

INFLUÊNCIA DA ACIDEZ SUPERFICIAL DA NIOBIA PARA O PROCESSO DE FOTORREDUÇÃO DE CO₂

Gelson T. S. T. da Silva^{1,2*}; André E. Nogueira²; Jessica A. Oliveira^{2,3}; Letícia V. Jodar²; Juliana A. Torres²; Caue Ribeiro²

¹Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos-UFSCar; ²Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA)-Embrapa Instrumentação; ³Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos-UFSCar.

*gelsonttavares@gmail.com

Classificação: Novos materiais e processos em nanotecnologia e suas aplicações no agronegócio.

Resumo

O processo de fotorredução de CO₂ baseado na fotossíntese artificial, é hoje, uma das tecnologias de geração de energia renovável de maior interesse científico, devido a sua simplicidade e eficiência. Desta forma, se faz necessário entender os aspectos que podem de alguma forma influenciar na melhoria desses sistemas. Neste contexto, nós reportamos a síntese de nanopartículas de óxido de nióbio (Nb₂O₅·nH₂O) obtidas através do método de peróxido oxidante (OPM), seguida de um tratamento térmico a 200 e 400 °C onde foi possível avaliar a influência da calcinação no processo de fotorredução de CO₂ sob radiação ultravioleta. Os materiais sintetizados foram caracterizados usando técnicas como a difração de raios X, espectroscopia de infravermelho e microscopia eletrônica de varredura. A amostra sem o tratamento térmico e a calcinada a 200 °C apresentaram grupos superficiais ácidos (Brønsted), desempenhando grande influência no processo de fotorredução de CO₂, ao exibir seletividade para a geração de CO. Entretanto, tanto os materiais calcinados a 200 °C, quanto a 400 °C apresentaram uma melhor performance fotocatalítica para produção CH₄. Desta forma, podemos observar que o material calcinado a 200 °C apresentou-se como um catalisador bifuncional.

Palavras-chave: Fotossíntese artificial; Óxido de nióbio, Metano; Semicondutor; Monóxido de carbono.

INFLUENCE OF NIOBIUM SURFACE ACIDITY FOR THE CO₂ PHOTOREDUCTION PROCESS

Abstract

The CO₂ photoreduction process based on artificial photosynthesis is today one of the technologies of renewable energy generation of greater scientific interest due to its simplicity and efficiency. In this way, it is necessary to understand the aspects that can somehow influence the improvement of these systems. In this context, we report the synthesis of niobium oxide nanoparticles (Nb₂O₅·nH₂O) obtained by the oxidative peroxide method (OPM), followed by thermal treatment at 200 and 400 °C where it was possible to evaluate the influence of the calcination in the process of CO₂ photoreduction under ultraviolet radiation. The synthesized materials were characterized using techniques such as X-ray diffraction, infrared spectroscopy, and scanning electron microscopy. The sample without thermal treatment and calcined at 200 °C presented superficial acidic groups (Brønsted), which had a great influence on the process of CO₂ photoreduction, in which these materials exhibited a selectivity for the generation of CO, however, the materials calcined at 200 and 400 °C presented higher photocatalytic performance for CH₄ production. In this way, we can observe that the material calcined at 200 °C presented itself as a bifunctional catalyst.

Keywords: Artificial photosynthesis; niobium oxide; methane; semiconductor; carbon monoxide.

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos os níveis de dióxido de carbono (CO₂), principal produto gerado na queima de combustíveis fósseis, vem aumentando consideravelmente (REITHMEIER et al. 2012). Embora este gás seja essencial para o processo de fotossíntese natural das plantas, em grandes concentrações

traz malefícios ao meio ambiente, como por exemplo, o chamado efeito estufa intensificado. Afim de diminuir esse efeito colateral provocado pela presença de CO_2 em excesso na atmosfera, algumas estratégias vem sendo estudadas, como a estocagem ou reaproveitamento desse gás. O processo de reaproveitamento se torna mais interessante devido a possibilidade de geração de produtos com alto valor comercial, como etanol, metano e ácido fórmico. Dessa forma o processo de fotorredução utilizando semicondutores óxidos, vem apresentando bons resultados na conversão de CO_2 .

O pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) é um semicondutor que apresenta propriedades (estabilidade, baixa toxicidade, entre outras) ideais para aplicação no processo de fotorredução de CO_2 . Este óxido apresentou bons resultados no processo de degradação de poluentes orgânicos como corantes e pesticidas (LOPES et al. 2014). Portanto, o trabalho teve como objetivo, sintetizar o Nb_2O_5 através do método dos peróxidos oxidantes e avaliar a influência do tratamento térmico na atividade do semicondutor frente ao processo de fotorredução de CO_2 sob radiação UV.

