

CONVERSÃO FOTOELECTROCATALÍTICA DE CO₂ E BIOGÁS EM PRODUTOS DE INTERESSE ENERGÉTICO UTILIZANDO SEMICONDUTORES NANOESTRUTURADOS DE Ti/TiO₂ MODIFICADOS COM ÓXIDO DE COBRE

Laís Bresciani^a, Leticia Vognach^a, Carlos Henrique Lagemann^a e Simone Stulp^{*.a, }

^aCentro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade do Vale do Taquari, 95914-014 Lajeado – RS, Brasil

Recebido em 13/06/2019; aceito em 01/11/2019; publicado na web em 16/01/2020

PHOTOELECTROCATALYTIC CONVERSION OF CO₂ AND BIOGAS INTO PRODUCTS OF ENERGY INTEREST USING Ti/TiO₂ NANOSTRUCTURED SEMICONDUCTORS MODIFIED WITH COPPER. This work describes the superficial modification of Ti/TiO₂ nanotubes by copper oxide electrochemical deposition, in different temperatures (25 and 65 °C), and its application on the photoelectrocatalytic conversion of CO₂ and biogas in products of energy interest. The different temperatures deposition resulted in the formation of different geometric forms on the surface of Ti/TiO₂ nanotubes and in different photoelectrocatalytic activities. The photoelectrocatalytic conversion in 0.1 mol L⁻¹ Na₂SO₄ with application of -0.1 V and UV irradiation resulted in the formation of acetone and methanol from CO₂ and acetone and ethanol from biogas, being that the acetone production was higher for the semiconductor synthesized at 65 °C, while the methanol and ethanol production was higher for the semiconductor at 25 °C. The different characteristics observed, as well as the preferential formation of different products of photoelectrocatalytic reactions for semiconductors synthesized with different electrochemical deposition temperatures are discussed.

Keywords: photoelectrocatalysis; conversion of CO₂ and biogas; modification of Ti/TiO₂ nanotubes; copper oxide.

INTRODUÇÃO

A conversão de dióxido de carbono (CO₂) emitido na atmosfera e presente no biogás em produtos combustíveis de valor agregado ou em substâncias químicas de interesse industrial tornou-se um dos maiores desafios ambientais da atualidade com o objetivo de minimizar as mudanças ambientais causadas pelas emissões antropogênicas de gases de efeito estufa, que levam ao aquecimento global.^{1,2} Entre as diversas possibilidades, a conversão de CO₂ a produtos de interesse energético e industrial através da técnica de fotoeletrocatalise têm recebido grande atenção.^{1,3-15}

Na sua versão mais comum, a fotoeletrocatalise consiste em um semicondutor que absorve fótons e permite a passagem de elétrons da banda de valência para a banda de condução com geração de pares de elétrons/lacunas⁺ (e⁻/h⁺). Os elétrons são coletados no fotoânodo e são conduzidos até o contra eletrodo, no qual ocorrem as reações de redução, e no fotoânodo as lacunas geradas são consumidas por reações de oxidação.¹⁶ A conversão fotoeletrocatalítica de CO₂ ocorre em um processo de múltiplas etapas que estão baseadas na transferência de múltiplos elétrons fotogerados e também na formação de radicais hidrogênio para produzir hidrocarbonetos.¹⁷

Esse processo pode levar à formação de uma ampla variedade de produtos, tais como metano, álcoois, aldeídos e ácidos carboxílicos, e uma aplicação promissora para a conversão fotoeletrocatalítica de CO₂ em hidrocarbonetos pode ser o enriquecimento energético do biogás. Nesse processo, o CO₂ pode ser convertido em um combustível adicional, como metano, metanol, etanol, dentre outros compostos, aumentando assim a eficiência energética da mistura gasosa e evitando sua liberação para a atmosfera.¹⁸

Os principais desafios atuais no campo da fotoeletrocatalise estão voltados no desenvolvimento de materiais semicondutores que possuam alta atividade, estabilidade e fotoatividade aprimorada.¹⁹ Há na literatura relatos sobre o uso de óxido de cobre como um bom material para a formação de álcoois^{6,7,9,20} por ser relativamente barato,

por ser um semicondutor tipo p com *bandgap* de $E_g = 1,7-2,1$ eV e por ter energia da banda de valência apropriada para a redução do CO₂.^{21,22} Porém, esse óxido pode sofrer fotocorrosão nos processos fotocatalíticos, comprometendo sua estabilidade quando aplicado para a redução de CO₂ por meio de fotoeletrocatalise.²³

Com o objetivo de melhorar a estabilidade do óxido de cobre, além de desenvolver um bom material para a redução de CO₂ na formação de álcoois e hidrocarbonetos, a combinação de óxido de cobre com TiO₂ tem sido relatada.²⁴⁻²⁷ Essa combinação é justificada, pois o TiO₂ é um dos materiais mais utilizados nas técnicas fotocatalíticas devido às suas características, tais como estabilidade química, insolubilidade em água, não ser tóxico, ser de baixo custo e permitir a ativação por luz solar.^{28,29} Além disso, a combinação de óxido de cobre com TiO₂ proporciona um aumento potencial na eficiência fotocatalítica, especialmente quando a luz visível é utilizada.³⁰

Dentro desse contexto, este trabalho tem como objetivo a aplicação da técnica de fotoeletrocatalise na conversão de CO₂ e biogás em produtos combustíveis de interesse energético, por meio da avaliação da eficiência de aplicação de diferentes eletrodos de Ti/TiO₂ modificados com óxido de cobre, em diferentes temperaturas.

