

## REDUÇÃO FOTOCATALÍTICA DE CO<sub>2</sub>: INFLUÊNCIA DO CARÁTER BÁSICO DO MgO

Juliana A. Torres<sup>1\*</sup>, André E. Nogueira<sup>1</sup>, Gelson T. S. T. da Silva<sup>1</sup>, Caue Ribeiro<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro 1452, 13560-970, São Carlos, SP, Brasil

\*julianaarriel@hotmail.com

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

### Resumo

Heteroestruturas do tipo TiO<sub>2</sub>/MgO são altamente eficientes em reações de fotorredução de CO<sub>2</sub>, principalmente devido à elevada capacidade do MgO em adsorver essas moléculas. Desta forma, obteve-se o MgO pela calcinação de Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·7H<sub>2</sub>O e o TiO<sub>2</sub> por um método hidrotérmico. Os semicondutores foram misturados em diferentes proporções (m/m) e calcinados para a obtenção das heteroestruturas. Observou-se que a presença de MgO favoreceu a reação de fotorredução de CO<sub>2</sub> apenas com a heteroestrutura TiO<sub>2</sub>/MgO 1% comparada com o TiO<sub>2</sub> puro. Além disso, em solução de NaOH 0,1 M a produção de metano pela heteroestrutura com 1% de MgO foi consideravelmente maior do que em água, confirmando que em solução básica o CO<sub>2</sub> permanece mais solúvel aumentando o rendimento da reação.

**Palavras-chave:** Fotorredução; Heteroestruturas; Metano; Fotossíntese artificial.

### PHOTOCATALYTIC REDUCTION OF CO<sub>2</sub>: INFLUENCE OF THE BASIC CHARACTER OF MgO

#### Abstract

TiO<sub>2</sub>/MgO heterostructures are highly efficient in CO<sub>2</sub> photoreduction reactions, mainly due to the high capacity of MgO in adsorbing these molecules. In this way, the MgO was obtained by the calcination of Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·7H<sub>2</sub>O and TiO<sub>2</sub> by a hydrothermal method. The semiconductors were mixed in different proportions (m/m) and calcined to obtain the heterostructures. It was observed that the presence of MgO favored the CO<sub>2</sub> photoreduction reaction only with the 1% TiO<sub>2</sub>/MgO heterostructure compared to the pure TiO<sub>2</sub>. Moreover, in 0.1 M NaOH solution the methane production by the heterostructure with 1% MgO was considerably higher than in water, confirming that in basic solution the CO<sub>2</sub> remains more soluble increasing the yield of the reaction.

**Keywords:** Photoreduction; Heterostructures; Methane; Artificial photosynthesis.

**Publicações relacionadas:** este trabalho ainda se encontra em fase de desenvolvimento e, portanto, não gerou publicação.

## 1 INTRODUÇÃO

A proteção ambiental é um dos temas que vem sendo objetivo de vários debates de âmbito mundial, e dentro deste aspecto, o aumento do consumo de energia resultante da queima de combustíveis fósseis, aliado a elevada taxa de emissão de CO<sub>2</sub> na atmosfera, tem estimulado pesquisadores a buscar alternativas que reduzam essas emissões de gases responsáveis pelo efeito estufa. Uma tecnologia que vem sendo estudada é a redução fotocatalítica do CO<sub>2</sub>, a qual é capaz de converter este gás em produtos de maior valor agregado, tais como metano, monóxido de carbono, metanol, entre outros (ZHAO et al., 2017). Inúmeros semicondutores têm sido empregados como fotocatalisadores, e entre eles o mais conhecido é dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) devido ao seu baixo custo, alta estabilidade química, elevada disponibilidade e razoável atividade fotocatalítica. Entretanto, apesar destas vantagens, sua eficiência é limitada pela ampla energia de band gap (~3,2 eV) e a rápida recombinação dos pares elétron/buraco. Desta forma, é imprescindível modificar o TiO<sub>2</sub> para melhorar

a sua atividade fotocatalítica, e uma alternativa é através da formação de heteroestruturas (TAN et al., 2015; TOBAJAS, BELVER, RODRIGUEZ, 2017). Além disso, um dos desafios ainda iminentes, está na baixa capacidade de adsorção de  $\text{CO}_2$  na presença de vapor de água pelos óxidos comumente empregados e na dessorção limitada dos produtos ou intermediários (LIU et al., 2014). Dentro deste contexto, vários fotocatalisadores são utilizados para aumentar a eficiência deste processo, e entre eles destaca-se o óxido de magnésio ( $\text{MgO}$ ), uma vez que seu precursor é relativamente barato, é facilmente sintetizado apresentando uma elevada área superficial, e principalmente devido à sua natureza básica que favorece significativamente a adsorção de moléculas de  $\text{CO}_2$  (SELVARATNAM; KOODALI, 2017). Heterojunções do tipo  $\text{TiO}_2/\text{MgO}$  podem ativar moléculas de  $\text{CO}_2$  adsorvidas, o que promove a produção de  $\text{HCO}_3^-$ , um possível intermediário para produção de hidrocarbonetos combustíveis, além de retardar a recombinação dos pares elétron/buraco (BAYAL; JEEVANANDAM, 2014; WANG et al., 2016).