2 MATERIAL E MÉTODOS

O precursor oxalato amoniacal de nióbio (CBMM, Brazil) foi dissolvido em água destilada (140 mL) sob vigorosa agitação e após completa dissolução foi adicionado à solução 60 mL de peróxido de hidrogênio. A solução que inicialmente era transparente tonou-se amarela, que indica a formação de um peróxido complexo de nióbio (PCN). Ainda sob agitação a solução foi aquecida a 80 °C por 1h para a formação de um gel amarelo. Após a completa formação do gel, o produto foi então esfriado a temperatura ambiente e finalmente separado via centrifugação. Logo após, o sólido foi seco a 60 °C por 12h. O material formado, $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ com a superfície modificada, foi então nomeado de $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-OPM}$. O $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-OPM}$ foi calcinado a duas temperaturas, 200 e 400 °C, ambos tratamentos foram realizados por 2h com rampa de aquecimento de 10 °C \cdot min⁻¹ em cadinhos de alumina. As amostras calcinadas em diferentes temperaturas foram nomeadas como $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-200 °C}$ and $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-400 °C}$, para as amostras calcinadas a 200 e 400 °C, respectivamente.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os padrões de DRX do precursor e das amostras de Nb_2O_5 sintetizadas estão apresentados na Figura 1(a). Através da intensidade e largura dos picos, pode se concluir que o oxalato amoniacal de nióbio (precursor) apresenta uma boa cristalinidade, diferentemente dos materiais sintetizados, onde até mesmo a elevadas temperaturas (400 °C) os materiais apresentaram padrões de DRX característicos de materiais amorfos (picos alargados), típico estado cristalino do $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ com elevada acidez de Brønsted (LUISA MARIN et al. 2014). A Figura 1(b) exhibe os espectros de infravermelho da amostra $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-OPM}$ e dos materiais obtidos após a calcinação a 200 e 400 °C ($\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-200 °C}$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-400 °C}$). Como pode ser observado na Figura 1(b), as amostras de $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-OPM}$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-200 °C}$ apresentam bandas em 1716, 1400, 1269 cm^{-1} , atribuídas aos grupamentos C=O, C(=O)₂ e N-O, demonstrando que ambas as amostras ainda apresentam resíduos do precursor. As bandas em 3132 e 3454 cm^{-1} , podem ser atribuídas a hidroxilas e moléculas de águas adsorvidas na superfície do semicondutor. A diminuição da intensidade dessas bandas principalmente a de 3132 cm^{-1} (ESTEVEZ et al. 2008), está diretamente relacionada com a diminuição da acidez superficial do material, uma vez que essas hidroxilas, nesse caso, se comportam como um ácido de Brønsted, grupamentos doadores de prótons. A Figura 1(c-e) apresenta as imagens representativas das amostras sintetizadas. Na Figura 1(c) pode ser observado que as amostra sem tratamento térmico ($\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-OPM}$) apresentam nanopartículas esféricas aglomeradas. As amostras calcinadas apresentam também morfologia esférica, no entanto pode ser observado a presença de algumas placas, devido ao processo de sinterização das nanopartículas a altas temperaturas, demonstrando assim, que não há uma diferença significativa na morfologia dos materiais preparados.

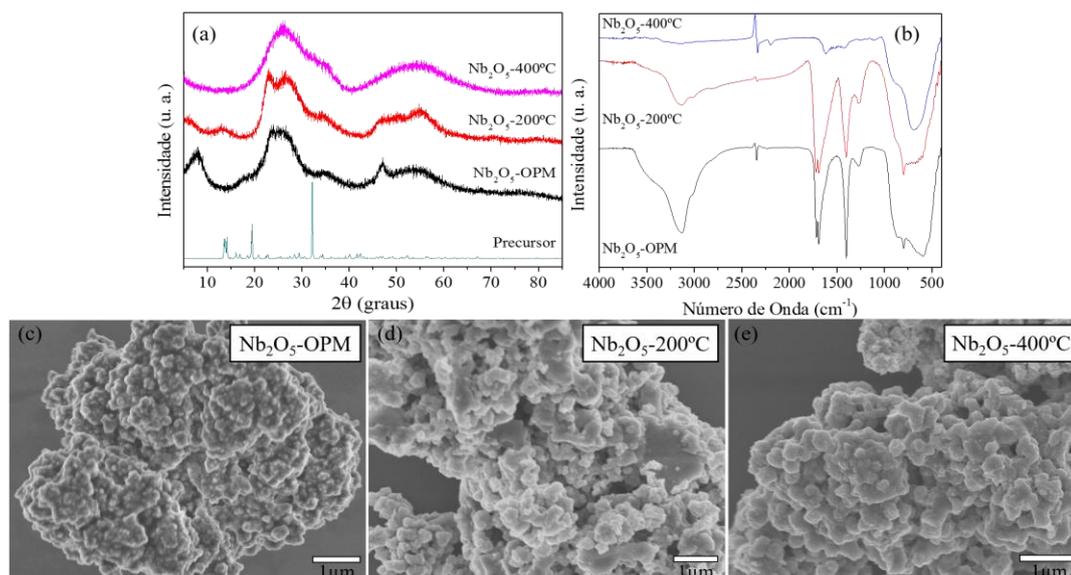


Figura 1. DRX (a), FTIR (b) e MEV (c-e) da amostra de Nb₂O₅-OPM e dos materiais calcinados a 200 e 400°C.