PARTE EXPERIMENTAL

Síntese dos semicondutores de Ti/TiO₂/óxido de cobre

Inicialmente, realizou-se a síntese do semicondutor de titânio modificado com óxido de titânio (Ti/TiO₂) por meio de oxidação anódica da placa de titânio, conduzida numa solução eletrolítica de fluoreto de amônio 0,25% em glicerol contendo 10% de água ultrapura, seguido pela calcinação em mufla a 450 °C durante 30 minutos.³¹ Após a caracterização do semicondutor de Ti/TiO₂, realizou-se a modificação superficial com óxido de cobre por deposição eletroquímica de filmes de óxido, conduzida numa solução eletrolítica constituída por sulfato de cobre II pentahidratado 0,4 mol L⁻¹ e ácido láctico 3 mol L⁻¹. O cobre é estabilizado por complexação com íon lactato e o pH da solução foi ajustado a 9 pela adição de hidróxido de sódio 3 mol L⁻¹.³² Os filmes

*e-mail: stulp@univates.br

de óxido de cobre foram depositados sobre a superfície do Ti/TiO₂ em uma célula eletroquímica composta por três eletrodos, sendo o Ti/TiO₂ utilizado como eletrodo de trabalho (11,25 cm²), um fio de cobre utilizado como contra-eletrodo e um eletrodo de Ag/AgCl em KCl 3 mol L⁻¹ utilizado como eletrodo de referência. O potencial aplicado foi de -0,45 V e a deposição eletroquímica foi realizada em um potenciostato Autolab/PGSTAT 128N da Autolab/Eco Chemie durante 30 minutos. Além disso, para fins comparativos, realizou-se a deposição eletroquímica com a solução à 25 °C e 65 °C.

Caracterização dos semicondutores sintetizados

A morfologia dos semicondutores de Ti/TiO₂ e Ti/TiO₂/óxido de cobre sintetizados à 25 °C e 65 °C foi analisada utilizando um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), marca Carl Zeiss LS-10. Após, realizou-se a avaliação do tamanho dos nanotubos e das partículas estruturais através do software ImageJ. A composição dos semicondutores foi confirmada através da análise de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), marca Oxford Instruments, além de análises de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), a partir da qual os espectros dos semicondutores de Ti/TiO₂/óxido de cobre sintetizados à 25 °C e 65 °C foram obtidos utilizando um acessório de ATR (refletância total atenuada) e um espectrômetro IRAffinity-1 da Shimadzu na faixa de 4000 a 400 cm⁻¹.

Para verificar a fotoatividade dos semicondutores, foram realizados ensaios de fotocorrente utilizando o método de voltametria de varredura linear por meio de um potenciostato Autolab/PGSTAT 128N da Autolab/Eco Chemie. As análises foram realizadas em solução de Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ com e sem irradiação de luz UV/Vis (lâmpada de vapor de mercúrio de 250 W de alta pressão), condições de claro e escuro. Utilizou-se um sistema eletroquímico de três eletrodos, sendo o semicondutor de Ti/TiO₂/óxido de cobre utilizado como eletrodo de trabalho, uma placa de 70TiO₂/30RuO₂ DSA® utilizada como contra-eletrodo e Ag/AgCl em KCl 3 mol L⁻¹ utilizado como eletrodo de referência. Aplicou-se um potencial de -0,8 V até 0,1 V, utilizando uma velocidade de varredura de 0,01 V s⁻¹.⁷ O ensaio foi realizado para os semicondutores de Ti/TiO₂/óxido de cobre sintetizados à 25 °C e 65 °C.

Conversão fotoeletrocatalítica de CO₂ e biogás sobre semicondutores de Ti/TiO₂/óxido de cobre

A conversão fotoeletrocatalítica de CO₂ e biogás foi realizada em sistema aberto e em meio aquoso. Para as análises, utilizou-se CO₂ industrial (White Martins) e biogás obtido após o processo de digestão anaeróbica de biomassas residuais de uma Cooperativa de alimentos do Vale do Taquari - RS, com composição aproximada de 66,45% de CH₄, 23,89% de CO₂ e 9,66% de outros gases. A solução eletrolítica utilizada foi de Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, sendo ela saturada com o gás (CO₂ ou biogás), por borbulhamento, durante 40 minutos antes do início da FEC. As análises de conversão fotoeletrocatalítica foram realizadas em uma célula eletroquímica de três eletrodos contendo o semicondutor de Ti/TiO₂/óxido de cobre, utilizado como eletrodo de trabalho, uma placa de 70TiO₂/30RuO₂ DSA®, utilizada como contra-eletrodo e Ag/AgCl em KCl 3 mol L⁻¹ utilizado como eletrodo de referência, além de uma lâmpada de vapor de mercúrio de 250 W de alta pressão inserida em um tubo de quartzo. A temperatura do sistema foi mantida a 10 °C através de uma camisa dupla, com auxílio de um banho termostatizado. Para o processo FEC, o eletrodo de trabalho foi submetido a um potencial de -0,1 V, com borbulhamento de gás durante todo o experimento (2 horas). Além do tempo total, experimentos com tempos intermediários foram realizados para compreensão das reações ocorridas. Após, alíquotas

foram retiradas da solução eletrolítica para analisar os produtos de conversão fotoeletrocatalítica de CO₂ e biogás. As análises foram realizadas para os semicondutores de Ti/TiO₂/óxido de cobre sintetizados à 25 °C e 65 °C, em triplicatas. Os resultados são expressos como médias acompanhadas de desvio padrão.