Desta forma, o objetivo deste trabalho foi sintetizar um material nanoestruturado a fim de reduzir a elevada taxa de recombinação dos transportadores de carga do  $\text{TiO}_2$ , além de aumentar a adsorção de moléculas de  $\text{CO}_2$  pelo uso de  $\text{MgO}$ . Além disso, avaliou-se tanto a atividade fotocatalítica em água e solução básica quanto as características estruturais e morfológicas do  $\text{MgO}$  puro e da heteroestrutura  $\text{TiO}_2/\text{MgO}$ .

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

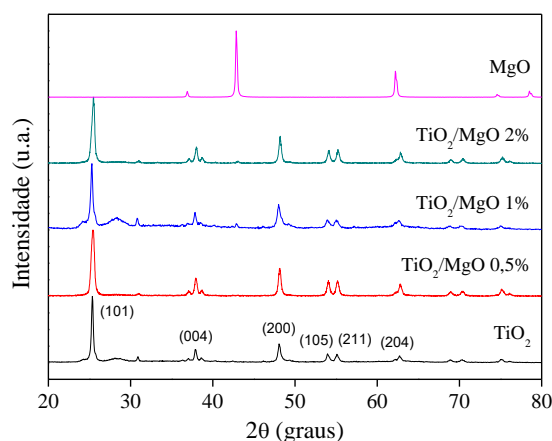
Para obtenção do  $\text{MgO}$  calcinou-se o  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  à  $500^\circ\text{C}$  por 2 h com uma rampa de aquecimento de  $3^\circ\text{C}/\text{min}$ . Já a síntese do  $\text{TiO}_2$  foi feita de acordo com ZHAO et al. (2017). Os nanobastões de  $\text{TiO}_2$  foram preparados por duas etapas através do método hidrotérmico. Inicialmente, o  $\text{TiO}_2$  P25 foi dispersado em uma solução 10 M de  $\text{NaOH}$  e aquecido a  $140^\circ\text{C}$  por 24 h em um copo de Teflon para produzir o titanato de sódio. Os produtos foram lavados e centrifugados várias vezes com água destilada até a obtenção de um pH 10. Em seguida, 2 g de titanato de sódio foram dispersos em água destilada e submetidos a um segundo processo hidrotérmico a  $200^\circ\text{C}$  por 12 h. O material resultante foi separado por centrifugação e lavado com água destilada até pH 7,0. Finalmente, os nanobastões foram secos a  $60^\circ\text{C}$  por 12 h. Para a síntese da heteroestrutura do tipo  $\text{TiO}_2/\text{MgO}$ , misturou-se os dois óxidos nas proporções 0,5; 1,0 e 2,0% (m/m) e calcinou-se à  $150^\circ\text{C}$  por 2 h, com uma rampa de aquecimento de  $3^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Para as reações de fotorredução de  $\text{CO}_2$ , os ensaios foram realizados em um reator de 200 mL e sob luz UV (lâmpada de 5 W). Uma massa de 100 mg das diferentes proporções das heteroestruturas e do  $\text{TiO}_2$  puro foram dispersos em 100 mL de água destilada ou em 100 mL de uma solução 0,1 M de  $\text{NaOH}$ , no caso da heteroestrutura de 1%  $\text{MgO}/\text{TiO}_2$ . A princípio,  $\text{CO}_2$  foi borbulhado no sistema durante 10 minutos para garantir que todo oxigênio dissolvido fosse eliminado. Em intervalos de tempo determinados, alíquotas de 200  $\mu\text{L}$  da fase gasosa foram coletadas e analisadas em um cromatógrafo gasoso (modelo CP-3800, Varian, equipado com um CG-TCD e CG-FID) para determinação e quantificação dos produtos formados. No caso destes materiais, a fotoatividade foi monitorada pela produção de metano ( $\text{CH}_4$ ).

