiental das emissões de CO₂. É possível vislumbrar um horizonte favorável aos desafios globais relacionados ao aquecimento global e à mudança climática economicamente sustentável.

5.6 BALANÇO DE MASSA E ENERGIA

Considerando os resultados alcançados, foi realizado uma aproximação termodinâmica prevendo a produção com base nos resultados. Utilizando o fotocatalisador mais eficaz (Nb-0,5) como referência nos cálculos (TABELA 20).

TABELA 20 – DADOS DE CONVERSÃO DE CO₂ OBTIDOS NO Nb-0,5.

Substância	Ciclo 1 (μmol)	Ciclo 2 (μmol)	Ciclo 3 (μmol)	Ciclo 4 (μmol)	Média (μmol)	Seletividade média	Rendimento médio
CO	0,4837	0,5733	0,5290	0,5300	0,5290	0,2%	0,002%
CH ₄	0,004100	0,5000	0,1429	0,03770	0,1712	0,05%	0,0006%
H ₂	-	0,1162	5,929	4,813	2,714	0,8%	0,009%
Acido Acético	267,1	189,5	166,5	134,2	189,3	58,9%	0,6%
Metanol	180,6	135,2	101,9	68,3	121,5	37,8%	0,4%
Formato	1,095	-	-	-	0,2738	0,09%	0,0009%
Isopropanol	2,836	5,731	0,4769	-	2,261	0,7%	0,008%
Etanol	1,318	3,207	0,7079	-	1,308	0,4%	0,004%
Acetaldeído	1,175	6,962	2,255	-	2,598	0,8%	0,009%
Acetona	0,1028	1,600	0,1669	-	0,4675	0,1%	0,002%
Lactato	0,09670	0,3646	-	-	0,1153	0,04%	0,0004%
SOMA					321,3	100%	1,1%

Os cálculos foram baseados na média dos 4 ciclos reacionais da produção molar desse material (Nb-0,5). As análises, destaca-se a produção de metanol (CH₃OH) e ácido acético (CH₃COOH), que representam quase 97% da produção total com rendimentos molar pouco maior que 1%. Para base de cálculos foi considerando a entrada de CO₂ e H₂O no estado líquido, o CO₂ diluído em água foi calculado como puro nas condições normais de temperatura e pressão (CNPT) no estado gasoso. O CO₂ no estado gasoso dentro reator que mantém o sistema gás/água em equilíbrio foi desconsiderado para os cálculos de balanço de massa para o cálculo de conversão do CO₂. A saída no estado líquido: de ácido acético (CH₃COOH), metanol (CH₃OH) e íons formato/ácido fórmico (CHOOH); no estado gasoso: hidrogênio (H₂), monóxido de carbono (CO) e metano (CH₄). Além do excesso não reagente de H₂O e CO₂ aquoso. Considerando esses produtos segue as reações que ocorrem no reator apresentados na TABELA 21.

TABELA 21 – SEMIREAÇÃO CONSIDERADAS NA FOTORREDUÇÃO DO CO₂.

Substância	Reação de formação
CH ₃ COOH	$2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{O}_2$
CH ₃ OH	$\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + 3/2\text{O}_2$
CHOOH	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CHOOH} + 1/2\text{O}_2$
H ₂	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + 1/2\text{O}_2$
CO	$\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + 1/2\text{O}_2$
CH ₄	$\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{O}_2$
Global	$6[\text{CO}_2] + 8[\text{H}_2\text{O}] \rightarrow [\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{OH}] + [\text{CHOOH}] + [\text{H}_2] + [\text{CO}] + [\text{CH}_4] + 7\text{O}_2$

Ao realizar o cálculo estequiométrico das reações, observamos que deve haver a produção de O_2 . Observando as reações globais, constata-se que a produção de oxigênio não pode ser quantificada devido à sobreposição com o oxigênio atmosférico durante a quantificação nos experimentos. No entanto, com base em estimativas e balanços de massa, foi possível calcular uma estimativa de oxigênio produzido, quantidade gasta de água e CO_2 diluído. A produção de oxigênio pode ser estimada com base nesse equilíbrio estequiométrico, permitindo um balanço preciso de massa e energia, tendo em mente os resultados de produção obtidos no experimento.

Nesse contexto, aplicou os coeficientes globais da reação, considerando inicialmente 6 moles de CO_2 teóricos para os 30 mmol iniciais, diluídos em 100 mL de água no experimento. Vale ressaltar que foi desconsiderando difusão de CO_2 do meio gasoso para o meio líquido durante o processo de conversão. Utilizando os resultados do experimento com o catalisador Nb-0,5, estimou-se a quantidade de O_2 produzida, e o excesso de H_2O e CO_2 não convertidos no final do processo, por meio de um balanço de massa expresso na TABELA 22.

TABELA 22 – ESTEQUIMETRIA MOLAR DO BALANÇO DE MASSA EXPERIMENTAL NO REATOR.

Substância	M (kg/kmol)	Coef. Teóric (mol)	Coef. Exp. (mol)	INICIAL (mmol)	FINAL (mmol)
CO_2	44,01	a = 6	-	30,0	29,49
H_2O	18,02	b = 8	-	5549,4	5548,8
CH_3COOH	60,05	c = 1	1,8933E-04	-	1,8933E-01
CH_3OH	32,04	d = 1	1,2149E-04	-	1,2149E-01
$CHOOH$	46,03	e = 1	2,7378E-07	-	2,7378E-04
H_2	2,016	f = 1	2,7145E-06	-	2,7145E-03
CO	28,01	g = 1	5,2900E-07	-	5,2900E-04
CH_4	16,04	h = 1	1,7118E-07	-	1,7118E-04
O_2	32,00	i = 7	-	-	5,8731E-01

Com base nesses dados, é possível realizar estimativas das quantidades produzidas em termos de massa e volume dos produtos gerados pela reação, bem como avaliar os rendimentos e proporções, incluindo a produção de oxigênio (O_2). Para a estimativa do consumo de CO_2 , utilizou-se o carbono molar (C) como limitante, enquanto para a estimativa do consumo de água na reação, considerou-se o hidrogênio molar (H) como limitante. No caso da produção de oxigênio (O_2), aplicou-

se o oxigênio molar (O) como limitante. Analisando a reação global, torna-se evidente que 6 moles de CO₂ e 8 moles de água consomem 20 moles de oxigênio molar (O).

Considerando que o ácido acético e o ácido fórmico consomem 2 moles de O, enquanto o metanol e o CO consomem 1 mol cada, somou-se a quantidade molar experimental proporcional ao O (6 moles) e realizou-se um cálculo estequiométrico considerando 7 moles de O₂ para chegar ao valor estimado da produção de oxigênio conforme os cálculos na TABELA 23.

TABELA 23 - CÁLCULOS DO BALANÇO DE MASSA NO EXPERIMENTO DA FOTORREUÇÃO.

Estado	Substância	n (mmol)	M (kg/kmol)	d (kg/m ³)	m (g)	V (mL)	Rendimento Nb-0,5	S% Nb-0,5 EXP.	S% Nb-0,5 TEÓRICA
Inicial	CO ₂	30,00000	44,01	1,977	1,320	667,830	-	-	-
Inicial	H ₂ O	5549,39	18,02	997	100,0000	100,3009	-	-	-
Final	CH ₃ COOH	0,1893	60,052	105	0,01137	0,1083	0,63%	60,20%	21,1%
Final	CH ₃ OH	0,1215	32,04	792	0,003893	0,004915	0,40%	38,60%	13,5%
Final	CHOOH	0,0002738	46,03	122	0,00001260	0,0001033	0,0009%	0,09%	0,03%
Final	H ₂	0,002714	2,016	0,08235	0,000005472	0,06645	0,009%	0,90%	0,30%
Final	CO	0,0005290	28,01	1,14	0,00001482	0,01300	0,002%	0,20%	0,06%
Final	CH ₄	0,0001712	16,04	0,657	0,000002746	0,004179	0,0006%	0,05%	0,02%
Final	CO ₂	29,9999	44,01	1,977	1,320	667,829	Usado 1 ppm	-	-
Final	H ₂ O	5549,38	18,02	997	99,9999	100,3008	Usado 1 ppm	-	-
Final	O ₂	0,5848	32,00	1,309	0,01871	14,30	1,9%	-	65,0%

SOMA INICIAL = 5579,4 SOMA INICIAL = 101,3

SOMA FINAL = 5580,3 SOMA FINAL = 101,4

- $[CO_2]_{INICIAL} = 30 \text{ mmol}$
- $[H_2O]_{INICIAL} = \frac{m_{H_2O} [g]}{M_{H_2O} [g \text{ mol}^{-1}]} = \frac{100,0 \text{ g}}{18,02 \text{ g mol}^{-1}} = 5549,39 \text{ mmol}$
- $[CO_2]_{FINAL} = a [CO_2]_{INICIAL} - 2 c [CH_3COOH] - d [CH_3OH] - e [CHOOH] - g [CO] - h [CH_4]$
- $[H_2O]_{FINAL} = b [H_2O]_{INICIAL} - 2 (c [CH_3COOH] + d [CH_3OH] + h [CH_4]) - (e [CHOOH] + f [H_2])$
- $[O_2]_{FINAL} = \frac{2 (c [CH_3COOH] + e [CHOOH]) + d [CH_3OH] + g [CO]}{2 (c + e) + d + g}$

Observa-se que o experimento, nessa condição, utilizou quase 1 parte por milhão (ppm) de água (de 100 mL) e CO₂ diluído (30 mmol) nessa reação. Isso resultou na produção de quase 5 µL de metanol e 108 µL de ácido acético, com rendimentos molares de 0,4% e 0,6%, respectivamente, com quase 99% do total dos produtos sem contar a produção de oxigênio gasoso (O₂), conforme indicam os resultados experimentais (ANEXO 8). Somando esses valores, obtém-se um rendimento total de 1% em relação ao CO₂ diluído na água. Vale ressaltar que, ao considerar a produção de O₂, está se mostra como o produto majoritário dessa reação, representando 65% da proporção molar, de grande interesse comercial e extra

espacial. Esses dados são necessários para o balanço energético e para a estimativa de um potencial planta piloto. Sugere-se, portanto, que os experimentos relacionados à fotossíntese artificial busquem alternativas mais precisas para a quantificação do oxigênio produzido, a fim de garantir resultados mais acurados.

Com o balanço de massa estabelecido, é possível determinar o balanço energético do processo e estendê-lo para uma escala piloto e industrial. Nesse contexto, o calor de entalpia do processo equivale ao calor da formação dos produtos ($\Delta H = \Delta Q$). Através dos valores de entalpia de formação, é possível calcular a energia necessária para o processo (ΔH), a energia utilizada na formação dos produtos ($\Delta Q = \Sigma \Delta H_{PRODUTOS} - \Sigma \Delta H_{REAGENTES}$) (MORAN *et al.*, 2016), bem como sua entropia ($\Delta S = \Delta Q / T$) e a energia livre de Gibbs ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$), conforme apresentado na TABELA 24 (MORAN *et al.*, 2016). Vale destacar que o valor energético está relacionado exclusivamente à conversão química. Todos os dados termodinâmicos de base de cálculo foi consultado na literatura (MORAN *et al.*, 2016).

TABELA 24 – DADOS DE CONVERSÃO DE CO₂ OBTIDOS NO Nb-0,5.

Substância	ΔH°_f (kJ/mol)	Reação de formação	ΔH (kJ/mol)	n (μmol)	ΔQ (J)	ΔS (J/K)	ΔG (J/K)
CH ₃ COOH	-484	2 CO ₂ + 2 H ₂ O → CH ₃ COOH + 2 O ₂	876	189,3286	165,85	0,55627	0,0055627
CH ₃ OH	-239	CO ₂ + 2 H ₂ O → CH ₃ OH + 3/2 O ₂	727	121,4897	88,32	0,29624	0,0029624
CHOOH	-425,1	CO ₂ + H ₂ O → CHOOH + 1/2 O ₂	254,9	0,2738	0,06979	0,0002341	0,000002341
H ₂	0	H ₂ O → H ₂ + 1/2 O ₂	286	2,7145	0,7763	0,002604	0,00002604
CO	-110,5	CO ₂ → CO + 1/2 O ₂	283,5	0,5290	0,1500	0,0005030	0,000005030
CH ₄	-75	CO ₂ + 2H ₂ O → CH ₄ + 2 O ₂	891	0,1712	0,1525	0,0005115	0,000005115
Global	6 CO₂ + 8 H₂O → CH₃COOH + CH₃OH + CHOOH + H₂ + CO + CH₄ + 7 O₂		3318,4	314,5	255,3	0,8564	0,008564

T = 273,15 K

A energia livre de Gibbs sugere que o processo é endotérmico e está quase no equilíbrio, o tempo reacional nestas condições está terminando, necessário a regeneração ou troca do catalisador, possibilitando ainda mais ciclos reacionais. Considerando o processo experimental, que envolveu 6 lâmpadas ao longo de 4 horas de reação, com uma potência de 15 W, calculou-se a energia consumida, totalizou 360 J ($W = P\Delta t n_{lâmpadas}$), apresentando uma eficiência quântica aparente (AQY) de 0,02% para o metanol conforme os experimentos. Em comparação, o gasto teórico do processo termodinâmico é de 255 J. Portanto, o processo fotocatalítico teve um custo que foi apenas 71% acima do valor teórico. A melhoria do AQY em aproximadamente

1,4x (~0,03%) resultaria em um custo energético fotocatalítico igual ao teórico. Este estudo encontra-se em uma fase inicial do projeto, podendo ser refinado e otimizado tanto em termos termodinâmicos quanto financeiros. Demonstrou-se que esse avanço da tecnologia inicial possui um potencial para se tornar dominante na produção de metanol renovável. No entanto, para estabelecer um projeto de planta piloto completo, outros fatores operacionais devem ser considerados no contexto do balanço energético e financeiro.

5.7 ESTIMATIVA PRELIMINAR

Utilizando os dados experimentais da metodologia operacional e os resultados obtidos no balanço de massa e energia, foi para propor a configuração estimada do *setup* experimental em bancada com os resultados obtidos em laboratório, e a estimativa do processo para escala piloto, com uma ampliação para 1 milhão (1 Mi) de unidades.

FIGURA 55 - ESQUEMA DO PROCESSO EM ESCALA DE BANCADA.

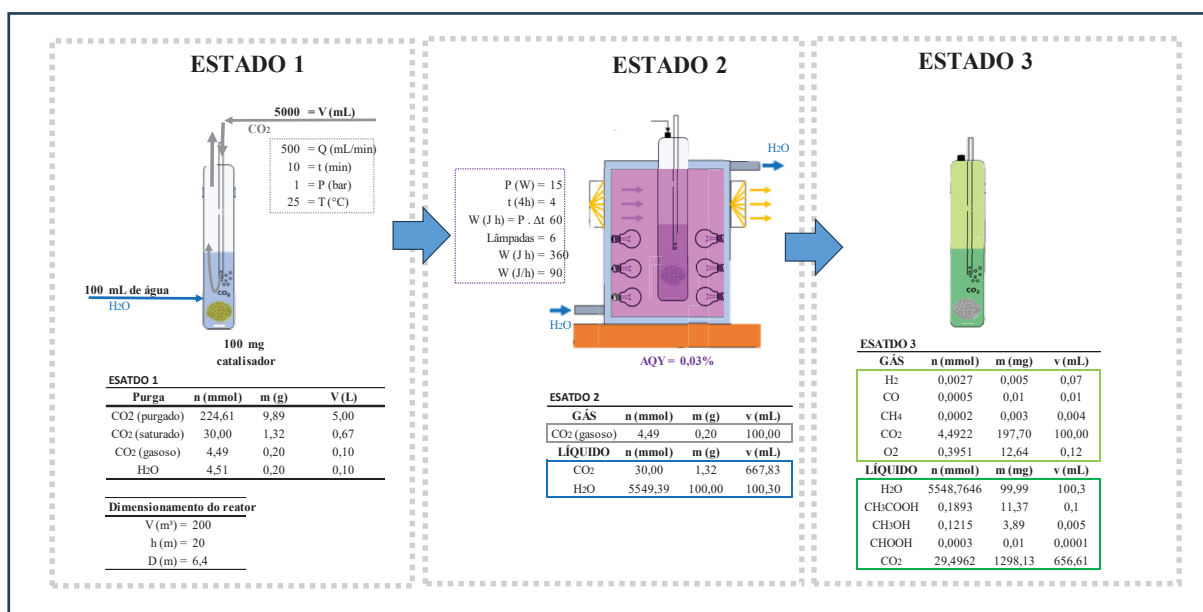
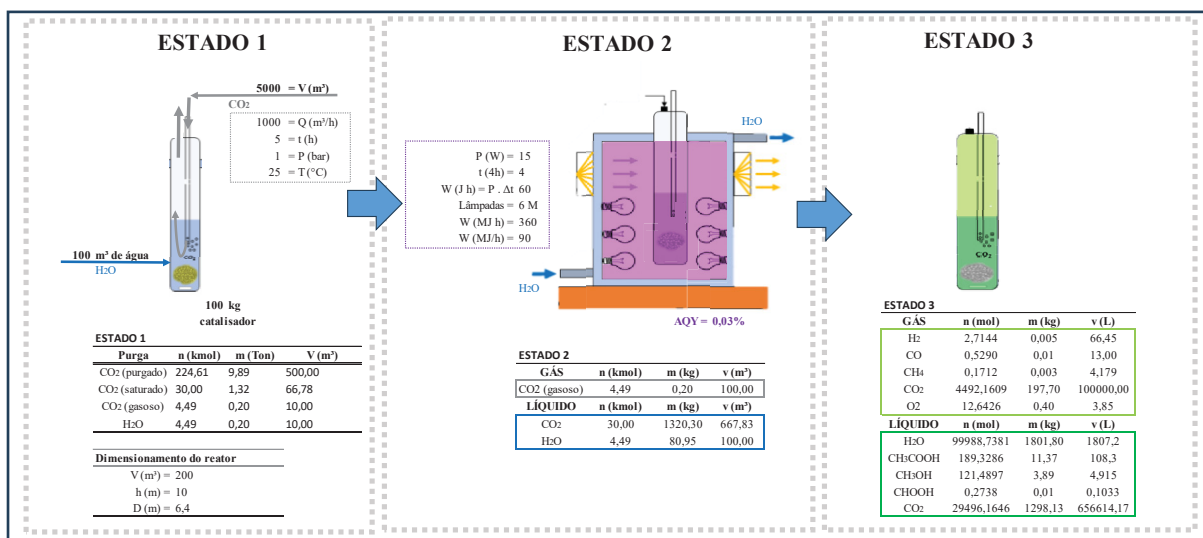
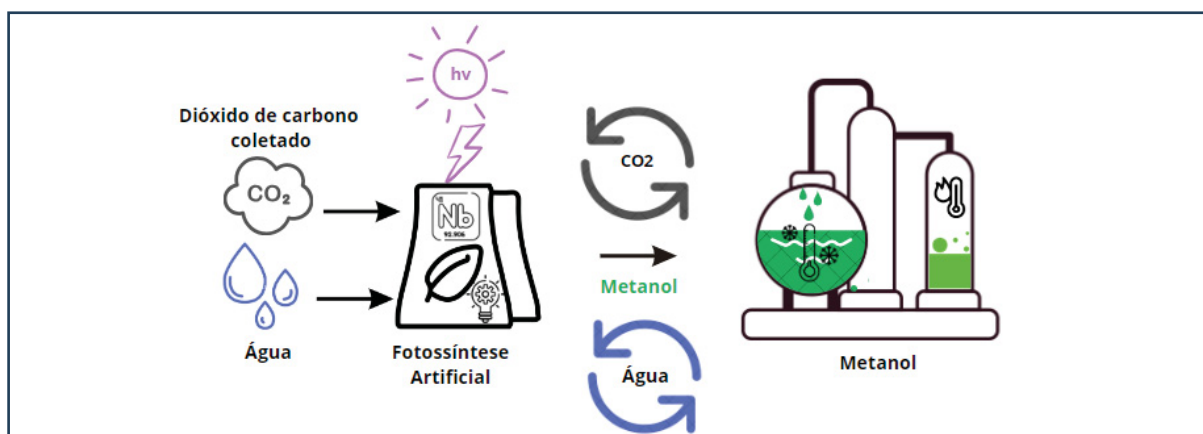


FIGURA 56 - ESQUEMA DO PROCESSO EM ESCALA PILOTO.



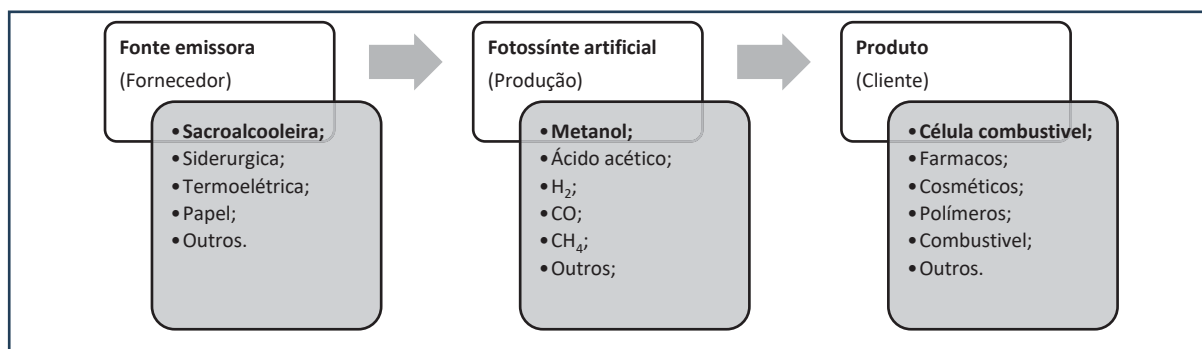
Embora os rendimentos energético e mássico sejam relativamente baixos, este processo apresenta a vantagem de recalque, já que o material de entrada não convertido pode ser reutilizado, reduzindo assim os custos e contornando as limitações dos rendimentos.

FIGURA 57 - PROCESSO EM REUTILIZAÇÃO DE MATÉRIA PRIMA.



Esta tecnologia deve se integrar em um parque industrial como um processo intermediário, exigindo uma fonte emissora de CO₂ como entrada que será utilizado como matéria-prima em outros processos produtivos, o metanol renovável produzido poderá ser aplicado como matéria-prima de diversos produtos conforme indicado pela literatura, atendendo às demandas nacionais. Mas também tem potencial para aplicação em baterias elétricas como um combustível renovável (MCNICOL *et al.*, 1999; WANG, Xiaopeng *et al.*, 2020; XIA *et al.*, 2019; YU *et al.*, 2012). Representando um avanço significativo na busca por alternativas energéticas sustentáveis.

FIGURA 58 – FLUXOGRAMA DA CADEIA PRODUTIVA DA FOTOSSÍNTESE ARTIFICIAL.



Estimou-se que uma instalação industrial ocuparia uma área de aproximadamente 2500 m², considerando apenas os reatores. Dado que o custo do metanol produzido por esse método seria significativamente mais alto em comparação com os métodos atuais (HOBSON *et al.*, 2018; IRENA, 2021). Uma alternativa de uso interessante é sua aplicação em tecnologias emergentes, no contexto da produção de energia renovável por exemplo, como as células a combustível que eletrolisam o metanol aplicando diretamente em energia elétrica (EPE, 2019; IRENA, 2021). Isso poderia viabilizar a geração individual de energia em residências e alimentar veículos elétricos (JIAO *et al.*, 2021; MORAN *et al.*, 2016).

Para avaliar a viabilidade da produção de metanol através deste processo, será necessário examinar tanto a capacidade de produção industrial quanto as necessidades do mercado interno. Além disso, será importante avaliar a quantidade de carbono que poderia ser capturada da atmosfera, alinhando-se com os paradigmas emergentes do século XXI.