Identificação e quantificação dos produtos da conversão fotoeletrocatalítica de CO₂ e biogás

Os produtos formados na redução do CO₂ e biogás através da técnica de FEC foram identificados e quantificados por meio da técnica de cromatografia a gás, utilizando um cromatógrafo gasoso modelo GCMS – QP2010 Ultra, da Shimadzu. A solução da redução do CO₂ e do biogás após a técnica de FEC foi submetida à técnica de headspace estático, em vial de vidro. No procedimento adotado, transferiu-se 10 mL da solução para um recipiente próprio para headspace, adequadamente fechado, o qual foi submetido a uma temperatura de 80 °C durante 7 min com agitação constante. Após, 250 µL do vapor foram injetados no cromatógrafo. Utilizou-se uma coluna Rtx® - Wax (polietilenoglicol), da Restek (30 m × 0,25 mm × 0,25 µm) e a temperatura do injetor e do detector foi de 220 °C. A rampa de aquecimento foi de 35 °C por 4 min, a 40 °C min⁻¹ até 220 °C durante 2 minutos. Curvas de calibração para a quantificação de acetona, metanol e etanol foram construídas com uma relação linear de 1 a 100 ppb, $r = 0,99780$, $r = 0,999409$ e $r = 0,98507$, respectivamente.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Características morfológicas e composição dos semicondutores

A Figura 1 apresenta as características morfológicas obtidas para o Ti/TiO₂ antes (a) e após a deposição eletroquímica de óxido de cobre à 25 °C (b) e 65 °C (c). Avaliando a morfologia superficial do eletrodo apresentada na Figura 1a, pode-se verificar que após o processo de oxidação anódica seguido de calcinação em mufla houve a formação de nanotubos de TiO₂ sobre a placa de Ti com diâmetro interno médio de 90,3 nm, sendo essa formação o resultado de uma competição entre a formação de óxido poroso superficial e sua dissolução.³³ Após a deposição eletroquímica de óxido de cobre à 25 °C na superfície do Ti/TiO₂ (Figura 1b), verifica-se que há o recobrimento dos nanotubos de Ti/TiO₂ com partículas de óxido, com comprimento médio de 0,41 µm e formato esférico, e após a deposição eletroquímica de óxido de cobre à 65 °C, Figura 1c, é possível verificar que a superfície dos nanotubos de Ti/TiO₂ foi recoberta com partículas de óxido de geometria piramidal com comprimento médio de 1,14 µm.

Segundo Sui *et al.*,³⁴ o óxido de cobre pode apresentar diferentes formas geométricas quando depositado em uma superfície e isso depende de parâmetros, tais como temperatura e tempo de reação. Analisando as Figuras 1b e 1c, observa-se que há uma diferença morfológica em função das diferentes temperaturas de deposição, ou seja, as diferentes formas geométricas dos semicondutores sintetizados podem ser explicadas em função das diferentes temperaturas de deposição eletroquímica de óxido de cobre.

O cobre pode existir em vários estados de oxidação: Cu⁰, Cu^I, Cu^{II} e Cu^{III}, sendo que nos sistemas fotocatalíticos de TiO₂ as espécies de cobre ativas são os óxidos de cobre (Cu₂O, CuO) e cobre metálico. O *band gap* de energia do CuO é menor do que o *band gap* do Cu₂O e, por isso, o CuO é capaz de absorver mais fótons. No entanto, as posições das bandas de condução e de valência para o CuO são insuficientes para catalisar a produção de radicais hidroxila e superóxido, o que limita a eficiência do semicondutor para as reações de oxidação e redução fotocatalíticas. Assim, a maior atividade fotocatalítica é atribuída ao Cu₂O para a degradação de compostos orgânicos.³⁵