Os materiais sintetizados foram caracterizados por difratometria de raios-X (DRX) usando radiação  $\text{CuK}\alpha$  com  $\lambda = 0,15406$  nm, empregando um difratômetro Shimadzu XRD 6000, operado a 30 mA e 30 kV, na faixa de  $5$  a  $80^\circ$ . A morfologia das partículas foi caracterizada por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FESEM, JEOL JSM 6701F) operado a 5 KV.

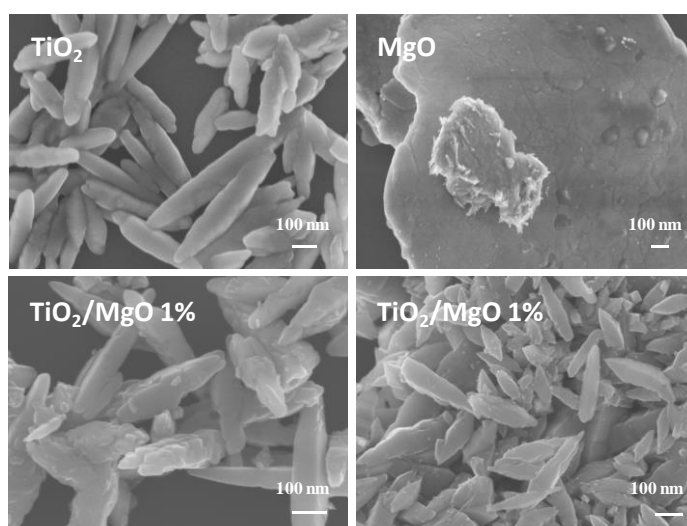
## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura (1) apresenta os difratogramas de raios-X das diferentes heteroestruturas sintetizadas e do  $\text{TiO}_2$  puro. Observa-se que todas as amostras apresentaram os mesmos picos de difração correspondentes à fase anatase do  $\text{TiO}_2$ , com difrações de Bragg em  $2\theta = 25,3^\circ, 37,8^\circ, 48,1^\circ, 53,9^\circ, 55,0^\circ$  e  $62,7^\circ$  referindo-se respectivamente aos planos de difração (101), (004), (112), (200), (105), (211) e (204). Entretanto, não observou-se picos característicos do  $\text{MgO}$ , resultado esperado em função da pequena quantidade deste óxido nas heteroestruturas.



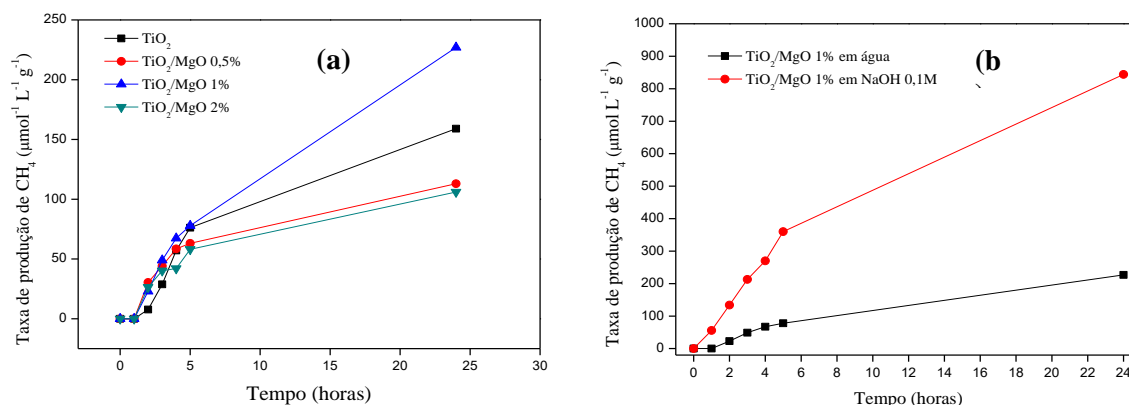
**Figura 1.** Difratoograma de raios-X

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada a fim de analisar as características morfológicas dos semicondutores isolados, MgO e TiO<sub>2</sub>, e da heteroestrutura MgO/TiO<sub>2</sub> 1% para fins de comparação (Figura 2). Os nanobastões característicos da fase anatase do TiO<sub>2</sub> foram claramente observados na micrografia deste óxido e na heteroestrutura.