5.8 ESTIMATIVA DE REMOÇÃO DE CO₂ E PRODUÇÃO DE METANOL

Para dimensionar o processo, foram realizados estudos sobre a fonte de CO₂, com foco na indústria sucroalcooleira nacional, e sobre o consumo de metanol no País (CONAB, 2023; EPE, 2019). O objetivo foi verificar a disponibilidade necessária de CO₂ para a produção de metanol a fim de atender à demanda nacional e explorar oportunidades de geração de renda através de créditos de carbono.

Um exemplo relevante é o setor sucroalcooleiro, que produz etanol e emite cerca de 950 kg de dióxido de carbono (CO₂) para cada tonelada de etanol gerada (ANP, 2018; IRENA, 2021). Atualmente, com a recuperação do etanol arrastado pelo gás produzido durante a fermentação, muitas usinas utilizam colunas de lavagem para recuperar o CO₂ gerado no processo com pureza cerca de 99% (ALVIM *et al.*, 2016; OLIVEIRA, Jéssica A. *et al.*, 2021). Segundo os relatórios oficiais em 2022 o Brasil alcançou recorde na produção de etanol sendo o maior produtor mundial, cerca de 35,6 bilhões de litros produzidos a partir da cana-de-açúcar e do milho (ANP, 2023; VIDAL, 2021). A TABELA 25 estima emissão de carbono da indústria sucroalcooleira brasileira.

TABELA 25 – DADOS DE PRODUÇÃO DA INDÚSTRIA SUCROALCOOLEIRA NO BRASIL E A ESTIMATIVA DA EMISSÃO DE CO₂.

Substância	V (bi L)	V (m³)	M (g/mol)	d (kg/m³)	m (Ton)	n (Gmol)
Etanol	35,6	35600000	46,07	789	28088400	609,69
CO ₂	1,35E+10	1,34972E+16	44,01	1,977	26683980	606,316

FONTE: CONAB (2023) E EPE (2019).

De acordo com dados do *World Resources Institute* (WRI) em 2022, o Brasil é responsável por cerca de 503,2 MtCO₂e de emissões anuais, 2,3% das emissões mundiais de CO₂ são provenientes do Brasil, com quase 76% dessas emissões provenientes dos setores agrícola, transporte e produção de energia desconsiderando o uso da terra e floresta (TABELA 26).

TABELA 26 – DADOS DE EMISSÃO DE CO₂ NO BRASIL.

País	MtCO ₂ e	Ton	M (g/mol)	d (kg/m³)	V (m³)	V (bi L)
Brasil	503,2	503200000	46,07	1,977	2,54527E+11	254527,0612

FONTE: WRI (2023).

A produção de etanol Nacional representa 26,7 MtCO₂e, cerca de 5% da emissão no País. Se tornado relevante para a estimativa e possível fornecedor para tecnologia da fotossíntese artificial futura. O produto alvo da conversão do CO₂ pela fotossíntese artificial é o metanol com diversas aplicações e uso no País (EPE, 2019). O Brasil importa a totalidade do metanol consumido no mercado nacional (70%), resultando em despesas consideráveis. De acordo com relatórios oficiais como ANP,

EPE e ABIQUM, em 2022, foram importadas 1206 mil toneladas (1.522.727 m³) de CH₃OH (TABELA 27), totalizando cerca de 2 bilhões de reais em custos.

TABELA 27 – DADOS DE IMPORTAÇÃO DE METANOL NO BRASIL.

Substância	m milt (mil t)	m (T)	M (g/mol)	d (kg/m ³)	V (bi L)	V (m ³)
Metanol	1206	1206000	32,04	792	1,522727273	1522727,273

FONTE: EPE (2019).

Através da estimativa da planta piloto, podemos determinar a proporção viável para atender a demanda nacional de metanol. Observando que o Brasil importou cerca de 1,5 Mm³ (equivalente a aproximadamente 2 bilhões de reais) de metanol em 2022, a indústria dimensionada é capaz de produzir quase 5 L/h (4,91 L/h) de metanol com um reator (FIGURA 56). Pressupondo um funcionamento contínuo em operação de regime permanente de trabalhando ao longo do ano, sem interrupções, e utilizando 100 tanques (ocupando uma área de cerca de 2020 m²), podemos estimar a produção de metanol ao longo do ano conforme apresentado na TABELA 28.

TABELA 28 – AVALIAÇÃO DA PRODUÇÃO DE METANOL AO ANO (a.a.).

Volume metanol produzido	V (L)	V (m ³)	V (bi L)	m (ton)	milt (mil t)
Por hora (L/h)	4,91	0,004914811	4,91E-09	0,00389253	3,89253E-06
Por dia (L/d)	117,9554542	0,117955454	1,18E-07	0,09342072	9,34207E-05
Por mês (L/m)	3538,663625	3,538663625	3,54E-06	2,802621591	0,002802622
Por ano (L/a)	1291612,223	1291,612223	1,29E-03	1022,956881	1,022956881
100 tanques por ano (L/a)	129161222,3	129161,2223	0,1	102295,6881	102,2956881

Com base na estimativa da planta piloto, é possível estimar que uma indústria desse tipo poderia produzir 0,1 Mm³ de metanol ao ano, representando 8,5% da demanda nacional (1,5 Mm³). Se 10 indústrias similares fossem estabelecidas, elas poderiam suprir 85% da demanda do país, resultando em economia de cerca de 1,7 bilhão de reais anualmente.

Além disso, o processo não só oferece a oportunidade de produzir metanol renovável, mas também de gerar créditos de carbono. O processo ativo de fixação de carbono pode contribuir para a geração desses créditos, considerando que a indústria sucroalcooleira emite 26,7 MtCO₂e, correspondendo a 5% das emissões totais do Brasil em 2022 (503,2 MtCO₂e) (WRI, 2023). O valor desses créditos está previsto para aumentar até 75 US\$/tCO₂e (75M US\$/MtCO₂e) até 2030, conforme anunciado

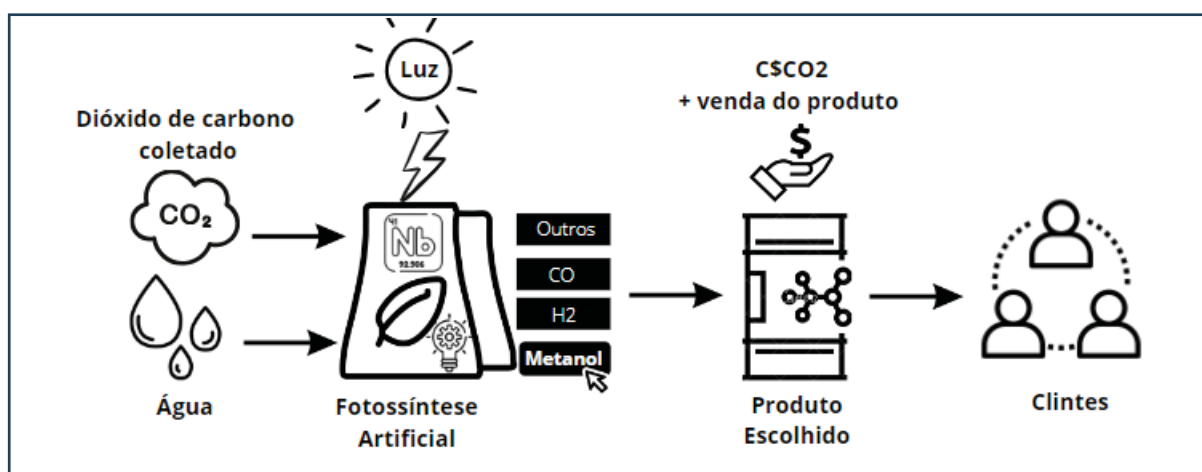
pelo Fundo Monetário Internacional (FMI) em 2022 (DE LUNA *et al.*, 2019; KEITH *et al.*, 2018). Utilizando a mesma estimativa de produção anterior, é possível determinar os créditos gerados pelo processo.

TABELA 29 – AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE CO₂ AO ANO (a.a.).

Volume de CO ₂ removido	V (m ³)	V (bi L)	m (ton)	MtCO ₂ e	Mi /US\$	C\$CO ₂
Por hora (L/h)	11,15545312	1,12E-05	0,022054331	2,20543E-08	1,65407E-06	2,20543E-05
Por dia (L/d)	267,7308748	2,68E-04	0,529303939	5,29304E-07	3,96978E-05	0,000529304
Por mês (L/m)	8031,926243	8,03E-03	15,87911818	1,58791E-05	0,001190934	0,015879118
Por ano (L/a)	2931653,079	2,9	5795,878137	0,005795878	0,43469086	5,795878137
100 tanques por ano (L/a)	293165307,9	293,2	579587,8137	0,579587814	43,46908602	579,5878137

Ao aplicar as mesmas condições estimativa de processo, é possível capturar 0,6 milhões de toneladas de CO₂ equivalente (MtCO₂e), o que representa 2% das emissões da indústria sucroalcooleira. Se dez indústrias similares adotassem essa abordagem, seria possível capturar 20% (6 MtCO₂e) das emissões dessa indústria, correspondendo a 0,1% das emissões totais do Brasil dados do WRI 2023. Isso resultaria na geração de 580 créditos de carbono (C\$CO₂) anualmente, com um potencial de ganho de até US\$ 44 milhões por ano em créditos de carbono.

FIGURA 59 – PROCESSO DA CADEIA PRODUTIVA DA FOTOSSÍNTESE ARTIFICIAL.



Este processo, ainda em sua fase inicial e sem refinamentos, baseado nos resultados alcançados em escala laboratorial, requer ativação periódica do catalisador ainda em desenvolvimento e avanços do estudo do tempo reacional. Apresentando um rendimento energético baixo (0,02%) e um rendimento de molar reduzido (0,4%), além de não ter recebido ainda melhorias no processo, este método apresenta o

potencial ideal de abranger 85% da produção anual de metanol do País (equivalente a R\$ 1,7 milhões), enquanto reduz as emissões brasileiras em 0,1% (580 créditos de carbono - C\$CO₂ potencial de R\$ 44 milhões).

A análise de custos e viabilidade econômica deverá ser realizada em projetos futuros, com aprimoramentos no processo que visem aumentar os rendimentos energéticos e a atividade catalítica. Essa melhoria pode ocorrer por meio de alterações no processo, como a mudança de leito fixo para fluxo contínuo, que, por difusão, direciona a reação para a produção de produtos (metanol), permitindo também a recirculação do CO₂ diluído na água por meio de uma bomba de recalque, contornando o baixo rendimento de conversão. Além disso, é possível explorar diferentes estados de temperatura e pressão, como vapor de água com CO₂, para otimizar os sítios ativos do catalisador e aumentar sua performance.

Estudos sobre a saturação do catalisador para possíveis ajustes no processo, bem como o desenvolvimento de novos catalisadores avançados com capacidade de usar a luz solar para ativar o processo, seguindo a natureza dos materiais organometálicos nitrogenados com centros semicondutores simulando a clorofila, são caminhos promissores para materiais com essa propriedade. Os resultados são animadores para o avanço da tecnologia inovadora, uma promessa e requer refinamento e desenvolvimento para atender aos desafios emergentes do século XXI.

Essa tecnologia e seus processos têm um alcance abrangente e beneficiarão diversas indústrias além da sucroalcooleira, incluindo a cadeia produtiva da madeira, indústria de proteína com biodigestores usando o biogás, siderúrgicas e termelétricas, com foco especial no carvão vegetal e cavacos, com alta liberação CO₂ na atmosfera ainda sem coleta. Além disso, as indústrias químicas voltadas para inovação e soluções tecnológicas, bem como as produtoras de catalisadores já estabelecidas no mercado brasileiro, serão impactadas positivamente. Outro beneficiário direto é o Estado, especialmente a indústria de mineração do nióbio, representada pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), que deve desempenhar um papel estratégico nesse empreendimento. Poderá industrializar um *Commoditie* exclusivo do Brasil em produto de tecnológico funcional substituindo os catalisadores importados e permite o aquecimento econômico nacional.

A possível tecnologia também terá impactos significativos na indústria da cadeia produtiva da madeira, onde a emissão estimada de CO₂ chega a 1,2 GtCO₂e por ano no Brasil (SEEG, 2023), explorar essa fonte de emissão no País deve ser

realizada nos próximos anos. As siderúrgicas e cimentícias que utilizam carvão vegetal como fonte de energia, poderão ser atendidas por essa solução inovadora de emissão zero de carbono na construção civil. Além disso, empresas poderão comercializar créditos de carbono e propriedades intelectuais do processo, enquanto contribuem para a redução das emissões.

Considerando a crescente demanda por soluções de emissão zero de carbono até 2060, em conformidade com os ODS da agenda 2030 (ONU, 2020), e o valor crescente dos créditos de carbono no mercado internacional, avanço da tecnologia de fotossíntese artificial tem um potencial significativo. A possibilidade de amortizar os custos iniciais do projeto, com ativo exclusivo do Brasil, nióbio, permitirá a produção de um produto tecnologicamente funcional e competitivo no mercado global. Além disso, a viabilidade econômica desse projeto é respaldada pela previsão de retorno em poucos anos de produção, juntamente com o valor de venda do produto que deve ser precificado levando em consideração os custos de produção. Cobrindo o *déficit* da indústria química e de catalisadores, fortalecendo a indústria química, o minério brasileiro e contribuindo para a meta de emissão zero ou negativa de carbono.

6 CONCLUSÕES

Esta investigação sobre a fotorredução catalítica do CO₂ mostrou que a fosfatização aumenta a acidez superficial dos catalisadores, melhorando a produção de metanol e ácido acético e superando o controle (Nb-GP) em seletividade e eficiência, suprimindo o CO. A robustez dos catalisadores fosfatizados foram evidenciados em até 4 ciclos reacionais. A alteração da acidez pela fosfatização desempenhou papel fundamental para converter CO₂, formando ácido acético e metanol de interesse comercial, o que reforça o papel da fosfatização na otimização da estabilidade e eficiência catalítica. Conclui-se que a acidez é um parâmetro fundamental pra reações catalíticas de fotorredução de CO₂ para este catalisador e deve ser considerando para pesquisas futuras. Estes achados não apenas avançam o entendimento dos mecanismos reacionais e de síntese, mas também sublinham a importância socioeconômica e ambiental, incentivando mais pesquisas nesta área.

7 ANEXOS

ANEXO 1 - BANDAS DE ABSORÇÃO DE FTIR DE ESTRUTURAS COM NÍOBIO.

Nº de onda (cm ⁻¹)	Modo Vibracional	Referências
195-412	Vibra assimétrica Nb-N	(GÓMEZ <i>et al.</i> , 2018)
428-564; 669-837	Estiramento da ligação Nb-O	(RISTIĆ <i>et al.</i> , 2004) (SENE <i>et al.</i> , 2004) (MEDEIROS <i>et al.</i> , 2006) (LOPES, Osmando F. <i>et al.</i> , 2014) (KOTRESH <i>et al.</i> , 2016) (GÓMEZ <i>et al.</i> , 2018) (ANANDHI <i>et al.</i> , 2020) (HU <i>et al.</i> , 2020)
600-620	alongamentos de ligações Nb-O-Nb em ponte mais longas (relacionado ao NbO ₆ octaédrico levemente desordenado)	(ARMAROLI <i>et al.</i> , 2000) (PRADO, A. C.F. <i>et al.</i> , 2021)
600-795; 872-880	Deformação angular da ligação Nb-O-Nb relacionado ao NbO ₆ octaédrico desordenado	(SUN, Qing <i>et al.</i> , 2006) (GÓMEZ <i>et al.</i> , 2018) (FERREIRA <i>et al.</i> , 2021) (ÜCKER <i>et al.</i> , 2023)
790-855	Estiramento da ligação O-Nb-O	(RISTIĆ <i>et al.</i> , 2004) (ÜCKER <i>et al.</i> , 2023)
840-920	Alongamento (Nb=O)	(MEDEIROS <i>et al.</i> , 2006) (FERREIRA <i>et al.</i> , 2021) (A. RODRIGUES <i>et al.</i> , 2021) (PRADO, A. C.F. <i>et al.</i> , 2021) (ÜCKER <i>et al.</i> , 2023)
905	905 cm ⁻¹ é atribuída ao vibrações de alongamento da ligação O-O do grupo peroxo (-O-O-H)	(ANANDHI <i>et al.</i> , 2020)
920-951; 1000-1144	estiramento de ligações Nb=O “terminais”	(GÓMEZ <i>et al.</i> , 2018) (ARMAROLI <i>et al.</i> , 2000) (SUN, Qing <i>et al.</i> , 2006)
923; 1175-1185	Estiramento da ligação Nb-O (relacionado ao NbO ₆ octaédrico levemente desordenado)	(GÓMEZ <i>et al.</i> , 2018)
1025-1035; 1260-1275	Deformação angular da ligação O-Nb-O	(LOPES, Osmando Ferreira, 2013)
1610-1720	Grupos hidroxí de superfície OH (devido ao modo de tesoura angular da água molecular adsorvida.)	(ARMAROLI <i>et al.</i> , 2000) (SUN, Qing <i>et al.</i> , 2006) (MEDEIROS <i>et al.</i> , 2006) (ANANDHI <i>et al.</i> , 2020) (ÜCKER <i>et al.</i> , 2023)
1640-1665	Estiramento da ligação Nb-OH	(ARMAROLI <i>et al.</i> , 2000)
2330-2449	CO ₂ adsorvido	(SENE <i>et al.</i> , 2004) (DOS REIS <i>et al.</i> , 2023)
2600-3800	Estiramento OH	(ARMAROLI <i>et al.</i> , 2000) (LOPES, Osmando Ferreira, 2013) (A. RODRIGUES <i>et al.</i> , 2021)
3126-3471	ampla banda de vibração relacionada à vibração de alongamento OH de moléculas de H ₂ O e grupos OH estruturais.	(RISTIĆ <i>et al.</i> , 2004) (KOTRESH <i>et al.</i> , 2016) (HU <i>et al.</i> , 2020) (DA SILVA, Gelson T.S.T. <i>et al.</i> , 2019a)
3000-3600	Grupos hidroxí de superfície OH (água molecular adsorvida)	(RISTIĆ <i>et al.</i> , 2004) (ANANDHI <i>et al.</i> , 2020) (A. RODRIGUES <i>et al.</i> , 2021)
3442 - 3539	banda em 1433 cm ⁻¹ é atribuída ao alongamento vibrações das ligações N-H do NH ₄	(MEDEIROS <i>et al.</i> , 2006) (ANANDHI <i>et al.</i> , 2020)
3150-3735	Grupos hidroxí de superfície (modos de estiramento O-H de grupos Nb-OH livres)	(ARMAROLI <i>et al.</i> , 2000) (RISTIĆ <i>et al.</i> , 2004) (MEDEIROS <i>et al.</i> , 2006) (LOPES, Osmando Ferreira, 2013) (GÓMEZ <i>et al.</i> , 2018)

ANEXO 2 - BANDAS DE ABSORÇÃO DE FTIR DE ESTRUTURAS DE CARBONO COM NIÓBIO.

Nº de onda (cm ⁻¹)	Modo Vibracional	Referências
479-538	delta(O-C=O)	(MEDEIROS <i>et al.</i> , 2006)
534-538	v(C-C)	(MEDEIROS <i>et al.</i> , 2006)
747-1181	Deformação alongamento fora do plano característica da ligação C-H	(ANANDHI <i>et al.</i> , 2020) (KOTRESH <i>et al.</i> , 2016)
711-714	v(C=O)	(MEDEIROS <i>et al.</i> , 2006)
720-793	delta(O-C=O)	(MEDEIROS <i>et al.</i> , 2006)
1100-1300	atribuídos a grupos Nb-O-C	(DA SILVA, Gelson T.S.T. <i>et al.</i> , 2019a) (LOPES, Osmando Ferreira, 2013)
1175-1245	v(C-O), delta(O-C=C)	(MEDEIROS <i>et al.</i> , 2006) (HU <i>et al.</i> , 2020)
1301	Vibração de alongamento C-N	(MEDEIROS <i>et al.</i> , 2006)
1385	vibração simétrica O-C-O	(SUN, Qing <i>et al.</i> , 2006)
1387-1396	v(C=O), v(C-C)	(MEDEIROS <i>et al.</i> , 2006)
1385-1500	(C=O) ₂	(DA SILVA, Gelson T.S.T. <i>et al.</i> , 2019a) (LOPES, Osmando Ferreira, 2013) (A. RODRIGUES <i>et al.</i> , 2021)
1546-1654	vibração de alongamento C=C	(KOTRESH <i>et al.</i> , 2016) (HU <i>et al.</i> , 2020)
1560; 1670-1800	v((C=O)	(FERREIRA <i>et al.</i> , 2021) (MEDEIROS <i>et al.</i> , 2006) (HU <i>et al.</i> , 2020) (DA SILVA, Gelson T.S.T. <i>et al.</i> , 2019a) (A. RODRIGUES <i>et al.</i> , 2021)
1624	-C=O	(HU <i>et al.</i> , 2020)
1305-1840	subprodutos orgânicos de reagentes	(MEDEIROS <i>et al.</i> , 2006) (DA SILVA, Gelson T.S.T. <i>et al.</i> , 2019a) (LOPES, Osmando Ferreira, 2013) (FERREIRA <i>et al.</i> , 2021)
2254 - 2294	C≡N	(ARMAROLI <i>et al.</i> , 2000)
2946	2946 cm ⁻¹ está associado a simetria e vibrações assimétricas de CH ₂	(KOTRESH <i>et al.</i> , 2016)
3448	C-OH	(HU <i>et al.</i> , 2020)

ANEXO 3 - BANDAS DE ABSORÇÃO DE FTIR DE ESTRUTURAS DE FÓSFORO COM NIÓBIO.

Nº de onda (cm ⁻¹)	Modo Vibracional	Referências
540-560	estiramento P-O e ligações O-P-O de (PO ₄) ³⁻ e modos acoplados de O-Nb-O-P	(SENE <i>et al.</i> , 2004)
490	vibração harmônica atribuída à flexão das ligações O-P-O e OP-O.	(SENE <i>et al.</i> , 2004)
702-879	vibrações de alongamento assimétrico e alongamento simétrico de grupos pirofosfato P ₂ O ₇ ⁴⁻ e estiramento médio de banda larga (NbOPO ₄)	(HAIDER, 1961) (SENE <i>et al.</i> , 2004)
950-1025	P-O estiramento em (PO ₄) ³⁻ muito forte do NbOPO ₄	(HAIDER, 1961) (SENE <i>et al.</i> , 2004) (SUN, Qing <i>et al.</i> , 2006)
1028-1100	modo de estiramento assimétrico de espécies de fosfato ou polifosfato O=P=O	(HAIDER, 1961) (ARMAROLI <i>et al.</i> , 2000) (SUN, Qing <i>et al.</i> , 2006) (BRANDÃO <i>et al.</i> , 2009)
1040	estiramento assimétrico P=O=P das espécies fosfato ou polifosfato	(ARMAROLI <i>et al.</i> , 2000)
1057	vibrações simétricas de alongamento (PO ₂)	(SENE <i>et al.</i> , 2004)
1024-1130	modos de estiramento assimétrico dos íons fosfato PO ₄ ⁻	(ARMAROLI <i>et al.</i> , 2000) (SENE <i>et al.</i> , 2004)
1150 e 1210	Estiramentos médio e fraco do NbOPO ₄	(HAIDER, 1961)
3665-3700	estiramento OH das espécies de hidrogenofosfato de superfície P-OH livres	(ARMAROLI <i>et al.</i> , 2000)

ANEXO 4 – DESLOCAMENTOS RAMAN DE ESTRUTURAS COM NIÓBIO.