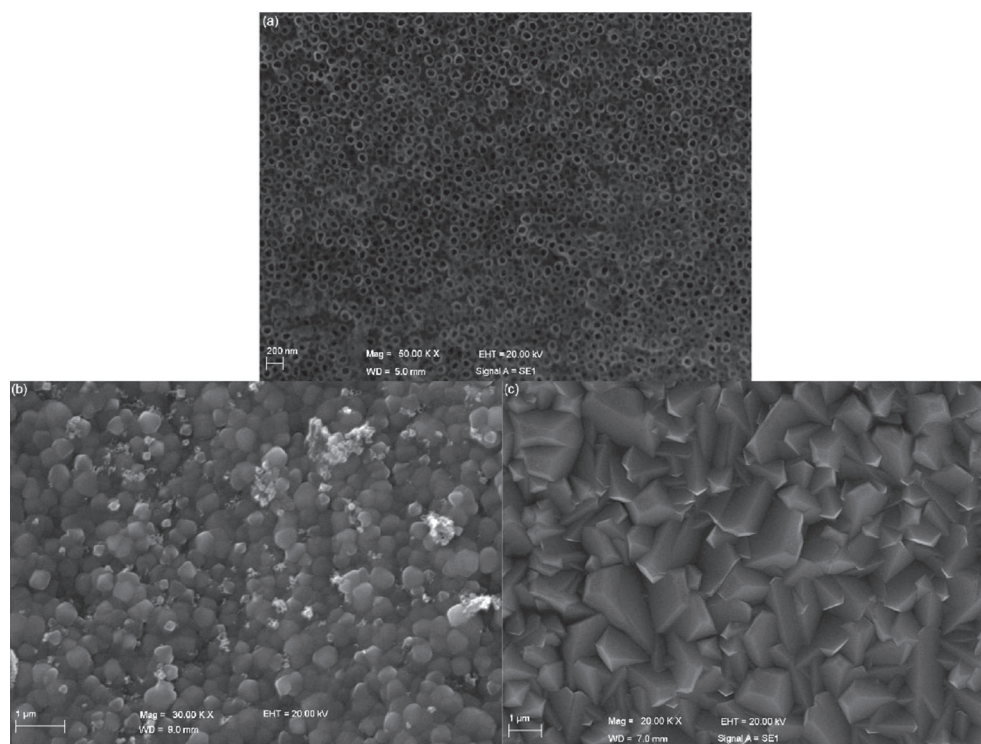


Figura 1. (a) Morfologia superficial do semiconductor de Ti/TiO_2 -NTs, aumento de 50.000 vezes (b) morfologia superficial do semiconductor de Ti/TiO_2 /óxido de cobre sintetizado à 25 °C, aumento de 30.000 vezes e (c) morfologia superficial do semiconductor de Ti/TiO_2 /óxido de cobre sintetizado à 65 °C, aumento de 20.000 vezes

Com base na literatura,^{32,36} é importante destacar que a deposição eletroquímica de óxido de cobre na superfície dos nanotubos de TiO_2 , realizada em diferentes condições (incluindo a temperatura), pode formar óxidos com diferentes estados de oxidação do cobre, como CuO (Cu^{2+}) e Cu_2O (Cu^+), sendo que nas condições experimentais utilizadas no presente estudo, em função do potencial aplicado e temperaturas utilizadas,^{37,38} a formação preferencial é a do Cu_2O . Isso é corroborado por análises de FTIR realizadas, onde na análise dos espectros dos filmes de óxido de cobre depositados, existe uma banda em 650 cm^{-1} , atribuído ao Cu_2O .

A análise de EDS confirmou a presença de Cobre, Titânio e Oxigênio no semiconductor de Ti/TiO_2 com deposição eletroquímica de óxido de cobre à 25 °C e 65 °C. A porcentagem em massa dos elementos presentes na superfície do semiconductor de Ti/TiO_2 /óxido de cobre sintetizado à 25 °C foi de 65,77% \pm 0,76 de Cu, 22,79% \pm 0,13 de O_2 e 11,44% \pm 0,90 de Ti e para o semiconductor de Ti/TiO_2 /óxido de cobre sintetizado a 65 °C foi de 83,97% \pm 0,42 de Cu e 17,79% \pm 0,46 de O_2 e 1,24% \pm 0,014 de Ti. Ainda, a espessura da camada de óxido depositada foi determinada, sendo que para o eletrodo à 25 °C a espessura foi de 1,34 μm , e para o eletrodos à 65 °C foi de 5,14 μm . Com esses resultados, percebe-se que além das diferenças morfológicas em função das diferentes temperaturas de deposição de óxido de cobre, há uma maior deposição de cobre na superfície dos nanotubos de Ti/TiO_2 quando a temperatura da solução de deposição eletroquímica é maior.

Ensaio de fotocorrente

Os resultados dos ensaios de fotocorrente podem ser visualizados na Figura 2, que mostra a voltametria linear do semiconductor, demonstrando o comportamento do Ti/TiO_2 /óxido de cobre sintetizado à 65 °C em meio Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} , na presença e ausência de irradiação UV (nas condições de claro e escuro), e na presença e ausência de CO_2 .

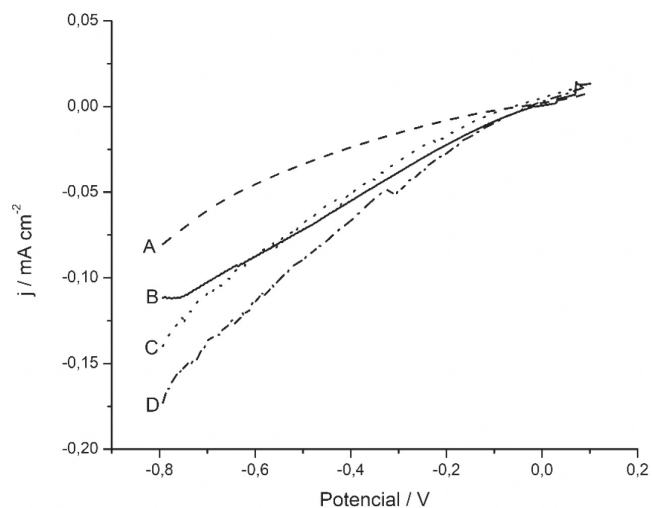


Figura 2. Densidade de corrente vs. potencial em meio de Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} para o semiconductor de Ti/TiO_2 /óxido de cobre sintetizado à 65 °C, condições (A) escuro, (B) claro, (C) escuro com CO_2 e (D) claro com CO_2 , $v = 0,01\text{ V s}^{-1}$

