



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

JULIA HELENA ROSSIERI

**FORMAÇÃO DO COMPÓSITO TERNÁRIO
g-C₃N₄/SnNb₂O₆/SnO₂:
EXPLORANDO REAÇÕES DE REDUÇÃO**

Londrina
2022

JULIA HELENA ROSSIERI

FORMAÇÃO DO COMPÓSITO TERNÁRIO
g-C₃N₄/SnNb₂O₆/SnO₂:
EXPLORANDO REAÇÕES DE REDUÇÃO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Estadual de Londrina - UEL, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Henrique Dall'Antonia

Londrina
2022

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

R833f Rossieri, Julia Helena.
Formação do composto ternário g-C₃N₄/SnNb₂O₆/SnO₂ : Explorando reações de redução / Julia Helena Rossieri. - Londrina, 2022.
64 f.

Orientador: Luiz Henrique Dall'Antonia.
Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2022.
Inclui bibliografia.

1. Nitreto de carbono grafítico - Tese. 2. Niobato de estanho - Tese. 3. Amônia - Tese. 4. reação de redução - Tese. I. Dall'Antonia, Luiz Henrique. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU 54

JULIA HELENA ROSSIERI

FORMAÇÃO DO COMPÓSITO TERNÁRIO
g-C₃N₄/SnNb₂O₆/SnO₂:
EXPLORANDO REAÇÕES DE REDUÇÃO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Estadual de Londrina - UEL, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Orientador: Prof. Dr. Luiz Henrique
Dall'Antonia
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof. Dr. Marcio Eduardo Vidotti Miyata
Universidade Federal do Paraná - UFPR

Prof. Roberto de Matos
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Londrina, 25 de março de 2022.

AGRADECIMENTOS

Deixo minha imensa gratidão a Deus, que nos criou e foi criativo nesta tarefa, por Ele ter me concedido forças, me acalmado nos meus momentos de escuridão e me guiado diante de tudo o que aconteceu ao decorrer desses dois anos em que me dediquei a este trabalho, me dando a honra de chegar ao fim com excelência nesta singular instituição UEL.

A Universidade Estadual de Londrina, por democratizar o acesso ao programa de pós-graduação pública e por resistir frente ao cenário caótico, dando orgulho aos alunos que levam consigo o nome da instituição em sua formação, em persistir forte na formação de caráter público e por se destacar mesmo diante de tantos problemas.

Agradeço também ao Prof. Dr. Luiz Henrique Dall'Antonia, orientador deste trabalho, por todas as suas contribuições, pela paciência, respeito, carinho e sabedoria com que me guiou nessa trajetória, por ter me aceitado como orientanda quando nem ao menos me conhecia, e por ter aceitado enfrentar esse desafio ao meu lado me dando incentivo e força sempre que eu necessitava. Encerro esse ciclo com a certeza de que não poderia ter feito escolha melhor.

A CNPq pela concessão da bolsa, que me permitiu a realização da pesquisa com dedicação exclusiva ao trabalho desenvolvido e a participação de cursos e eventos que contribuíram para minha formação.

Aos meus pais Marcia Aparecida Rossieri e Edson Santo Rossieri, e aos familiares pelo apoio incondicional, por acreditar nos meus sonhos e por compreender e respeitar minhas escolhas.

A minha avó Maria de Oliveira Pedrosa (*in memoriam*), que se foi dessa vida me deixando um legado de força, resistência e persistência nos meus sonhos, que me deu exemplo de como ser uma mulher forte e de correr atrás de cada objetivo que eu sonhava em alcançar, que sempre esteve presente na minha vida me incentivando a ser minha melhor versão a cada dia.

Ao meu melhor amigo Kaio Marcellus de Souza, que sempre me aconselhou, acolheu e abraçou meus medos, e que acreditou em mim principalmente nos momentos em que nem eu mesma acreditava. Aos meus amigos de vida pela paciência que sei que exigi de cada um para comigo e pelo apoio emocional que me foi essencial.

A toda equipe do Laboratório de Eletroquímica e Materiais (LEMA), que me

acolheram, que enfrentaram comigo as dificuldades de um mestrado em meio a uma pandemia e me auxiliaram e me ensinaram todas as vezes que precisei. Também aos membros dos outros laboratórios que fizeram grande contribuição para a pesquisa.

A todos os professores que contribuíram para minha formação profissional e ética.

Aos membros da banca de defesa pelo aceite do convite, disponibilidade, críticas, sugestões e contribuições.

Enfim, meu sincero agradecimento a todos que de alguma forma, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização e conclusão dessa pesquisa.

"O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

“O que nos coloca em problemas não é aquilo que não sabemos. É o que sabemos com certeza, e simplesmente está errado”

(Mark Twain)

ROSSIERI, Julia Helena. **Formação do compósito ternário g-C₃N₄/SnNb₂O₆/SnO₂**: explorando reações de redução. 2022. 63 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2022.

RESUMO

Os problemas ambientais têm se tornado cada vez mais preocupante. A escassez de alimentos para todos devido à falta de fertilizantes para o solo, bem como o acúmulo de dióxido de carbono na atmosfera, são temas estudados ao redor do mundo, com pesquisas em busca da solução para tais problemas. Sendo assim, o presente estudo avalia a obtenção de um compósito ternário, juntando os semicondutores nitreto de carbono grafitico (CN), niobato de estanho/óxido de estanho (SNO), a fim de explorar suas propriedades fotoeletrocatalíticas para reações de redução, em especial de N₂ e de CO₂. Para a obtenção da amostra de CN foi usada uma técnica de pirólise simples, para a obtenção da amostra de SNO foi usada uma reação hidrotermal, e para a formação da heteroestrutura foi usada uma técnica de automontagem e tratamento hidrotérmico. Em seguida, por meio do procedimento de drop-casting foram construídos os eletrodos contendo 5 camadas, usando como substrato condutor óxido de estanho dopado com índio (ITO). As caracterizações físico-químicas permitiram a comprovação da formação das estruturas desejadas. Todos os materiais apresentaram uma insignificante atividade com a luz visível e uma acentuada atividade quando fotoexcitado com luz ultravioleta. Em relação a redução de CO₂, pode-se notar que os eletrodos são suscetíveis a esse processo, dando margem para um estudo ainda mais aprofundado. Entretanto para redução de N₂ obteve-se uma taxa de rendimento de NH₃ bastante pronunciado, sendo o maior rendimento de 29,33 µg h⁻¹ cm⁻² para o ITO/CN/SNO quando excitado com luz ultravioleta. Sendo assim, o presente trabalho relata materiais ainda pouco explorados obtidos por técnicas simples e de baixo custo, que apresentaram resultados satisfatórios afim de ser uma alternativa para a resolução dos graves problemas aqui discutidos.

Palavras-chave: compósitos; reação de redução; amônia; dióxido de carbono; nitreto de carbono grafitico; niobato de estanho.

ROSSIERI, Julia Helena Rossieri. **Formation of the ternary composite g-C₃N₄/SnNb₂O₆/SnO₂**: exploring reduction reactions. 2022. 63 p. Dissertation (Master's degree in Chemistry) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2022.

ABSTRACT

The environmental problems are becoming more and more worrying. The scarcity on food for everyone due to the lack of fertilizers on the ground, as well as the accumulation of carbon dioxide in the atmosphere, are themes that are studied around the world, with researches that aim to solve those problems. Therefore, the present study evaluates the obtaining of a ternary composite, joining the semiconductors graphitic carbon nitride (CN), tin niobate/tin oxide (SNO), in order to explore their photoelectrocatalytic properties for reduction reactions, specially the N₂ and CO₂ ones. To obtain the sample of CN it was used a simple pyrolysis technique, for obtaining the sample of SNO it was used a hydrothermal reaction, for the formation of the heterostructure a self-assembly and hydrothermal treatment technique was used. Then, using the drop-casting technique, 5 layers electrodes were constructed, using as a conductor substrate indium doped tin oxide. The physicochemical characterizations allowed the confirmation of the formation of the desired structures. All the materials presented an insignificant activity with the visible light and a high activity when photoexcited with ultraviolet light. Regarding the reduction of CO₂, it was noticed that the electrodes are susceptible to this process, making possible for an even more in- depth study. However for the reduction of N₂ a very pronounced NH₃ yield rate was obtained, the highest yield being 29.33 μg h⁻¹ cm⁻² for ITO/CN/SNO when excited with ultraviolet light. Therefore, the present work reports materials still little explored obtained by simple and low cost techniques, which can present satisfactory results that allow the resolution of problems discussed here.

Key words: composites; reduction reaction; ammonia; carbon dioxide; graphitic carbon nitride; tin niobate.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** – Gráfico representativo da concentração de CO₂ ao longo das últimas décadas17
- Figura 2** – Gráfico representativo da concentração de CO₂ ao longo dos últimos anos18
- Figura 3** – Representação esquemática do funcionamento da fotocatalise aplicada a um semicondutor19
- Figura 4** – Alótropos do C₃N₄. a) estrutura de α - C₃N₄. b) estrutura de β - C₃N₄. c) estrutura de c - C₃N₄. d) estrutura de p - C₃N₄.....24
- Figura 5** – Formação do g - C₃N₄ a partir do precursor Ureia26
- Figura 6** – Estrutura pirocloro do Niobato de Estanho (Sn₂Nb₂O₇)27
- Figura 7** – Estrutura perovskite do Niobato de Estanho (SnNb₂O₆)28
- Figura 8** – Representação esquemática da síntese otimizada do g -C₃N₄.....30
- Figura 9** – Representação esquemática da síntese otimizada do SNO31
- Figura 10 a** – Representação esquemática da primeira parte da síntese do SNO/CN32
- Figura 10 b** – Representação esquemática da segunda parte da síntese do SNO/CN33
- Figura 11** – Representação do processo de deposição *drop-casting* para a obtenção dos eletrodos de trabalho34
- Figura 12** – Difratograma de Raio-X para as amostras a) CN, b) SNO, c) CN/SNO e d) Comparação das três estruturas40
- Figura 13** – Espectro de infravermelho de absorção por transformada de Fourier para as amostras a) CN, b) SNO, c) CN/SNO e d) Comparação das três estruturas41
- Figura 14** – Espectros de refletância difusa para as amostras obtidas; valores de energia de gap obtidos pela equação de *Wood-Tauc* b) CN, c) SNO e d) CN/SNO44
- Figura 15** – Imagens de microscopia eletrônica de varredura de a) CN com ampliação de 20,0 μ m; b) SNO com ampliação de 5,0 μ m e c) ITO/CN/SNO com ampliação de 5,0 μ m45
- Figura 16** – 16: Análise elementar por microscopia eletrônica de energia dispersiva (EDS) para as amostras de CN, SNO e

	ITO/CN/SNO. Todas com a inserção dos seus respectivos quadros com elementos químicos identificados na análise e sua composição mássica	45
Figura 17	– Voltamograma de varredura linear (0 a 0,45 V vs Ag/AgCl) em solução $6,6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ Fe}[\text{K}_4(\text{CN})_6] + 0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$ nas velocidades de varredura: 5, 10, 20, 30, 40, 50, 75 e 100 mV s^{-1}	46
Figura 18	– Voltamogramas de varredura linear para os eletrodos a) CN, b) SNO e c) ITO/CN/SNO d) Chopped do eletrodo ITO/CN/SNO. Medidas realizadas na janela de potencial de 0,2 a -0,6 (vs. Ag/AgCl). Velocidade de varredura: 10 mV s^{-1}	48
Figura 19	– Voltametria cíclica em diferentes janelas de potencial usando o eletrodo ITO/CN/SNO sendo o a) na ausência de luz e b) excitado com luz ultravioleta. Ambos analisados no eletrólito $\text{Na}_2\text{SO}_4 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ puro	49
Figura 20	– Voltamogramas linear usando eletrodo ITO/CN/SNO em solução de $\text{Na}_2\text{SO}_4 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ purgado com: a) Ar, N_2 , CO_2 e com incidência de luz visível; b) N_2 , CO_2 e com incidência de luz ultravioleta	51
Figura 21	– Voltamogramas linear usando eletrodo ITO/CN/SNO em solução de $\text{Na}_2\text{SO}_4 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ purgada com: a) CO_2 com ausência de luz e com incidência de luz visível e luz ultravioleta; b) N_2 com ausência de luz e com incidência de luz visível e luz ultravioleta. Inserção: ampliação das curvas obtidas na ausência de luz e na luz visível	51
Figura 22	– Curva analítica para determinação quantitativa de íon NH_4^+ . Curva construída com o padrão NH_4Cl	53
Figura 23	– Espectros de absorção realizado em solução de $\text{Na}_2\text{SO}_4 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com inserção constante de N_2 gasoso (3 mL min^{-1}) para a) ITO/CN b) ITO/SNO c) ITO/CN/SNO	54

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AE	Área eletroativa;
BC	Banda de condução;
BV	Banda de valência;
DRX	Difração de Raio-X;
EDS	Energy-dispersive X-ray spectroscopy (espectroscopia de raios- X por dispersão de energia);
Eg	Energia de bandgap
eV	Elétrons volts;
FT-IR	Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier);
ITO	Indium doped Tin Oxide (óxido de estanho dopado com índio);
jN	Densidade de corrente normalizada pela área eletroativa;
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura;
NOOA	Agência Nacional norte-americana de controle da atmosfera;
ONU	Organização das Nações Unidas;
ppm	Partes por milhão;
R2	Coefficiente de correlação;
UEL	Universidade Estadual de Londrina
UV-Vis	Ultravioleta-visível;
VC	Voltametria Cíclica
VL	Voltametria Linear

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	16
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	17
3.1	DIÓXIDO DE CARBONO.....	17
3.1.1	Técnicas Utilizadas para a Conversão de CO ₂	19
3.1.2	Redução Fotocatalítica	19
3.1.3	Redução Eletrocatalítica	21
3.1.4	Redução Fotoeletrocatalítica	22
3.2	AMÔNIA.....	22
3.3	NITRETO DE CARBONO GRAFÍTICO (G-C ₃ N ₄)	24
3.3	NIOBATO DE ESTANHO.....	27
3.4	DIÓXIDO DE ESTANHO (SnO ₂).....	28
4	MATERIAIS E MÉTODOS	30
4.1	SÍNTESE DO G-C ₃ N ₄	30
4.2	SÍNTESE DO SNNb ₂ O ₆ /SnO ₂	31
4.3	SÍNTESE DO SEMICONDUTOR HETEROESTRUTURADO SNO/CN	32
4.4	OBTENÇÃO DOS ELETRODOS	33
4.5	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	34
4.5.1	Difração de Raio X – DRX.....	34
4.5.2	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR.....	35
4.5.3	Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV	35
4.5.4	Espectroscopia de Refletância Difusa	36
4.6	CARACTERIZAÇÕES ELETROQUÍMICAS	36
4.6.1	Voltametria Cíclica.....	37
4.6.2	Voltametria Linear.....	37
4.6.3	Cronoamperometria.....	38
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	39

5.1	CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS.....	39
5.2	CARACTERIZAÇÕES ELETROQUÍMICAS	46
5.3	APLICAÇÕES FOTOELETROCATALÍTICAS	50
6	CONCLUSÃO.....	57
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	58

1. INTRODUÇÃO

As questões ambientais estão sendo alvos de diversos estudos nas mais variadas áreas com o objetivo de diminuir seus impactos em nível global. Alguns dos problemas mais estudados atualmente são: a alta emissão de dióxido de carbono CO_2 , tendo sido registrado aproximadamente 418 ppm de CO_2 acumulados na atmosfera (NOAA, 2022) e a escassez de amônia (NH_3) disponível no solo.