Deslocamento Raman (cm ⁻¹)	Modo Vibracional	Referência
130-475	Modos de vibração (torção, estiramento, curvatura) de deformação angular (Nb-O-Nb)	(SENE <i>et al.</i> , 2004) (LOPES, Osmando F. <i>et al.</i> , 2014) (GARCÍA-SANCHO <i>et al.</i> , 2014) (MURAYAMA <i>et al.</i> , 2014) (RABA <i>et al.</i> , 2016) (GÓMEZ <i>et al.</i> , 2018) (OLIVEIRA, Jéssica A. <i>et al.</i> , 2019) (SILVA, Roberta R.M. <i>et al.</i> , 2020) (A. RODRIGUES <i>et al.</i> , 2021)
220-310	Modos de flexão das ligações (Nb–Nb–O)	(FALK, Gilberto <i>et al.</i> , 2016)
210-452	Deformação (O-Nb-O)	(SENE <i>et al.</i> , 2004) (SIRLETO <i>et al.</i> , 2009) (OLIVEIRA, Jéssica A. <i>et al.</i> , 2021)
478-586; 800-880	Estiramento da ligação de oxigênio em NbO ₅ e NbO ₆ (O-O)	(NARENDAR <i>et al.</i> , 1997) (DA SILVA, Gelson T.S.T. <i>et al.</i> , 2019a)
400-850	Corresponde à fase Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O. Estiramento atribuídas ao modo de alongamento simétrico e antissimétrico da ligação (Nb-O-Nb)	(NARENDAR <i>et al.</i> , 1997) (SENE <i>et al.</i> , 2004) (SIRLETO <i>et al.</i> , 2009) (LOPES, Osmando F. <i>et al.</i> , 2014) (RABA <i>et al.</i> , 2016) (OLIVEIRA, Jéssica A. <i>et al.</i> , 2021) (A. RODRIGUES <i>et al.</i> , 2021)
600-883	Modo de estiramento (curvatura) longas em octaedros de NbO ₆ da ligação (Nb-O)	(SENE <i>et al.</i> , 2004) (GARCÍA-SANCHO <i>et al.</i> , 2014) (MURAYAMA <i>et al.</i> , 2014) (FALK, Gilberto <i>et al.</i> , 2016) (DA SILVA, Gelson T.S.T. <i>et al.</i> , 2019a) (OLIVEIRA, Jéssica A. <i>et al.</i> , 2019) (GÓMEZ <i>et al.</i> , 2018) (SILVA, Roberta R.M. <i>et al.</i> , 2020) (A. RODRIGUES <i>et al.</i> , 2021) (OLIVEIRA, Jéssica A. <i>et al.</i> , 2021)
650-710	Deformação angular em octaedros de NbO ₆ (Nb-O)	(SENE <i>et al.</i> , 2004) (SIRLETO <i>et al.</i> , 2009) (CAI <i>et al.</i> , 2010) (LOPES, Osmando F. <i>et al.</i> , 2014) (MURAYAMA <i>et al.</i> , 2014) (HU <i>et al.</i> , 2020) (OLIVEIRA, Jéssica A. <i>et al.</i> , 2021)
796-1000	Estiramento de grupos superficiais terminal (Nb=O)	(NARENDAR <i>et al.</i> , 1997) (LOPES, Osmando F. <i>et al.</i> , 2014) (MURAYAMA <i>et al.</i> , 2014) (FALK, Gilberto <i>et al.</i> , 2016) (OLIVEIRA, Jéssica A. <i>et al.</i> , 2019) (SILVA, Roberta R.M. <i>et al.</i> , 2020) (A. RODRIGUES <i>et al.</i> , 2021)
938;	Curvatura (Nb-O-Nb)	(NARENDAR <i>et al.</i> , 1997)
3346-3722	Não definido com precisão, geralmente atribuído a combinação (OH, NH ₂ , CH ₂ ou C-C)	(LEPRE <i>et al.</i> , 2013) (CRISTIAN <i>et al.</i> , 2019) (HU <i>et al.</i> , 2020)

ANEXO 5 – DESLOCAMENTOS RAMAN DE ESTRUTURAS DE CARBONO COM NIÓBIO.

Deslocamento Raman (cm ⁻¹)	Modo Vibracional	Referência
438-465	Combinação (C-C-C, C-C=O, C=C, C-H, COO ⁻ , CO ₃ ²⁻)	(CAI <i>et al.</i> , 2010) (LI, Kuo <i>et al.</i> , 2017)
810-1090	Vibração de estiramento (Nb—O—C)	(CAI <i>et al.</i> , 2010)
1123	Vibração de estiramento (C—O—C)	(LI, Kuo <i>et al.</i> , 2017)
1253	Alongamento da ligação (NO ₃ ⁻)	(OLIVEIRA, Jéssica A. <i>et al.</i> , 2021)
1340-1360	Combinação (CH ₂ , NH ₂ , OH)	(LI, Kuo <i>et al.</i> , 2017)
1406-1422	Alongamento da ligação do íon solvado livre (NO ₃ ⁻)	(OLIVEIRA, Jéssica A. <i>et al.</i> , 2021)
1546-1594	Vibração de estiramento em fase de vibração de rede (C-C)	(LI, Kuo <i>et al.</i> , 2017)
1605-1626	Vibração de estiramento da ligação (C=C)	(LI, Kuo <i>et al.</i> , 2017) (HU <i>et al.</i> , 2020) (OLIVEIRA, Jéssica A. <i>et al.</i> , 2021)
1700-1750	Vibração de estiramento da ligação (C=O)	(OLIVEIRA, Jéssica A. <i>et al.</i> , 2021)
2650-2750	Modo simétrico de estiramento (C—H).	(LI, Kuo <i>et al.</i> , 2017)
2800-3178	Modo assimétrico de estiramento dos grupos alquila funcionais não aromático (C—H)	(CAI <i>et al.</i> , 2010) (LI, Kuo <i>et al.</i> , 2017)

ANEXO 6 – DESLOCAMENTOS RAMAN DE ESTRUTURAS DE FÓSFORO COM NIÓBIO.

Deslocamento Raman (cm ⁻¹)	Modo Vibracional com Fósforo	Referência
430	Modo de acoplamento (P-O-P)	(SENE <i>et al.</i> , 2004)
450	Modo de estiramento (O-P-O)	(SIRLETO <i>et al.</i> , 2009)
858-944	Modos de alongamento simétrico do grupo fosfato (P=O-H)	(BRANDÃO <i>et al.</i> , 2009)
870	Modo de estiramento simétrico de (Nb-O-P)	(SENE <i>et al.</i> , 2004)
900	Modo de estiramento assimétrico de (Nb-O-P)	(SIRLETO <i>et al.</i> , 2009)
943-1010	Modos de alongamento assimétrico do grupo fosfato (P=O-H)	(BRANDÃO <i>et al.</i> , 2009)
938-970	Vibração de estiramento simétrico da ligação P=O - Espécies de fosfato (PO ₄ ³⁻)	(SENE <i>et al.</i> , 2004) (BRANDÃO <i>et al.</i> , 2009)
980	Representa NbOPO ₄ modo alongamento simétrico do fosfato (P=O)	(BRANDÃO <i>et al.</i> , 2009)
1010	Vibração de estiramento assimétrico da ligação P=O - Espécies de fosfato (PO ₄ ³⁻)	(BRANDÃO <i>et al.</i> , 2009)
1016	Representa NbOPO ₄ modo alongamento assimétrico do fosfato (P=O)	(BRANDÃO <i>et al.</i> , 2009)
1150-1194	Representa P ₂ O ₅ do estiramento de simétrico (PO ₂ ⁻)	(BRANDÃO <i>et al.</i> , 2009) (SIRLETO <i>et al.</i> , 2009)
1260	Representa P ₂ O ₅ do estiramento de assimétrico (PO ₂ ⁻)	(BRANDÃO <i>et al.</i> , 2009)
970-1170	Vibração de estiramentos da ligação P=O das espécies de fosfato (H ₃ PO ₄ , H ₂ PO ₄ ⁻ , HPO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻)	(SENE <i>et al.</i> , 2004) (BRANDÃO <i>et al.</i> , 2009) (SIRLETO <i>et al.</i> , 2009)

ANEXO 7 – ENERGIA DE LIGAÇÃO EM eV QUE PODEM CONTER TT-Nb₂O₅ FOSFATADO.

Energia de ligação (eV)	Banda	Atribuição	Referências
534,0-534,5	O 1s	P-OH	(FLAMBARD <i>et al.</i> , 2008) (LIU, Yao <i>et al.</i> , 2017) (BHEMBE <i>et al.</i> , 2020)
533,2-533,4	O 1s	Nb-OOH	(SILVA, Roberta R.M. <i>et al.</i> , 2020)
531,8-533,4	O 1s	O-C=O	(AFIFI <i>et al.</i> , 2022) (WOLSKI <i>et al.</i> , 2022) (LIAN <i>et al.</i> , 2021)
531,1-532,8	O 1s	-OH	(HOFFER <i>et al.</i> , 2001) (FLAMBARD <i>et al.</i> , 2008) (DA SILVA, Gelson T.S.T. <i>et al.</i> , 2019a) (SILVA, Roberta R.M. <i>et al.</i> , 2020) (NOGUEIRA, André E. <i>et al.</i> , 2020) (BHEMBE <i>et al.</i> , 2020) (OLIVEIRA, Jéssica A. <i>et al.</i> , 2021) (REAL <i>et al.</i> , 2022)
530,1-531,7	O 1s	C-O	(LIAN <i>et al.</i> , 2021) (AFIFI <i>et al.</i> , 2022)
529,9-531,5	O 1s	PO ₄ ³⁻	(CHU, C. M. <i>et al.</i> , 2011) (LIU, Yao <i>et al.</i> , 2017) (BHEMBE <i>et al.</i> , 2020) (AFIFI <i>et al.</i> , 2022) (WOLSKI <i>et al.</i> , 2022)
529,5-531,4	O 1s	Nb-O	(PAVAN <i>et al.</i> , 2005) (CHU, C. M. <i>et al.</i> , 2011) (SILVA, Roberta R.M. <i>et al.</i> , 2020) (HAN <i>et al.</i> , 2015) (GARCÍA-SANCHO <i>et al.</i> , 2014) (DA SILVA, Gelson T.S.T. <i>et al.</i> , 2019a) (NOGUEIRA, André E. <i>et al.</i> , 2020) (OLIVEIRA, Jéssica A. <i>et al.</i> , 2021) (LIAN <i>et al.</i> , 2021) (WOLSKI <i>et al.</i> , 2022) (FLAMBARD <i>et al.</i> , 2008) (REAL <i>et al.</i> , 2022)
288,0-288,9	C 1s	O-C=O	(AFIFI <i>et al.</i> , 2022), (DA SILVA, Gelson T.S.T. <i>et al.</i> , 2019a) (LIU, Yao <i>et al.</i> , 2017) (KRÖNER <i>et al.</i> , 2011) (VICENTINI <i>et al.</i> , 2021)
287,8	C 1s	C=O	(VICENTINI <i>et al.</i> , 2021) (REAL <i>et al.</i> , 2022)
284,6-286,1	C 1s	C=C	(AFIFI <i>et al.</i> , 2022), (LIU, Yao <i>et al.</i> , 2017) (VICENTINI <i>et al.</i> , 2021)
284,4-286,1	C 1s	C-O	(LIU, Yao <i>et al.</i> , 2017) (DA SILVA, Gelson T.S.T. <i>et al.</i> , 2019a) (VICENTINI <i>et al.</i> , 2021) (AFIFI <i>et al.</i> , 2022), (REAL <i>et al.</i> , 2022)
284,1-286,3	C 1s	C-C	(DA SILVA, Gelson T.S.T. <i>et al.</i> , 2019a) (KRÖNER <i>et al.</i> , 2011) (REAL <i>et al.</i> , 2022)
211,0	Nb 3d	Nb 3d 5/2 (Nb ⁵⁺) conectado no PO _x	(WÓJCIK <i>et al.</i> , 2023)
208,5-210,6	Nb 3d	Nb 3d 3/2 (Nb ⁵⁺) Nb ₂ O ₅	(CHU, C. M. <i>et al.</i> , 2011) (RAMANJANEYA REDDY <i>et al.</i> , 2014) (NOGUEIRA, Francisco G.E. <i>et al.</i> , 2016) (DA SILVA, Gelson T.S.T. <i>et al.</i> , 2019a) (OLIVEIRA, Jéssica A. <i>et al.</i> , 2021) (LIAN <i>et al.</i> , 2021) (BHEMBE <i>et al.</i> , 2020) (WOLSKI <i>et al.</i> , 2022) (AFIFI <i>et al.</i> , 2022) (WÓJCIK <i>et al.</i> , 2023)
208,1-208,5	Nb 3d	Nb 3d 3/2 (Nb ⁴⁺) NbO ₂	(CHU, C. M. <i>et al.</i> , 2011) (WEIBIN <i>et al.</i> , 2013)
206,2-208,1	Nb 3d	Nb 3d 5/2 (Nb ⁴⁺) NbO ₂	(PAVAN <i>et al.</i> , 2005) (VICENTINI <i>et al.</i> , 2021) (AFIFI <i>et al.</i> , 2022)
205,9-206,0	Nb 3d	Nb 3d 3/2 (Nb ³⁺) NbO	(CHU, C. M. <i>et al.</i> , 2011)
205,2-208,6	Nb 3d	Nb 3d 5/2 (Nb ⁵⁺) do Nb ₂ O ₅	(WEIBIN <i>et al.</i> , 2013)

Energia de ligação (eV)	Banda	Atribuição	Referências
			(CHU, C. M. <i>et al.</i> , 2011) (GARCÍA-SANCHO <i>et al.</i> , 2014) (RAMANJANEYA REDDY <i>et al.</i> , 2014) (HAN <i>et al.</i> , 2015) (NOGUEIRA, Francisco G.E. <i>et al.</i> , 2016) (DA SILVA, Gelson T.S.T. <i>et al.</i> , 2019a) (OLIVEIRA, Jéssica A. <i>et al.</i> , 2021) (LIAN <i>et al.</i> , 2021) (BHEMBE <i>et al.</i> , 2020) (AFIFI <i>et al.</i> , 2022) (WOLSKI <i>et al.</i> , 2022) (WÓJCIK <i>et al.</i> , 2023)
203,1-203,6	Nb 3d	Nb 3d 5/2 (Nb ⁺³) NbO	(WEIBIN <i>et al.</i> , 2013) (CHU, C. M. <i>et al.</i> , 2011)
129,0-134,4	P 2p	P2p 1/2	(PAVAN <i>et al.</i> , 2005) (LIU, Yao <i>et al.</i> , 2017) (BHEMBE <i>et al.</i> , 2020) (AFIFI <i>et al.</i> , 2022) (WOLSKI <i>et al.</i> , 2022)
129,9-134,1	P 2p	P2p 3/2	(LIU, Yao <i>et al.</i> , 2017) (SIOW <i>et al.</i> , 2018) (BHEMBE <i>et al.</i> , 2020) (WOLSKI <i>et al.</i> , 2022)

OBS.: Consulta de literatura comparativa, todos os resultados de XPS deste trabalho foram identificados pelo *software* CasaXPS.

ANEXO 8 – RESULTADOS DA ATIVIDADE CATALÍTICA DA FOTORREDUÇÃO DO CO₂ NOS DIFERENTES CATALISADORES.

Produto	Ca (μmol g ⁻¹ h ⁻¹) Nb-GP				Ca (μmol g ⁻¹ h ⁻¹) Nb-Gb,1				Ca (μmol g ⁻¹ h ⁻¹) Nb-Cb,5				Ca (μmol g ⁻¹ h ⁻¹) Nb-Lb			
	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4
**CO	24 ± 3	12 ± 1	0,74 ± 0,06	1 ± 1	0,7 ± 0,2	1,4 ± 0,4	0,4 ± 0,2	0,4 ± 0,2	0,5 ± 0,2	0,6 ± 0,1	1,5 ± 0,4	0,5 ± 0,1	0,45 ± 0,06	1,4 ± 0,1	0,6 ± 0,2	0,8 ± 0,09
**CH ₄	0,0088 ± 0,0003	0,06 ± 0,02	0,11 ± 0,04	0,10 ± 0,02	0,008 ± 0,001	0,7 ± 0,2	0,17 ± 0,01	0,042 ± 0,007	0,00411 ± 0,00007	0,5 ± 0,3	0,14 ± 0,03	0,038 ± 0,005	0,01116 ± 0,0008	0,04 ± 0,01	0,09 ± 0,01	0,037 ± 0,002
**H ₂	-	-	-	-	-	0,05 ± 0,02	0,13 ± 0,07	6 ± 6	-	0,1 ± 0,2	5,9 ± 0,6	4,8 ± 0,2	-	± 0,04	0,2 ± 0,1	0,5 ± 0,2
*Ácido Acético	181 ± 21	100 ± 2	6 ± 1	5 ± 8	196 ± 7	130 ± 20	114 ± 5	92 ± 4	267 ± 49	189 ± 53	166,5 ± 0,1	134 ± 3	189 ± 4	127 ± 1	111,6 ± 0,4	90 ± 6
*Metanol	131 ± 7	76,8 ± 0,4	4,4 ± 0,8	4 ± 3	163 ± 19	132 ± 20	100 ± 4	66,9 ± 0,2	181 ± 33	135 ± 39	102 ± 2	68 ± 1	138 ± 2	100 ± 6	75 ± 0,1	50,27 ± 0,07
*Formato	1,3 ± 0,5	0,4 ± 0,7	-	-	1,5 ± 0,3	0,9 ± 0,1	0,3 ± 0,4	2 ± 1,9	1,1 ± 0,5	-	1,636 ± 0,0009	-	1,16 ± 0,03	6 ± 1	-	-
*Isopropanol	1,5 ± 0,2	0,88 ± 0,04	-	-	3,5 ± 0,2	1,7 ± 0,2	1,6 ± 0,4	1,9 ± 0,1	2,8 ± 0,3	6 ± 2	0,4769 ± 0,0649	-	2 ± 0,1	1,48 ± 0,07	-	0,5 ± 0,1
*Etanol	-	-	-	-	0,7 ± 0,1	0,18 ± 0,07	0,5 ± 0,5	0,7 ± 0,1	1,3 ± 0,3	3 ± 2	0,7 ± 0,3	-	1,2 ± 0,2	0,7 ± 0,1	-	-
*Acetaldeído	4,94 ± 0,06	1,17 ± 0,09	-	-	0,6 ± 0,3	0,7 ± 0,3	0,8 ± 0,2	-	1,2 ± 0,2	6,962 ± 0,004	2,26 ± 0,01	-	14 ± 3	2 ± 0,2	0,96 ± 0,08	0,76 ± 0,04
*Acetona	0,45 ± 0,05	0,29 ± 0,03	-	-	0,39 ± 0,02	1,6 ± 0,4	3,1 ± 0,2	1,5 ± 0,1	0,103 ± 0,008	1,6 ± 0,8	0,17 ± 0,03	-	0,9 ± 0,3	1,7 ± 0,7	-	0,2 ± 0,1
*Lactato	1,1 ± 0,3	-	-	-	-	-	-	-	0,1 ± 0,05	0,4 ± 0,4	-	-	3,6 ± 0,8	0,4 ± 0,2	-	-
***Outros	33 ± 4	15 ± 2	-	-	7,4 ± 1	7,1 ± 1,6	7 ± 2	13 ± 8	7,1 ± 1,6	19 ± 5	-	5,4 ± 0,3	23 ± 5	13 ± 3	1,8 ± 0,4	2,7 ± 0,6

* Estado líquido, quantificado por RMN com padrão interno, aplicando a integral nos picos no deslocamento químico identificados relacionado a área com a massa molar (ANEXO 13), aplicando a Eq. 8 conforme o item 4.4.2; ** Estado gasoso, quantificado por CG com padrão interno, aplicando a integral nos picos identificados relacionado a área com a massa molar, aplicando a Eq. 8 conforme o item 4.4.1; ***Outros: contempla os valores de: Isopropanol, etanol, acetaldeído e lactato.

ANEXO 9 - RESULTADOS DA SELETIVIDADE (S%) MOLAR DA FOTORREDUÇÃO DO CO₂ NOS DIFERENTES CATALISADORES.

Produto	S (%) _{Nb-GP}				S (%) _{Nb-d1}				S (%) _{Nb-0,5}				S (%) _{Nb-1,0}				Média (%)
	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4	
**CO	6,9	6,5	6,6	6,9	0,2	0,5	0,2	0,2	0,1	0,2	0,5	0,25	0,1	0,6	0,3	0,6	1,21
**CH ₄	0,003	0,03	1,0	1,0	0,002	0,2	0,08	0,02	0,0009	0,1	0,05	0,02	0,003	0,016	0,05	0,03	0,05
**H ₂	-	-	-	-	-	0,02	0,06	3,7	-	0,03	2,1	2,3	-	0,09	0,08	0,3	0,84
*Ácido Acético	52,4	52,0	52,9	52,6	53,6	48,2	51,6	53,5	58,7	55,1	59,2	64,6	54,1	52,9	59,2	62,9	54,35
*Metanol	38,0	40,1	39,6	39,4	44,4	49,2	45,2	38,9	39,7	39,3	36,2	32,9	39,4	41,5	39,8	35,2	39,53
*Formato	0,4	0,2	-	-	0,4	0,4	0,1	1,2	0,2	-	0,6	-	0,3	2,3	-	-	0,66
*Isopropanol	0,4	0,5	-	-	1,0	0,6	0,7	1,1	0,6	1,7	0,2	-	0,6	0,6	-	0,3	0,83
*Etanol	-	-	-	-	0,2	0,07	0,2	0,4	0,3	0,9	0,3	-	0,3	0,3	-	-	0,42
*Acetaldeído	1,4	0,6	-	-	0,2	0,3	0,4	-	0,3	2,0	0,8	-	3,9	0,8	0,5	0,5	1,24
*Acetona	0,1	0,2	-	-	0,1	0,6	1,4	0,9	0,02	0,5	0,1	-	0,3	0,7	-	0,1	0,41
*Lactato	0,3	-	-	-	-	-	-	-	0,02	0,1	-	-	1,0	0,2	-	-	0,46
***Outros	9,6	8,0	7,6	7,9	2,0	2,6	3,2	7,5	1,6	5,5	4,5	2,6	6,5	5,6	0,9	1,9	9,6
Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

* Estado líquido; ** Estado gasoso, aplicando a Eq. 10 conforme o item 0 dos dados do ANEXO 8; ***Outros: contempla os valores de: Isopropanol, etanol, acetaldeído e lactato.

ANEXO 10 - RESULTADOS DO RENDIMENTO MOLAR ($r\%$) DA FOTORREDUÇÃO DO CO₂ NOS DIFERENTES CATALISADORES.