Ao comparar as curvas nas condições claro e escuro, percebe-se que nos potenciais mais negativos as curvas são influenciadas pela redução da água levando à evolução de hidrogênio no meio reacional, que ocorre em função dos elétrons gerados na superfície do eletrodo por meio da separação dos pares e^-/h^+ devido à ativação do semiconductor sob ação de irradiação UV. Já quando o eletrodo é submetido às mesmas condições, porém com o borbulhamento do CO_2 no meio, há variação nos valores de corrente medidos, em regiões de potenciais menos negativos, o que pode indicar uma redução preferencial do CO_2 em relação à água. Quando o biogás é borbulhado no meio estudado, há também variação do perfil das curvas na presença e ausência do gás, porém essa é menos intensa, podendo ser devido à menor quantidade de CO_2 presente no meio (Figura 1S). Esse resultado indica

a fotoatividade do semiconductor, apresentando-se como um bom material para aplicação na redução do CO₂ e do biogás.

Esse comportamento é mais acentuado para o eletrodo sintetizado à 65 °C quando comparado ao eletrodo à 25 °C (Figura 2S), e isso pode estar relacionado com as diferentes morfologias de óxido de cobre formadas na superfície do semiconductor de Ti/TiO₂ em função das diferentes temperaturas de deposição eletroquímica, além da maior quantidade de óxido presente quando a deposição é realizada à 65 °C. Com isso, pode-se inferir que o semiconductor modificado com óxido de cobre à 65 °C possui maior atividade fotocatalítica, em função da estrutura piramidal, em comparação com o semiconductor modificado com óxido de cobre à 25 °C. Esse resultado corrobora com os descritos na literatura,^{35,39} que indicam que diferentes óxidos formados apresentam diferentes atividades fotocatalíticas.

Produtos da conversão fotoeletrocatalítica de CO₂ e biogás

Acetona e metanol foram os produtos obtidos nas reações de conversão do CO₂ através da FEC sobre os semicondutores de Ti/TiO₂/óxido de cobre sintetizados à 25 °C e 65 °C e estão apresentados na Figura 3. Para o semiconductor Ti/TiO₂/óxido de cobre sintetizado à 25 °C a produção de metanol foi cerca de 2,5 vezes maior e para o semiconductor Ti/TiO₂/óxido de cobre sintetizado à 65 °C a produção de acetona foi cerca de 12 vezes maior.

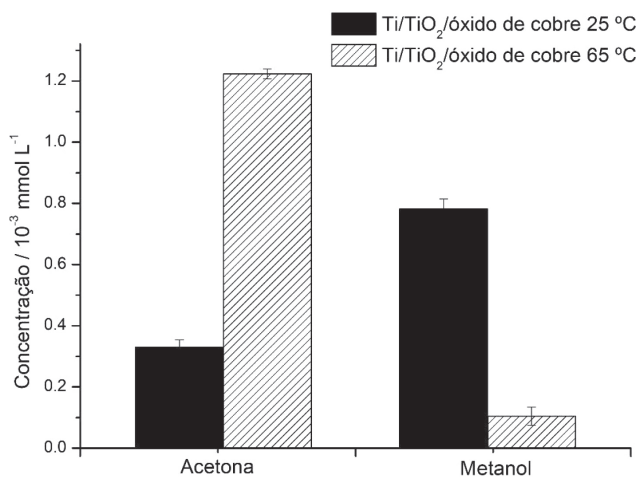
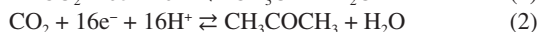


Figura 3. Produtos formados na conversão fotoeletrocatalítica do CO₂

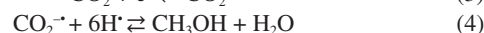
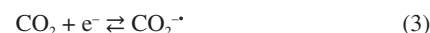
As reações de redução do CO₂ por meio de fotoeletrocatalise ocorrem em um processo de múltiplas etapas, incluindo adsorção, transferência de elétrons e reações subsequentes.⁴⁰ A redução do CO₂ para a formação de metanol⁴¹ e acetona envolve a transferência de vários elétrons na reação e estão apresentadas a seguir. A formação preferencial desses produtos depende da atividade fotoeletrocatalítica dos semicondutores utilizados, do potencial aplicado e também da composição do eletrólito suporte.⁴¹



O comportamento fotoeletrocatalítico dos semicondutores corrobora com os resultados apresentados na discussão das diferenças morfológicas dos semicondutores, como consequência das diferentes temperaturas de deposição eletroquímica. Como discutido anteriormente, dependendo da estrutura do óxido formado,³⁹ ele pode apresentar maior atividade fotocatalítica³⁵ e a partir dos resultados apresentados na Figura 3 percebe-se que o semiconductor de Ti/TiO₂/óxido de cobre sintetizado à 65 °C possui a maior atividade

fotoeletrocatalítica e é mais eficiente em termos de geração de produtos. Isso porque a aplicação deste semiconductor levou à formação de produtos que exigem um maior número de elétrons para a sua geração,⁴² sendo que a eficiência faradaica específica para formação de acetona, a partir da utilização do eletrodo formado à 65 °C, foi de 87% para as duas horas de reação fotoeletroquímica.