Segundo relatório da Organização da Nações Unidas (ONU) a população mundial deve chegar perto dos 10 bilhões de pessoas no ano de 2050, o que é uma estimativa de crescimento muito alta para os recursos atuais (UNITED NATIONS, 2019). Do mesmo modo, desde o século XX, o crescimento populacional mundial tem sido muito alto, fato esse que afeta diretamente a agricultura e a disponibilidade de alimentação para todos.

A exigência do solo por macronutrientes é cada vez maior, tendo que a cada novo ciclo de plantação é preciso uma safra ainda maior do que na anterior para que se possa suprir a demanda populacional. Além de afetar a agricultura, o expoente crescimento populacional influencia também na alta concentração de CO_2 na atmosfera.

A matriz energética utilizada no mundo hoje ainda é em sua maioria baseada em combustíveis fósseis (não-renováveis), que são aqueles que em sua queima há a emissão de altas taxas de CO_2 , sendo esse um dos principais causadores do efeito estufa. A preocupação com o alto acúmulo dessa substância na atmosfera tem sido o precursor de diversas pesquisas envolta do desenvolvimento de rotas e tecnologias, tanto para o armazenamento quanto para a conversão do CO_2 em compostos de interesse energético e financeiro (CHERY, D. *et al.*, 2015).

Segundo a agência nacional norte-americana de controle da atmosfera (NOAA), os índices de CO_2 no ar em março de 2020 atingiram 413,67 ppm. Ao ser comparado com os dados de anos anteriores percebe-se a crescente concentração da molécula no ar.

Diante dos problemas apresentados muitas pesquisas têm se voltado para a busca de novos métodos de conversão e reciclagem de CO_2 e novos métodos para a produção de NH_3 . Os exemplos mais comuns são, a conversão fotocatalítica, a eletroquímica, a fotoeletrocatalise, o processo de Harber-Bosh, entre outros (BRITO, 2013).

Um dos materiais de maior interesse atualmente para estudos focados em solucionar problemas ambientais são os semicondutores. Dentre esses materiais muitos são analisados por apresentarem diversas características indispensáveis para tais aplicações, e o nitreto de carbono grafítico (g-C₃N₄ ou CN) tem atraído muita atenção devido ao seu baixo custo, boa estabilidade e excelentes características óticas e fotocromáticas. Contudo apesar de suas notáveis propriedades químicas e físicas, por não conter metal em sua estrutura, o composto sofre a desvantagem de ter uma rápida recombinação do par elétron/buraco (e⁻/h⁺) (ZHANG *et al.*, 2013).

Devido a esse problema apresentado o CN a eficiência fotocatalítica do mesmo fica comprometida, dessa forma, alguns estudos buscam melhorar essa eficiência usando diversos métodos como o acoplamento com outros materiais, nanoestruturação, dopagem, etc. O acoplamento com outros materiais foi um dos métodos que se mostrou bastante eficiente para sanar esse problema. Alguns estudos de acoplamento com o CN foram apresentados na literatura, comprovando de fato a alta na eficiência fotocatalítica desse semicondutor usando esse método. As nanofolhas de óxidos de metal, como niobatos e tantalatos, apresentam uma grande variedade de estruturas e alta estabilidade, tendo atraído assim atenção para o estudo sobre fotocatalise (ZHANG, *et al.*, 2015).

O Niobato de Estanho (SnNb₂O₆), que é um composto bastante estável e com uma pluralidade de propriedades eletrônicas, além de ter apresentado efetividade na evolução de H₂. É um semicondutor bastante promissor para estudos voltados para questões ambientais. As propriedades do niobato de estanho o tornam um candidato promissor para a heteroestruturação com o CN, em especial porque a posição de bandas desses dois compostos são adequadas ao acoplamento, onde formam uma heteroestrutura do tipo II (ZHANG, *et al.*, 2015).

O SnO₂ é um semicondutor do tipo n, que tem um *bandgap* largo, sendo de aproximadamente 3,6 eV. É uma molécula que apresenta uma característica interessante, sendo a de que ela possui transparência e condutividade. O SnO₂ é amplamente estudado, em especial para células solares, material de suporte catalítico e sensores químicos de estado sólido (DAS, JAYARAMAN, 2014).

Sendo assim é preciso pensar em estratégias para contornar o problema apresentado nas estruturas mencionadas, uma delas é a formação de compósitos, ou seja, a união entre dois ou mais catalisadores (LOPES, *et al.* 2015). Em busca de diminuir as deficiências dos semicondutores apresentados, serão sintetizados

compósitos para que se possa tirar vantagens das propriedades favoráveis apresentadas em cada um deles.

Isso permite o controle de diversos parâmetros fundamentais em tecnologias envolvendo os semicondutores, tais como a *bandgap*, mobilidade efetiva de portadores de massa e carga, índice de refração, entre outros (MONIZ, *et al.* 2015).

Em linhas gerais, o presente trabalho consiste no desenvolvimento de heteroestruturas a partir da combinação do g-C₃N₄ com o SnNb₂O₆/SnO₂, para a redução efetiva do CO₂ e a produção de NH₃.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Sintetizar e caracterizar o compósito formado pelos semicondutores g-C₃N₄ e SnNb₂O₆/SnO₂, para a redução efetiva da molécula de CO₂ e a produção de NH₃.

2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar os semicondutores g-C₃N₄ e SnNb₂O₆/SnO₂ isolados;
- Formar o compósito ternário;
- Caracterizar os materiais formados (isolados e compósito);
- Analisar a taxa de produção de NH₃;
- Estudar a possibilidade da redução de CO₂.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

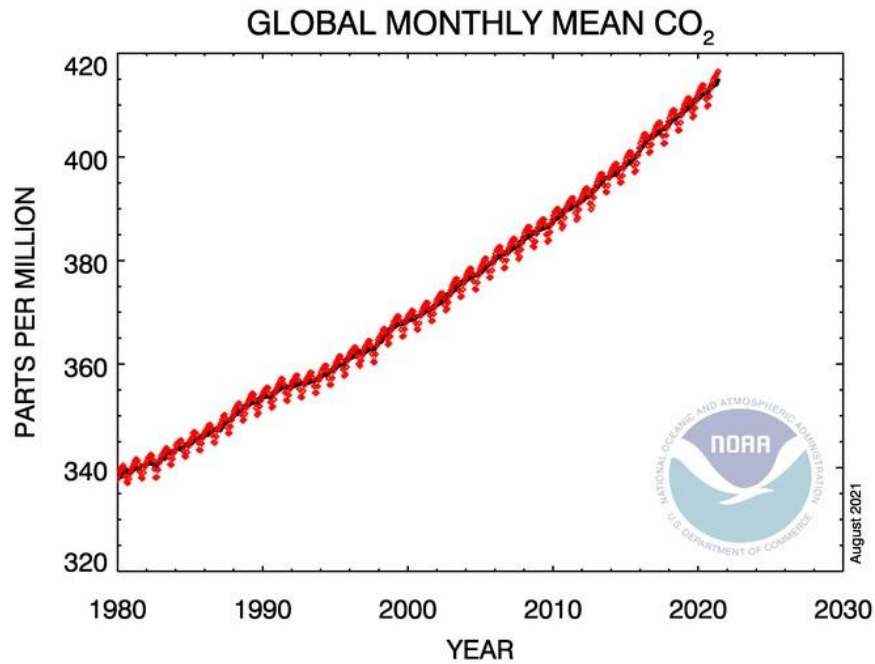
3.1 Dióxido de Carbono

O dióxido de carbono é um composto que em condições normais de temperatura e pressão é um gás incolor e inodoro. Tem alta estabilidade química, devido a suas duplas ligações e a sua baixa energia livre de Gibbs ($\Delta G^\circ = -394 \text{ kJ mol}^{-1}$), que significa que a reação entre carbono e oxigênio acontece de modo espontâneo, entretanto a reação inversa necessita de uma quantidade alta de energia no sistema. Esses dois principais fatores fazem com que a quebra da molécula de CO_2 seja difícil de ocorrer.

O CO_2 é uma substância essencial para os seres vivos, participa da fotossíntese e de outros processos inerentes a vida na Terra. Além disso possui aplicações em vários setores industriais, como na produção de extintores de incêndio, indústrias de alimentos e bebidas, na indústria farmacêutica, metalúrgica, entre outras (ASSUNÇÃO et al., 2010). Devido a essa ampla produção e emissão do composto, o CO_2 se tornou um dos principais poluentes da atmosfera.

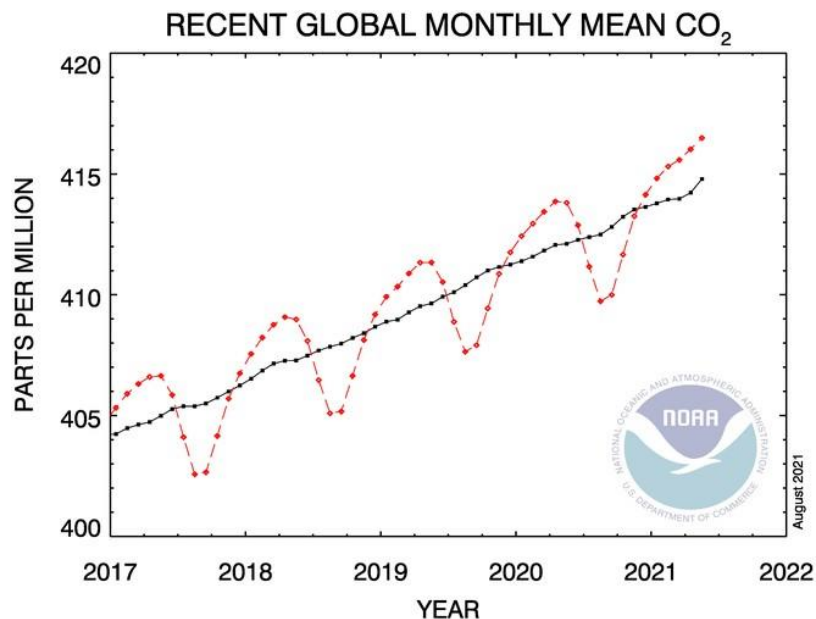
De acordo com dados coletados pela National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) os níveis de concentração de CO_2 na atmosfera estão se elevando a cada ano num ritmo acelerado. É possível ver na figura 1 o crescimento das concentrações de CO_2 desde 1980, e na figura 2 nos últimos anos. Onde as linhas em vermelho representam os valores médios mensais, centrados no meio de cada mês e as linhas pretas representam o mesmo, após a correção para o ciclo sazonal médio.

Figura 1: Gráfico representativo da concentração de CO_2 ao longo das últimas décadas.



Fonte: NOAA. Disponível em: <<https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/>>. Acesso em: 01/2022

Figura 2: Gráfico representativo da concentração de CO₂ ao longo dos últimos anos.



Fonte: NOAA. Disponível em: <<https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/>>. Acesso em: 01/2022

Com o objetivo de reduzir a concentração da molécula, nos últimos anos muitas pesquisas estão relacionadas com o aumento mostrado acima. Em princípio há três estratégias possíveis para que se reduza esse acúmulo no ambiente, a

primeira é a redução na quantidade produzida do composto, a segunda é o uso de CO₂ e por fim o armazenamento de CO₂ (MIKKELSEN *et al.*, 2010).

3.1.1 Técnicas utilizadas para a conversão de CO₂

O número crescente de pesquisas publicadas manifesta a preocupação em encontrar alternativas eficientes para a redução de CO₂, e se possível, gerar novos produtos de maior valor agregado. Ohya *et al.* (2009) afirmam que devido a abundância de CO₂ este representa uma fonte latente de matéria prima de carbono para a produção de químicos e combustíveis.

As reações de conversão do CO₂ podem ser divididas em duas categorias principais, sendo elas: reações que não requerem uma quantidade abundante de energia externa e as reações que produzem formas reduzidas de CO₂ e que necessitam de uma quantidade substancial de energia externa (ALPER *et al.*, 2017). Nas reações do segundo grupo a energia pode ser fornecida de modo térmico (calor), eletroquímico (elétrons) e fotoquímico (irradiação).