Produto	$r\%$ Nb-GP				$r\%$ Nb-0,1				$r\%$ Nb-0,5				$r\%$ Nb-1,0				Média
	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4	
*CO	0,6894	0,3600	0,02139	0,02019	0,02075	0,03965	0,01205	0,01230	0,01402	0,01662	0,04272	0,01536	0,01312	0,04004	0,01624	0,02318	0,08482
**CH ₄	0,0002546	0,001691	0,003229	0,002874	0,0002462	0,01911	0,004809	0,001218	0,0001190	0,01449	0,004142	0,00109	0,0003234	0,001096	0,002489	0,001064	0,003641
**H ₂	-	-	-	-	-	0,001479	0,003804	0,1839	-	0,003367	0,1718	0,1395	-	0,00611	0,004564	0,01380	0,05870
*Ácido Acético	5,255	2,886	0,1722	0,1532	5,692	3,761	3,305	2,664	7,742	5,492	4,827	3,890	5,489	3,682	3,236	2,608	3,803
*Metanol	3,811	2,226	0,1289	0,1147	4,714	3,836	2,893	1,938	5,234	3,918	2,954	1,980	3,996	2,884	2,175	1,457	2,766
*Formato	0,03626	0,01237	-	-	0,04443	0,02747	0,007684	0,05896	0,03174	-	0,04742	-	0,03365	0,1613	-	-	0,04613
*Isopropanol	0,04394	0,02556	-	-	0,1021	0,04787	0,04570	0,05495	0,08219	0,1661	0,01382	-	0,05825	0,0429	-	0,01394	0,05811
*Etanol	-	-	-	-	0,01937	0,005179	0,01426	0,02048	0,03820	0,09294	0,02052	-	0,03388	0,01991	-	-	0,02942
*Acetaldeído	0,1432	0,03403	-	-	0,01771	0,02103	0,02358	-	0,03405	0,2018	0,06537	-	0,3936	0,05746	0,02771	0,02194	0,08679
*Acetona	0,01304	0,008418	-	-	0,01118	0,04496	0,09092	0,0432	0,00298	0,0464	0,004837	-	0,02679	0,05019	-	0,00454	0,02895
*Lactato	0,03315	-	-	-	-	-	-	-	0,002801	0,01057	-	-	0,1037	0,01097	-	-	0,03224
***Outros	0,2334	0,06801	-	-	0,1503	0,1190	0,1745	0,1187	0,1602	0,5178	-	-	0,6162	1814,0	0,02771	0,04	151,3
Total	10,03	5,554	0,3257	0,2910	10,62	7,80	6,401	4,977	13,18	9,962	8,152	6,025	10,15	6,956	5,462	4,144	6,877

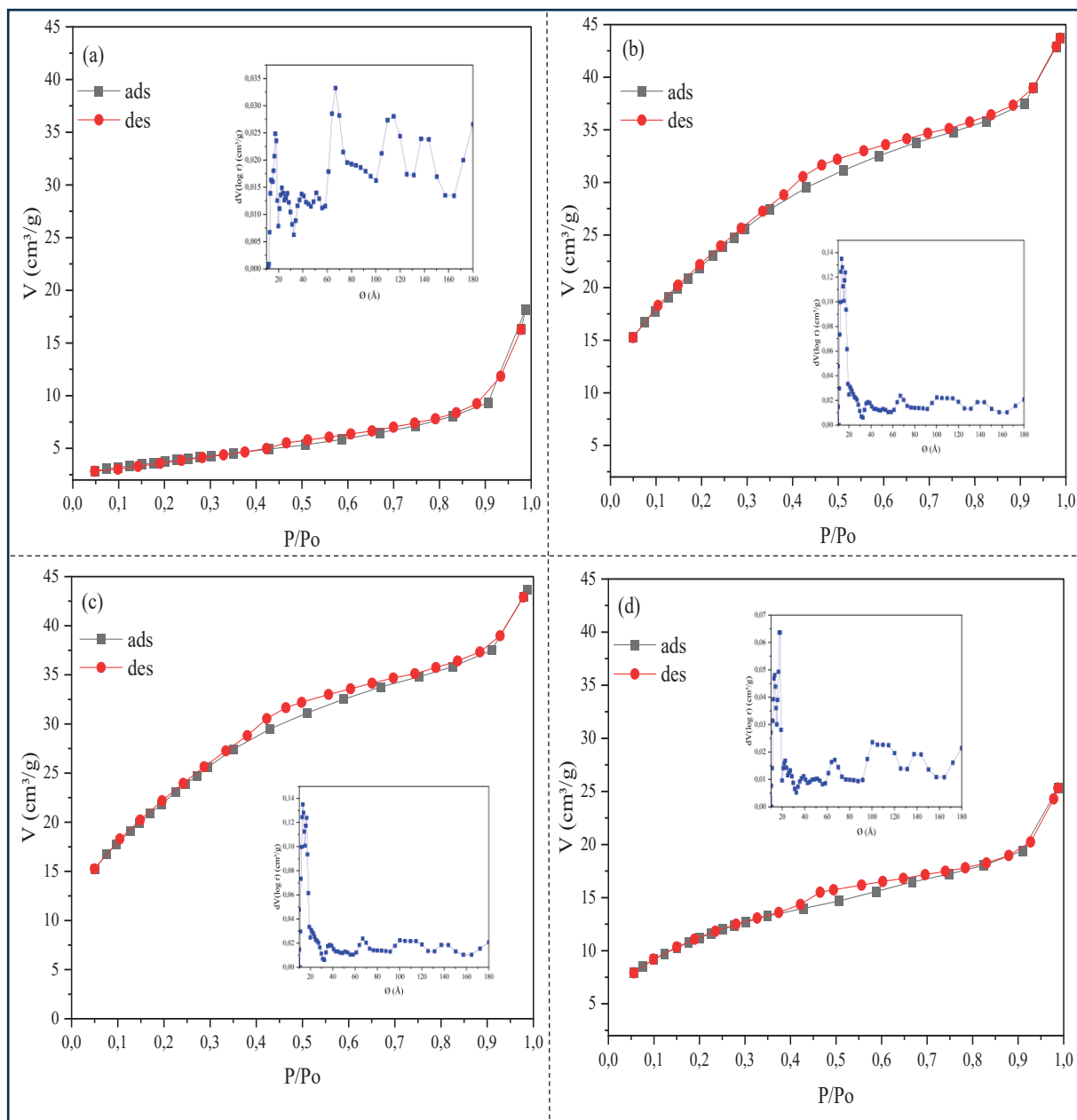
Resultados apresentados com 4 números significativos. * Estado líquido; ** Estado gasoso, aplicando a Eq. 9 ($[CO_2] = 30 \text{ mmol L}^{-1}$) conforme o item 4.4.4 dos dados do ANEXO 8. ***Outros: contempla os valores de: Isopropanol, etanol, acetaldeído e lactato.

ANEXO 11 - RESULTADOS DO PRECISÃO (P%) DA FOTORREDUÇÃO DO CO₂ NOS DIFERENTES CATALISADORES.

Material	Nb-GP (Precisão %)				Nb-0,1 (Precisão %)				Nb-0,5 (Precisão %)				Nb-1,0 (Precisão %)				Média (%)
	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4	
**CO	89,2	91,8	91,8	74,3	78,8	73,2	58,9	62,6	58,1	85,3	75,0	80,7	86,1	89,9	60,5	89,2	77,8
**CH ₄	96,2	72,9	67,4	82,4	87,8	77,2	92,7	83,1	98,2	43,8	82,0	87,3	92,8	73,6	86,1	94,9	82,4
**H ₂	-	-	-	-	-	59,6	46,6	9,2	-	41,4	90,6	95,2	-	82,9	22,0	62,9	56,7
*Acido Acético	88,7	98,2	81,6	47,4	96,5	84,6	95,7	95,2	81,7	71,9	99,9	97,7	97,8	99,2	99,6	93,5	89,3
*Metanol	95,0	99,5	82,0	34,5	88,5	85,2	96,2	99,7	81,6	71,2	98,4	97,9	98,3	94,0	99,8	99,9	88,9
*Formato	57,4	73,2	-	-	82,7	87,3	41,4	4,8	54,5	-	99,9	-	97,8	76,7	-	-	67,6
*Isopropanol	90,0	95,0	-	-	93,8	86,3	72,5	94,0	87,8	64,5	86,4	-	94,0	95,6	-	70,6	85,9
*Etanol	-	-	-	-	88,3	59,1	3,8	81,1	77,1	46,5	64,3	-	86,2	83,0	-	-	65,5
*Acetaldeído	98,8	92,2	-	-	51,3	63,5	76,9	-	83,5	99,9	99,4	-	76,5	91,4	91,5	95,1	85,0
*Acetona	87,8	88,2	-	-	95,0	76,4	94,6	93,1	92,7	52,4	82,2	-	71,8	58,5	-	8,7	75,1
*Lactato	77,3	-	-	-	-	-	-	-	51,9	21,0	-	-	77,1	47,2	-	-	54,9
***Outros	67,3	46,0	-	-	90,6	84,0	76,1	48,6	86,7	54,7	-	92,9	84,4	75,7	80,9	70,3	73,7
Média	86,7	88,9	80,7	59,7	84,7	75,3	67,9	69,2	76,7	59,8	87,8	91,7	87,9	81,1	76,6	76,8	78,2

** Estado gasoso, * Estado líquido; aplicando a Eq. 16 conforme o item 4.5 dos dados do ANEXO 8. ***Outros: contempla os valores de: Isopropanol, etanol, acetaldeído e lactato.

ANEXO 12 – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO/DESORÇÃO DE N_2 DOS CATALISADORES SINTETIZADO EM DIFERENTES CONCENTRALÇÃO DE FOSFATIZAÇÃO.



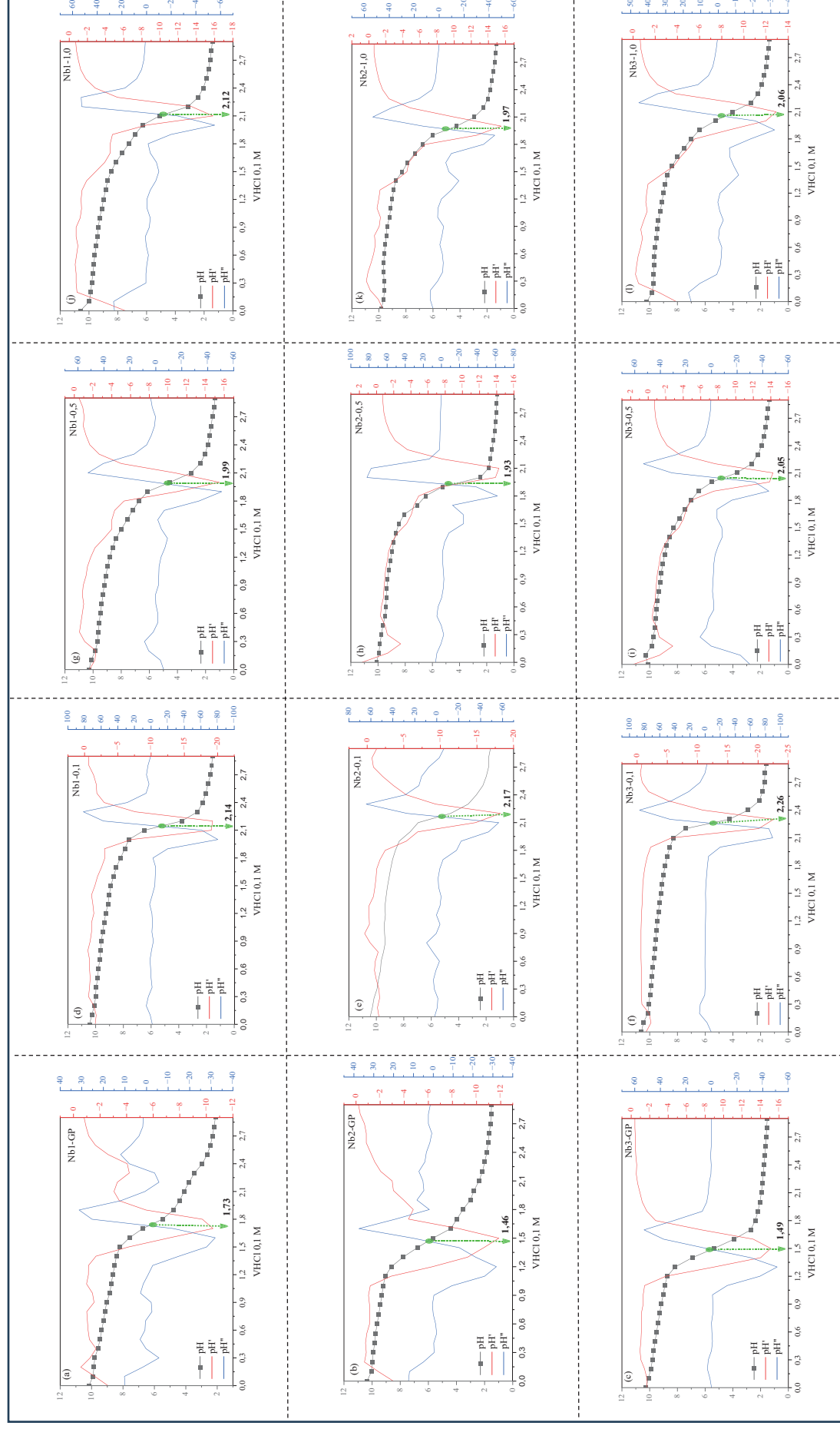
ANEXO 13 – DESLOCAMENTOS QUÍMICOS DE ^1H E ^{13}C RMN PARA ALGUNS COMPOSTOS C1, C2 E C3 OBTIDOS A PARTIR DA REDUÇÃO DE CO_2 EM ÁGUA COMO SOLVENTE.

Compostos	Fórmula química	Tipo	Deslocamentos químicos de ^1H RMN (ppm)	Número de C
metanol	CH_3OH	S	3,34	C1
formaldeído	HCHO	S	9,66	C1
ácido fórmico	HCOOH	S	8,22	C1
formato	HCOO^-	S	8,44	C1
etanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	t	1,17	C2
etanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	q	3,64	C2
acetaldeído	CH_3CHO	d	2,22	C2
acetaldeído	CH_3CHO	q	9,66	C2
ácido acético	CH_3COOH	S	2,08	C2
acetato	CH_3COO^-	S	1,90	C2
propanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	t	0,89	C3
propanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	m	1,54	C3
propanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	t	3,56	C3
propionato	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$	t	1,04	C3
propionato	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$	q	2,16	C3
isopropanol	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	d	1,15	C3
isopropanol	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	se.	4,01	C3
acetona	CH_3COCH_3	S	2,21	C3
ácido láctico	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$	d	1,41	C3
ácido láctico	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$	q	4,38	C3
lactato	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^-$	d	1,31	C3
lactato	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^-$	q	4,10	C3
acetato de metila	$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$	S	2,07	C3
acetato de metila	$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$	S	3,66	C3

FONTE: ADAPTADO DE CHATTERJEE (2020).

s = singuleto; d = duplete; t = tripleto; q = quarteto; se. = septuplo;

ANEXO 14 – TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICAS E DERIVADAS DE PRIMEIRA E SEGUNDA ORDEM (a) Nb1-GP (b) Nb2-GP (c) Nb3-GP (d) Nb1-0,1 (e) Nb2-0,1 (f) Nb3-0,1 (g) Nb1-0,5 (h) Nb2-0,5 (i) Nb3-0,5 (j) Nb1-1,0 (k) Nb2-1,0 (l) Nb3-1,0.



ANEXO 15 – RESULTADOS DE CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR PADRÃO E DOS FOTOCATALISADORES SINTETIZADOS.

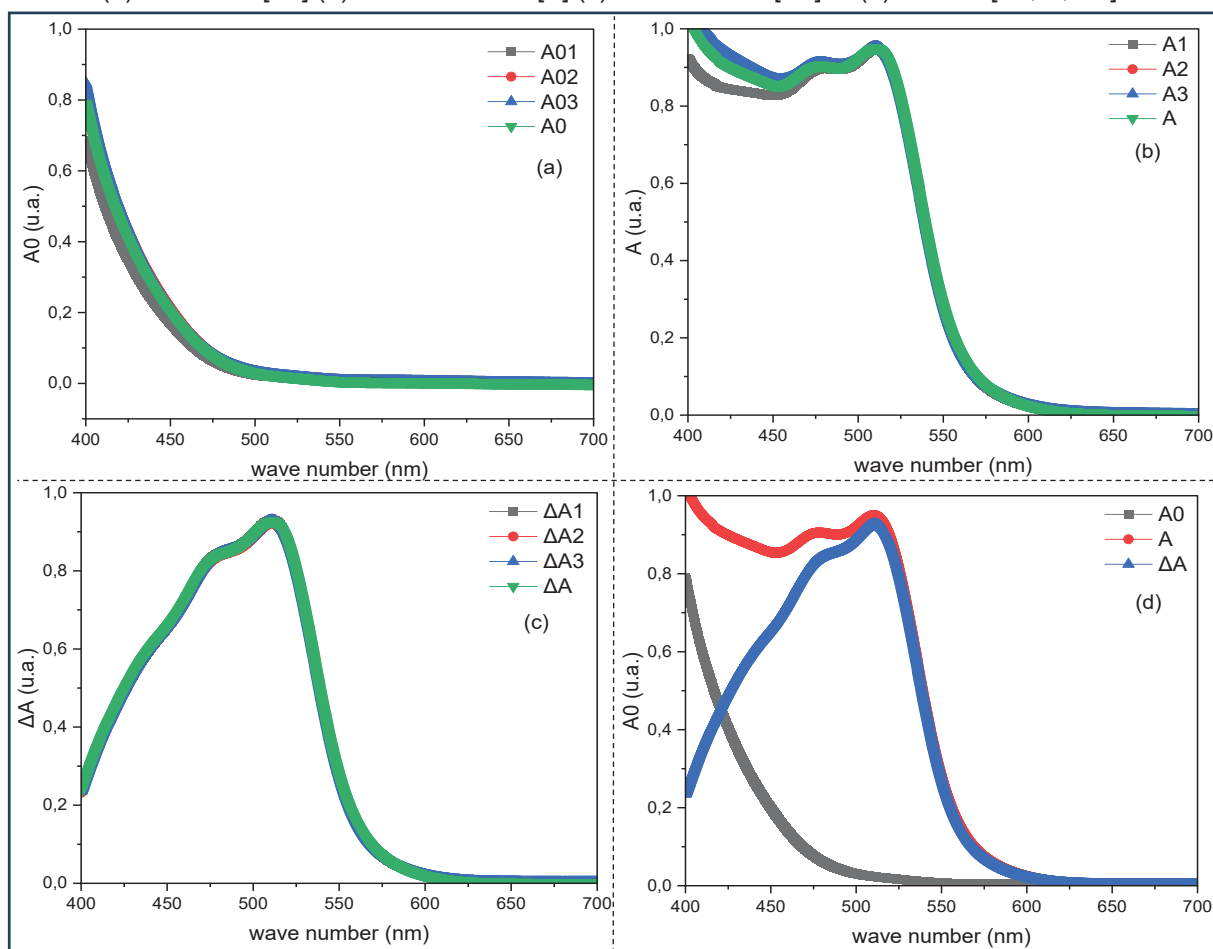
Caracterização do catalisador padrão (Nb-Pad)	Nb-Pad	Nb-GP	*σw (%)	Nb-0,1	Nb-0,5	Nb-1,0
Cas (mmol g ⁻¹)	1,4	1,35	4	0,75	1,01	0,9
Bandgap por DRS (eV)	3	3,08	-3	3,08	3,04	3,10
C (%)	1,32	1,53	-16	0,43	0,26	0,20
H (%)	2,76	2,50	9	2,48	2,67	2,68
N (%)	1,46	2,46	-68	1,10	1,28	1,09
S _{BET} (m ² /g)	13	13,47	-4	67,42	82,15	41,62
V _p (cm ³ /g)	0,013	0,002	85	0,043	0,060	0,033
Nb 3d no XPS (eV)	206 - 212	204 - 212	-	-	204 - 212	-
C 1s no XPS (eV)	283 - 291	261 - 290	-	-	261 - 290	-
O 1s no XPS (eV)	529 - 534	527 - 536	-	-	527 - 536	-
Perda de 25% em massa no TGA (°C)	300	150	50	100	100	100
Perda de 30% em massa no TGA (°C)	550	550	0	550	550	550
DRX	Amorfo	Amorfo	-	Amorfo	Amorfo	Amorfo

FONTE: DA SILVA (2019).

* Aplicada a Eq. 22 para Nb-Pad como resultado padrão e Nb-GP como resultado experimental.

ANEXO 16 – RESULTADOS DE ABSORBÂNCIA DE UV-Vis DO TESTE ACNOMÉTRICO

(a) BRANCO [A0] (b) ACNOMÉTRO [A] (c) CORRIGIDA [ΔA] e (d) MÉDIA [A0; A; ΔA].



ANEXO 17 – RESULTADOS DO TESTE ACTNOMÉTRICO.

n	A0	A	ΔA	*I/10 ⁻⁵ (einstein/min)
1	0,01864	0,94808	0,92944	3,995
2	0,02760	0,94870	0,92110	4,000
3	0,02480	0,95360	0,92880	4,034
média	-	-	-	4,010
desvio	-	-	-	0,017

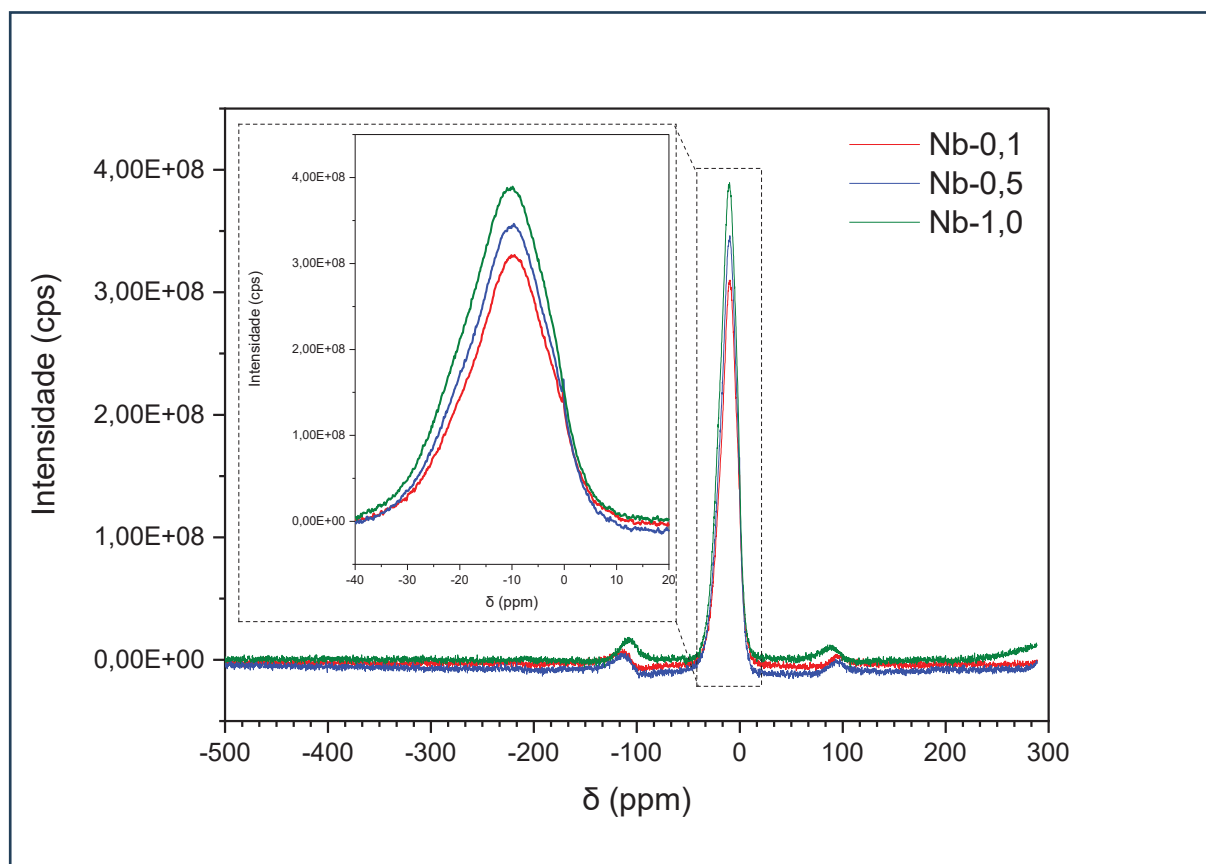
Absorbância máxima da ANEXO 16 *Utilizado a Eq. 12.

ANEXO 18 – RESULTADOS AQY% DOS PRODUTOS MAJORITÁRIOS.