Segundo Brito e colaboradores,⁹ o radical CO₂^{•-} é o principal intermediário de redução do CO₂, seguido de reações de adição / protonação de elétrons. As reações de formação de metanol e acetona a partir da redução fotoeletrocatalítica de CO₂ estão apresentadas a seguir. O mecanismo foi proposto de acordo com a literatura^{43,44} e está baseado na transferência de e⁻ e H⁺. De acordo com Qi *et al.*,⁴⁵ o Cu₂O possui alta seletividade e preferência para a formação de metanol, então, o mecanismo provável para a formação dos produtos obtidos é via metanol, que é considerado como um produto sacrificial que precisa ser formado inicialmente para posterior geração de acetona.



A fotoconversão de CO₂ em produtos químicos de valor agregado é uma estratégia para buscar opções energéticas viáveis e de baixo impacto ambiental.⁴⁶ O metanol obtido na redução de CO₂ através da técnica da FEC pode ser utilizado como aditivo/substituto de combustíveis convencionais, como a gasolina,⁴⁷ e a acetona pode ser utilizada como aditivo para a gasolina⁴⁸ ou em misturas com butanol como combustível aditivo para o diesel convencional.⁴⁹

Além disso, outra possível aplicação para a conversão fotoeletrocatalítica de CO₂ utilizando semicondutores de Ti/TiO₂ modificados com óxido de cobre pode ser o enriquecimento energético do biogás. Esse processo consiste na conversão do CO₂ da mistura gasosa em hidrocarbonetos de interesse energético, aumentando assim a eficiência energética do biogás e reduzindo as emissões de CO₂ na atmosfera.¹⁸

Acetona e etanol foram os produtos obtidos na conversão fotoeletrocatalítica do biogás sobre os semicondutores de Ti/TiO₂/óxido de cobre sintetizados à 25 °C e 65 °C e estão apresentados na Figura 4. Analisando os resultados, percebe-se que para o semiconductor de Ti/TiO₂/óxido de cobre sintetizado à 25 °C a formação de etanol foi cerca de 2,9 vezes maior em comparação com a quantidade de acetona formada. Já no semiconductor de Ti/TiO₂/óxido de cobre sintetizado à 65 °C a formação de acetona foi cerca de 1,9 vezes maior em relação à formação de etanol, resultados estes semelhantes aos obtidos na reação de redução de CO₂, para os diferentes eletrodos. Na reação

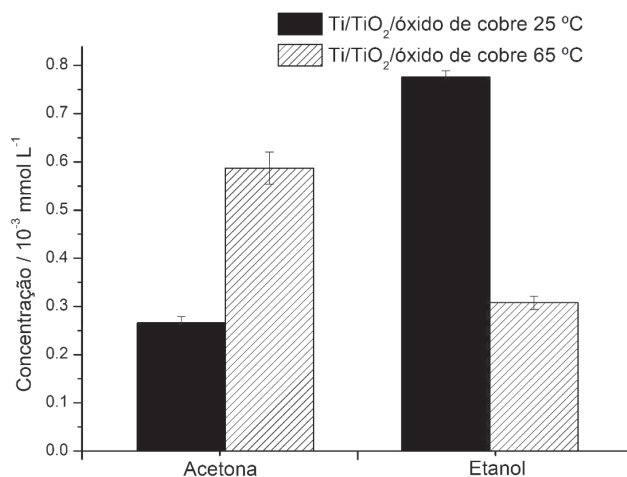


Figura 4. Produtos formados na conversão fotoeletrocatalítica do biogás

com o biogás, diferentemente do ocorrido com a presença de CO₂, os produtos formados foram acetona e etanol.

Esses resultados demonstram que a formação de acetona ocorreu a partir da conversão do CO₂ presente na mistura gasosa do biogás, conforme apresentado na reação 2. Além disso, corroboram com a discussão anterior sobre a maior atividade fotoeletrocatalítica do semicondutor sintetizado à 65 °C que levou à formação preferencial de um produto que exige um maior número de elétrons envolvidos na reação para a sua formação.⁴¹ No entanto, a produção de acetona a partir do biogás foi 2 vezes menor do que a partir do CO₂, indicando que o metano presente na mistura, e a menor quantidade de CO₂, pode ter papel fundamental na formação dos produtos.

Isso pode ser observado principalmente a partir da formação de etanol, que não foi observado na conversão fotoeletrocatalítica do CO₂. Na literatura são reportados estudos nos quais há a produção de etanol a partir da redução de CO₂, ou ainda a partir do metano,⁵⁰⁻⁵³ em ambas reações um dos intermediários reportados é o metanol.⁵¹ Cabe aqui mencionar que no sistema estudado com a presença de biogás, há maior número de carbonos disponíveis e, portanto, a disponibilidade de CH₃ é maior, em função da concentração de metano presente. Neste estudo, a formação de metanol não é observada, nos tempos intermediários de 30 minutos e 1 hora, pois ele provavelmente é formado em etapas iniciais, nos primeiros instantes da reação, como já observado em outros trabalhos da literatura,⁹ sendo posteriormente consumido na formação de etanol.