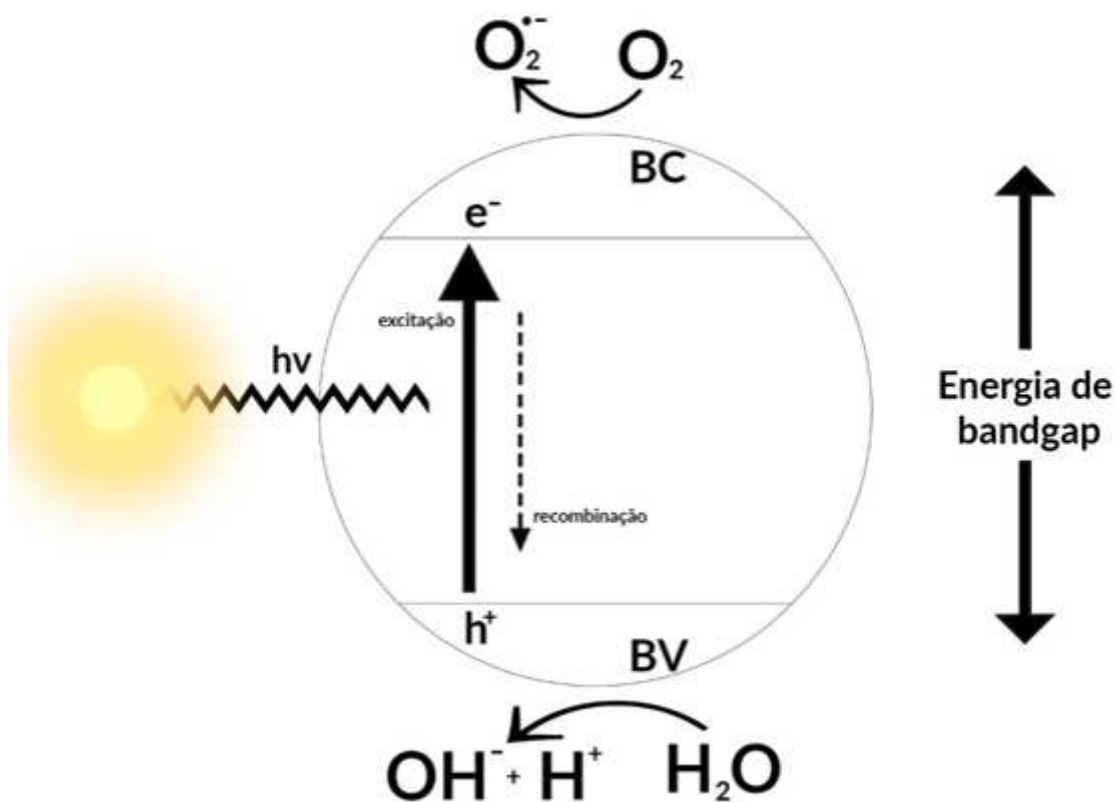
Os produtos gerados pela redução do CO₂ e a quantidade de produto formado são grandes desafios a serem vencidos nas pesquisas sobre esse tema.

3.1.2 Redução fotocatalítica

O princípio da fotocatalise heterogênea envolve a ativação de um semicondutor por luz solar ou artificial, provocando a formação de pares elétrons-buracos.

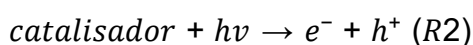
Na figura 3 é representado o esquema de como ocorre a fotocatalise. Segundo Mourão *et al.* (2009) os semicondutores são utilizados em fotocatalisadores por causa de sua configuração que contém uma banda de valência (BV) preenchida e uma banda de condução (BC) vazia, separadas por um espaço de energia chamada de banda proibida ou bandgap (E_g).

Figura 3: Representação esquemática do funcionamento da fotocatalise aplicada a um semicondutor.



Fonte: Arquivo próprio

Quando um fóton incide sob o semicondutor com energia $h\nu$, maior ou igual a E_g desse semicondutor, um elétron (e^-) da BV é excitado a BC, gerando assim um buraco (h^+) na BV, conforme pode ser visualizado em R2.



Após a geração do par e^-/h^+ há a possibilidade de ocorrer uma série de processos. Pode acontecer uma rápida recombinação desses pares, liberando a energia investida em forma de calor, tornando assim o semicondutor em questão pouco eficiente. Entretanto o par formado também pode migrar para a superfície do catalisador, e participar de reações de oxirredução com outras espécies (SANTOS, 2018).

Em 1964, o grupo Kato *et al.* publicaram um trabalho sobre oxidação fotocatalítica da tetralina, sendo este o primeiro relato encontrado sobre a utilização de fotocatalise. Nesse estudo em questão os pesquisadores utilizaram como semicondutor o TiO_2 . Em 1965, McLintock e Ritchie utilizaram o TiO_2 para estudar a oxidação do etileno e propileno na presença de oxigênio adsorvido. No ano de 1972,

Fujisjima e Honda fizeram um estudo sobre a eletrolise da água sobre um semicondutor e este foi considerado o mais importante no campo da fotocatalise. Após esse estudo, os fotocatalisadores de TiO_2 foram frequentemente utilizados para a fotocatalise heterogênea.

Se tratando de fotocatalise com semicondutores, a atividade deste depende da formação dos pares e^-/h^+ sendo assim a recombinação desse deve ser evitada para que as reações de fotodegradação ocorram. Com isso as pesquisas estão voltadas para o desenvolvimento de semicondutores que diminuam a recombinação dos pares e ampliem a banda de absorção do fotocatalisador para regiões de mais baixa energia no espectro.

Os estudos com o TiO_2 foram pioneiros na técnica de fotocatalise heterogênea, e desde então essa é uma das técnicas mais aplicadas e estudadas na redução de CO_2 , usando diversos tipos de semicondutores que estão sendo sintetizados com o intuito de sanar os problemas apresentados.

Segundo Low *et al.* (2015),

A redução fotocatalítica de CO_2 depende de cinco aspectos, a saber, a absorção de luz, eficiência de separação de portadores de carga fotogerados, capacidade de absorção de CO_2 , capacidade de ativação de CO_2 e cinética de reagentes de superfície.

Há diversas pesquisas que relatam o uso da técnica para a redução de CO_2 onde está se mostra uma boa opção, entretanto essa apresenta a desvantagem da competição entre as reações de recombinação dos pares limitando a eficiência da técnica.

3.1.3 Redução eletrocatalítica

Na redução por eletrocatalise se aplica um potencial ou corrente no semicondutor, dando a este a energia necessária para que o elétron seja excitado da BV para a BC, formando desse modo o par e^-/h^+ .

A síntese de produtos a partir da redução eletroquímica do CO_2 é uma reação de muitas etapas, sendo extremamente complexas e ainda pouco compreensível (INNOCENT *et al.*, 2009). A formação dos produtos por meio dessa técnica é muito dependente de muitos fatores, como o pH, a temperatura, se o eletrólito é ou não aquoso, o potencial aplicado, dentre outras (FERREIRA, 2011). Sendo assim o

maior problema atribuído a essa técnica é a baixa seletividade dos produtos formados.

3.1.4 Redução fotoeletrocatalítica

A fotoeletrocatalise é basicamente a junção das duas técnicas relatadas anteriormente (fotocatálise e eletrocatalise), esta consiste em introduzir um potencial de polarização no fotoanodo ou fotocátodo em que o catalisador é suportado, desse modo a separação de cargas fotogeradas é mais eficiente, minimizando a recombinação dos pares e^-/h^+ (CARNEIRO, *et al.*, 2004).

As pesquisas sobre a fotoeletrocatalise datam seu início com a pesquisa publicada de Halmann no ano de 1978, onde o autor descreve que a redução fotoeletroquímica de CO_2 pode ocorrer em meio a uma solução tampão, utilizando eletrodos do tipo n como fotoânodos e do tipo p como fotocátodos, aplicando feixes de luz sobre eles, entretanto essa reação era muito demorada (BRITO, 2013).

Hoje há um número relevante de pesquisas sobre a fotoeletrocatalise, sendo está uma técnica muito usada na redução de CO_2 . Ghadimkhani *et al.* (2013) estudou a redução de CO_2 dissolvido com um simulador de luz solar e semicondutores de $CuO - Cu_2O$. Cheng *et al.* (2014) utilizaram semicondutor de Platina modificada com óxido de grafeno e também com nanotubos de dióxido de titânio para a conversão do CO_2 em produtos de maior valor agregado. Jang *et al.* (2015) relataram um novo fotocátodo de $ZnTe/ZnO$ - nanofio acoplada a ouro para seletividade na redução de CO_2 , entre muitos outros.

Pode-se ver por meio das publicações relatadas acima que a fotoeletrocatalise também é uma alternativa viável e eficaz para a redução do CO_2 a outros produtos. Há uma variedade de semicondutores que foram estudados para a redução do dióxido de carbono, entretanto ainda é necessário investigar novos materiais para melhores resultados. É necessário o desenvolvimento de novos semicondutores eficazes e economicamente viáveis que pudessem ser aplicados a fotoeletrocatalise para a geração de novos produtos.

3.2 Amônia

A amônia NH_3 é uma das principais moléculas para a fertilidade do solo. Se nos séculos passados era possível manter o cultivo alimentar usando como fonte de

NH₃ matérias orgânicas e rotação de culturas, hoje isso é irreal tendo a quantidade de alimentos que deve ser produzido (CHAGAS, 2007).

A busca por fontes de nitrogênio passou a ser constante para que se pudesse suprir as necessidades agrícolas, passando pelo guano, na costa do Peru que tinha uma rica fonte de excrementos animais, material esse abundante em nitrogênio, que logo se esgotou pela intensa exploração, posteriormente foi descoberto os depósitos de salitre no Chile, seguido pela descoberta das "águas amoniacaais" que quando destiladas forneciam cristais de sulfato de amônio que era usado como fertilizante (CHAGAS, 2007). Chegando aos laboratórios em 1898 depois de um discurso de Willian Crookes sobre a deficiência de nitrogênio nos campos e a necessidade de uma intervenção científica. Para isso se inicia um estudo sobre a fixação do nitrogênio, ou seja, a transformação de N₂ gasoso em compostos líquidos ou sólidos. Muitos métodos foram desenvolvidos ao longo dos anos, e ainda hoje muitos estudos são focados na fixação de nitrogênio. Um dos métodos mais famosos para produção de NH₃ é o método de *Haber-Bosch (H-B)*, que foi desenvolvido pelos cientistas Fritz Harber (1868 – 1934) e Carl Bosh (1874 – 1940) em 1909, que é o método predominante em escala industrial. Esse processo faz uso de gases de alta pureza de N₂ e H₂, conforme representado em R3, passando por catalisadores à base de ferro ou rutênio em condições de temperatura e pressão controlados (YAN *et al.* 2020).



A reação de H-B é favorável energeticamente ($\Delta_f H_0 = -92 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $\Delta_f G_0 = -16 \text{ kJ mol}^{-1}$) e é um processo que utiliza temperaturas e pressões altas (300°C e 150-300 atm) para que apresente uma reação cinética favorável (YAN *et al.*, 2020). Estima-se que o processo de H-B seja o responsável por altas emissões de gases causadores do efeito estufa, principalmente porque é usado fontes provenientes do petróleo para que se obtenha o H₂, dessa forma, ocorre a liberação de gases como CO e CO₂ (LIU, *et al.*, 2019).

A redução de N₂ a NH₃ por meios eletrocatalíticos tem atraído bastante atenção como uma alternativa para o processo de H-B. Pode-se notar uma variedade de materiais que estão sendo estudados para esse fim, o grupo de YE, *et al.* (2019) usou nanojunções de MoS₂ e TiO₂ para estudos de redução de nitrogênio; QIN *et al.* (2019) usa a substituição parcial de ânions em compostos de Ti_xO_y/C; WU *et al.* (2020) usa TiO₂ modulado por cobre monovalente; e em estudo mais recente

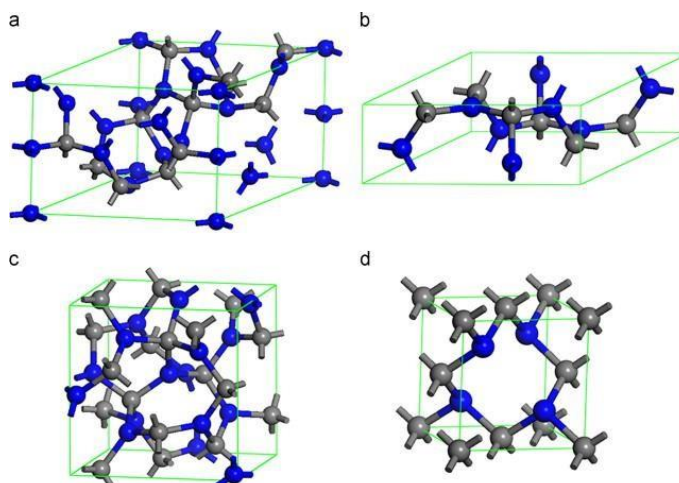
WANG *et al.* (2021) publicou um estudo preliminar sobre a eficiência do *Graphdiyne* dopado com nitrogênio para a redução de N_2 . Apesar das muitas rotas e materiais usados para tal fim, ainda são necessários mais estudos acerca do mesmo, buscando uma alternativa ecológica, de baixo valor monetário e eficiente.