A Figura 2 apresenta a produção de CH₄ e CO usando os diferentes catalisadores sintetizados. Na Figura 2(a) pode ser observado que todos os materiais sintetizados apresentam potenciais como fotocatalisadores para conversão de CO₂ em CH₄, embora a amostra Nb₂O₅-200 °C apresenta uma maior eficiência comparado com as demais. Na Figura 2 (b), pode ser observado que a amostra Nb₂O₅-200 °C também apresentou uma maior atividade para conversão de CO₂ em CO, com relação as demais amostras. A amostra que apresentou a menor eficiência para conversão de CO₂ em CO foi a Nb₂O₅-400 °C, indicando que uma menor acidez superficial pode trazer uma maior seletividade para formação de CH₄ do que CO.

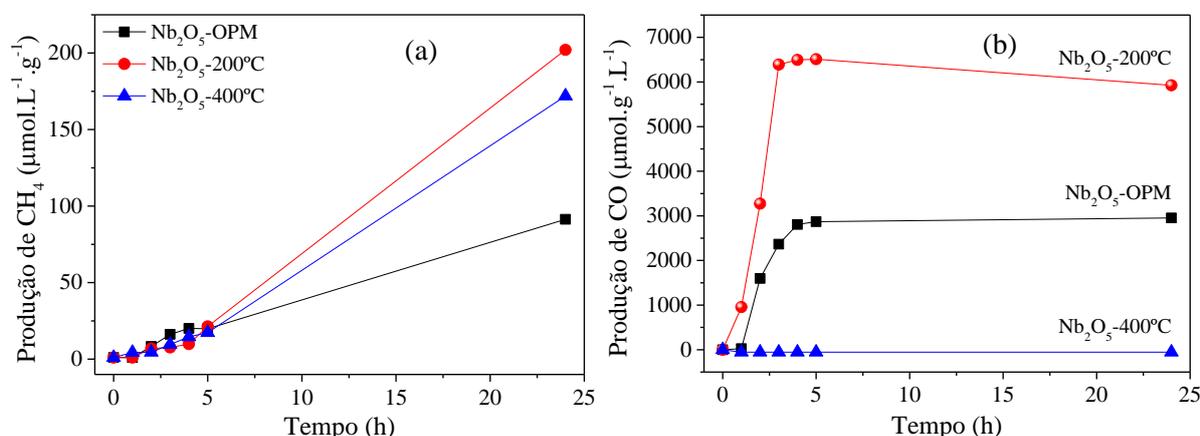


Figura 2- Reação de fotoredução de CO₂ para produção de CH₄ (a) e CO (b), catalisada pela presença das amostras sintetizadas.

4 CONCLUSÃO

As nanopartículas de óxido de nióbio sintetizadas apresentaram características amorfas típico do estado cristalino do Nb₂O₅.nH₂O com elevada acidez de Brønsted, além de morfologias semelhantes, com presença de partículas esféricas. Estes materiais apresentaram uma elevada eficiência na fotoredução de CO₂, com seletividade para produção tanto de CH₄ quanto de CO. Entre eles, destaca-se o Nb₂O₅ calcinado a 200 °C, o qual apresentou características bifuncionais com maior rendimento para os dois principais produtos. Além disso, observou-se que a acidez de Bronsted está

diretamente relacionada com a conversão de CO_2 em CH_4 , já que amostra com menor acidez apresentou uma maior conversão deste produto.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao suporte financeiro dado pela CAPES, FAPESP (16/21515-7), CNPq (402.287/2013-4) e a Embrapa Rede AgroNano.

REFERÊNCIAS

ESTEVES, A.; OLIVEIRA, L. C. A.; RAMALHO, T. C.; et al. New materials based on modified synthetic Nb_2O_5 as photocatalyst for oxidation of organic contaminants. *Catalysis Communications*, v. 10, n. 3, p. 330–332, 2008.

LOPES, O. 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*, v. 144, p. 800–808, 2014.

LUISA MARIN, M.; HALLETT-TAPLEY, G. L.; IMPELLIZZERI, S.; et al. Synthesis, acid properties and catalysis by niobium oxide nanostructured materials. *Catalysis Science and Technology*, v. 4, n. 9, p. 3044–3052, 2014.

REITHMEIER, R.; BRUCKMEIER, C.; RIEGER, B. Conversion of CO_2 via Visible Light Promoted Homogeneous Redox Catalysis. *Catalysts*, v. 2, n. 4, p. 544–571, 2012.