As reações de conversão fotoeletrocatalítica de CO₂ e biogás sobre semicondutores de Ti/TiO₂/óxido de cobre em produtos combustíveis de interesse energético⁵⁴ são estratégias promissoras para evitar o acúmulo de CO₂ na atmosfera e para aumentar a eficiência energética do biogás. Outra possível aplicação pode ser a conversão do CO₂ após a purificação do biogás, que consiste na remoção do CO₂ e no aumento da concentração de CH₄. Após a purificação, o CO₂ pode ser armazenado e convertido em produtos de interesse a partir da técnica da fotoeletrocatalise, evitando assim sua liberação na atmosfera. Vale ressaltar que a escolha do semicondutor fotoeletrocatalítico e da aplicação depende das necessidades e da viabilidade para os processos atuais.

CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que a deposição eletroquímica de óxido de cobre à 65 °C formou um semicondutor mais eficiente e com maior atividade fotoeletrocatalítica, pois levou à formação de produtos que exigem um maior número de elétrons para a sua geração. A conversão fotoeletrocatalítica resultou na formação de acetona e metanol a partir do CO₂ e acetona e etanol a partir do biogás. Esses resultados demonstram que além do CO₂, o metano presente no biogás teve papel fundamental na formação dos produtos das reações de conversão do biogás.

Esses resultados contribuem na busca por materiais semicondutores que sejam eficientes para aplicação na fotoconversão de CO₂, que possuam alta atividade, estabilidade e fotoatividade aprimorada para o campo da fotoeletrocatalise. Além disso, esse trabalho fornece opções alternativas para converter o CO₂ e o biogás em produtos combustíveis de interesse energético com o intuito de evitar o acúmulo de CO₂ na atmosfera e de aumentar a eficiência energética do biogás.

MATERIAL SUPLEMENTAR

No material suplementar, disponível em <http://quimicanova.sbq.org.br> na forma de arquivo PDF, com acesso livre, encontram-se os resultados dos ensaios de fotocorrente do Ti/TiO₂/óxido de cobre sintetizado a 65 °C em meio Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, na presença e ausência

de irradiação UV (nas condições de claro e escuro), e na presença e ausência de biogás é apresentado na Figura 1S. E os resultados dos ensaios de fotocorrente do Ti/TiO₂/óxido de cobre sintetizado a 25 °C em meio Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, na presença e ausência de irradiação UV (nas condições de claro e escuro), e na presença e ausência de CO₂ na Figura 2S.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem aos técnicos Dra. M. B. Horn e Dr. V. Ilha, à CAPES e o CNPq (310253/2016-0) pelos auxílios financeiros concedidos.

REFERÊNCIAS

- Spinner, N. S.; Vega, J. A.; Mustain, W. E.; *Catal. Sci. Technol.* **2012**, *2*, 19.
- Goeppert, A.; Czaun, M.; Jones, J. P.; Prakash, G. K. S.; Olah, G. A.; *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 7995.
- Kaneco, S.; Katsumata, H.; Suzuki, T.; Ohta, K.; *Appl. Catal., B* **2006**, *64*, 139.
- Arai, T.; Sato, S.; Uemura, K.; Morikawa, T.; Kajino, T.; Motohiro, T.; *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6944.
- Peng, Y.; Yeh, Y.; Shah, S. I.; Huang, C. P.; *Appl. Catal., B* **2012**, *123-124*, 414.
- Ghadimkhani, G.; Tacconi, N. R.; Chanmanee, W.; Janaky, C.; Rajeshwar, K.; *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 1297.
- de Brito, J. F.; Silva, A. A.; Cavalheiro, A. J.; Zaroni, M. V. B.; *Int. J. Electrochem. Sci.* **2014**, *9*, 5961.
- Cheng, J.; Zhang, M.; Xu, G.; Wang, X.; Zhou, J.; Cen, K.; *Environ. Sci. Technol.* **2014**, *48*, 7076.
- de Brito, J. F.; Araujo, A. R.; Rajeshwar, K.; Zaroni, M. V. B.; *Chem. Eng. J. (Amsterdam, Neth.)* **2015**, *264*, 302.
- Yang, Y.; Xie, R.; Li, H.; Liu, C.; Liu, W.; Zhan, F.; *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **2016**, *26*, 2390.
- Xu, Y.; Jia, Y.; Zhang, Y.; Nie, R.; Zhu, Z.; Wang, J.; Jing, H.; *Appl. Catal., B* **2017**, *205*, 254.
- Li, B.; Niu, W.; Cheng, Y.; Gu, J.; Ning, P.; Guan, Q.; *Chem. Phys. Lett.* **2018**, *700*, 57.
- Perini, J. A. L.; Cardoso, J. C.; de Brito, J. F.; Zaroni, M. V. B.; *J. CO₂ Util.* **2018**, *25*, 254.
- Cardoso, J. C.; Stulp, S.; de Brito, J. F.; Flor, J. B. S.; Frem, R. C. G.; Zaroni, M. V. B.; *Appl. Catal., B* **2018**, *225*, 563.
- de Brito, J. F.; Hudari, F. F.; Zaroni, M. V. B.; *J. CO₂ Util.* **2018**, *24*, 81.
- Lianos, P.; *Appl. Catal., B* **2017**, *210*, 235.
- Paracchino, A.; Laporte, V.; Sivula, K.; Grätzel, M.; Thimsen, M.; *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 456.
- Gattrell, M.; Gupta, N.; Co, A.; *Energy Convers. Manage.* **2007**, *48*, 1255.
- Li, P.; Jing, H.; Xu, J.; Wu, C.; Peng, H.; Lu, J.; Lu, F.; *Nanoscale* **2014**, *6*, 11380.
- Li, P.; Xu, J.; Jing, H.; Wu, C.; Peng, H.; Lu, J.; Yin, H.; *Appl. Catal., B* **2014**, *156-157*, 134.
- In, S.; Vaughn, D. D.; Schaak, R. E.; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3981.
- Kim, H. R.; Razaq, A.; Grimes, C. A.; In, S.; *J. CO₂ Util.* **2017**, *20*, 91.
- Mor, G. K.; Varghese, O. K.; Wilke, R. H. T.; Sharma, S.; Shankar, K.; Latempa, T. J.; Choi, K. S.; Grimes, C. A.; *Nano Lett.* **2008**, *8*, 1906.
- Qin, S.; Xin, F.; Liu, Y.; Yin, X.; Ma, W.; *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *356*, 257.
- Slamet, H. W. N.; Purnama, E.; Kosela, S.; Gunlazuardi, J.; *Catal. Commun.* **2005**, *6*, 313.
- Slamet, H. W. N.; Purnama, E.; Riyani, K.; Gunlazuardi, J.; *World Appl. Sci. J.* **2009**, *6*, 112.