3.3 Nitreto de Carbono Grafítico (g- C_3N_4)

O uso de nitretos de carbono vem sendo estudado há algumas décadas, entretanto foi o uso desse material como um fotocatalisador promissor para a separação de água em H_2 e O_2 que impulsionou as pesquisas sobre esse material (WANG, *et al.*, 2008). Os nitretos de carbono são basicamente constituídos de carbono e nitrogênio, as vezes apresentam hidrogênio residual em suas estruturas devido a defeitos apresentados nas sínteses (MEDEIROS, 2017).

Esse material formado em suma por C e N possui diversos alótropos, sendo: $\alpha - C_3N_4$ que foi sintetizada pela primeira vez pelo grupo Wu, *et al.* no ano de 2013 e mostrou-se um material bastante estável e com boa atividade fotocatalítica.; $\beta - C_3N_4$ foi o primeiro alótropo estudado e o estudo envolta do material se deve ao fato de que foi previsto na década de 90 que ele teria valores de dureza extremamente altos (THOMAS, *et al.* 2008); $c - C_3N_4$ esse é o alótropo cúbico da estrutura, e espera que esse seja um material mais duro que o diamante (RUAN, *et al.* 2014); $p - C_3N_4$ sendo essa a fase pseudo-cúbica do CN, também é considerado um material extremamente duro (RUAN, *et al.* 2014) e o $g - C_3N_4$ que é o alótropo mais estável em temperatura ambiente. As estruturas dos 4 primeiros alótropos são apresentadas na figura 4.

Figura 4: Alótropos do C_3N_4 . a) estrutura de $\alpha - C_3N_4$. b) estrutura de $\beta - C_3N_4$. c) estrutura de $c - C_3N_4$. d) estrutura de $p - C_3N_4$



Fonte: RUAN, *et al.* 2014

O $g - C_3N_4$, é composto por folhas bidimensionais, onde moléculas de tri-s-triazinas são ligadas por aminas terciárias, e essas camadas são ligadas unicamente por forças de van der Waals (MARTIN-RAMOS, *et al.* 2017).

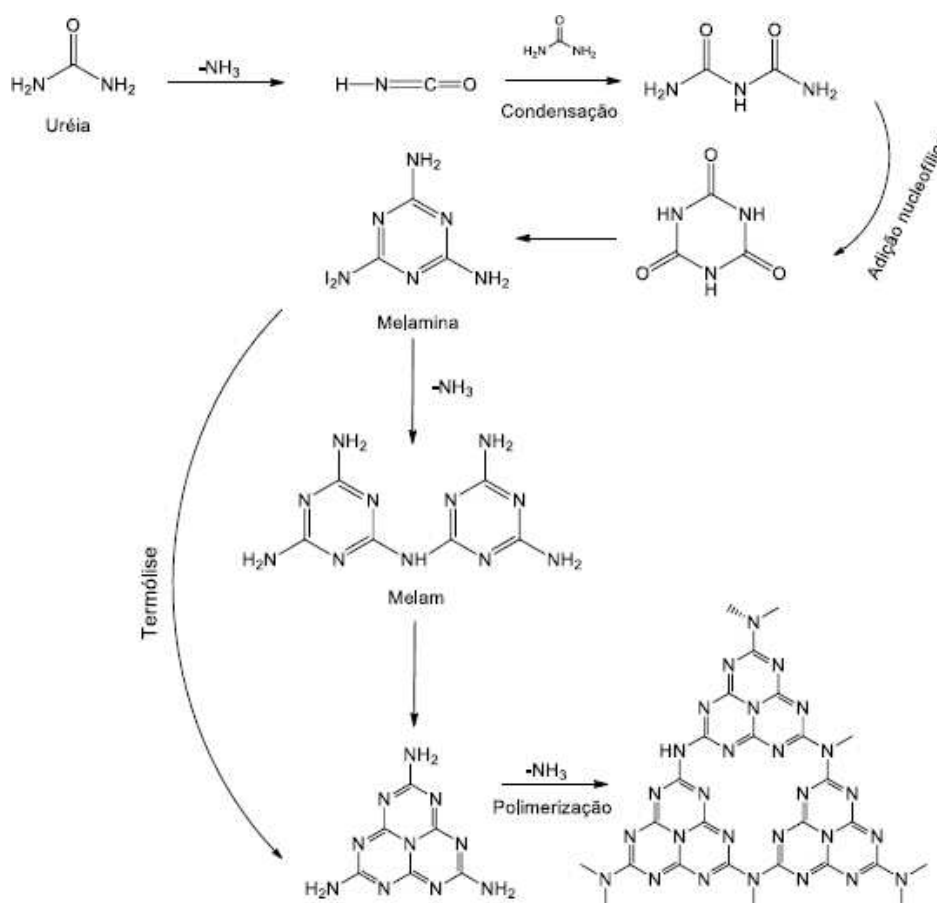
Esse material é isento de metal, tem baixo custo, boa estabilidade e excelentes características físico-químicas, possui band gap de aproximadamente 2,7 eV, que permite absorção de luz na região do visível (400-460 nm) (TAY, *et al.*, 2016; ZHANG, *et al.* 2013; JING, *et al.*, 2018).

"Os oligômeros e polímeros de nitreto de carbono têm uma longa duração histórica. O primeiro exemplo da família de nitreto de carbono é da década de 1830, quando Berzelius e Liebig, respectivamente, relataram a fórmula geral (C_3N_3H) e recebeu a notação "melon"." (Liu, *et al.*, 2016).

O $g - C_3N_4$ atraiu muita atenção na pesquisa por ser o alótropo mais estável em condições normais de temperatura e pressão (TAY, *et al.*, 2016; LIU, *et al.*, 2016; MAMBA E MISHRA, 2016). É estruturalmente semelhante ao grafite e possui fortes ligações covalentes C-N em cada camada (LIU, *et al.*, 2016).

A síntese do $g - C_3N_4$ pode ser feita a partir de diversos precursores, o mais barato e acessível deles é a ureia, e a síntese do material se dá pela combinação de poliadições e policondensações até que formem à melanina, posteriormente há a liberação de amônia e a polimerização formando então os nitretos de carbono (figura 5) (MEDEIROS, 2017).

Figura 5: Formação do *g* – C₃N₄ a partir do precursor Ureia



Fonte: MEDEIROS, 2017

Por causa de sua estrutura o composto tem estabilidade térmica, alta condutividade elétrica, estabilidade química contra ácidos, bases e solventes orgânicos, devido a essas qualidades, esse se torna um material promissor para pesquisas (SANTOS, 2018).

Apesar de todas as qualidades que o nitreto de carbono grafítico apresenta, seus efeitos fotocatalíticos ainda permanecem insuficientes para aplicações práticas devida a sua alta taxa de recombinação nos pares elétrons/buracos, que resultam em uma má formação das espécies radicais responsáveis pelas reações redox (MAMBA E MISHRA, 2016).

Sendo assim, embora seja um semicondutor promissor, o *g* – C₃N₄ precisa de modificações para que se torne eficaz em aplicações de grande escala.

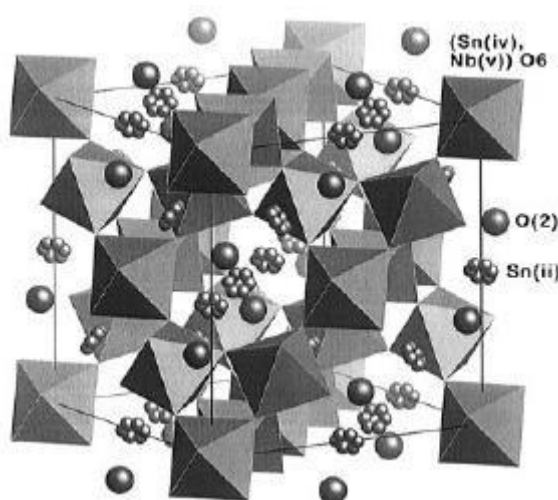
3.4 Niobato de estanho

Nos dias atuais o Brasil detém cerca de 98,4% das reservas mundiais de nióbio, o que significa que o pentóxido de nióbio, o produto mais usado para a formação de niobatos, é barato e de fácil acesso econômico. O óxido de nióbio (V) é um produto de aparência branca, estado sólido e possui característica anfotérica, que é quando tem comportamento de ácido em meio básico e de base em meio ácido, e seus materiais são de grande interesse na área de catálise heterogênea, nos quais podem ser usados puros, como promotores e suportes (BOLZON, 2007).

Os niobatos possuem diversas propriedades, incluindo as propriedades piezoelétricas, que consiste na capacidade de alguns cristais quando submetidos a uma pressão mecânica gerarem tensão elétrica.

O Niobato de Estanho, molécula de interesse, possui duas estruturas, sendo a de Pirocloro e a Peroviskta. Segundo estudos realizados pelo grupo de Cruz, *et al.* 2001, a estrutura de pirocloro, representada na figura 6, pode ser obtida por meio da reação entre o Nb_2O_5 e o Sn (IV), representado quimicamente por $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, é mais difícil de se obter pois em condições normais de temperatura e pressão a estrutura de peroviskta é mais estável.

Figura 6: Estrutura pirocloro do Niobato de Estanho ($\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$)

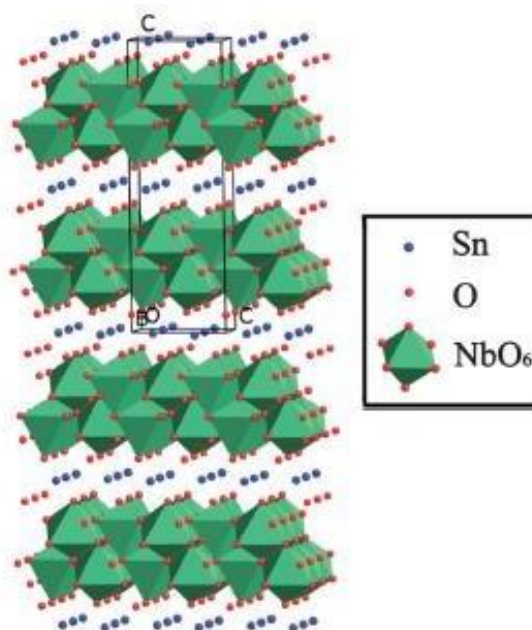


Fonte: Cruz, *et al.*, 2011.

O Niobato de estanho com estrutura perovskita, SnNb_2O_6 apresentado na figura 7, é obtida por meio de uma reação hidrotermal de Nb_2O_5 e Sn(II). Conhecido também como foordite, o SnNb_2O_6 é um niobato em que a estrutura é composta por

uma folha de dois octaedros de unidades de NbO_6 com íons Sn^{2+} inseridos entre eles. É um material que tem capacidade de absorver na região do visível devido a sua estrutura de banda eletrônica, onde os orbitais híbridos e Sn^{2+} e O formarão uma banda de valência acima da banda dos orbitais O 2p (LIANG, et al. 2012).

Figura 7: Estrutura peroviskite do Niobato de Estanho (SnNb_2O_6)



Fonte: Liang, *et al.*, 2012.

O SnNb_2O_6 também possui boas propriedades magnéticas, ópticas, catalíticas, refratárias, estruturais e eletrônicas (CRUZ, *et al.* 2001). E apesar de ser considerado um fotocatalisador promissor na luz visível, ele também possui uma rápida recombinação dos pares e^-/h^+ , o que o torna ineficiente para aplicação. Entretanto o mesmo possui uma estrutura atrativa para acoplamento com outros semicondutores, levantando assim estudos sobre a heteroestruturação com outros materiais (LIANG, *et al.* 2012).

3.5 Dióxido de Estanho (SnO_2)

O semicondutor SnO_2 é um material de grande interesse principalmente na aplicação de células solares por ser um material com alta transparência e condutividade. Além disso é também muito usado em filmes espessos sobre titânio para a fabricação de anodos.

É um semicondutor classificado na literatura como sendo do tipo n, e com bandgap largo sendo de aproximadamente 3,5 eV, tem alta estabilidade mecânica, química e baixo custo de produção (SENTANIN, 2008).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Este tópico será destinado a descrever os procedimentos feitos para a realização da presente pesquisa. Abaixo serão descritas as etapas envolvidas na síntese dos pós de $\text{SnNb}_2\text{O}_6/\text{SnO}_2$ (SNO) e de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (CN) e da síntese do compósito SNO/CN.

Os reagentes Ureia ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$, FMAIA, 99,0 – 100,5%), Óxido de Nióbio (V) hidratado ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, CBMM), Cloreto de Estanho (II) ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, SYNTH, 98 – 103,0%), foram todos de grau analítico e sem purificação prévia. Os reagentes foram pesados numa balança analítica Shimadzu (AY 220). Todas as soluções foram preparadas com água ultrapura, filtradas pelo ultrapurificador Elga (USF CE). A mufla usada foi da marca MARCONI MA 385. Como substrato condutor foram usadas placas de vidro ITO, que são do tipo óxido de estanho dopado com índio (Zhuhai Kaivo Optoelectronic Technology Co - resistência da folha $< 10 \Omega \text{A cm}^{-2}$, transmitância $> 83\%$). Para a obtenção dos eletrodos foi usada uma solução de resina perfluorada (NAFION, Sigma Aldrich, 15-20% água).