Material	*Metanol (μmol g ⁻¹ h ⁻¹)	*Ácido Acético (μmol g ⁻¹ h ⁻¹)	**Metanol (AQY%)	**Ácido Acético (AQY%)	(AQY%)
Nb-GP	131,5	181,3	0,008	0,015	0,023
Nb-0,1	162,6	196,4	0,010	0,016	0,026
Nb-0,5	180,6	267,1	0,011	0,022	0,033
Nb-1,0	137,9	189,4	0,009	0,016	0,024

* Valores do ANEXO 8 **Utilizado a Eq. 11 e ANEXO 17.

ANEXO 19 – ESPECTROS RMN-MAS DAS AMOSTRAS Nb-0,1; Nb-0,5 e Nb-1,0 EM P/Nb.



ANEXO 20 – CONDIÇÕES DE SÍNTESE DE FOTOCATALISADORES BASEADOS EM NIÓBIO PARA FOTORREDUÇÃO DE CO₂ EM MEIO AQUOSO.

Fotocatalisador	Método de síntese	Estratégias de síntese	T _{cat} (°C)	t _{cat} (h)	BC (eV)	Referência
Cu/Nb ₂ O ₅	método <i>sol-gel</i> com H ₂ O ₂ usando o método peroxo oxidante (OPM) em solução aquosa, com tratamento hidrotérmico do Nb ₂ O ₅ e método da pulverização catódica magnetron adição de Cu	Decoração em metal	80	24	3,2	(FARIA <i>et al.</i> , 2021)
Ag/NbNbO ₃	método hidrotérmico (NaNbO ₃); método da impregnação úmida (Ag-NbNbO ₃)	Decoração em metal nobre	400	4	3,3	(FRESNO <i>et al.</i> , 2021)
Nb-TiO ₂	método <i>Pechini</i>	Dopagem	500	1	3,38	(NOGUEIRA, M. V. <i>et al.</i> , 2018)
NiO-InNbO ₄	método de reação em estado sólido (In ₂ O ₃ + Nb ₂ O ₅ → InNbO ₄); método de impregnação úmida incipiente (NiO ou Co ₃ O ₄ carregados em InNbO ₄ → NiO-InNbO ₄ e/ou Co ₃ O ₄ -InNbO ₄).	Dopagem	500	2	2,6	(LEE, Der Shing <i>et al.</i> , 2012)
Nb-TiO ₂	Anodização a temperatura ambiente	Dopagem	550	2	3,19	(QIAN <i>et al.</i> , 2020)
Nb ₂ O ₅	método <i>sol-gel</i> com H ₂ O ₂ (método peroxo oxidante (OPM))	Ajuste de acidez superficial	150	2	3,0	(DA SILVA, Gelson T.S.T. <i>et al.</i> , 2019b)
Nb-TiO ₂ /g-C ₃ N ₄	Método solvatérmico	Dopagem/heterojunção	500	2	2,73	(THANH TRUC <i>et al.</i> , 2019)
Nb ₂ O ₅	decomposição térmica com o molde sacrificial	Ajuste de acidez superficial	550	2	3,6	(ZHANG <i>et al.</i> , 2023)
Nb ₂ O ₅ /g-C ₃ N ₄	método hidrotérmico.	Heterojunção	450	1	3,07	(JIANG, Jingwen <i>et al.</i> , 2022)
Nb/Cu-2,5%	Método solvotérmico	Heterojunção	110	20	2,6	(NOGUEIRA, André E. <i>et al.</i> , 2020)
g-C ₃ N ₄ /NbNbO	método hidrotérmico (NaNbO ₃); método calcinação (g-C ₃ N ₄ /NaNbO ₃); método de fotodeposição (Pt-g-C ₃ N ₄ /NaNbO)	Heterojunção	520	4	3,05	(SHI <i>et al.</i> , 2014)
HNb ₂ O ₈	reação no estado sólido (SSR); pela síntese hidrotérmica com KOH (HT)	Dopagem	500	1	3,66	(LI, Xiukai <i>et al.</i> , 2012)
NaNbO ₃	reação convencional no estado sólido (NaNbO ₃); método hidrotérmico (nanfios NaNbO ₃); método de fotodeposição (Pt-NaNbO ₃)	Dopagem	550	4	3,4	(SHI <i>et al.</i> , 2011)
Ag/Nb ₂ O ₅	método hidrotérmico com H ₂ O ₂ usando o método peroxo oxidante (OPM)	Dopagem	400	4	2,92	(ZENG <i>et al.</i> , 2023)
Cu/Nb ₄ (H ₃ O)	co-precipitação assistida por micro-ondas.	Dopagem	150	0,5	3,2	(SOUZA <i>et al.</i> , 2023)
Nb ₆ O ₁₀ /14H ₂ O	método de eletrofiliação.	Ajuste de acidez superficial	600	2	3,3	(PRADO, A. C.F. <i>et al.</i> , 2021)
Nb ₂ O ₅	método <i>sol-gel</i> com H ₂ O ₂ usando o método peroxo oxidante (OPM)	Dopagem	120	12	3,1	(OLIVEIRA, Jéssica A. <i>et al.</i> , 2021)
Bi/Nb ₂ O ₅	método hidrotérmico; polimerização térmica (método de calcinação); método solvotérmico	Heterojunção	80	2	3,015	(JIANG, Deli <i>et al.</i> , 2021)
KCa ₂ Nb ₃ O ₁₀ /ZnIn ₂ S ₄						
TiZrNbHfTaO ₁₁	Método por alta pressão (HPT); método de oxidação por alta temperatura (HEA)	Vacância de oxigênio/dopagem	de 1100	24	3,0	(AKRAMI <i>et al.</i> , 2022)
NbS ₂ /nanoplacas de Nb ₂ O ₅ /g-C ₃ N ₄	método da polimerização térmica da ureia (g-C ₃ N ₄ e/ou CN); método ultrassônico para as heteroestruturas (g-C ₃ N ₄ /Nb ₂ O ₅)	Heterojunção	550	0,5	2,09	(LIN <i>et al.</i> , 2020)

ANEXO 21 – CONDIÇÕES DE FOTORREDUÇÃO DE CO₂ EM MEIO AQUOSO APLICADOS EM FOTOCATALISADORES BASEADOS EM NIÓBIO.

Fotocatalisador	Dimensões do reator	Fonte de radiação	Massa de cat. e volume de água	t _{reacão} (h)	Cond. Op. Int. do reator (CR; T; P)*	Sistema reacional	Referência
Cu/Nb ₂ O ₅	reator batelada (150 mL)	UV-C Hg: 15W; 254 nm	100 mg em 100 mL	6,0	CR: 1; T: 15 °C; P: 1 atm	CO ₂ (aq.) + H ₂ O(l)	(FARIA <i>et al.</i> , 2021)
	reator cilíndrico de fluxo contínuo, feito de aço inoxidável, equipado com uma janela superior de vidro borossilicato (125 mm Ø) para irradiação (190 mL)	UV-A Luz negra; 6W; 365 nm; 71.7 W/m ²	100 mg em 190 mL	17,0	CR: 1; T: 50 °C; P: 2 atm	CO ₂ (aq.) + H ₂ O(l)	(FRESNO <i>et al.</i> , 2021)
Nb–TiO ₂	tubo de quartzo (700 mL)	UV-C Hg: 150W; 367 nm	350 mg em 700 mL	6,0	CR: 1	CO ₂ (aq.) + H ₂ O(l)	(NOGUEIRA, M. V. <i>et al.</i> , 2018)
	célula de irradiação do tipo janela descendente feita de vidro Pyrex (75 mL)	UV-vis Xe: 500W; 320 nm; 143 µW/cm ²	140 mg em 50 mL	20,0	CR: 1; T: 25 °C	CO ₂ (aq.) + H ₂ O(l) + KHCO ₃ (aq.)	(LEE, Der Shing <i>et al.</i> , 2012)
Nb–TiO ₂	reator de quartzo fechado (50 mL)	UV-vis Xe: 300W; 375 nm; 200 mW/cm ²	50 mg em 50 mL	10,0	CR: 5; T: 25 °C; P: 1 atm	CO ₂ (aq.) + H ₂ O(l) + NaHCO ₃ (aq.) + trietanolamina (TEAO)(l)	(QIAN <i>et al.</i> , 2020)
	reator cilíndrico de aço revestido com vidro borossilicato (225 mL)	UV-C Hg: 5W; 254 nm; 0,167 mW/cm ²	100 mg em 100 mL	6,0	CR: 5; T: 25 °C; P: 1 atm	CO ₂ (aq.) + H ₂ O(l)	(DA SILVA, Gelson T.S.T. <i>et al.</i> , 2019b)
Nb–TiO ₂ /gC ₃ N ₄	um reator (140 mL) localizado no centro de um barril com tampa escura utilizando como câmara de reação (24 L)	UV-vis Xe: 30W; 412 nm	100 mg em 140 mL	6,0	CR: 1; T: 30 °C	CO ₂ (aq.) + H ₂ O(l)	(THANH TRUC <i>et al.</i> , 2019)
	não informado (100 mL)	UV-vis Xe: 300W; 360 nm; 200 mW/cm ²	100 mg em 100 mL	4,0	CR: 1; T: 25 °C; P: 1 atm	CO ₂ (aq.) + H ₂ O(l)	(ZHANG <i>et al.</i> , 2023)
Nb ₂ O ₅ /gC ₃ N ₄	reator Pyrex (50 mL)	UV-vis Xe: 300W; 420 nm	12 mg em 30 mL	8,0	CR: 5; T: 25 °C; P: 1 atm	CO ₂ (aq.) + H ₂ O(l) + acetonitrila (ACN)(l) + trietanolamina (TEAO)(l)	(JIANG, Jingwen <i>et al.</i> , 2022)
	reator cilíndrico de aço revestido de vidro vidro borossilicato (500 mL)	UV-C Hg: 11W; 254 nm; 21,49 mW/cm ²	300 mg em 300 mL	24,0	CR: 1; T: 25 °C; P: 1 atm	CO ₂ (aq.) + H ₂ O(l)	(NOGUEIRA, André E. <i>et al.</i> , 2020)
gC ₃ N ₄ /NaNbO	célula de vidro Pyrex (230 mL)	UV-vis Xe: 300W; 420 nm	50 mg em 230 mL	2,0	CR: 1	CO ₂ (aq.) + H ₂ O(l)	(SHI <i>et al.</i> , 2014)

Fotocalisador	Dimensões do reator	Fonte de radiação	Massa de cat. e volume de água	t _{reacão} (h)	Cond. Op. Int. do reator (CR; T; P)*	Sistema reacional	Referência
HNb ₃ O ₈	reator tubular de quartzo (comprimento: 28,0 cm, Ø3,0 cm; volume: 159 mL)	UV-vis					
		Xe; 350W; 350 nm	100 mg em 159 mL	4,0	CR: 3; T: 42 °C	CO ₂ (aq.) + H ₂ O(l)	(LI, Xiukai <i>et al.</i> , 2012)
NaNbO ₃	célula de vidro Pyrex (3 mL)	UV-vis	30 mg em 3 mL	2,5	CR: 1	CO ₂ (aq.) + H ₂ O(l)	(SHI <i>et al.</i> , 2011)
Ag/Nb ₂ O ₅	reator cilíndrico achatado (175 mL)	UV-vis					
		Xe; 300W; 325 nm	10 mg em 0,2 mL	4,0	CR: 4; T: 80 °C; P: 1 atm	CO ₂ (g) + H ₂ O(vap)	(ZENG <i>et al.</i> , 2023)
Cu/Nb ₄ (H ₃ O)Nb ₆ O ₁₉ ·14H ₂ O	tubo de quartzo (150 mL)	UV-C	100 mg em 200 mL	5,0	CR: 1; T: 15 °C; P: 1 atm	CO ₂ (aq.) + H ₂ O(l)	(SOUZA <i>et al.</i> , 2023)
		Hg; 15W; 254 nm					
		UV-C	100 mg em 200 mL	6,0	CR: 4; T: 25 °C; P: 1 atm	CO ₂ (aq.) + H ₂ O(l)	(PRADO, A. C.F. <i>et al.</i> , 2021)
Nb ₂ O ₅	reator de aço inoxidável (150 mL)	Hg; 18W; 254 nm	10 mg em 14 mL	6,0	CR: 4; T: 30 °C; P: 7 atm	CO ₂ (aq.) + H ₂ O(l)	(OLIVEIRA, Jéssica A. <i>et al.</i> , 2021)
Bi/Nb ₂ O ₅	reator descontinuo em fase gasosa com 14 mL	UV-C	10 mg em 14 mL	6,0	CR: 4; T: 30 °C; P: 7 atm	CO ₂ (aq.) + H ₂ O(l)	(OLIVEIRA, Jéssica A. <i>et al.</i> , 2021)
KCa ₂ Nb ₃ O ₁₀ /ZnIn ₂ S ₄	reator de quartzo caseiro (280 mL)	UV-vis	50 mg em 280 mL	5,0	CR: 5; T: 25 °C; P: 1 atm	CO ₂ (aq.) + H ₂ O(l) + NaHCO ₃ (aq.)	(JIANG, Deli <i>et al.</i> , 2021)
TiZrNbHfTaO ₁₁	fotorreator de quartzo de fluxo contínuo (858 mL)	UV-C					
		Hg; 400W; 320 nm; 0,5 μW/cm ²	120 mg em 500 mL	2,0	CR: 1; T: 15 °C	CO ₂ (aq.) + H ₂ O(l) + NaHCO ₃ (aq.)	(AKRAMI <i>et al.</i> , 2022)
NbS ₂ /nanoplaças de Nb ₂ O ₅ /gC ₃ N ₄	uma célula de reação Pyrex (100 mL)	UV-vis	50 mg em 50 mL	3,0	CR: 7; T: 25 °C; P: 1 atm	CO ₂ (aq.) + H ₂ O(l) + 10%trietanolamina (TEAO)(aq.)	(LIN <i>et al.</i> , 2020)

*CR: Ciclos reacionais; T: temperatura; P: pressão.

ANEXO 22 – RESULTADOS DA FOTORREDUÇÃO DE CO₂ AQUOSO EM FOTOCATALISADORES BASEADOS EM Nb E CARACTERIZAÇÕES.

Fotocatalisador	Produto principal	produtos de fotorredução	Ca* ($\mu\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$)	S* (%)	AQY (%)	Deteção (gás; líquido)	Caracterizações	Referência
Cu/Nb ₂ O ₅	CH ₃ OH	CH ₃ OH>HCOOH> CH ₃ COOH>CH ₃ COCH> CH ₃ CH(OH)CH ₃	104,2	60	0,32	CG; RMN	DRX; DRS; FTIR; BET; XPS; TGA; Raman; MEV; EDX; MET; espectros de fotoluminescência (PL); medida de AQY	(FARIA <i>et al.</i> , 2021)
Ag/NbO ₃	CH ₃ OH	CH ₃ OH>CH ₄ >H ₂ >CO	5,0	71	-	CG; CG	DRX; DRS; FTIR; BET; XPS; MEV; EDX; MET; ICP-AES; UV-vis; espectrômetro de fluorescência; densidade de corrente; impedância eletroquímica; espectros de infravermelho por transformada de Fourier de refletância difusa <i>in-situ</i> (DRIFTS) para fotorredução de CO ₂	(FRESNO <i>et al.</i> , 2021)
Nb–TiO ₂	CH ₃ OH	Não relatado outros	1,0	100	-	CG; CG	DRX; DRS; FTIR; BET; XPS; TGA; Raman; MEV; MET	(NOGUEIRA, M. V. <i>et al.</i> , 2018)
NiO–InNbO ₄	CH ₃ OH	Não relatado outros	1,6	100	-	CG; CG	DRX; DRS; FTIR; XPS; MEV; EDX; MET; UV-vis; análise de perfil de profundidade utilizando ataque com Ar ⁺	(LEE, Der Shing <i>et al.</i> , 2012)
Nb–TiO ₂	CH ₃ CHO	Não relatado outros	500,0	100	-	CG; CG	DRX; DRS; BET; XPS; MEV; MET; ICP-MS; UV-vis; ressonância paramagnética eletrônica (EPR); adsorção de CO ₂	(QIAN <i>et al.</i> , 2020)
Nb ₂ O ₅	HCOOH	HCOOH> CH ₃ COOH>CH ₄ >CO	7,9	34	-	CG; HPLC	DRX; DRS; FTIR; CHN; BET; XPS; TGA; Raman; MEV; MET; análise de acidez método Cas; UV-vis	(DA SILVA, Gelson T.S.T. <i>et al.</i> , 2019b)
Nb–TiO ₂ /gC ₃ N ₄	HCOOH	HCOOH>O ₂ >CH ₄ >CO	698,0	42	-	CG; CG	DRX; DRS; Raman; MEV; MET; UV-vis; impedância eletroquímica	(THANH TRUC <i>et al.</i> , 2019)
Nb ₂ O ₅	C ₂ H ₄	Não relatado outros	67,8	100	-	CG; CG	DRX; DRS; FTIR; BET; XPS; MEV; MET; medição potencial elétrico	(ZHANG <i>et al.</i> , 2023)
Nb ₂ O ₅ /gC ₃ N ₄	CH ₄	CH ₄ >CO	2,0	93	-	CG; CG	DRX; DRS; FTIR; BET; XPS; Raman; MEV; EDX; MET; espectros de fotoluminescência (PL); ressonância paramagnética eletrônica (EPR); densidade de corrente; impedância eletroquímica; EIS <i>Nyquist</i> que traça curvas de heterojunção; funções de trabalho; espectro de estrutura de banda; distribuição de diferença de carga da estrutura interfacial; análises DRIFTS <i>in-situ</i> para fotorredução de CO ₂ ; CO ₂ -TPD; TDOS; distribuição de poros; <i>mott-schottky</i> defeitos com potencial elétrico; outros	(JIANG, Jingwen <i>et al.</i> , 2022)
Nb/Cu-2,5%	CH ₄	CH ₄ >CH ₃ COOH> HCOOH	3,0	55	0,43	CG; HPLC	DRX; DRS; FTIR; BET; XPS; MEV; EDX; MET; AAS; medida de AQY	(NOGUEIRA, André E. <i>et al.</i> , 2020)
gC ₃ N ₄ /NaNbO ₃	CH ₄	Não relatado outros	6,4	100	-	CG; CG	DRX; DRS; XPS; MEV; MET; UV-vis; espectros de fotoluminescência (PL)	(SHI <i>et al.</i> , 2014)
HNb ₂ O ₆	CH ₄	Não relatado outros	3,6	100	-	CG; CG	DRX; DRS; FTIR; BET; MEV; MET	(LI, Xiukai <i>et al.</i> , 2012)
NbNbO ₃	CH ₄	Não relatado outros	0,00004	100	-	CG; CG	DRX; DRS; BET; MEV; MET; DRIFTS <i>in-situ</i> para fotorredução de CO ₂	(SHI <i>et al.</i> , 2011)
Ag/Nb ₂ O ₅	CO	CO>CH ₄	66,5	92	0,05	CG; CG	DRX; DRS; FTIR; BET; TGA; Raman; MEV; EDX; MET; ICP-OES; espectros de fotoluminescência (PL); medições fotoeletroquímicas; medições de espectroscopia de fotoelétrons ultravioleta (UPS) para medida de AQY; fotocorrente transitória; espectros de PL em estado estacionário curvas EIS; ressonância paramagnética eletrônica (EPR); DRIFTS <i>in-situ</i> para fotorredução de CO ₂ ; outros	(ZENG <i>et al.</i> , 2023)
Cu/Nb ₂ (H ₃ O) Nb ₆ O ₁₉ .14H ₂ O	CO	CO>CH ₃ COOH> HCOOH	134,0	93	-	CG; RMN	DRX; DRS; FTIR; BET; MEV; EDX; MET; AAS; medida de AQY	(SOUZA <i>et al.</i> , 2023)

Fotocalisador	Produto principal	produtos de fotorredução	Ca* ($\mu\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$)	S* (%)	AQY (%)	Deteção (gás; líquido)	Caracterizações	Referência
Nb ₂ O ₅ Bi/Nb ₂ O ₅	CO	CO>CH ₄	0,3	94	-	CG; CG	DRX; DRS;FTIR; TGA; MEV;	(PRADO, A. C.F. <i>et al.</i> , 2021)
	CO	CO>C ₂ H ₄	2,4	96	-	CG; CG	DRX; DRS; FTIR; FRX; XPS; Raman; MEV; MET; ICP-OES; DSC.	(OLIVEIRA, Jéssica A. <i>et al.</i> , 2021)
KCa ₂ Nb ₃ O ₁₀ / ZnIn ₂ S ₄	CO	CO>H ₂	4,7	85	-	CG; CG	DRX; DRS; FTIR; BET; XPS; MEV; EDX; MET; análise espectros de fotoluminescência; espectros de decaimento de fluorescência; espectroscopia impedância eletroquímica; fotocorrente transitória; espectros de fotoluminescência (PL); espectros de PL em estado estacionário curvas EIS; espectros de decaimento de PL transiente resolvidos no tempo	(JIANG, Deli <i>et al.</i> , 2021)
TiZrNbHfTaO ₁₁	H ₂	H ₂ >CO	25,0	84	-	CG; CG	DRX; DRS; FTIR; BET; XPS; Raman; MEV; EDX; MET; TEM, difração de elétrons de área selecionada (SAED); brilhante-imagens de campo (BF); imagens de campo escuro (DF); imagens de alta resolução e análise de transformada rápida de Fourier (FFT); imagens HR; ressonância paramagnética eletrônica (EPR); elétrons emitidos por espectroscopia de emissão de fotoluminescência (PL); geração de fotocorrente	(AKRAMI <i>et al.</i> , 2022)
NbS ₂ /nanoplaça s de Nb ₂ O ₅ /gC ₃ N ₄	H ₂	Não relatado outros	13990,0	100	18,4	CG; CG	DRX; DRS; FTIR; BET; XPS; MEV; EDX; MET; medição potencial elétrico; medições de espectroscopia de fotoelétrons ultravioleta (UPS) para medida de AQY	(LIN <i>et al.</i> , 2020)

*Resultados relatados ou calculados com os resultados reportados.

REFERÊNCIAS

- A. RODRIGUES, T.; FALSETTI, P. H. E.; DEL DUQUE, D. M. S.; DA SILVA, G. T. S. T.; F. LOPES, O.; AVANSI, W.; RIBEIRO, C.; R. DE MENDONÇA, V. A Versatile Nb₂O₅/SnO₂ Heterostructure for Different Environmental Purposes: Water Treatment and Artificial Photosynthesis. **ChemCatChem**, vol. 13, no. 2, p. 730–738, 2021. <https://doi.org/10.1002/cctc.202001569>.
- ABIQUIM, Â. I. Q. **O Desempenho Da Indústria Química Brasileira • 2022 O Desempenho Da Indústria Química Brasileira**. [S. l.: s. n.], 2022. Available at: <https://doc-00-7o-apps-viewer.googleusercontent.com/viewer/secure/pdf/fs925gvu6clr8l4r9me5c28j422i323e/hima5gjqlphsmg75qb41mfq48sgdlgfe/1689173175000/lantern/11231769599216832295/ACFrOgCNvgbNzVwIMkM947Mdmuma4PDNe3kKvPWtM9xdYFVLAjCC1FcihzVqTDyBx2HUJDABVBYR>.
- AFIFI, M.; EL-NAGGAR, M. E.; MUHAMMAD, S.; ALGHAMDI, N.; WAGEH, S.; ABOU TALEB, M. F.; MOSTAFA, M. S.; SALEM, S.; EL-TANTAWY, I. Compositional Adjusting and Antibacterial Improvement of Hydroxyapatite/Nb₂O₅/Graphene Oxide for Medical Applications. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, vol. 32, no. 6, p. 2160–2172, 2022. DOI 10.1007/s10904-022-02266-4. Available at: <https://doi.org/10.1007/s10904-022-02266-4>.
- AHN, S. H.; KWON, O. J.; CHOI, I.; KIM, J. J. Synergetic effect of combined use of Cu-ZnO-Al₂O₃ and Pt-Al₂O₃ for the steam reforming of methanol. **Catalysis Communications**, vol. 10, no. 15, p. 2018–2022, 2009. DOI 10.1016/j.catcom.2009.07.023. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.catcom.2009.07.023>.
- AKRAMI, S.; MURAKAMI, Y.; WATANABE, M.; ISHIHARA, T.; ARITA, M.; FUJI, M.; EDALATI, K. Defective high-entropy oxide photocatalyst with high activity for CO₂ conversion. **Applied Catalysis B: Environmental**, vol. 303, no. November 2021, p. 120896, 2022. DOI 10.1016/j.apcatb.2021.120896. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120896>.
- ALABA, P. A.; ABBAS, A.; DAUD, W. M. W. Insight into catalytic reduction of CO₂: Catalysis and reactor design. **Journal of Cleaner Production**, vol. 140, p. 1298–1312, 2017. DOI 10.1016/j.jclepro.2016.10.022. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.10.022>.
- ALVES, H. J.; BLEY JUNIOR, C.; NIKLEVICZ, R. R.; FRIGO, E. P.; FRIGO, M. S.; COIMBRA-ARAÚJO, C. H. Overview of hydrogen production technologies from biogas and the applications in fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, vol. 38, no. 13, p. 5215–5225, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.02.057>.
- ALVIM, A. M.; HOPPE, L. Potencial de oferta de créditos negativos de carbono a partir do mercado de etanol no Brasil. **Espacios**, vol. 37, no. 15, p. 1–16, 2016. .
- ANANDHI, S.; KEERTHIKA, D.; LEO EDWARD, M.; JAISANKAR, V. Synthesis and

characterization of niobium oxide nanoparticles, polyindole and Nb₂O₅/polyindole nanocomposite. **Asian Journal of Chemistry**, vol. 32, no. 3, p. 653–658, 2020. <https://doi.org/10.14233/ajchem.2020.22397>.