27. Yuan, Y.; Yu, Z.; Zhang, J.; Zou, Z.; *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9594.
28. Hashimoto, K.; Irie, H.; Fujishima, A.; *Jpn. J. Appl. Phys.* **2005**, *44*, 8269.
29. Roy, P.; Berger, S.; Schmuki, P.; *Angew. Chem.* **2011**, *50*, 2904.
30. Razali, M. H.; Yusoff, M.; *Mater. Lett.* **2018**, *221*, 168.
31. Cardoso, J. C.; Lizier, T. M.; Zaroni, M. V. B.; *Appl. Catal., B* **2010**, *99*, 96.
32. Golden, T. D.; Shumsky, M. G.; Zhou, Y.; VanderWerf, R. A.; Leeuwen, R. A. V.; Switzer, J. A.; *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 2499.
33. Beranek, R.; Hildebrand, H.; Schumki, P.; *Electrochem. Solid-State Lett.* **2003**, *6*, 3679.
34. Sui, Y.; Fu, W.; Yang, H.; Zeng, Y.; Zhang, Y.; Zhao, Q.; Li, Y.; Zhou, X.; Leng, Y.; Li, M.; Zou, G.; *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 99.
35. Janczarek, M.; Kowalska, E.; *Catalysts* **2017**, *7*, 317.
36. Jin, Z.; Liu, C.; Qi, K.; Cui, X.; *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 1.
37. Johan, M. R.; Suan, M. S. M.; Hawari, N. L.; Ching, H. A.; *Int. J. Electrochem. Sci.* **2011**, *6*, 6094.
38. Wang, P.; Zhang, D.; Qiu, R.; *Appl. Surf. Sci.* **2011**, *257*, 8438.
39. Pastrían, F. A. C.; da Silva, A. G. M.; Dourado, A. H. B.; Batista, A. P. L.; de Oliveira-Filho, A. G. S.; Quiroz, J.; de Oliveira, D. C.; Camargo, P. H. C.; de Torresi, S. I. C.; *ACS Catal.* **2018**, *8*, 6265.
40. Liu, L.; Li, Y.; *Aerosol Air Qual. Res.* **2014**, *14*, 453.
41. Perini, J. A. L.; Torquato, L. D. M.; Irikura, K.; Zaroni, M. V. B.; *J. CO Util.* **2019**, *34*, 596.
42. Ullah, N.; Ali, I.; Jansen, M.; Omanovic, S.; *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *93*, 55.
43. de Brito, J. F.; Zaroni, M. V. B.; *Chem. Eng. J. (Amsterdam, Neth.)* **2017**, *318*, 264.
44. Guaraldo, T. T.; Brito, J. F.; Wood, D.; Zaroni, M. V. B.; *Electrochim. Acta* **2015**, *185*, 117.
45. Qi, L.; Liu, S.; Gao, W.; Jiang, Q.; *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 5472.
46. Passalacqua, R.; Perathoner, S.; Centi, G.; *J. Energy Chem.* **2017**, *26*, 219.
47. Demirbas, A.; *Prog. Energy Combust. Sci.* **2007**, *33*, 1.
48. Elfasakhany, A.; *Engineering Science and Technology, an International Journal* **2016**, *19*, 1224.
49. Algayyim, S. J. M.; Wandel, A. P.; Yusaf, T.; Al-Lwayzy, S.; Hamawand, I.; *Fuel* **2018**, *227*, 118.
50. Yuan, J.; Yang, L.; Hao, C.; *Int. J. Electrochem. Sci.* **2019**, *14*, 8569.
51. Ma, M.; Jin, B. J.; Li, P.; Jung, M. S. J.; Kim, J. I.; Cho, Y.; Kim, S.; Moon, J. H.; Park, J. H.; *Adv. Sci.* **2017**, *4*, 1700379.
52. Zuo, Z.; Peng, F.; Huang, W.; *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 34670.
53. Okolie, C.; Belhseine, Y. F.; Lyu, Y.; Yung, M. M.; Engelhard, M. H.; Kovarik, L.; Stavitski, E.; Sievers, C.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 13876.
54. Xie, S.; Lin, S.; Zhang, Q.; Tian, Z.; Wang, Y.; *J. Energy Chem.* **2018**, *27*, 1629.