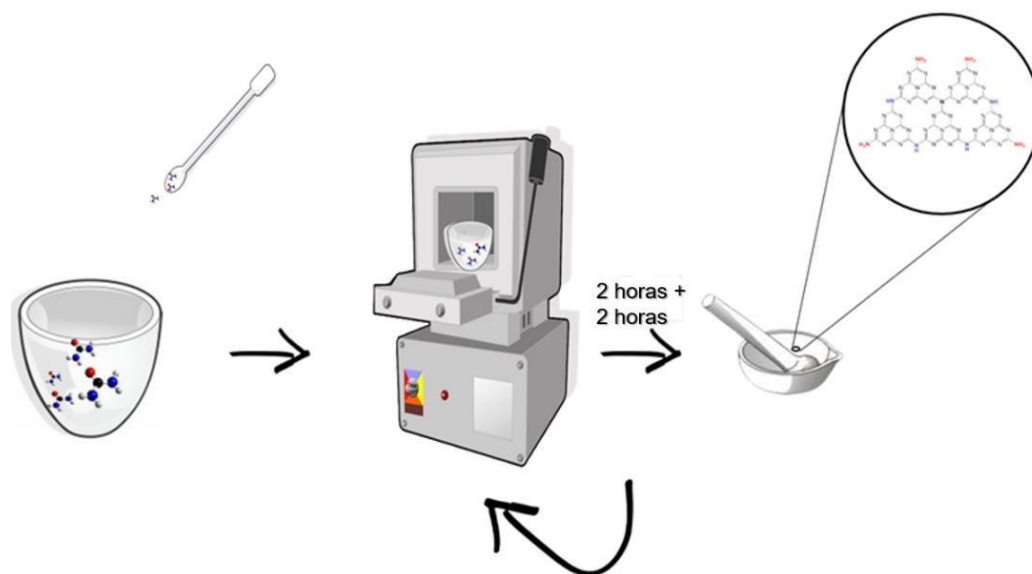
As técnicas de caracterização utilizadas e a avaliação das atividades eletroquímicas dos materiais sintetizados também serão descritos nessa seção.

4.1 Síntese do $\text{g-C}_3\text{N}_4$

O nitreto de carbono gráfico foi sintetizado por meio da pirólise de ureia. No procedimento otimizado foram colocados aproximadamente 10 gramas de ureia em um cadinho de porcelana fechado com tampa de porcelana e envolto com papel alumínio e depois colocado por 2 horas na mufla a 550°C , resfriado naturalmente e colocado de volta na mufla a 550°C por mais 2 horas, e posteriormente resfriado naturalmente novamente (figura 8).

A taxa de aquecimento da mufla utilizada foi calculada em $13,75^\circ\text{C}$ por minuto.

Figura 8: Representação esquemática da síntese otimizada do $\text{g-C}_3\text{N}_4$



Fonte: Arquivo próprio

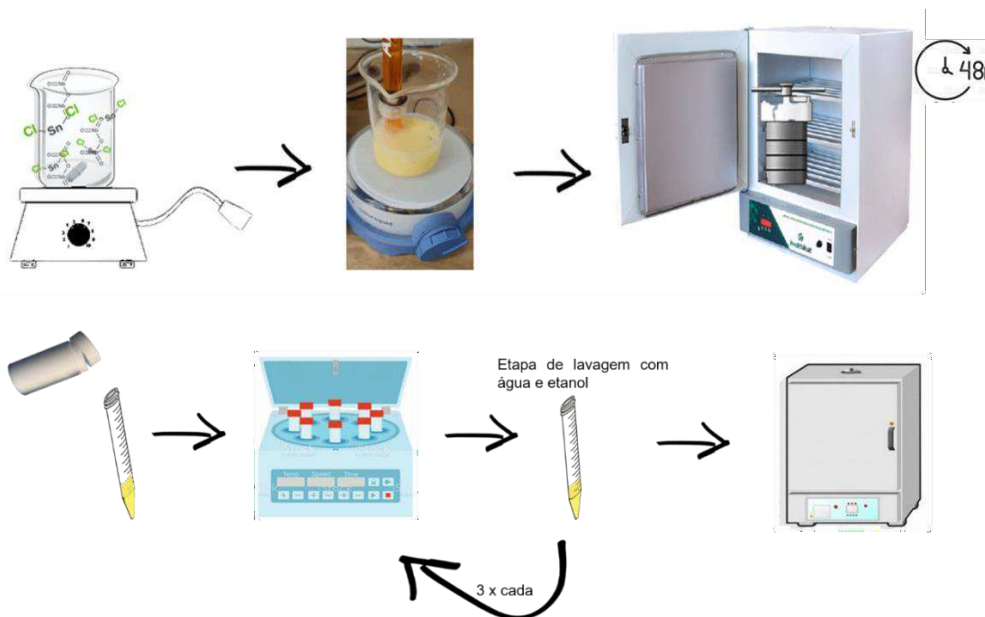
4.2 Síntese do $\text{SnNb}_2\text{O}_6/\text{SnO}_2$

A síntese do SNO foi realizada por uma reação hidrotérmica usando como precursor o $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, seguindo o procedimento de Zhang *et al.* 2015.

Primeiramente pesou-se 0,55g de $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e colocado em água destilada sob agitação constante, posteriormente foi adicionado a essa solução 0,43g de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ainda sob agitação constante e medição de pH concomitante, estabilizando em pH de 1,36. Posteriormente a solução foi transferida para a autoclave de aço inox e levada para a estufa a 130°C durante 48 horas (figura 9).

Na última etapa, a solução resultante da etapa anterior foi colocada em tubos falcon e a solução foi centrifugada e lavada com água destilada e etanol absoluto por três vezes e por fim foi seco a 60°C em estufa (figura 9).

Figura 9: Representação esquemática da síntese otimizada do SNO



Fonte: Arquivo próprio

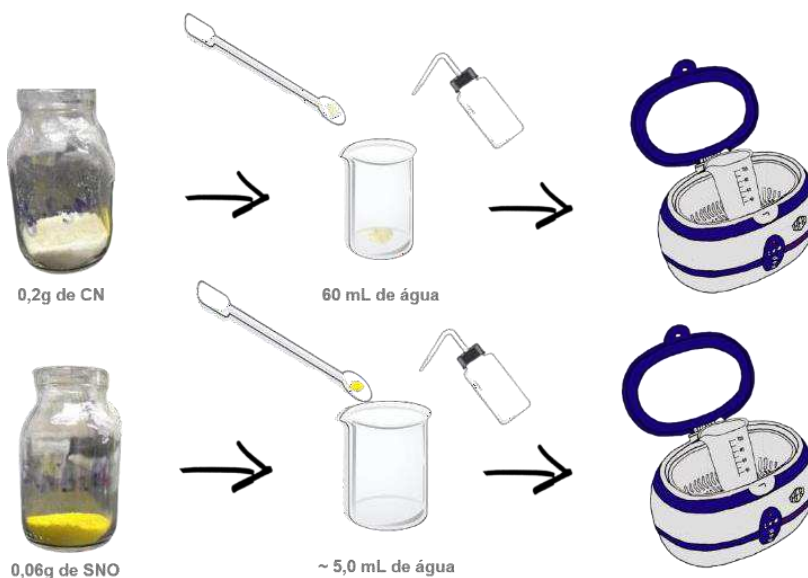
4.3 Síntese do semicondutor heteroestruturado SNO/CN

A heteroestrutura foi sintetizada em duas etapas, seguindo o procedimento de Zhang *et al.* 2015, na proporção de 30%, sendo essa proporção a com melhor resultado no artigo de referência, sendo a primeira de automontagem, e a segunda de tratamento hidrotérmico. Na primeira etapa 0,2g de CN foram dispersos em 60 mL de água com o auxílio de ultrassom. E em outro recipiente 0,06g de SNO foi dispersa em água desionizada por ultrassom durante 30 minutos, conforme representado na figura 10 a.

Na segunda etapa (figura 10 b) do procedimento a solução de SNO será adicionada a suspensão de CN gota a gota e estará em agitação constante durante 14 horas. Essa solução final foi transferida para uma autoclave de 100 mL revestida de Teflon e levada a estufa em 160°C por 12 horas.

Por fim, a mistura final foi centrifugada em 5000 rpm e seca a 60°C.

Figura 10 a: Representação esquemática da primeira parte da síntese do SNO/CN



Fonte: Arquivo próprio

Figura 10 b: Representação esquemática da segunda parte da síntese do SNO/CN



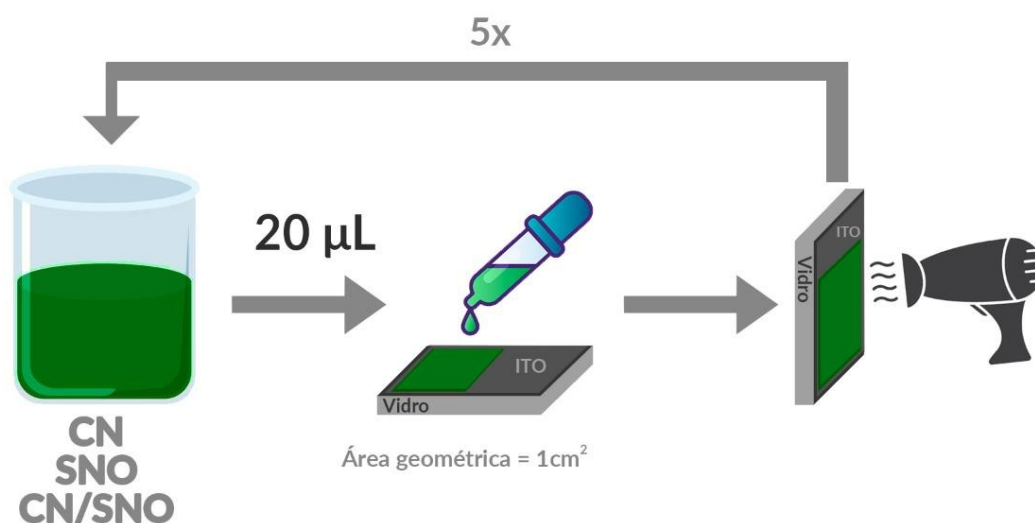
Fonte: Arquivo próprio

4.4 Obtenção dos eletrodos

A deposição do material sobre o substrato condutor ITO foi realizada utilizando o procedimento de *drop-casting* (figura 11). Para isso foi preparada uma solução contendo 10 mg do material e diluído em 5,0 mL de álcool etílico e acrescentado uma gota de Nafion® para melhor fixação do material no substrato. A solução foi colocada em ultrassom por cerca de 5 minutos para que se tenha uma solução mais homogênea. Logo após, 20 μ L da dispersão foi transferida para o ITO com uma área geométrica fixa em 1 cm². Esse procedimento foi repetido por 5 vezes. Entre cada ciclo de deposição os eletrodos foram secos com auxílio de jato

de ar quente. Após a deposição, os eletrodos foram tratados a aproximadamente 80 °C por cerca de 30 minutos para evaporação total do solvente e fixação do material no ITO.

Figura 11: Representação do processo de deposição *drop-casting* para a obtenção dos eletrodos de trabalho.



Fonte: Arquivo próprio

4.5 Técnicas de caracterização dos materiais

4.5.1 Difração de Raio X – DRX

A técnica de DRX permite determinar as fases cristalinas do material sólido, o grau de cristalinidade e a estrutura cristalina dos materiais sintetizados, sendo essa uma das principais técnicas de caracterização de materiais sólidos. A técnica se baseia no espalhamento coerente resultante da interação entre as ondas de raios-X com os elétrons dos átomos de um determinado material, formando um feixe difratado que será detectado pelo equipamento. Cada material apresenta um padrão de difração único, sendo dessa forma possível descrever a amostra analisada com eficiência (CALLISTER; RETHWISCH, 2012).

A difração de raio-X neste trabalho permitiu principalmente a identificação de fases presentes nos materiais sintetizados. As medidas de DRX foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios X do LARX (Laboratório Multiusuário da Pró

Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação) da UEL, em um difratômetro da marca PANalytical modelo X'Pert PRO MPD, com radiação $\text{CuK}\alpha$, na técnica conhecida como θ - 2θ . A tensão e a corrente usadas foram, respectivamente, 40 KV e 30 mA. O intervalo de varredura 2θ utilizado foi de 5 a 80 ° com passo angular de 0,04 °. O tempo de contagem por ponto foi de 6,0 s. Para poder desprezar possíveis orientações preferenciais no processo de preparação das amostras e homogeneizar a medida na superfície das amostras, estas foram giradas ciclicamente durante o processo de medida com um período de 1 segundo.

4.5.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier – FTIR

A análise de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para a investigação da composição química do material sintetizado, e como complemento das informações obtidas no DRX. O FTIR é uma técnica que apresenta espectros de picos e bandas característicos de ligações específicas, indicando desse modo quais ligações são encontradas no material estudado.

As medidas de FT-IR foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia (ESPEC) da UEL, o espectrofotômetro da marca Shimadzu, modelo IR PRESTIGE-21 composto por um sistema óptico de feixe único com interferômetro tipo Michelson com ângulo de incidência de 30°. A relação sinal-ruído é maior que 40000:1 para uma varredura de um minuto na resolução de 4cm^{-1} . O detector utilizado foi do tipo DLATGS (Deuterated Triglycine Sulfate Doped with L-Alamine) e o divisor de feixe é de KBr revestido de germânio. O software utilizado para controle do equipamento e tratamento dos dados foi o Software Shimadzu modelo IR SOLUTION. Para a análise foram feitas pastilhas das amostras com KBr.

4.5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

A técnica de caracterização de microscopia eletrônica de varredura (MEV) funciona a partir da interação entre os elétrons e a matéria, é por meio dessa análise que se obtém informações morfológicas importantes da amostra. O equipamento inclui um gerador de feixe de elétrons que é disparado continuamente na amostra durante o ensaio, efetuando uma varredura em sua superfície. Então, por meio do detector do equipamento se analisa as energias dos elétrons durante a interação dos mesmos com a superfície, que são interpretadas pelo equipamento produzindo

imagens com alta definição. Essas imagens podem ser construídas de duas formas: através de elétrons secundários, que tem baixa energia, que são totalmente fiéis ao relevo da amostra; e através dos elétrons retroespalhados, que tem alta energia, e oferta mais informações além do relevo, como contraste em função do número atômico do elemento.