ANASTASIOU, E.; LORENTZ, K. O.; STEIN, G. J.; MITCHELL, P. D. Prehistoric schistosomiasis parasite found in the Middle East. **The Lancet Infectious Diseases**, vol. 14, no. 7, p. 553–554, 2014. DOI 10.1016/S1473-3099(14)70794-7. Available at: [http://dx.doi.org/10.1016/S1473-3099\(14\)70794-7](http://dx.doi.org/10.1016/S1473-3099(14)70794-7).

ANP, A. N. do P. G. N. e B. **Relatório de atendimento à Resolução ANP nº 67 / 11 Safra 2023 / 2024**. [S. l.: s. n.], 2023. Available at: <file:///C:/Users/Elson/Downloads/relatorio-ranp67-2023.pdf>.

ANP, A. N. do P. G. N. e B. **Relatório de Comércio Exterior - Superintendência de Distribuição e Logística - Nº 06**. Rio de Janeiro / RJ: [s. n.], 2018.

AQUINO, A. S. de. Análise de Rotas Alternativas para Sequestro Químico de CO₂: Produção de Metanol, Gás de Síntese e Ácido Acético. , p. 75, 2008. .

ARMAROLI, T.; BUSCA, G.; CARLINI, C.; GIUTTARI, M.; RASPOLLI GALLETTI, A. M.; SBRANA, G. Acid sites characterization of niobium phosphate catalysts and their activity in fructose dehydration to 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, vol. 151, no. 1–2, p. 233–243, 2000. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(99\)00248-4](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(99)00248-4).

BADGER, M. R.; ANDREWS, T. J. Photosynthesis and Inorganic Carbon Usage by the Marine Cyanobacterium, *Synechococcus* sp. **Plant Physiology**, vol. 70, no. 2, p. 517–523, 1982. <https://doi.org/10.1104/pp.70.2.517>.

BALDOVINO-MEDRANO, V. G.; NIÑO-CELIS, V.; ISAACS-GIRALDO, R. Systematic analysis of the nitrogen adsorption-desorption isotherms recorded for a series of microporous – mesoporous amorphous aluminosilicates using classical methods. **ChemRxiv. Cambridge: Cambridge Open Engage; 2022; This content is a preprint and has not been peer-reviewed.**, 2022. Available at: <https://chemrxiv.org/engage/chemrxiv/article-details/62a46358804dbec2b041dcd6>.

BARBER, J. Photosynthetic energy conversion: Natural and artificial. **Chemical Society Reviews**, vol. 38, no. 1, p. 185–196, 2009. <https://doi.org/10.1039/b802262n>.

BARDESTANI, R.; PATIENCE, G. S.; KALIAGUINE, S. Experimental methods in chemical engineering: specific surface area and pore size distribution measurements—BET, BJH, and DFT. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, vol. 97, no. 11, p. 2781–2791, 2019. <https://doi.org/10.1002/cjce.23632>.

BHEMBE, Y. A.; LUKHELE, L. P.; HLEKELELE, L.; RAY, S. S.; SHARMA, A.; VO, D. V. N.; DLAMINI, L. N. Photocatalytic degradation of nevirapine with a heterostructure of few-layer black phosphorus coupled with niobium (V) oxide nanoflowers (FL-BP@Nb₂O₅). **Chemosphere**, vol. 261, p. 128159, 2020. DOI 10.1016/j.chemosphere.2020.128159. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128159>.

BLANKENSHIP, R. E. **Molecular Mechanisms of Photosynthesis**. Edition, S. Washington University in St. Louis St. Louis, Missouri, USA: WILEY Blackwell: JohnWiley & Sons, Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex, PO19 8SQ, UK, 2014. <https://doi.org/10.1002/9780470758472>.

BRANDÃO, R. F.; QUIRINO, R. L.; MELLO, V. M.; TAVARES, A. P.; PERES, A. C.; GUINHOS, F.; RUBIM, J. C.; SUAREZ, P. A. Z. Synthesis, characterization and use of Nb₂O₅based catalysts in producing biofuels by transesterification, esterification and pyrolysis. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, vol. 20, no. 5, p. 954–966, 2009. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532009000500022>.

BRUICE, P. Y. **Química Orgânica**. [S. l.: s. n.], 2006. vol. 1, .

BUENO, R. T.; LOPES, O. F.; CARVALHO, K. T. G.; RIBEIRO, C.; MOURAÕ, H. A. J. L. Heterostructured semiconductors: An approach about the main challenges for obtaining and application on environmental and energy photochemical processes. **Química Nova**, vol. 42, no. 6, p. 661–675, 2019. DOI 10.21577/0100-4042.20170372. Available at: <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170372>.

CAI, Y.; YANG, S.; JIN, S.; YANG, H.; HOU, G.; XIA, J. Influence of Ti 4 + doping on hyperfine field parameters of. vol. 4, p. 1139–1143, 2010. <https://doi.org/10.1007/s11771>.

CALLISTER, W. D. J. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5a ed. Rio de Janeiro, RJ: Copyright c, 2002.

CARNITI, P.; GERVASINI, A.; BIELLA, S.; AUROUX, A. Intrinsic and effective acidity study of niobic acid and niobium phosphate by a multitechnique approach. **Chemistry of Materials**, vol. 17, no. 24, p. 6128–6136, 2005. <https://doi.org/10.1021/cm0512070>.

CARNITI, P.; GERVASINI, A.; BIELLA, S.; AUROUX, A. Niobic acid and niobium phosphate as highly acidic viable catalysts in aqueous medium : Fructose dehydration reaction. vol. 118, p. 373–378, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.07.024>.

CASTELLAN, G. **Fundamentos de fisico-química**. 1 .ed.(rei. Rio de Janeiro: LTC, 1986.

CBMM, C. B. de M. e M. **Relatório de Sustentabilidade 2021**. São Paulo, 1o de junho de 2022: [s. n.], 2021. Available at: <https://cbmm.com/reports/sustainability-report-2021/assets/docs/CBMM-RS2021-D15.pdf>.

CENTI, G.; A., Q. E.; PERATHONERA, S. Multi-phase semicrystalline microstructures drive exciton dissociation in neat plastic semiconductors. **J. Mater. Chem. C**, vol. 3, no. 207890, p. 10715–10722, 2015. DOI 10.1039/b000000x. Available at: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5TC02043C>.

CHANG, X.; WANG, T.; GONG, J. CO₂ photo-reduction: Insights into CO₂ activation and reaction on surfaces of photocatalysts. **Energy and Environmental Science**, vol. 9, no. 7, p. 2177–2196, 2016. <https://doi.org/10.1039/c6ee00383d>.

CHATTERJEE, T.; BOUTIN, E.; ROBERT, M. Manifesto for the routine use of NMR for the liquid product analysis of aqueous CO₂ reduction: From comprehensive chemical shift data to formaldehyde quantification in water. **Dalton Transactions**, vol. 49, no. 14, p. 4257–4265, 2020. <https://doi.org/10.1039/c9dt04749b>.

CHERUBINI, F. The biorefinery concept: Using biomass instead of oil for producing energy and chemicals. **Energy Conversion and Management**, vol. 51, no. 7, p. 1412–1421, 2010. DOI 10.1016/j.enconman.2010.01.015. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2010.01.015>.

CHIU, Y. J.; CHIU, H. C.; HSIEH, R. H.; JANG, J. H.; SYU, G. J. Experimental Study on the Reaction Conditions of a Methanol Steam Reforming Process. **Energy Procedia**, vol. 105, p. 1622–1627, 2017. DOI 10.1016/j.egypro.2017.03.525. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.525>.

CHU, C. M.; WU, J. J.; YUNG, S. W.; CHIN, T. S.; ZHANG, T.; WU, F. B. Optical and structural properties of Sr-Nb-phosphate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, vol. 357, no. 3, p. 939–945, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.12.009>.

CHU, S.; MAJUMDAR, A. Opportunities and challenges for a sustainable energy future. **Nature**, vol. 488, no. 7411, p. 294–303, 2012. <https://doi.org/10.1038/nature11475>.

ĆIRKOVIĆ, M. M. Forecast for the next eon: Applied cosmology and the long-term fate of intelligent beings. **Foundations of Physics**, vol. 34, no. 2, p. 239–261, 2004. <https://doi.org/10.1023/B:FOOP.0000019583.67831.60>.

CLIMATE WATCH DATA. Climatewatch Historical GHG Emissions Data CAIT/WRI. 2021. <https://www.climatewatchdata.org/ghg-emissions>. Available at: https://www.climatewatchdata.org/ghg-emissions?breakBy=countries&calculation=ABSOLUTE_VALUE&chartType=line&end_year=2018&gases=all-ghg®ions=WORLD§ors=building%2Celectricity-heat%2Cfugitive-emissions%2Cmanufacturing-construction%2Cother-fuel-combust. Accessed on: 1 Jul. 2021.

COLLING, A. F. **Artificial Photosynthesis From Basic Biology to Industrial Application**. Edited by. School of Integrative Biology The University of Queensland Brisbane, QLD 4072 Australia: 2005 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2005.

CONAB, C. N. de A. **Acompanhamento Brasileira de Cana-de-açúcar Safra 2023/2024 1º levantamento**. Brasília: [s. n.], 2023. Available at: <https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/cana/boletim-da-safra-de-cana-de-acucar>.

CONNER, D. A.; PLOCK, G. Methanol Production From Coal. **Univ Ky Inst Min Miner Res Rep IMMR**, no. 1-PD1-75, 1975. .

CRISTIAN, D.; NETO, F. **PRODUÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS HIDROXIAPATITA – ÓXIDO DE GRAFENO**. 2019. 2019.

CURTIS, A.; SOUTHWELL, I. A.; STIFF, I. A. Eucalyptus, a new source of E-methyl

cinnamate. **Journal of Essential Oil Research**, vol. 2, no. 3, p. 105–110, 1990. <https://doi.org/10.1080/10412905.1990.9697838>.

DA SILVA, G. T. S. T.; LOPES, O. F.; DIAS, E. H.; TORRES, J. A.; NOGUEIRA, A. E.; FAUSTINO, L. A.; PRADO, F. S.; PATROCÍNIO, A. O. T.; RIBEIRO, C. CO₂ reduction to hydrocarbons and oxygenates: Fundamentals, strategies and challenges. **Química Nova**, vol. 44, no. 8, p. 963–981, 2021. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170745>.

DA SILVA, G. T. S. T.; NOGUEIRA, A. E.; OLIVEIRA, J. A.; TORRES, J. A.; LOPES, O. F.; RIBEIRO, C. Acidic surface niobium pentoxide is catalytic active for CO₂ photoreduction. **Applied Catalysis B: Environmental**, vol. 242, no. October 2018, p. 349–357, 2019a. DOI 10.1016/j.apcatb.2018.10.017. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.10.017>.

DA SILVA, G. T. S. T.; NOGUEIRA, A. E.; OLIVEIRA, J. A.; TORRES, J. A.; LOPES, O. F.; RIBEIRO, C. Acidic surface niobium pentoxide is catalytic active for CO₂ photoreduction. **Applied Catalysis B: Environmental**, vol. 242, no. October, p. 349–357, 2019b. DOI 10.1016/j.apcatb.2018.10.017. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.10.017>.

DA SILVA, R. J.; PIMENTEL, A. F.; MONTEIRO, R. S.; MOTA, C. J. A. Synthesis of methanol and dimethyl ether from the CO₂ hydrogenation over Cu·ZnO supported on Al₂O₃ and Nb₂O₅. **Journal of CO₂ Utilization**, vol. 15, no. 2015, p. 83–88, 2016. DOI 10.1016/j.jcou.2016.01.006. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcou.2016.01.006>.

DAS, S.; PÉREZ-RAMÍREZ, J.; GONG, J.; DEWANGAN, N.; HIDAJAT, K.; GATES, B. C.; KAWI, S. Core-shell structured catalysts for thermocatalytic, photocatalytic, and electrocatalytic conversion of CO₂. **Chemical Society Reviews**, vol. 49, no. 10, p. 2937–3004, 2020. <https://doi.org/10.1039/c9cs00713j>.

DE LUNA, P.; HAHN, C.; HIGGINS, D.; JAFFER, S. A.; JARAMILLO, T. F.; SARGENT, E. H. What would it take for renewably powered electrosynthesis to displace petrochemical processes? **Science**, vol. 364, no. 6438, 2019. <https://doi.org/10.1126/science.aav3506>.

DOERFFLER, W.; HAUFFE, K. Heterogeneous photocatalysis I. The influence of oxidizing and reducing gases on the electrical conductivity of dark and illuminated zinc oxide surfaces. **Journal of Catalysis**, vol. 3, no. 2, p. 156–170, 1964. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(64\)90123-X](https://doi.org/10.1016/0021-9517(64)90123-X).

DOS REIS, E. A.; DA SILVA, G. T. S. T.; SANTIAGO, E. I.; RIBEIRO, C. Revisiting Electrocatalytic CO₂ Reduction in Nonaqueous Media: Promoting CO₂ Recycling in Organic Molecules by Controlling H₂ Evolution. **Energy Technology**, vol. 11, no. 6, p. 1–18, 2023. <https://doi.org/10.1002/ente.202201367>.

ELISABETE WEIDERPASS. **Air pollution as a major risk factor for cancer** International Agency for Research on Cancer. [S. l.: s. n.], 2013.

EPE, E. D. P. E. **INFORME TÉCNICO | Competitividade do Gás Natural: Estudo de Caso na Indústria de Metanol 1**. Escritório Central Av. Rio Branco, 01 – 11º

Andar 20090-003 - Rio de Janeiro – RJ: [s. n.], 2019. Available at: <http://www.epe.gov.br>.

FALK, G.; BORLAF, M.; BENDO, T.; NOVAES DE OLIVEIRA, A. P.; RODRIGUES NETO, J. B.; MORENO, R.; GOUMA, P. Colloidal Sol-Gel Synthesis and Photocatalytic Activity of Nanoparticulate Nb₂O₅ Sols. **Journal of the American Ceramic Society**, vol. 99, no. 6, p. 1968–1973, 2016. <https://doi.org/10.1111/jace.14217>.

FALK, G.; BORLAF, M.; LÓPEZ-MUÑOZ, M. J.; FARIÑAS, J. C.; RODRIGUES NETO, J. B.; MORENO, R. Microwave-assisted synthesis of Nb₂O₅ for photocatalytic application of nanopowders and thin films. **Journal of Materials Research**, vol. 32, no. 17, p. 3271–3278, 2017. <https://doi.org/10.1557/jmr.2017.93>.

FALK, G. da S. Síntese E Processamento De Pentóxido De Nióbio E Óxidos Mistos De Nióbio E Titânio Nanoparticulados E Estudo De Suas Propriedades Fotocatalíticas. Florianópolis - SC, , p. 144, 2017. .

FARIA, A. L. A.; CENTURION, H. A.; TORRES, J. A.; GONÇALVES, R. V.; RIBEIRO, L. S.; RIBERIO, C.; DA CRUZ, J. C.; NOGUEIRA, F. G. E. Enhancing Nb₂O₅ activity for CO₂ photoreduction through Cu nanoparticles cocatalyst deposited by DC-magnetron sputtering. **Journal of CO₂ Utilization**, vol. 53, no. June, p. 101739, 2021. DOI 10.1016/j.jcou.2021.101739. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2021.101739>.

FAUNCE, T. A. Future perspectives on solar fuels. **RSC Energy and Environment Series**, vol. 2012, no. 1, p. 506–528, 2012. .

FERRAZ, N. P.; NOGUEIRA, A. E.; MARCOS, F. C. F.; MACHADO, V. A.; ROCCA, R. R.; ASSAF, E. M.; ASECNCIOS, Y. J. O. CeO₂–Nb₂O₅ photocatalysts for degradation of organic pollutants in water. **Rare Metals**, vol. 39, no. 3, p. 230–240, 2019. <https://doi.org/10.1007/s12598-019-01282-7>.

FERREIRA, J. de S.; DOS SANTOS, T. S.; SOUZA, M. O. da G.; MARTINS, A. R. Synthesis, characterization and evaluation of iron oxides and niobium in the removal of dyes in Fenton type reactions and photocatalysis. **Scientia Plena**, vol. 16, no. 12, p. 1–13, 2021. <https://doi.org/10.14808/sci.plena.2020.127201>.

FILHO, P. C. de S.; SERRA, O. A. S. METODOLOGIAS DE SÍNTESE EM FASE LÍQUIDA PARA A OBTENÇÃO DE NANOMATERIAIS INORGÂNICOS À BASE DE TERRAS RARAS. “**Química Nova**,” vol. XY, no. 00, p. 1–17, 2015. .

FILHO, R. B. D. A.; DANIELSKI, L.; DE CARVALHO, F. R.; STRAGEVITCH, L. Recovery of carbon dioxide from sugarcane fermentation broth in the ethanol industry. **Food and Bioproducts Processing**, vol. 91, no. 3, p. 287–291, 2013. DOI 10.1016/j.fbp.2012.09.009. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fbp.2012.09.009>.

FLAMBARD, A.; VIDEAU, J. J.; DELEVOYE, L.; CARDINAL, T.; LABRUGÈRE, C.; RIVERO, C. A.; COUZI, M.; MONTAGNE, L. Structure and nonlinear optical properties of sodium-niobium phosphate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, vol. 354, no. 30, p. 3540–3547, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2008.03.017>.

FORNI, L. Comparison of the methods for the determination of surface acidity of solid catalysts. **Catalysis Reviews**, vol. 8, no. 1, p. 65–115, 1 Jan. 1974. <https://doi.org/10.1080/01614947408071857>.

FRESNO, F.; GALDÓN, S.; BARAWI, M.; ALFONSO-GONZÁLEZ, E.; ESCUDERO, C.; PÉREZ-DIESTE, V.; HUCK-IRIART, C.; DE LA PEÑA O'SHEA, V. A. Selectivity in UV photocatalytic CO₂ conversion over bare and silver-decorated niobium-tantalum perovskites. **Catalysis Today**, vol. 361, no. October 2019, p. 85–93, 2021. DOI 10.1016/j.cattod.2020.01.013. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.01.013>.

FUJISHIMA, A., HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. **Nature**, vol. 238, p. 37–38, 1972. <https://doi.org/https://doi.org/10.1038/238037a0>.

FURBANK, R. T.; HATCH, M. D. Mechanism of C₄ Photosynthesis. **Phytochemistry**, , p. 958–964, 1987. <https://doi.org/10.1104/PP.85.4.958>.

GARCÍA-SANCHO, C.; RUBIO-CABALLERO, J. M.; MÉRIDA-ROBLES, J. M.; MORENO-TOST, R.; SANTAMARÍA-GONZÁLEZ, J.; MAIRELES-TORRES, P. Mesoporous Nb₂O₅ as solid acid catalyst for dehydration of d-xylose into furfural. **Catalysis Today**, vol. 234, p. 119–124, 2014. DOI 10.1016/j.cattod.2014.02.012. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2014.02.012>.

GIRARD, G.; VASCONCELOS, F.; MONTAGNE, L.; DELEVOYE, L. 31P MAS NMR spectroscopy with 93Nb decoupling and DFT calculations: A structural characterization of defects in a niobium-phosphate phase. **Solid State Nuclear Magnetic Resonance**, vol. 84, p. 210–215, Jul. 2017. DOI 10.1016/j.ssnmr.2017.05.003. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926204017300322>.

GOES, T.; MARRA, R.; SILVA, G. S. e. Setor sucroalcooleiro no Brasil situação atual e perspectivas. **Revista de Política Agrícola**, vol. 17, no. 2, p. 39–51, 2008. Available at: <https://seer.sede.embrapa.br/index.php/RPA/article/view/407>.

GÓMEZ, C. D.; RODRÍGUEZ-PÁEZ, J. E. The effect of the synthesis conditions on structure and photocatalytic activity of Nb₂O₅ nanostructures. **Processing and Application of Ceramics**, vol. 12, no. 3, p. 218–229, 2018. <https://doi.org/10.2298/PAC1803218G>.

GOTHE, M. L.; PÉREZ-SANZ, F. J.; BRAGA, A. H.; BORGES, L. R.; ABREU, T. F.; BAZITO, R. C.; GONÇALVES, R. V.; ROSSI, L. M.; VIDINHA, P. Selective CO₂ hydrogenation into methanol in a supercritical flow process. **Journal of CO₂ Utilization**, vol. 40, no. January, p. 101195, 2020. DOI 10.1016/j.jcou.2020.101195. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2020.101195>.

GRÄTZEL, M. Photoelectrochemical cells. **Solar Energy Conversion and Storage: Photochemical Modes**, vol. 414, no. November, p. 29–53, 2015. <https://doi.org/10.1201/b19148>.

GROMBONI, C. F.; FERREIRA, A. G.; KAMOGAWA, M. Y.; NOGUEIRA, A. R. D. A. Avaliação da reação foto-Fenton na decomposição de resíduos de carrapaticida.

Quimica Nova, vol. 30, no. 2, p. 264–267, 2007. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000200004>.

HABISREUTINGER, S. N.; SCHMIDT-MENDE, L.; STOLARCZYK, J. K. Photocatalytic reduction of CO₂ on TiO₂ and other semiconductors. **Angewandte Chemie - International Edition**, vol. 52, no. 29, p. 7372–7408, 2013. <https://doi.org/10.1002/anie.201207199>.

HAGEN, J. **Industrial Catalysis: A Practical Approach**. Third Comp. Germany: All books published by Wiley-VCH are carefully produced. Nevertheless, 2015. vol. 1, . Available at: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.9b03822>.

HAIDER, S. Z. Identification of phosphate anions in niobium and tantalum phosphates by means of infra-red spectra. **Analytica Chimica Acta**, vol. 24, no. C, p. 250–253, 1961. [https://doi.org/10.1016/0003-2670\(61\)80048-2](https://doi.org/10.1016/0003-2670(61)80048-2).

HAMEED, A.; ISMAIL, I. M. I.; ASLAM, M.; GONDAL, M. A. Photocatalytic conversion of methane into methanol: Performance of silver impregnated WO₃. **Applied Catalysis A: General**, vol. 470, p. 327–335, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.10.045>.