**Figura 2.** Análise de microscopia eletrônica.

A Figura 3 (a) ilustra a taxa de produção de metano a partir da fotorredução de CO<sub>2</sub>. Pode-se observar que a heteroestrutura TiO<sub>2</sub>/MgO 1% apresentou a maior taxa de produção, enquanto as heteroestruturas com 0,5% e 2% de MgO apresentaram uma menor taxa comparada com o TiO<sub>2</sub> puro. Para buscar uma melhor compreensão do processo, a reação de fotorredução foi realizada em meio básico (solução 0,1 M de NaOH), uma vez que de acordo com Karamian e Sharifnia (2016) soluções alcalinas dissolvem mais o CO<sub>2</sub> comparado com a água pura. Segundo os autores, o uso de NaOH não apenas aumenta a solubilidade do CO<sub>2</sub>, mas também melhora a redução do CO<sub>2</sub> em função da maior concentração de íons OH<sup>-</sup>, os quais retardam a taxa de recombinação dos pares elétron/buraco. Em geral, aumentando a alcalinidade aumenta-se a adsorção de moléculas de CO<sub>2</sub> levemente ácidas na superfície do fotocatalisador em sistemas líquidos-sólidos, aumentando consequentemente o rendimento da reação. Como pode ser visto na Figura 3 (b) os resultados obtidos corroboram com a teoria acima exposta, uma vez que a produção de metano em solução básica aumentou consideravelmente comparada com a reação em água. Entretanto, as reações de fotorredução em solução de NaOH com as outras heteroestruturas (TiO<sub>2</sub>/MgO 0,5% e TiO<sub>2</sub>/MgO 2%) ainda serão realizadas a fim de se verificar se as mesmas seguem o mesmo comportamento.



**Figura 3.** Taxa de produção de metano em água (a) e em solução de 0,1 M NaOH (b).

#### 4 CONCLUSÃO

Diferentes proporções de heteroestruturas do tipo  $\text{TiO}_2/\text{MgO}$  foram sintetizadas através da mistura física dos semicondutores  $\text{TiO}_2$  e  $\text{MgO}$  seguida de calcinação, e empregados em reações de fotorredução de  $\text{CO}_2$ . Observou-se que a adição de 1% de  $\text{MgO}$  em  $\text{TiO}_2$  aumentou a eficiência de produção de metano em solução aquosa comparado com o  $\text{TiO}_2$  puro. Já em solução de 0,1 M de  $\text{NaOH}$  a produção de metano aumentou consideravelmente utilizando a mesma heteroestrutura. Tanto o  $\text{MgO}$  quanto a solução alcalina na reação de fotorredução do  $\text{CO}_2$  aumentaram a taxa de produção de metano.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao suporte financeiro dado pela CAPES, FAPESP (Proc. 2016/21515-7) e a Rede AgroNano.

#### REFERÊNCIAS

- BAYAL, N.; JEEVANANDAM, P. Synthesis of  $\text{TiO}_2$ - $\text{MgO}$  mixed metal oxide nanoparticles via a sol-gel method and studies on their optical properties. *Ceramics International*, v. 40, p. 15463-15477, 2014.
- KARAMIAN, E.; SHARIFNIA, S. On the general mechanism of photocatalytic reduction of  $\text{CO}_2$ . *Journal of  $\text{CO}_2$  Utilization*, v. 16, p. 194-203, 2016.
- LIU, L. et al.  $\text{CO}_2$  photoreduction with  $\text{H}_2\text{O}$  vapor by porous  $\text{MgO-TiO}_2$  microspheres: effects of surface  $\text{MgO}$  dispersion and  $\text{CO}_2$  adsorption – desorption dynamics. *Catalysis Science & Technology*, v. 4, p. 1539-1546, 2014.
- SELVARATNAM, B.; KODALI, R. T.  $\text{TiO}_2$ - $\text{MgO}$  mixed oxide nanomaterials for solar energy conversion. *Catalysis Today*, In Press, 2017.
- TAN, L-L. et al. Visible-light-active oxygen-rich  $\text{TiO}_2$  decorated 2D graphene oxide with enhanced photocatalytic activity toward carbon dioxide reduction. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 179, p. 160-170, 2015.
- TOBAJAS, M.; BELVER, C.; RODRIGUEZ, J. J. Degradation of emerging pollutants in water under solar irradiation using novel  $\text{TiO}_2$ - $\text{ZnO}/\text{clay}$  nanoarchitectures. *Chemical Engineering Journal*, v. 309, p. 596-606, 2017.
- WANG, F. et al. Synthesis of bionic- macro/microporous  $\text{MgO}$ - modified  $\text{TiO}_2$  for enhanced  $\text{CO}_2$  photoreduction into hydrocarbon fuels. *Chinese Journal of Catalysis*, v. 37, p. 863-868, 2016.
- ZHAO, H. et al. Enhancing photocatalytic  $\text{CO}_2$  reduction by coating an ultrathin  $\text{Al}_2\text{O}_3$  layer on oxygen deficient  $\text{TiO}_2$  nanorods through atomic layer deposition. *Applied Surface Science*, v. 404, p. 49-56, 2017.