Além disso, essa análise oferece também informações química por meio da espectroscopia por energia dispersiva (EDS), que detecta quais elementos químicos estão na superfície da amostra analisada (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

Neste trabalho, as imagens de MEV foram obtidas com o auxílio de um equipamento Philips Quanta 200, avaliando-se os elétrons secundários e utilizando uma tensão de 25 kV para geração de elétrons. As amostras dos semicondutores puros foram obtidas por meio da análise do sólido de cada uma, e a amostra do compósito foi dispersa em solução de álcool etílico 99,5% e mantidas em ultrassom durante 5 minutos. Posteriormente, cerca de 100 μL da solução foram transferidos para o porta amostras de alumínio (*stubs*), sobre uma fita de carbono.

4.5.4 Espectroscopia de Refletância Difusa

Quando um objeto é irradiado por uma fonte de luz, em determinado comprimento de onda, a espectroscopia de reflectância difusa detecta a fração de energia que tal objeto emite, dessa forma é possível estimar a energia de *bandgap* para um material (KORTUM, 1969). No presente trabalho, os dados de reflectância difusa foram obtidos por meio das amostras no estado sólida, utilizando o espectrofotômetro UV-Vis Shimadzu 2600, na faixa de 200 a 800 nm, no Laboratório de Espectroscopia (ESPEC) da UEL.

4.6 Caracterizações eletroquímicas

Para estudos das propriedades eletroquímicas dos materiais sintetizados foram empregadas técnicas de voltametria linear (VL), voltametria cíclica (VC), cronoamperometria e curvas de Mott-Schottky (M-S).

Todos os procedimentos eletroquímicos foram realizados utilizando um sistema de três eletrodos convencional, tendo como eletrodo de referência o eletrodo de Ag/AgCl ($\text{KCl } 3,0 \text{ mol L}^{-1}$), o contra eletrodo de fio de platina de 10 cm de comprimento por 0,5 mm de diâmetro e, como eletrodo de trabalho empregou-se os eletrodos ITO/CN, ITO/SNO, ITO/CN/SNO, controlados por um

potenciostato/galvonostato Autolab 84059, versão 4.9. Como fonte de radiação, quando necessário, utilizou-se uma lâmpada de luz visível PHILIPS 50-W dicróica ($\lambda \geq 400 \text{ nm}$, 1150 W m^{-2}) ou uma lâmpada de mercúrio (emissão UV). Quando analisado sob luz ultravioleta foi usado uma cela de quartzo e em luz visível uma de vidro. Como solução eletrolítica usou-se sulfato de sódio com concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para leituras de voltametria linear (VL), cronoamperometria, curvas de Mott-Schottky (M-S), análise de redução de CO_2 e N_2 , bem como para experimentos de produção de amônia.

4.6.1 Voltametria Cíclica

A técnica de voltametria cíclica é utilizada para adquirir informações qualitativas sobre processos eletroquímicos. O método acontece de forma que a voltagem aplicada no eletrodo de trabalho é varrida de forma linear do potencial inicial E_1 até o potencial limite E_2 (MABBOTT, 1983), e faz o processo de volta, ou seja do E_2 para o E_1 . As reações que ocorrem no eletrodo são determinadas por dois componentes principais, sendo eles a transferência difusional de carga e a transferência heterogênea de carga entre o analito e o eletrodo. Na voltametria cíclica o sistema todo fica em estado estacionário e o potencial é varrido de forma linear com o tempo. Dependendo do que se deseja, pode-se obter ciclos simples ou múltiplos, embora os múltiplos sejam mais recomendados por diminuírem a chance de erros por descalibração do equipamento (PACHECO et al., 2013).

Foi usada uma janela de potencial de 0,2 a -0,6 V, com uma taxa de varredura de 10 mV s^{-1} , com leitura de 5 ciclos, e usado apenas o resultado do último ciclo para melhores resultados.

4.6.2 Voltametria Linear

A voltametria linear é uma técnica relativamente mais simples, em que a corrente é medida de forma direta, onde o potencial aplicado ao eletrodo de trabalho varia linearmente com o tempo, obtendo-se um voltamograma de corrente em função do potencial. Um dos problemas que essa técnica apresenta é que devido a simplicidade da mesma ela se torna menos eficaz para análises quantitativas, tendo que a corrente total medida é a soma tanto do valor da corrente faradáica, que é a que importa, quanto da corrente capacitiva, que é o ruído.

Neste trabalho, a técnica foi usada como forma complementar de avaliação do material, foi usado a faixa de potencial de 0,2 a -0,6 V, com uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} . As medidas foram realizadas no escuro, na luz visível e na luz ultravioleta.

4.6.3 Cronoamperometria

Na técnica de cronoamperometria o potencial aplicado é fixo e a densidade de corrente é modificada em função do tempo, sendo assim, essa técnica permite acompanhar a geração de corrente faradáica pelo sistema eletroquímico

Para a análise de produção de NH_3 foi realizada uma cronoamperometria com potencial fixo em -0,6 V, com duração de 90 minutos, nas condições de luz visível constante, luz ultravioleta constante e escuro.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

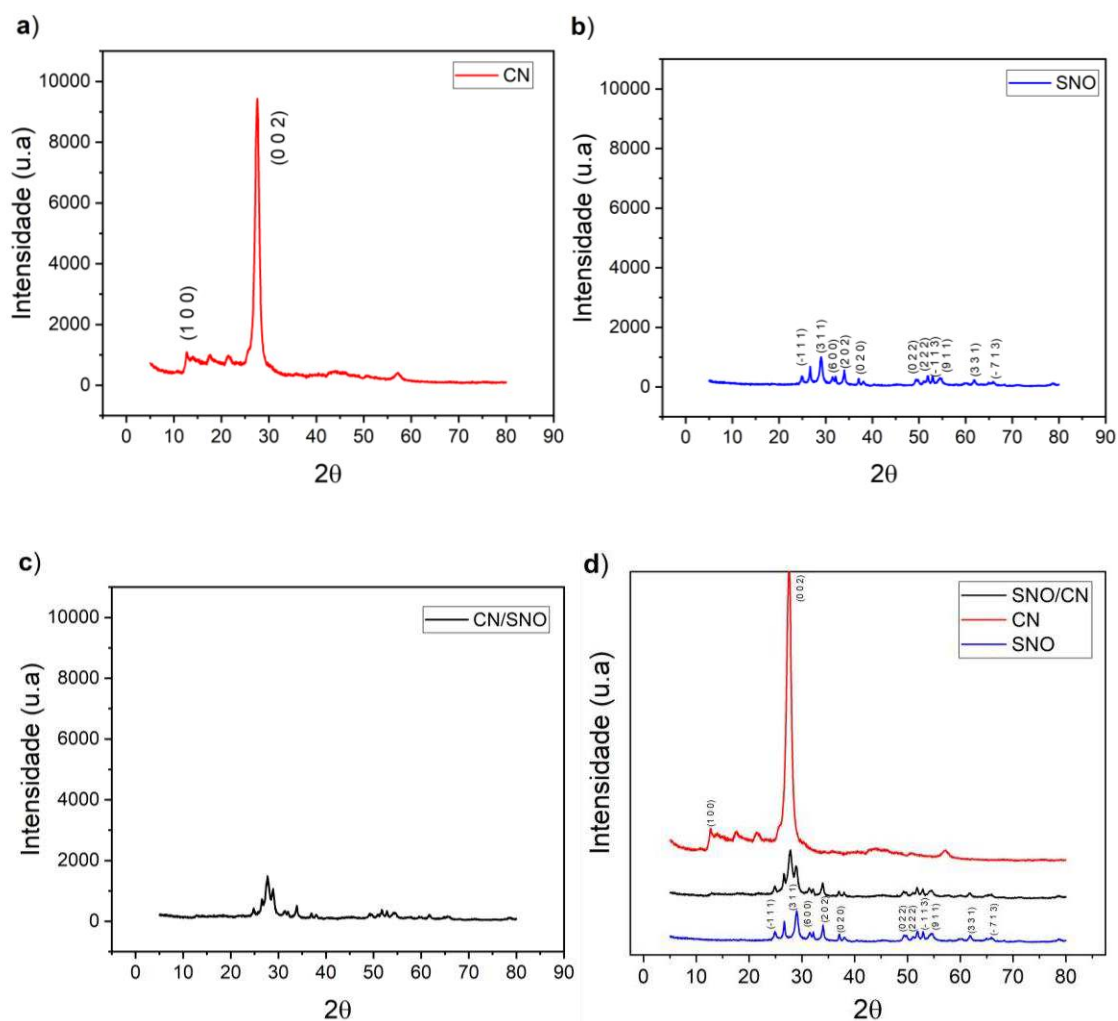
5.1 Caracterizações físico-químicas

Analisando o difratograma de CN (figura 12 a) nota-se que o pico mais intenso se apresenta em $27,6^\circ$ que corresponde ao plano (0 0 2), que é atribuído ao empilhamento intercâmara de segmentos aromáticos, nesse caso, aos planos constituídos pelas unidades de heptazina, característico de materiais grafiticos (ficha JCPDS 87-1526). Os resultados obtidos são consistentes com os dados da literatura (WANG, *et al.*, 2008; WANG, *et al.* 2013; PAPAILIAS, *et al.*, 2015; SHI, *et al.*, 2015; ALVIM, 2018). O pico que fica em $12,70^\circ$ é atribuído ao empacotamento estrutural no plano (1 0 0) (ZHANG, *et al.* 2015; WANG, *et al.* 2013). Os outros picos de menor intensidade que aparecem antes do pico mais forte podem estar relacionados com os intermediários de condensação, como por exemplo, o melem (2,5,8-triamino-tris-s-triazina) (CADAN, 2017).

Pela síntese pelo método hidrotermal do semicondutor SNO foi obtido 77% de Niobato de estanho e 23% de dióxido de estanho, sendo definida a proporção por meio de análise de raio-X. No difratograma de DRX (figura 12 b) pode-se perceber os diversos picos típicos do SnNb_2O_6 , os picos em $24,9^\circ$, $29,0^\circ$, $31,6^\circ$, $34,0^\circ$, $37,0^\circ$, $49,7^\circ$, $51,0^\circ$, $53,0^\circ$, $54,5^\circ$, $61,6^\circ$, $65,9^\circ$, que correspondem às difrações dos planos (-111), (311), (600), (202), (020), (022), (222), (-113), (911), (331) e (-713) respectivamente no SNO (ZHANG *et al.*, 2013). Os pontos em $26,5^\circ$, $38,1^\circ$, $51,9^\circ$, que correspondem as difrações (110), (200) e (211) respectivamente do plano de SnO_2 (AKUGUL *et al.*, 2013).

Os resultados de DRX demonstraram a predominância na formação dos materiais desejados, estando de acordo com os dados apresentados na literatura. Na figura 12 c pode-se notar a diminuição da intensidade dos picos característicos de CN na heteroestrutura, enquanto os picos de SNO se mantêm praticamente iguais, aumentando a intensidade quando analisados isoladamente. Isso indica a existência de SNO e CN na heteroestrutura, dando a certeza de que o material foi obtido com sucesso. É possível fazer a comparação da heteroestrutura com as estruturas isoladas observando a figura 12 d.

Figura 12: Difratoograma de Raio-X para as amostras a) CN, b) SNO, c) CN/SNO e d) Comparação das três estruturas.



Fonte: Arquivo próprio

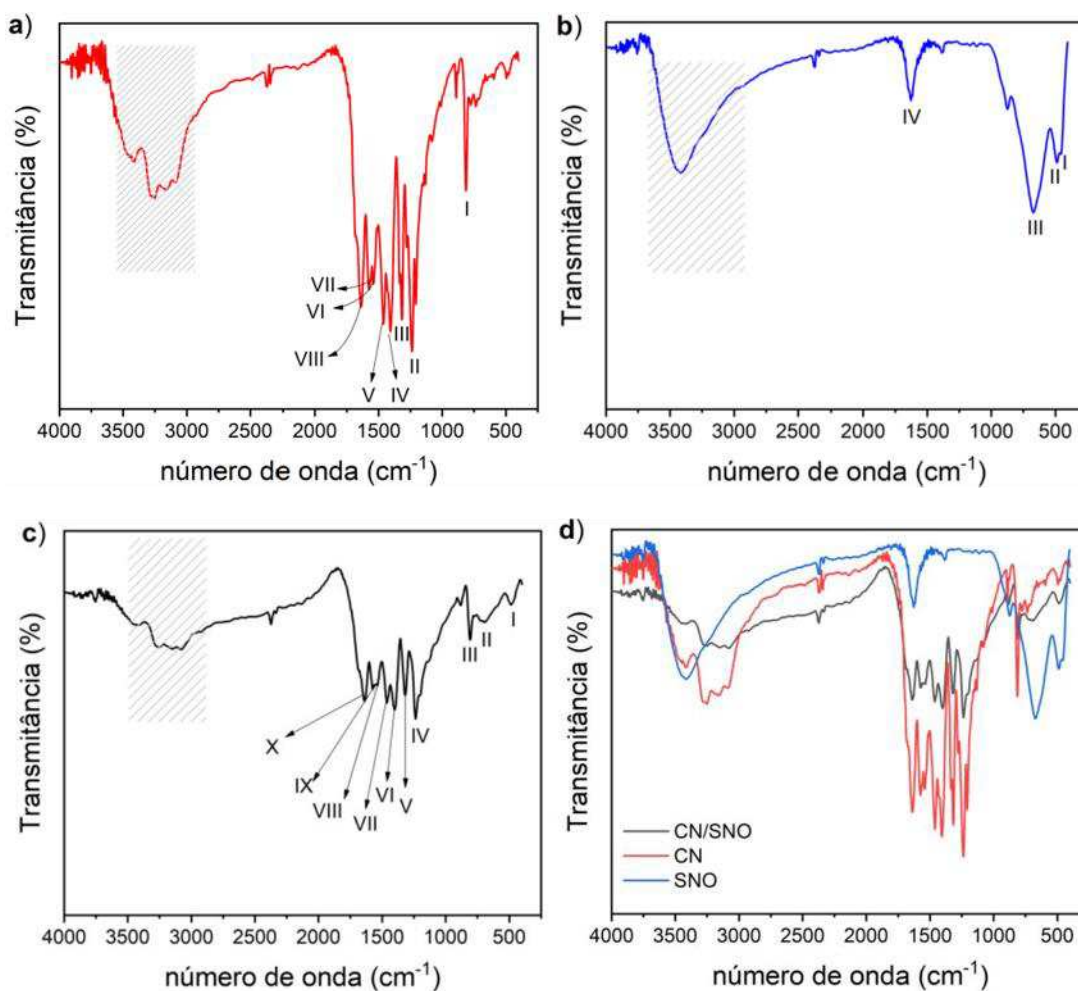
Analisando o espectro de FT-IR é possível notar no espectro do CN (figura 13 a) uma banda aguda na região próxima a 800 cm^{-1} , esse estiramento é atribuído a vibração dos anéis de s-triazina, que é uma vibração característica da presença do material CN. As regiões entre aproximadamente 1200 cm^{-1} a 1650 cm^{-1} são atribuídas aos modos de estiramento das ligações C–N e C=N, pertencentes ao esqueleto aromático. Enquanto os picos nas regiões próximas a 3000 cm^{-1} são referentes aos modos vibracionais de estiramento e dobramentos dos grupos –NH e –NH₂. E também ao –OH das moléculas de H₂O presentes (ZANGH *et al.*, 2015; SHI *et al.*, 2015; MEDEIROS, 2017; ALVIM, 2018; PAPAILIAS *et al.*, 2015; WANG *et al.*, 2013).