HAN, W.; HUANG, S.; CHENG, T.; TANG, H.; LI, Y.; LIU, H. Promotion of Nb₂O₅ on the wustite-based iron catalyst for ammonia synthesis. **Applied Surface Science**, vol. 353, p. 17–23, 2015. DOI 10.1016/j.apsusc.2015.06.049. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.06.049>.

HOBSON, C.; MÁRQUEZ, C. **Renewable Methanol Report**. ATA Insights is a brand of ATA Markets Intelligence, whose registered office is located in Calle Serrano, 8, 3^o izquierda, Post-code 28001, Madrid, Spain. Registered in the Mercantile Registry of Madrid, CIF number B87725198: [s. n.], 2018. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2016.02.092%0Awww.methanol.orgwww.methanol.org>.

HOFER, R.; TEXTOR, M.; SPENCER, N. D. Alkyl phosphate monolayers, self-assembled from aqueous solution onto metal oxide surfaces. **Langmuir**, vol. 17, no. 13, p. 4014–4020, 2001. <https://doi.org/10.1021/la001756e>.

HOUSECROFT, C.; SHARPE, A. G. **Inorganic Chemistry**. 4th editio. [S. l.]: Pearson Education Limited, 2012. DOI 10.2316/P.2011.758-077. Available at: <http://www.actapress.com/PaperInfo.aspx?paperId=453031>.

HU, W.; ZHANG, S.; ZHANG, W.; WANG, M.; FENG, F. Controllable synthesis of gossamer-like Nb₂O₅-RGO nanocomposite and its application to supercapacitor. **Journal of Nanoparticle Research**, vol. 22, no. 3, 2020. <https://doi.org/10.1007/s11051-020-4779-8>.

IBÁ, I. B. de Á. **Relatório Anual**. [S. l.: s. n.], 2022. Available at: <https://www.iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/relatorio-anual-iba2022-compactado.pdf>.

IHS MARKIT, M. M. A. S. **Global Methanol**. United States and Western Europe: [s.

n.], 2021. Available at: <https://cdn.ihs.com/www/pdf/IHS-Markit-Global-Methanol.pdf>.

INOUE, T.; FUJISHIMA, A.; KONISHI, S.; HONDA, K. Photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powders. **Nature**, vol. 277, no. 5698, p. 637–638, 1979. <https://doi.org/10.1038/277637a0>.

IRENA. Production of Bio-methanol Technology Brief. **IEA-ETSAP and IRENA**, no. January, p. 1–28, 2013. Available at: [https://www.irena.org/DocumentDownloads/Publications/IRENA-ETSAP Tech Brief I08 Production_of_Bio-methanol.pdf](https://www.irena.org/DocumentDownloads/Publications/IRENA-ETSAP_Tech_Brief_I08_Production_of_Bio-methanol.pdf).

IRENA, I. R. E. A. **Innovation Outlook: Renewable Methanol**. [S. l.: s. n.], 2021. Available at: <http://www.irena.org/>.

JCAP, J. C. for A. P. Final Science Report of the Joint Center for Artificial Photosynthesis (JCAP). **ACS National Meeting Book of Abstracts**, no. OCTOBER 2010 TO SEPTEMBER 2021 Lawrence, p. 1–86, 2021. Available at: <https://www.osti.gov/servlets/purl/1835610>.

JIANG, D.; ZHANG, Q.; CHEN, D.; WEN, B.; SONG, Q.; ZHOU, C.; LI, D. K₂Ca₂Nb₃O₁₀/ZnIn₂S₄ nanosheet heterojunctions with improved charge separation efficiency for efficient photocatalytic CO₂ reduction. **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 865, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158836>.

JIANG, J.; WANG, X.; XU, Q.; MEI, Z.; DUAN, L.; GUO, H. Understanding dual-vacancy heterojunction for boosting photocatalytic CO₂ reduction with highly selective conversion to CH₄. **Applied Catalysis B: Environmental**, vol. 316, no. April, p. 121679, 2022. DOI 10.1016/j.apcatb.2022.121679. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121679>.

JIAO, K.; XUAN, J.; DU, Q.; BAO, Z.; XIE, B.; WANG, B.; ZHAO, Y.; FAN, L.; WANG, H.; HOU, Z.; HUO, S.; BRANDON, N. P.; YIN, Y.; GUIVER, M. D. Designing the next generation of proton-exchange membrane fuel cells. **Nature**, vol. 595, no. 7867, p. 361–369, 2021. DOI 10.1038/s41586-021-03482-7. Available at: <http://dx.doi.org/10.1038/s41586-021-03482-7>.

KEITH, D. W.; HOLMES, G.; ST. ANGELO, D.; HEIDEL, K. A Process for Capturing CO₂ from the Atmosphere. **Joule**, vol. 2, no. 8, p. 1573–1594, 2018. DOI 10.1016/j.joule.2018.05.006. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.05.006>.

KELLY, K. **Para onde nos leva a tecnologia**. Porto Alegre: Bookman: Ana Pauta M. Magnas -- CRB I0/2052, 2012.

KHZOUZ, M.; WOOD, J.; POLLET, B.; BUJALSKI, W. Characterization and activity test of commercial Ni/Al₂O₃, Cu/ZnO/Al₂O₃ and prepared Ni-Cu/Al₂O₃ catalysts for hydrogen production from methane and methanol fuels. **International Journal of Hydrogen Energy**, vol. 38, no. 3, p. 1664–1675, 2013. DOI 10.1016/j.ijhydene.2012.07.026. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.07.026>.

KLUGE, R. A.; TEZOTTO-ULIANA, J. V.; DA SILVA, P. P. M. Physiological and environmental aspects of photosynthesis. **Revista Virtual de Química**, vol. 7, no. 1,

p. 56–73, 2015. <https://doi.org/10.5935/1984-6835.20150004>.

KO, E. I.; WEISSMAN, J. G. Structures of niobium pentoxide and their implications on chemical behavior. **Catalysis Today**, vol. 8, no. 1, p. 27–36, 1990. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(90\)87005-N](https://doi.org/10.1016/0920-5861(90)87005-N).

KONDOR, A.; SANTMARTI, A.; MAUTNER, A.; WILLIAMS, D.; BISMARCK, A.; LEE, K.-Y. On the BET Surface Area of Nanocellulose Determined Using Volumetric, Gravimetric and Chromatographic Adsorption Methods. **Frontiers in Chemical Engineering**, vol. 3, no. September, p. 1–12, 2021. <https://doi.org/10.3389/fceng.2021.738995>.

KORTLEVER, R.; SHEN, J.; SCHOUTEN, K. J. P.; CALLE-VALLEJO, F.; KOPER, M. T. M. Catalysts and Reaction Pathways for the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide. **Journal of Physical Chemistry Letters**, vol. 6, no. 20, p. 4073–4082, 2015. <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.5b01559>.

KOTRESH, S.; RAVIKIRAN, Y. T.; VIJAYA KUMARI, S. C.; CHANDRASEKHAR, T.; RAMANA, C. V. V.; THOMAS, S. Solution-based Spin Cast Processed Polypyrrole/Niobium Pentoxide Nanocomposite as Room Temperature Liquefied Petroleum Gas Sensor. **Materials and Manufacturing Processes**, vol. 31, no. 15, p. 1976–1982, 2016. <https://doi.org/10.1080/10426914.2016.1151047>.

KRÖNER, D.; EHLERT, C.; SAALFRANK, P.; HOLLÄNDER, A. Ab initio calculations for XPS chemical shifts of poly(vinyl- trifluoroacetate) using trimer models. **Surface Science**, vol. 605, no. 15–16, p. 1516–1524, 2011. DOI 10.1016/j.susc.2011.05.021. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.susc.2011.05.021>.

LASTOSKIE, C. M. **A modified Horvath-Kawazoe method for micropore size analysis**. [S. l.]: Elsevier Masson SAS, 2000. vol. 128, . DOI 10.1016/s0167-2991(00)80053-1. Available at: [http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2991\(00\)80053-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2991(00)80053-1).

LEBARBIER, V.; HOUALLA, M.; ONFROY, T. New insights into the development of Brønsted acidity of niobic acid. **Catalysis Today**, vol. 192, no. 1, p. 123–129, 2012. DOI 10.1016/j.cattod.2012.02.061. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2012.02.061>.

LEE, D. S.; CHEN, H. J.; CHEN, Y. W. Photocatalytic reduction of carbon dioxide with water using InNbO₄ catalyst with NiO and Co₃O₄ cocatalysts. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, vol. 73, no. 5, p. 661–669, 2012. DOI 10.1016/j.jpcs.2012.01.005. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpcs.2012.01.005>.

LEE, K. Y.; PARK, S. J.; LEE, K. A.; KIM, S. H.; KIM, H.; MEROZ, Y.; MAHADEVAN, L.; JUNG, K. H.; AHN, T. K.; PARKER, K. K.; SHIN, K. Photosynthetic artificial organelles sustain and control ATP-dependent reactions in a protocellular system. **Nature Biotechnology**, vol. 36, no. 6, p. 530–535, 2018. DOI 10.1038/nbt.4140. Available at: <http://dx.doi.org/10.1038/nbt.4140>.

LEE, S.; SCHNEIDER, K.; SCHUMANN, J.; MOGALICHERLA, A. K.; PFEIFER, P.; DITTMAYER, R. Effect of metal precursor on Cu/ZnO/Al₂O₃ synthesized by flame spray pyrolysis for direct DME production. **Chemical Engineering Science**, vol. 138, p. 194–202, 2015. DOI 10.1016/j.ces.2015.08.021. Available at:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2015.08.021>.

LEPRE, L. F.; SOLUÇÕES. **Luiz fernando lepre**. 2013. 2013.

LI, K.; LIU, Q.; CUI, X.; HOU, D.; CHENG, H.; WANG, D. Investigation on the Microstructure Evolution of High-Rank Coal from Xinhua County, Hunan, China. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, vol. 17, no. 9, p. 6976–6981, 1 Sep. 2017. DOI 10.1166/jnn.2017.14441. Available at: <http://www.ingentaconnect.com/content/10.1166/jnn.2017.14441>.

LI, S.; MA, R.; HU, J.; LI, Z.; LIU, L.; WANG, X.; LU, Y.; STERBINSKY, G. E.; LIU, S.; ZHENG, L.; LIU, J.; LIU, D.; WANG, J. Coordination environment tuning of nickel sites by oxyanions to optimize methanol electro-oxidation activity. **Nature Communications**, vol. 13, no. 1, p. 1–11, 2022. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-30670-4>.

LI, Xianglin; FAGHRI, A. Development of a direct methanol fuel cell stack fed with pure methanol. **International Journal of Hydrogen Energy**, vol. 37, no. 19, p. 14549–14556, 2012. DOI 10.1016/j.ijhydene.2012.07.096. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.07.096>.

LI, Xiukai; PAN, H.; LI, W.; ZHUANG, Z. Photocatalytic reduction of CO₂ to methane over HNb₃O₈ nanobelts. **Applied Catalysis A: General**, vol. 413–414, no. 301, p. 103–108, 2012. DOI 10.1016/j.apcata.2011.10.044. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2011.10.044>.

LIAN, Y.; XU, Z.; WANG, D.; BAI, Y.; BAN, C.; ZHAO, J.; ZHANG, H. Nb₂O₅ quantum dots coated with biomass carbon for ultra-stable lithium-ion supercapacitors. **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 850, p. 156808, 2021. DOI 10.1016/j.jallcom.2020.156808. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156808>.

LIGUORI, S.; IULIANELLI, A.; DALENA, F.; PIEMONTE, V.; HUANG, Y.; BASILE, A. Methanol steam reforming in an Al₂O₃-supported thin Pd-layer membrane reactor over Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, vol. 39, no. 32, p. 18702–18710, 2014. DOI 10.1016/j.ijhydene.2013.11.113. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.11.113>.

LIN, B.; CHEN, Z.; SONG, P.; LIU, H.; KANG, L.; DI, J.; LUO, X.; CHEN, L.; XUE, C.; MA, B.; YANG, G.; TANG, J.; ZHOU, J.; LIU, Z.; LIU, F. A Tandem 0D/2D/2D NbS₂ Quantum Dot/Nb₂O₅ Nanosheet/g-C₃N₄ Flake System with Spatial Charge–Transfer Cascades for Boosting Photocatalytic Hydrogen Evolution. **Small**, vol. 16, no. 42, p. 1–17, 2020. <https://doi.org/10.1002/smll.202003302>.

LINGAMPALLI, S. R.; AYYUB, M. M.; RAO, C. N. R. Recent Progress in the Photocatalytic Reduction of Carbon Dioxide. **ACS Omega**, vol. 2, no. 6, p. 2740–2748, 2017. <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b00721>.

LIU, J.; WANG, B.; CANE, M. A.; YIM, S. Y.; LEE, J. Y. Divergent global precipitation changes induced by natural versus anthropogenic forcing. **Nature**, vol. 493, no. 7434, p. 656–659, 2013. DOI 10.1038/nature11784. Available at: <http://dx.doi.org/10.1038/nature11784>.

LIU, Y.; ZHOU, Y.; ZHANG, J.; XIA, Y.; CHEN, T.; ZHANG, S. Monoclinic phase $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$: Synthesis, structure, and electrochemical performance as cathode material in sodium-ion batteries. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, vol. 5, no. 2, p. 1306–1314, 2017. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b01536>.

LO, I. C.; WU, H. S. Methanol formation from carbon dioxide hydrogenation using $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, vol. 0, p. 1–8, 2018. DOI 10.1016/j.jtice.2018.06.020. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.06.020>.

LOPES, Osmando F.; DE MENDONÇA, V. R.; SILVA, F. B. F.; PARIS, E. C.; RIBEIRO, C. Óxidos de nióbio: Uma visão sobre a síntese do Nb_2O_5 e sua aplicação em fotocatalise heterogênea. **Química Nova**, vol. 38, no. 1, p. 106–117, 2015. <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140280>.

LOPES, Osmando F.; PARIS, E. C.; RIBEIRO, C. Synthesis of Nb_2O_5 nanoparticles through the oxidant peroxide method applied to organic pollutant photodegradation: A mechanistic study. **“Applied Catalysis B: Environmental,”** vol. 144, p. 800–808, 2014. DOI 10.1016/j.apcatb.2013.08.031. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.08.031>.

LOPES, Osmando Ferreira. **Síntese E Caracterização De Nanopartículas De Nb_2O_5 E Estudo De Suas Propriedades Fotocatalíticas**. 2013. 1–89 f. Universidade Federal de São Carlos - UFSC, 2013.

LUSTOSA, G. M. M. M.; FRANCHETTI, M. G. S.; DE SOUZA, A.; GOULART, F. A. B.; DA CONCEIÇÃO, L.; BERTON, M. A. C. Fast synthesis and sintering of $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ garnet ceramic. **Materials Chemistry and Physics**, vol. 257, no. July 2020, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123848>.

MACHADO, N. R. C. F.; RIZZO, R. C. P.; PEGUIN, R. P. S. Performance of catalysts with Nb_2O_5 for hydrogen production from ethanol steam reforming. **Acta Scientiarum Maringá**, vol. 24, no. 6, p. 1637–1642, 2002. .

MACKAY, D.; SHIU, W. Y.; MA, K.; LEE, S. C. **Properties and Environmental Fate Second Edition Introduction and Hydrocarbons**. [S. l.: s. n.], 2006. vol. III, . Available at: <http://www.crcnetbase.com/doi/book/10.1201/9781420044393>.

MAJEWSKI, A. J.; WOOD, J. Tri-reforming of methane over $\text{Ni}@\text{SiO}_2$ catalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, vol. 39, no. 24, p. 12578–12585, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.06.071>.

MAO, J.; LI, K.; PENG, T. Recent advances in the photocatalytic CO_2 reduction over semiconductors. **Catalysis Science and Technology**, vol. 3, no. 10, p. 2481–2498, 2013. <https://doi.org/10.1039/c3cy00345k>.

MCNICOL, B. D.; RAND, D. A. J.; WILLIAMS, K. R. Direct methanol-air fuel cells for road transportation. **Journal of Power Sources**, vol. 83, no. 1–2, p. 15–31, 1999. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(99\)00244-X](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(99)00244-X).

MEDEIROS, F. F. P.; MOURA, M. F. V.; DA SILVA, A. G. P.; SOUZA, C. P.; GOMES, K. K. P.; GOMES, U. U. The thermal decomposition of monohydrated

ammonium oxotris(oxalate)niobate. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, vol. 23, no. 4, p. 531–538, 2006. <https://doi.org/10.1590/S0104-66322006000400011>.

MONTESANO, R.; NARVAEZ, A.; CHADWICK, D. Shape-selectivity effects in syngas-to-dimethyl ether conversion over Cu/ZnO/Al₂O₃ and zeolite mixtures: Carbon deposition and by-product formation. **Applied Catalysis A: General**, vol. 482, p. 69–77, 2014. DOI 10.1016/j.apcata.2014.05.009. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2014.05.009>.

MONTZKA, S. A.; DLUGOKENCKY, E. J.; BUTLER, J. H. Non-CO₂ greenhouse gases and climate change. **Nature**, vol. 476, no. 7358, p. 43–50, 2011. DOI 10.1038/nature10322. Available at: <http://dx.doi.org/10.1038/nature10322>.

MORAN, M. J.; SHAPIRO, H. N.; BOETTNER, D. D.; BAILEY, M. B. **Fundamentals of Engineering Thermodynamics, Seventh Edition by Michael J. Moran, Howard N. Shapiro, Daisie D. Boettner, Margaret B. Bailey**. SEVENTH ED. Printed in the United States of America: Don Fowley, 2016. vol. 53, . Available at: www.wileyplus.com.

MORENO, R. Colloidal processing of ceramics and composites. **Advances in Applied Ceramics**, vol. 111, no. 5–6, p. 246–253, 2012. <https://doi.org/10.1179/1743676111Y.0000000075>.

MORISHIGE, K. Revisiting the Nature of Adsorption and Desorption Branches: Temperature Dependence of Adsorption Hysteresis in Ordered Mesoporous Silica. **ACS Omega**, vol. 6, no. 24, p. 15964–15974, 2021. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c01643>.

MÜLLER, P.; LI, X. P.; NIYOGI, K. K. Non-photochemical quenching. A response to excess light energy. **Plant Physiology**, vol. 125, no. 4, p. 1558–1566, 2001. <https://doi.org/10.1104/pp.125.4.1558>.

MURAYAMA, T.; CHEN, J.; HIRATA, J.; MATSUMOTO, K.; UEDA, W. Hydrothermal synthesis of octahedra-based layered niobium oxide and its catalytic activity as a solid acid. **Catalysis Science and Technology**, vol. 4, no. 12, p. 4250–4257, 2014. DOI 10.1039/c4cy00713a. Available at: <http://dx.doi.org/10.1039/C4CY00713A>.

MURCIA-LÓPEZ, S.; VILLA, K.; ANDREU, T.; MORANTE, J. R. Partial oxidation of methane to methanol using bismuth-based photocatalysts. **ACS Catalysis**, vol. 4, no. 9, p. 3013–3019, 2014. <https://doi.org/10.1021/cs500821r>.

NAKAJIMA, K.; BABA, Y.; NOMA, R.; KITANO, M.; N. KONDO, J.; HAYASHI, S.; HARA, M. Nb₂O₅·nH₂O as a heterogeneous catalyst with water-tolerant lewis acid sites. **Journal of the American Chemical Society**, vol. 133, no. 12, p. 4224–4227, 30 Mar. 2011. <https://doi.org/10.1021/ja110482r>.

NARENDAR, Y.; MESSING, G. L. Synthesis , Decomposition and Crystallization Characteristics of Peroxo - Citrato - Niobium : An Aqueous Niobium Precursor. **“Chemistry of Materials,”** vol. 4756, no. 4, p. 580–587, 1997. DOI doi.org/10.1021/cm960407w. Available at: <https://doi.org/10.1021/cm960407w>.

NOGUEIRA, A. E.; SILVA, G. T. S. T.; OLIVEIRA, J. A.; LOPES, O. F.; TORRES, J. A.; CARMO, M.; RIBEIRO, C. CuO Decoration Controls Nb₂O₅ Photocatalyst Selectivity in CO₂ Reduction. **ACS Applied Energy Materials**, vol. 3, no. 8, p. 7629–7636, 2020. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c01047>.

NOGUEIRA, C. **Projeto de Lei PLS 454/2017: Institui a política de substituição dos automóveis movidos a combustíveis fósseis e altera a Lei nº 9.503, de 23 de setembro de 1997 (Código de Trânsito Brasileiro) para dispor sobre a vedação a comercialização e a circulação**. [S. l.: s. n.], 2017. Available at: <https://legis.senado.leg.br/sdleg-getter/documento?dm=7152126&ts=1624915435149&disposition=inline>.

NOGUEIRA, F. G. E.; ASENCIOS, Y. J. O.; RODELLA, C. B.; PORTO, A. L. M.; ASSAF, E. M. Alternative route for the synthesis of high surface-area η -Al₂O₃/Nb₂O₅ catalyst from aluminum waste. **Materials Chemistry and Physics**, vol. 184, p. 23–30, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.08.032>.

NOGUEIRA, M. V.; LUSTOSA, G. M. M. M.; KOBAYAKAWA, Y.; KOGLER, W.; RUIZ, M.; MONTEIRO FILHO, E. S.; ZAGHETE, M. A.; PERAZOLLI, L. A. Nb-Doped TiO₂ Photocatalysts Used to Reduction of CO₂ to Methanol. **Advances in Materials Science and Engineering**, vol. 2018, 2018. <https://doi.org/10.1155/2018/7326240>.

OLIVEIRA, E. **Estudo do método hidrotérmico alcalino para a síntese de nanopartículas de pentóxido de nióbio utilizando diferentes precursores**. 2019. 88 f. UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ (UTFPR) Campus Curitiba, 2019.

OLIVEIRA, E.; BONK, B.; FELIX, E. P.; DOMINGUES, R. C. P. R. Carbon monoxide adsorption on conventional activated carbon and impregnated with 5% niobium. **Revista Materia**, vol. 26, no. 4, 2021. <https://doi.org/10.1590/S1517-707620210004.1391>.

OLIVEIRA, J. A.; REIS, M. O.; PIRES, M. S.; RUOTOLO, L. A. M.; RAMALHO, T. C.; OLIVEIRA, C. R.; LACERDA, L. C. T.; NOGUEIRA, F. G. E. Zn-doped Nb₂O₅ photocatalysts driven by visible-light: An experimental and theoretical study. **Materials Chemistry and Physics**, vol. 228, no. August 2018, p. 160–167, 2019. DOI 10.1016/j.matchemphys.2019.02.062. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.02.062>.

OLIVEIRA, J. A.; TORRES, J. A.; GONÇALVES, R. V.; RIBEIRO, C.; NOGUEIRA, F. G. E.; RUOTOLO, L. A. M. Photocatalytic CO₂ reduction over Nb₂O₅/basic bismuth nitrate nanocomposites. **Materials Research Bulletin**, vol. 133, no. September 2020, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2020.111073>.

OMATA, K.; NAMBU, T. Catalysis of water molecules acting as Brønsted acids at Lewis acid sites on niobium oxide. **Applied Catalysis A: General**, vol. 607, no. September, p. 117812, 2020. DOI 10.1016/j.apcata.2020.117812. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117812>.

ONU, P. Transformando Nosso Mundo: A Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável. **Ambientalmente sustentável**, vol. 25, no. 1, p. 171–190, 2020.

<https://doi.org/10.17979/ams.2018.25.1.4655>.