As bandas do FT-IR do Niobato de Estanho (figura 13 b) se apresentam em 454cm^{-1} , 483cm^{-1} , 675cm^{-1} são atribuídos aos modos vibracionais típicos Nb-O no octaedro NbO_6 . Os picos em 1630 cm^{-1} e 3420 cm^{-1} são atribuídas as vibrações de alongamento dos grupos OH e ligações de hidrogênio (WANG *et al.*, 2020). A banda em 2365 cm^{-1} é atribuído ao CO_2 atmosférico (KAVITA *et al.*, 2011).

Pode-se confirmar a heteroestrutura CN/SNO pelo FT-IR do material (figura 13 c). É possível perceber que os picos típicos de CN e de SNO estão presentes em CN/SNO, como por exemplo as bandas em 1229, 1310, 1400, 1465, 1532, 1577 e 1640 cm^{-1} que são atribuídos aos heterociclos de CN e o pico 800 cm^{-1} característico das unidades de triazina. Para confirmar a presença de SNO tem-se os picos 487 e 687 cm^{-1} que são atribuídos aos modos vibracionais do Nb-O internos e característicos do octaedro NbO_6 . Os deslocamentos de bandas entre os semicondutores puros e sua heteroestrutura, segundo os autores Zhang *et al.* (2015) podem ser causados por uma transferência parcial de elétrons entre os dois materiais (ZHANG *et al.*, 2015). Ao observar a figura 13 d, é possível comparar a presença das principais bandas das estruturas isoladas compara-las a heteroestrutura.

Os comprimentos de onda dos principais picos das estruturas estudadas podem ser vistos na Tabela I.

Figura 13: Espectro de infravermelho de absorção por transformada de Fourier para as amostras a) CN, b) SNO, c) CN/SNO e d) Comparação das três estruturas.



Fonte: Arquivo próprio

Tabela 1: Bandas e comprimentos de banda respectivos dos espectros de FT-IR

Número da banda	Banda (cm ⁻¹)
CN (vermelho)	
I	800 cm ⁻¹
II - VIII	1200 a 1650 cm ⁻¹
SNO (azul)	
I	454 cm ⁻¹
II	483 cm ⁻¹
III	675 cm ⁻¹
IV	1630 cm ⁻¹
CN/SNO (preto)	
I	487 cm ⁻¹
II	687 cm ⁻¹

III	800 cm ⁻¹
IV a X	1229 a 1640 cm ⁻¹

Fonte: Arquivo próprio

O *bandgap* de um semiconductor é de grande importância para avaliar suas propriedades, sendo assim, por meio da análise refletância difusa de UV-Vis, usando o modelo proposto por Wood-Tauc, calculou-se o valor do bandgap, de acordo com a equação R5.

$$\alpha = \left(\frac{\alpha_0 (h\nu - E_g)^n}{h\nu} \right) \quad (R5)$$

Onde α representa o coeficiente de absorção, $h\nu$ a energia do fóton, α_0 e h são constantes, E_g é o valor de bandgap e n está associado ao tipo de transição eletrônica de menor energia para o material (WOOD e TAUC, 1972).

O espectro de UV-Vis apresentado (figura 14 a) mostra a absorção de luz do material em função de sua energia, então, deve-se analisar o início da absorção e encontrar a banda fundamental de absorção, que é quando a absorção sobe significativamente em curto espaço de energia, e quando traçada a tangente da banda fundamental é possível prever o bandgap, ou seja, o mínimo de energia necessária para que ocorra o máximo de absorção.

A equipe de Zhang *et al.* 2015 estimou que a transição para CN seria do tipo indireta, logo $n=2$; e SNO teria transição do tipo direta, então $n=1/2$, e para a heteroestrutura estimou-se que a transição seria do tipo indireta, tendo que a maior porcentagem na formação do material é de CN.

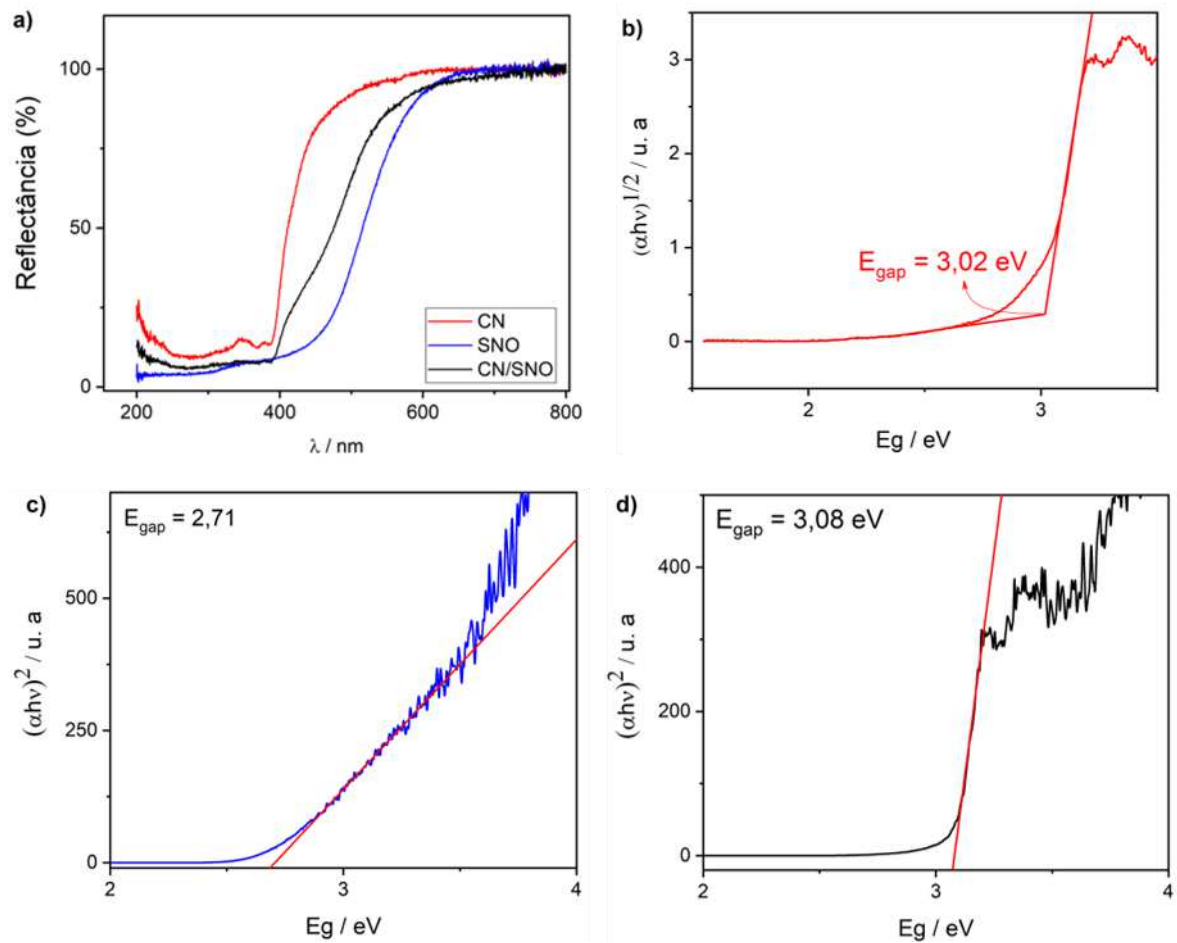
Pela representação da refletância dos materiais analisados, pode-se perceber que a heteroestrutura tem caráter ótico que fica no meio dos dois semicondutores puros. Além disso, por meio do cálculo de bandgap obteve-se para CN 3,02 eV, para SNO 3,48 eV e para CN/SNO 3,07 eV.

O bandgap do CN (figura 14 b) se apresenta um pouco maior que o apresentado na literatura, presume-se que isso seja devido as moléculas intermediárias que não chegaram a condensar de modo satisfatório, além disso o bandgap pode variar dependendo do material de partida e se é ou não usada uma

rampa de aquecimento adequada, programando a temperatura conforme o tempo de modo adequado, condição essa que não foi possível satisfazer nesse experimento (ONG, *et al.*, 2016).

O *bandgap* do SNO (figura 14 c) ficou largo em relação ao esperado, e possivelmente isso se deve ao fato de que a molécula de SnO₂ apresentar um *bandgap* alto, com cerca de 3,6 eV, o que pode ter influenciado diretamente no cálculo do material obtido. Além disso o fato de ser um material composto de duas moléculas diferentes pode ter ocasionado a distorção dos octaedros NbO₆ do niobato de estanho, fato esse que também alarga o *bandgap* (ZHOU *et al.*, 2014). O *bandgap* de CN/SNO (figura 16 d) tem um tamanho 3,0 eV.

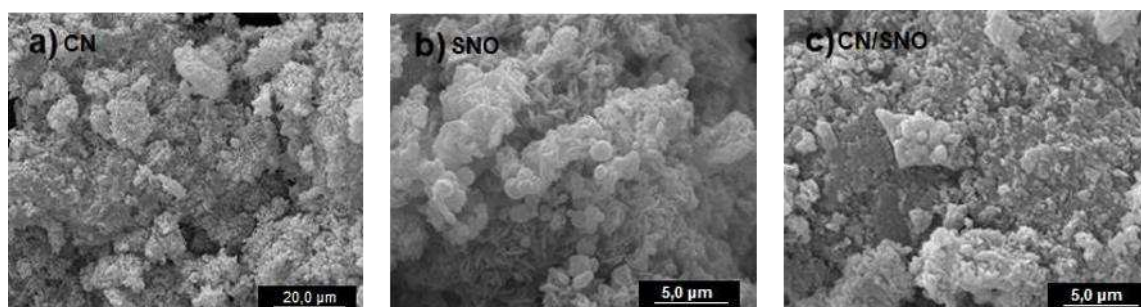
Figura 14: a) Espectros de refletância difusa para as amostras obtidas; valores de energia de gap obtidos pela equação de Wood-Tauc b) CN, c) SNO e d) CN/SNO.



Fonte: Arquivo próprio

A morfologia das amostras foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura e as imagens estão apresentadas na Figura 15. A imagem de MEV da estrutura de CN, Figura 15(a), tem expressão irregular, tridimensional e desordenada, formado por conglomerados volumosos, de aspecto poroso, que é formado devido as bolhas de gás produzidas por meio do processo de calcinação (SONG *et al.*, 2018). O SNO, Figura 15(b), apresenta uma forma irregular, e uma série de aglomerações de partículas, o que está parcialmente de acordo com a literatura (ZHOU *et al.*, 2021), entretanto pode-se perceber também a presença de SnO_2 nas pequenas esferas apresentadas (TAN, WANG, WANG, 2011). É possível visualizar que na estrutura de ITO/CN/SNO, Figura 15 (c), as estruturas de CN ficam por baixo e as estruturas de SNO estão depositadas acima.

Figura 15: Imagens de microscopia eletrônica de varredura de a) CN com ampliação de 20,0 μm ; b) SNO com ampliação de 5,0 μm e c) ITO/CN/SNO com ampliação de 5,0 μm .