PAULINO, P. N.; DISSERTAÇÃO. **FOTORREDUÇÃO CATALÍTICA DE CO₂ PARA GERAÇÃO DE PRODUTOS DE ALTO TEOR ENERGÉTICO**. 2011. 70–81 f. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química., 2011. Available at: <http://www.ainfo.inia.uy/digital/bitstream/item/7130/1/LUZARDO-BUIATRIA-2017.pdf>.

PAVAN, F. A.; FRANCISCO, M. S. P.; LANDERS, R.; GUSHIKEM, Y. Adsorption of phosphoric acid on niobium oxide coated cellulose fiber: Preparation, characterization and ion exchange property. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, vol. 16, no. 4, p. 815–820, 2005. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532005000500021>.

PEIXOTO, J. C.; NOGUEIRA, A. E.; DIAS, A.; TORRES, J. A.; DA CRUZ, J. C.; RIBEIRO, C.; SIQUEIRA, K. P. F. Experimental evaluation of the activity and selectivity of pure MnWO₄ and doped with rare earth ions in the CO₂ photoreduction process. **Materials Research Bulletin**, vol. 153, no. May, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2022.111912>.

PEREIRA, P. A. D. P.; DE ANDRADE, J. B. Fontes, reatividade e quantificação de metanol e etanol na atmosfera. **Química Nova**, vol. 21, no. 6, p. 744–754, 1998. <https://doi.org/10.1590/S0100-40421998000600015>.

PORI, M. B.; LIKOZAR, B.; MARINŠEK, M.; CRNJAK OREL, Z. Preparation of Cu/ZnO-based heterogeneous catalysts by photochemical deposition, their characterisation and application for methanol synthesis from carbon dioxide and hydrogen. **Fuel Processing Technology**, vol. 146, p. 39–47, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.02.021>.

PRADO, A. C. F.; MALAFATTI, J. O. D.; OLIVEIRA, J. A.; RIBEIRO, C.; JOYA, M. R.; LUZ, A. P.; PARIS, E. C. Preparation and application of Nb₂O₅ nanofibers in CO₂ photoconversion. **Nanomaterials**, vol. 11, no. 12, p. 1–14, 2021. <https://doi.org/10.3390/nano11123268>.

PRADO, A. G. S.; BOLZON, L. B.; PEDROSO, C. P.; MOURA, A. O.; COSTA, L. L. Nb₂O₅ as efficient and recyclable photocatalyst for indigo carmine degradation. **Applied Catalysis B: Environmental**, vol. 82, no. 3–4, p. 219–224, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.01.024>.

QIAN, X.; YANG, W.; GAO, S.; XIAO, J.; BASU, S.; YOSHIMURA, A.; SHI, Y.; MEUNIER, V.; LI, Q. Highly Selective, Defect-Induced Photocatalytic CO₂ Reduction to Acetaldehyde by the Nb-Doped TiO₂ Nanotube Array under Simulated Solar Illumination. **ACS Applied Materials and Interfaces**, vol. 12, no. 50, p. 55982–55993, 2020. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c17174>.

QIAO, J.; LIU, Y.; HONG, F.; ZHANG, J. **A review of catalysts for the electroreduction of carbon dioxide to produce low-carbon fuels**. [S. l.: s. n.], 2014. vol. 43, . <https://doi.org/10.1039/c3cs60323g>.

RABA, A. M.; BAUTISTA-RUIZ, J.; JOYA, M. R. Synthesis and structural properties of niobium pentoxide powders: A comparative study of the growth process. **Materials**

Research, vol. 19, no. 6, p. 1381–1387, 2016. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2015-0733>.

RAMANJANEYA REDDY, G.; CHENNAKESAVULU, K. Synthesis and characterization of Nb₂O₅ supported Pd(II)@SBA15: Catalytic activity towards oxidation of benzhydrol and Rhodamine-B. **Journal of Molecular Structure**, vol. 1075, p. 406–412, 2014. DOI 10.1016/j.molstruc.2014.06.090. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2014.06.090>.

RAMOS, E. S. Simulação E Análise Da Influência Dos Parâmetros Do Processo De Obtenção Do Gás De Síntese Para a Produção De Olefinas a Partir Do Gás Natural. **PhD Proposal**, vol. 1, p. 1–18, 2015. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>.

RASKÓ, J.; SOLYMOSI, F. Infrared Spectroscopic Study of the Photoinduced Activation of CO₂ on TiO₂ and Rb/TiO₂ Catalysts. **J. Phys. Chem**, vol. 98, p. 7147–7152, 1994. .

REAL, C. G.; THAINES, E. H. N. S.; POCRIFKA, L. A.; FREITAS, R. G.; SINGH, G.; ZANIN, H. Freestanding niobium pentoxide-decorated multiwalled carbon nanotube electrode: Charge storage mechanism in sodium-ion pseudocapacitor and battery. **Journal of Energy Storage**, vol. 52, no. PB, p. 104793, 2022. DOI 10.1016/j.est.2022.104793. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.104793>.

RISTIĆ, M.; POPOVIĆ, S.; MUSIĆ, S. Sol-gel synthesis and characterization of Nb₂O₅ powders. **Materials Letters**, vol. 58, no. 21, p. 2658–2663, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.03.041>.

ROODE-GUTZMER, Q. I.; KAISER, D.; BERTAU, M. Renewable Methanol Synthesis. **ChemBioEng Reviews**, vol. 6, no. 6, p. 209–236, 2019. <https://doi.org/10.1002/cben.201900012>.

SAMANTA, S.; SRIVASTAVA, R. Catalytic conversion of CO₂ to chemicals and fuels: the collective thermocatalytic/photocatalytic/electrocatalytic approach with graphitic carbon nitride . **Materials Advances**, vol. 1, no. 6, p. 1506–1545, 2020. <https://doi.org/10.1039/d0ma00293c>.

SANTANA, M. F. S.; KATEKAWA, M. E.; TANNOUS, K.; LIMA, A. K. V. O.; GASPARETTO, C. A. Área Superficial E Porosidade Da Fibra Alimentar Do Albedo De Laranja. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, vol. 14, no. 3, p. 261–273, 2012. <https://doi.org/10.15871/1517-8595/rbpa.v14n3p261-273>.

SCHAFFNER, R. de A.; FORTES, A. M.; TREVISAN, S. V. C.; DOMINGUES, R. C. P. R.; DA CONCEIÇÃO, L.; ALVES, H. J. Production of short-chain alcohols by CO hydrogenation using Cu/Nb₂O₅/Al₂O₃ catalysts. **Revista Materia**, vol. 26, no. 2, 2021. <https://doi.org/10.1590/S1517-707620210002.1277>.

SCHAFFNER, R. de A.; OLIVEIRA, E.; DOMINGUES, R. C. P. R.; DA CONCEIÇÃO, L.; YAMAMOTO, C. I.; DE MUNIZ, G. I. B.; ALVES, H. J. Characterization of niobium pentoxide synthesized by spray pyrolysis technique and comparison with hydrothermal method. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, no. July, p. 1–10, 2023. <https://doi.org/10.1002/cjce.25073>.

SCHMAL, M. **Heterogeneous Catalysis and its Industrial Applications.**

Chem.Eng. Dept. Federal University of Rio de Janeiro (UFRJ) Rio de Janeiro, Brazil
University of São Paulo (USP) São Paulo, Brazil: This Springer imprint is published
by Springer Nature, 2016. https://doi.org/10.1007/978-3-319-09250-8_10.

SCHULTZ, D. M.; YOON, T. P. Solar synthesis: Prospects in visible light
photocatalysis. **Science**, vol. 343, no. 6174, 2014.
<https://doi.org/10.1126/science.1239176>.

SEEG, S. de E. de E. de G. **Análise das emissões de gases de efeito estufa e
suas implicações para as metas climáticas do Brasil / 1970-2021.** [S. l.: s. n.],
2023. Available at: [https://www.oc.eco.br/wp-content/uploads/2023/03/SEEG-10-
anos-v4.pdf](https://www.oc.eco.br/wp-content/uploads/2023/03/SEEG-10-anos-v4.pdf).

SENE, F. F.; MARTINELLI, J. R.; GOMES, L. Synthesis and characterization of
niobium phosphate glasses containing barium and potassium. **Journal of Non-
Crystalline Solids**, vol. 348, p. 30–37, 2004.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.08.122>.

SHAW, D. J. Introduction to Colloid and Surface Chemistry. **Elsevier Science LTD.**,
vol. Oxford, UK, p. 61–65, 69–73, 79, 84–89, 1992. [https://doi.org/10.1007/s13398-
014-0173-7.2](https://doi.org/10.1007/s13398-014-0173-7.2).

SHI, H.; CHEN, G.; ZHANG, C.; ZOU, Z. Polymeric g-C₃N₄ coupled with NaNbO₃
nanowires toward enhanced photocatalytic reduction of CO₂ into renewable fuel.
ACS Catalysis, vol. 4, no. 10, p. 3637–3643, 2014.
<https://doi.org/10.1021/cs500848f>.

SHI, H.; WANG, T.; CHEN, J.; ZHU, C.; YE, J.; ZOU, Z. Photoreduction of carbon
dioxide over NaNbO₃ nanostructured photocatalysts. **Catalysis Letters**, vol. 141, no.
4, p. 525–530, 2011. <https://doi.org/10.1007/s10562-010-0482-1>.

SILVA, R. R. M.; OLIVEIRA, J. A.; RUOTOLO, L. A. M.; FARIA, A. L. A.; RIBEIRO,
C.; NOGUEIRA, F. G. E. Unveiling the role of peroxo groups in Nb₂O₅ photocatalytic
efficiency under visible light. **Materials Letters**, vol. 273, p. 127915, 2020. DOI
10.1016/j.matlet.2020.127915. Available at:
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.127915>.

SLOW, K. S.; BRITCHER, L.; KUMAR, S.; GRIESSER, H. J. XPS study of sulfur and
phosphorus compounds with different oxidation states. **Sains Malaysiana**, vol. 47,
no. 8, p. 1913–1922, 2018. <https://doi.org/10.17576/jsm-2018-4708-33>.

SIRLETO, L.; DONATO, M. G.; MESSINA, G.; SANTANGELO, S.; LIPOVSKII, A. A.;
TAGANTSEV, D. K.; PELLI, S.; RIGHINI, G. C. Raman gain in niobium-phosphate
glasses. **Applied Physics Letters**, vol. 94, no. 3, p. 2007–2010, 2009.
<https://doi.org/10.1063/1.3072354>.

SKRODCZKY, K.; ANTUNES, M. M.; HAN, X.; SANTANGELO, S.; SCHOLZ, G.;
VALENTE, A. A.; PINNA, N.; RUSSO, P. A. Niobium pentoxide nanomaterials with
distorted structures as efficient acid catalysts. **Communications Chemistry**, vol. 2,
no. 1, p. 1–11, 2019. DOI 10.1038/s42004-019-0231-3. Available at:
<http://dx.doi.org/10.1038/s42004-019-0231-3>.

SOUZA, J. R. C.; TORRES, J. A.; RIBEIRO, L. S.; FILHO, J. B. G.; SANTOS, F. L.; MALGIOGLIO, N.; GORUP, L. F.; PINTO, A. H.; NOGUEIRA, A. E. The Facile Microwave-Assisted Coprecipitation Route to Obtain Polyoxoniobate ($\text{Na}_7(\text{H}_3\text{O})\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$) Nanorods Modified with Copper for CO_2 Photoreduction. **AppliedChem**, vol. 3, no. 2, p. 320–333, 2023. <https://doi.org/10.3390/appliedchem3020020>.

STEELE, B. C. H.; HEINZEL, A. Materials for fuel-cell technologies. **Nature**, vol. 414, no. 6861, p. 345–352, 2001. <https://doi.org/10.1038/35104620>.

STREIT, N. M.; CANTERLE, L. P.; CANTO, M. W. do; HECKTHEUER, L. H. H. As clorofilas. **Ciência Rural**, vol. 35, no. 3, p. 748–755, 2005. <https://doi.org/10.1590/s0103-84782005000300043>.

SU, K.; LIU, H.; GAO, Z.; FORNASIERO, P.; WANG, F. Nb_2O_5 -Based Photocatalysts. **Advanced Science**, vol. 8, no. 8, p. 1–25, 2021. <https://doi.org/10.1002/advs.202003156>.

SUN, Q.; AUROUX, A.; SHEN, J. Surface acidity of niobium phosphate and steam reforming of dimethoxymethane over $\text{CuZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -NbP complex catalysts. **Journal of Catalysis**, vol. 244, no. 1, p. 1–9, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.07.027>.

SUN, Z.; MA, T.; TAO, H.; FAN, Q.; HAN, B. Fundamentals and Challenges of Electrochemical CO_2 Reduction Using Two-Dimensional Materials. **Chem**, vol. 3, no. 4, p. 560–587, 2017. DOI 10.1016/j.chempr.2017.09.009. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2017.09.009>.

TAIZ, L.; ZEIGER, E. Fisiologia vegetal: Nutrição mineral. **Benjamin Cummings Publishing Co.**, vol. Inc. Redwo, p. 100-119., 1991. .

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, vol. 24, no. 6, p. 808–818, 2001. <https://doi.org/10.1590/s0100-40422001000600019>.

THANH TRUC, N. T.; GIANG BACH, L.; THI HANH, N.; PHAM, T. D.; THI PHUONG LE CHI, N.; TRAN, D. T.; NGUYEN, M. V.; NGUYEN, V. N. The superior photocatalytic activity of Nb doped $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ direct Z-scheme system for efficient conversion of CO_2 into valuable fuels. **Journal of Colloid and Interface Science**, vol. 540, p. 1–8, 2019. DOI 10.1016/j.jcis.2019.01.005. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.01.005>.

ÜCKER, C. L.; GOETZKE, V.; RIEMKE, F. C.; OLIVEIRA, M. E.; CARRENO, N. L. V.; MORISSO, F. D. P.; TEODORO, M. D.; MASTELARO, V. R.; MOREIRA, M. L.; RAUBACH, C. W.; CAVA, S. da S. The photocatalytic performance of Fe inserted in Nb_2O_5 obtained by microwave-assisted hydrothermal synthesis: Factorial design of experiments. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, vol. 435, no. September 2022, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2022.114294>.

VALENTINI, A.; LARANJEIRA, M. C. M.; FIORI, S.; FÁVERE, V. T. de. PROCESSO ALTERNATIVO PARA REMOÇÃO DE COBRE (II) E NÍQUEL (II) DE SOLUÇÕES AQUOSAS UTILIZANDO CÁPSULAS DE QUITOSANA - ÁLCOOL POLIVINÍLICO. **QUÍMICA NOVA**, vol. 23, no. li, p. 12–15, 2000. .

VELHO, L. Conceitos de Ciência e a Política Científica, Tecnológica e de Inovação. **Sociologias**, , p. 128–153, 2011. .

VICENTINI, R.; BERALDO, R.; AGUIAR, J. P.; OLIVEIRA, F. E.; RUFINO, F. C.; LARRUDE, D. R. G.; DA SILVA, L. M.; ZANIN, H. Niobium pentoxide nanoparticles decorated graphene as electrode material in aqueous-based supercapacitors: Accurate determination of the working voltage window and the analysis of the distributed capacitance in the time domain. **Journal of Energy Storage**, vol. 44, no. September, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.103371>.

VIDAL, M. de F. **Produção e mercado de etanol**. [S. l.: s. n.], 2021.

VIEIRA, J. L.; ALMEIDA-TRAPP, M.; MITHÖFER, A.; PLASS, W.; GALLO, J. M. R. Rationalizing the conversion of glucose and xylose catalyzed by a combination of Lewis and Brønsted acids. **Catalysis Today**, vol. 344, p. 92–101, 2020. DOI 10.1016/j.cattod.2018.10.032. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.10.032>.

VIEIRA, J. L.; PAUL, G.; IGA, G. D.; CABRAL, N. M.; BUENO, J. M. C.; BISIO, C.; GALLO, J. M. R. Niobium phosphates as bifunctional catalysts for the conversion of biomass-derived monosaccharides. **Applied Catalysis A: General**, vol. 617, no. November 2020, 2021a. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2021.118099>.

VIEIRA, J. L.; PAUL, G.; IGA, G. D.; CABRAL, N. M.; BUENO, J. M. C.; BISIO, C.; GALLO, J. M. R. Niobium phosphates as bifunctional catalysts for the conversion of biomass-derived monosaccharides. **Applied Catalysis A: General**, vol. 617, no. March, 2021b. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2021.118099>.

VILLA, K.; MURCIA-LÓPEZ, S.; ANDREU, T.; MORANTE, J. R. Mesoporous WO₃ photocatalyst for the partial oxidation of methane to methanol using electron scavengers. **Applied Catalysis B: Environmental**, vol. 163, p. 150–155, 2015. DOI 10.1016/j.apcatb.2014.07.055. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.07.055>.

VON CAEMMERER, S.; FURBANK, R. T. The C₄ pathway: An efficient CO₂ pump. **Photosynthesis Research**, vol. 77, no. 2–3, p. 191–207, 2003. <https://doi.org/10.1023/A:1025830019591>.

VUOLO, J. H. **Fundamentos Da Teoria De Erros**. 2ª edição. São Paulo: Edgard Blucher; 1996, 1950.

WANG, B.; ALBARRACI, J. N.; SUAZO, S.; PAGI, J. N.; TORRES, Y.; NIKOLLA, E. Advances in methane conversion processes. **Catalysis Today**, vol. 285, p. 147–158, 2017. DOI 10.1016/j.cattod.2017.01.023. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2017.01.023>.

WANG, X.; XI, S.; LEE, W. S. V.; HUANG, P.; CUI, P.; ZHAO, L.; HAO, W.; ZHAO, X.; WANG, Z.; WU, H.; WANG, H.; DIAO, C.; BORGNA, A.; DU, Y.; YU, Z. G.; PENNYCOOK, S.; XUE, J. Materializing efficient methanol oxidation via electron delocalization in nickel hydroxide nanoribbon. **Nature Communications**, vol. 11, no. 1, p. 1–9, 2020. DOI 10.1038/s41467-020-18459-9. Available at: <http://dx.doi.org/10.1038/s41467-020-18459-9>.

WANG, Y.; TORRES, J. A.; SHVIRO, M.; CARMO, M.; HE, T.; RIBEIRO, C. Photocatalytic materials applications for sustainable agriculture. **Progress in Materials Science**, vol. 130, no. March 2021, p. 100965, 2022. DOI 10.1016/j.pmatsci.2022.100965. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2022.100965>.

WEIBIN, Z.; WEIDONG, W.; XUEMING, W.; XINLU, C.; DAWEI, Y.; CHANGLE, S.; LIPING, P.; YUYING, W.; LI, B. The investigation of NbO₂ and Nb₂O₅ electronic structure by XPS, UPS and first principles methods. **Surface and Interface Analysis**, vol. 45, no. 8, p. 1206–1210, 2013. <https://doi.org/10.1002/sia.5253>.

WILLCOTT, M. R. MestRe Nova. **Journal of the American Chemical Society**, vol. 131, no. 36, p. 13180–13180, 2009. <https://doi.org/10.1021/ja906709t>.

WÓJCIK, N. A.; WOLFF, S.; KARCZEWSKI, J.; RYL, J.; ALI, S. Effect of crystallinity on structural, thermal, and in vitro dissolution properties of Na₂O-CaO-Nb₂O₅/MgO-P₂O₅ glass-ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, vol. 43, no. 5, p. 2234–2244, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.12.053>.

WOLSKI, L.; SOBAŃSKA, K.; NOWACZYK, G.; FRANKOWSKI, M.; PIETROWSKI, M.; JAREK, M.; ROZMYŚLAK, M.; PIETRZYK, P. Phosphate doping as a promising approach to improve reactivity of Nb₂O₅ in catalytic activation of hydrogen peroxide and removal of methylene blue via adsorption and oxidative degradation. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 440, no. August, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129783>.

WONGTSCHOWSKI, P. A Indústria Química Brasileira: desafios e oportunidades. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, vol. 22, no. 4, p. 605–606, 2011. <https://doi.org/10.1590/s0103-50532011000400001>.

WOOD, D. L.; TAUC, J. Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors. **Physical Review B**, vol. 5, no. 8, p. 3144–3151, 1972. <https://doi.org/https://doi.org/10.1103/PhysRevB.5.3144>.

WRI, W. R. I. This Interactive Chart Shows Changes in the World's Top 10 Emitters. 2023. **Interactive map**. Available at: <https://www.wri.org/insights/interactive-chart-shows-changes-worlds-top-10-emitters>.

WU, J.; HUANG, Y.; YE, W.; LI, Y. CO₂ Reduction: From the Electrochemical to Photochemical Approach. **Advanced Science**, vol. 4, no. 11, p. 1–29, 2017. <https://doi.org/10.1002/advs.201700194>.

XIA, Z.; ZHANG, X.; SUN, H.; WANG, S.; SUN, G. Recent advances in multi-scale design and construction of materials for direct methanol fuel cells. **Nano Energy**, vol. 65, p. 104048, 2019. DOI 10.1016/j.nanoen.2019.104048. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.104048>.

XIE, J.; JIN, R.; LI, A.; BI, Y.; RUAN, Q.; DENG, Y.; ZHANG, Y.; YAO, S.; SANKAR, G.; MA, D.; TANG, J. Highly selective oxidation of methane to methanol at ambient conditions by titanium dioxide-supported iron species. **Nature Catalysis**, vol. 1, no. 11, p. 889–896, 2018. <https://doi.org/10.1038/s41929-018-0170-x>.

XU, Q.; GUO, M.; XIA, L.; LI, Z.; HE, Q.; ZHAO, D.; ZHENG, K.; NI, M. Temperature Gradient Analyses of a Tubular Solid Oxide Fuel Cell Fueled by Methanol.

Transactions of Tianjin University, vol. 29, no. 1, p. 14–30, 2023. DOI 10.1007/s12209-022-00331-0. Available at: <https://doi.org/10.1007/s12209-022-00331-0>.

YU, K. M. K.; TONG, W.; WEST, A.; CHEUNG, K.; LI, T.; SMITH, G.; GUO, Y.; TSANG, S. C. E. Non-syngas direct steam reforming of methanol to hydrogen and carbon dioxide at low temperature. **Nature Communications**, vol. 3, p. 1230–1237, 2012. DOI 10.1038/ncomms2242. Available at: <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms2242>.

ZENG, M.; WU, Y.; WANG, Y.; ZHANG, Z.; FU, X.; DAI, W. Silver nanoparticle-enhanced photocatalytic CO₂ reduction over Ag/Nb₂O₅ under UV–vis light irradiation. **Applied Catalysis A: General**, vol. 666, no. September, p. 119412, 2023. DOI 10.1016/j.apcata.2023.119412. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2023.119412>.

ZHANG, H.; GAO, S.; GUAN, H.; YANG, W.; LI, Q. Highly selective photocatalytic CO₂ reduction to ethylene in pure water by Nb₂O₅ nanoparticles with enriched surface –OH groups under simulated solar illumination. **Journal of Advanced Ceramics**, vol. 12, no. 8, p. 1641–1654, 2023. <https://doi.org/10.26599/JAC.2023.9220778>.

ZHAO, Y.; ZHOU, X.; YE, L.; TSANG, S. C. E. Nanostructured Nb₂O₅ catalysts. “**Nano Reviews**,” vol. 3, no. 17631, p. 1–11, 2012. DOI 10.3402/nr.v3i0.17631. Available at: <http://dx.doi.org/10.3402/nr.v3i0.17631>.

ZHU, B.; DONG, B.; WANG, F.; YANG, Q.; HE, Y.; ZHANG, C.; JIN, P.; FENG, L. Unraveling a bifunctional mechanism for methanol-to-formate electro-oxidation on nickel-based hydroxides. **Nature Communications**, vol. 14, no. 1, 2023. <https://doi.org/10.1038/s41467-023-37441-9>.

ZIOLEK, M. Niobium-containing catalysts — the state of the art. “**Catalysis Today**,” vol. 78, p. 47–64, 2003. .