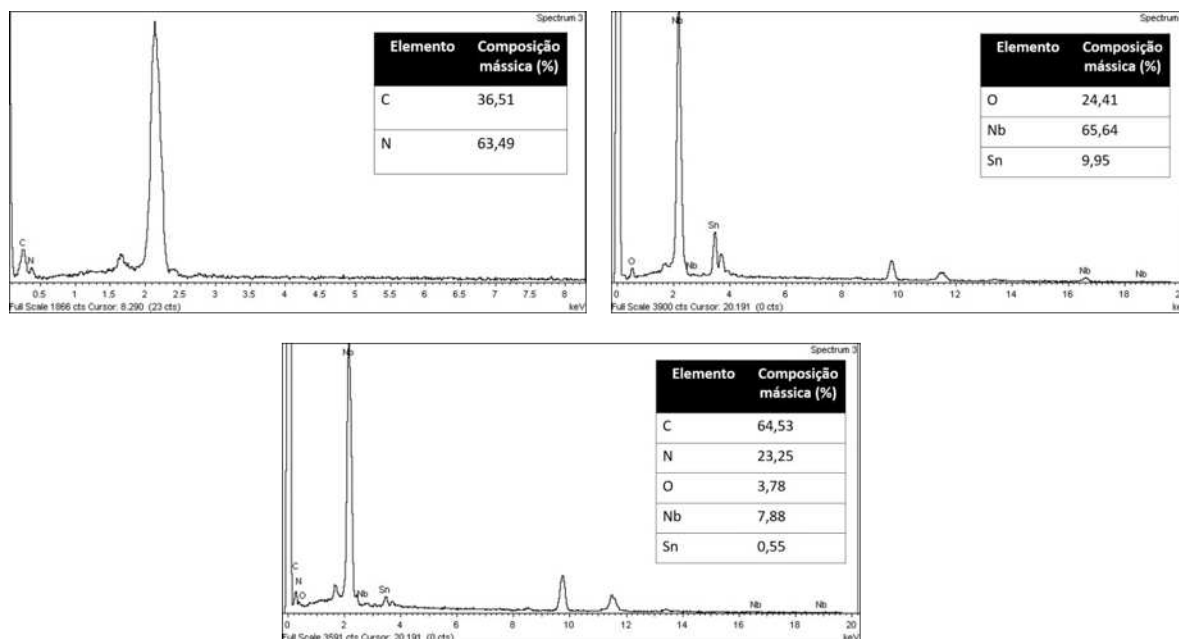


Fonte: Arquivo próprio

A análise de energia dispersiva (figura 16) possibilita a comprovação dos elementos característicos de cada amostra analisada e apresenta resultados satisfatórios quanto a porcentagem dos elementos na amostra, conforme pode ser visto nas figuras abaixo. Os picos intensos entre 2 e 2,5 na amostra de CN são característicos do ouro com o qual as amostras são revestidas para a análise. Entretanto nos materiais CN e CN/SNO tem picos na mesma região que são atribuídos ao nióbio que tem perfil parecido com o do ouro.

Figura 16: Análise elementar por microscopia eletrônica de energia dispersiva (EDS) para as amostras de CN, SNO e ITO/CN/SNO. Todas com a inserção dos seus respectivos quadros com elementos químicos identificados na análise

e sua composição mássica.



Fonte: Arquivo próprio

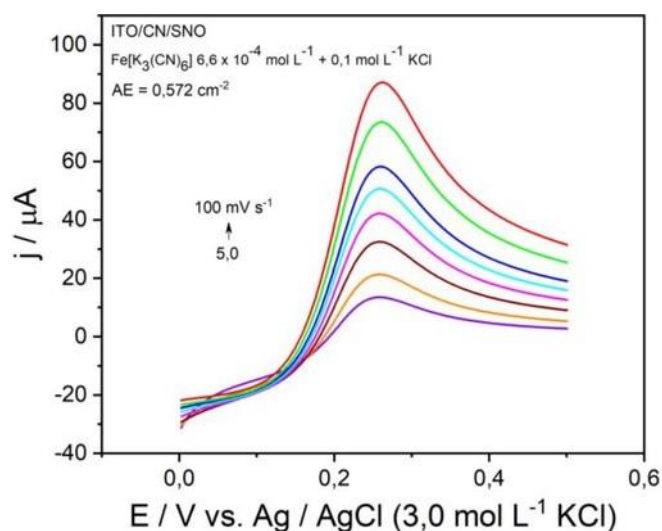
5.2 Caracterizações eletroquímicas

Os resultados de VL em ferrocianeto de potássio em diferentes velocidades de varredura (5, 10, 20, 30, 40, 50, 75 e 100 mV s^{-1}), mostrados na figura 17, indicaram um aumento de corrente próximo ao potencial de +0,28 V. Esse aumento na corrente pode ser relacionado ao processo de oxidação da espécie eletroativa $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$ (BATISTA, et al. 2021).

Figura 17: Voltamograma de varredura linear (0 a 0,45 V vs Ag/AgCl) em solução

$6,6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ Fe}[\text{K}_4(\text{CN})_6] + 0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$ nas velocidades de varredura:

5,10, 20, 30, 40, 50, 75 e 100 mV s^{-1}



Fonte: Arquivo próprio

Em seguida foi realizada a técnica de VL numa janela de 0,2 a -0,6 V (vs. Ag/AgCl), com os eletrodos de trabalho de ITO/CN (figura 18 a), ITO/SNO (figura 18 b) e ITO/CN/SNO (figura 18 c). A técnica foi aplicada em diferentes condições, sendo elas na ausência de luz (escuro), durante a incidência de luz visível e na luz ultravioleta.

Com essa análise foi possível perceber o processo de excitação eletrônica, tradicionalmente observado em semicondutores. Durante a incidência de luz, o elétron ganha energia o suficiente para ser promovida da banda de valência, para a banda de condução do semicondutor, fato esse que resulta em um aumento da corrente e na formação do par elétron/buraco (e^-/h^+). Esse processo difere em semicondutores de *bandgap* direto e indireto, e conforme mencionado, o CN é um semicondutor de *bandgap* indireto, enquanto o SNO é de *bandgap* direto.

A excitação do *bandgap* direto é determinado basicamente pela magnitude do gap do material (E_g), pois o vetor da banda de valência coincide com o vetor da banda de condução, permitindo assim uma transição direta apenas pela absorção de fótons, que gera lacunas mais profundas, dando aos elétrons maior mobilidade. Enquanto o *bandgap* indireto para a emissão de um fóton para a formação do par e^-/h^+ , além da energia de gap, é necessário que seja absorvido pelo cristal um fônon com vetor de onda para suprir a diferença de momento, fato esse que reduz a probabilidade de que o fenômeno ocorra (BACCARO e GUTZ, 2018).

Dada a informação pode-se analisar nos voltamogramas lineares que o ITO/SNO tem corrente em luz ultravioleta significativamente maior que o eletrodo de

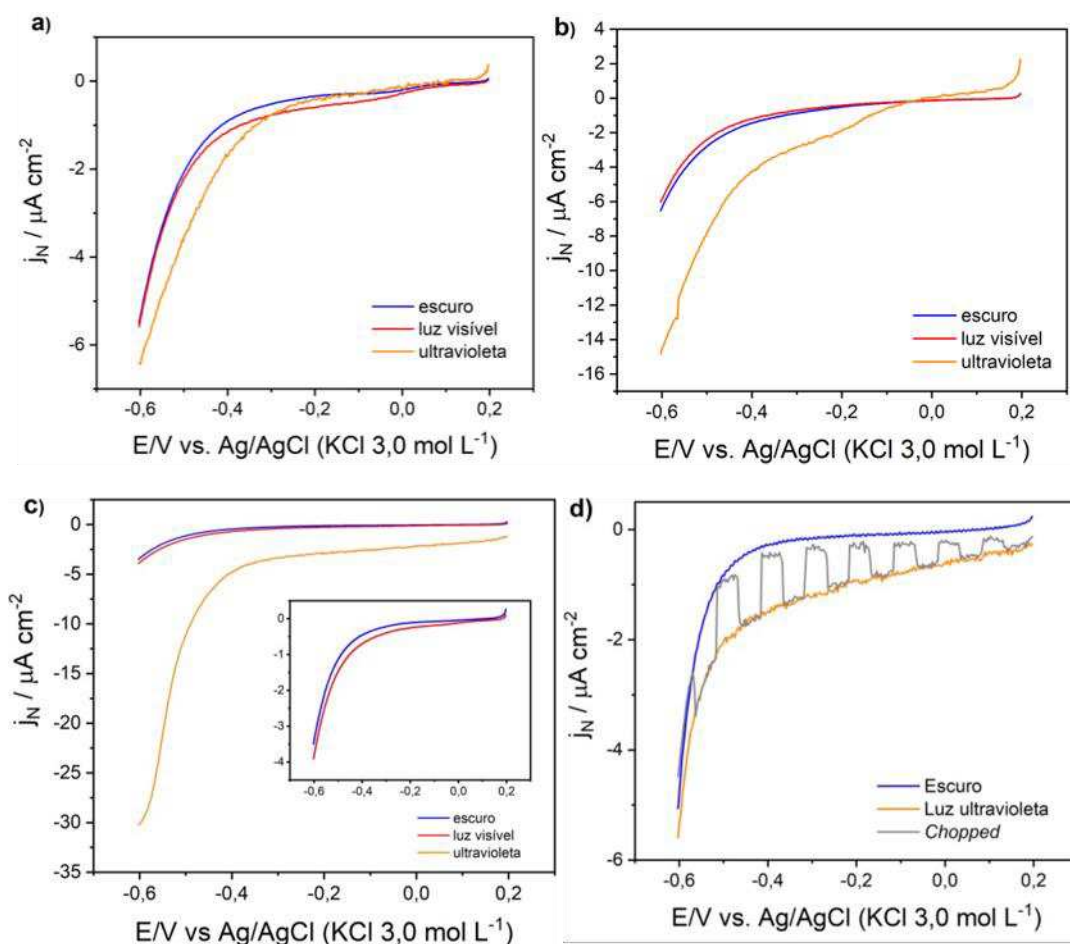
ITO/CN, podendo esse fato ser atribuído ao tipo de *bandgap* do material. É possível também observar que o ITO/SNO na luz visível e escuro tem comportamento quase idêntico, fato esse que pode ser atribuído ao tamanho do *bandgap* desse material que é maior e, portanto, menos excitável em luz visível, entretanto bastante responsivo a luz ultravioleta.

O eletrodo de ITO/CN/SNO apresenta uma melhora notável quando em luz ultravioleta, embora tenha uma pequena excitação na luz visível em relação ao escuro. Há diversos fatores que podem influenciar esse comportamento do material, entretanto devido aos poucos estudos relatados sobre o mesmo, não é possível afirmar os fatores que o levam a tamanha diferença na geração de corrente em diferentes condições de fotoatividade.

Além das medidas realizadas em incidência de luz constante e ausência de luz no eletrodo ITO/CN/SNO, foi realizada também uma medida de VL utilizando a luz em condição transiente (muitas vezes chamada de chopped), onde a incidência de luz é bloqueada em períodos regulares (neste caso a cada 5 segundos).

Ao longo da varredura, quando a luz é ligada a densidade de corrente alcança praticamente o mesmo valor da curva obtida em luz ultravioleta contínua (curva em laranja), no entanto, quando a luz é desligada, a densidade de corrente decai para o mesmo valor da curva contínua na ausência de luz (curva em azul). Essa variação está associada ao processo de excitação eletrônica, tipicamente observada em semicondutores. Além disso, também se observa uma elevada estabilidade e reprodutibilidade na resposta de corrente durante a condição de luz transiente (figura 18 d) no ITO/CN/SNO.

Figura 18: Voltamogramas de varredura linear para os eletrodos a) CN, b) SNO e c) ITO/CN/SNO. e d) Chopped do eletrodo ITO/CN/SNO. Medidas realizadas na janela de potencial de 0,2 a -0,6 (vs. Ag/AgCl). Velocidade de varredura: 10 mV s⁻¹

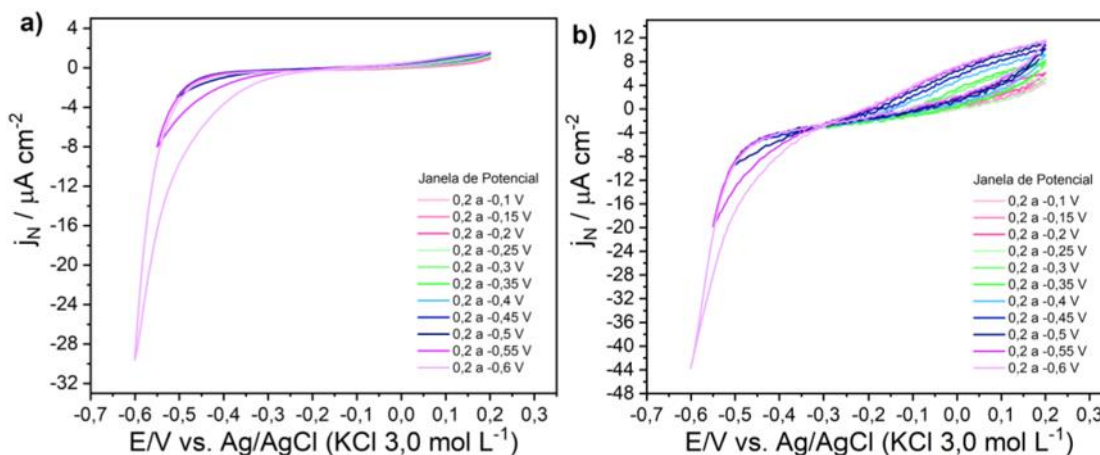


Fonte: Arquivo próprio

Posteriormente, a técnica VC foi empregada usando uma solução de Na_2SO_4 ($0,1\ mol\ L^{-1}$), tanto na ausência de luz (figura 19 a), quando ao incidir luz ultravioleta (figura 19 b) sob o eletrodo ITO/CN/SNO. A técnica foi empregada de modo que a janela de potencial fosse aumentada em $0,5\ V$ por varredura, totalizando 11 medidas para cada condição de luz. Ao observar as medidas realizadas no escuro nota-se nitidamente o aumento de densidade de corrente quanto mais negativo for o potencial. Na luz ultravioleta o eletrodo apresentou uma resposta relevante nos potenciais positivos, e posteriormente gerando uma corrente negativa bastante expressiva em potenciais mais negativos.

Figura 19: Voltametria cíclica em diferentes janelas de potencial usando o eletrodo ITO/CN/SNO sendo o a) na ausência de luz e b) excitado com luz ultravioleta.

Ambos analisados no eletrólito Na_2SO_4 $0,1\ mol\ L^{-1}$ puro.



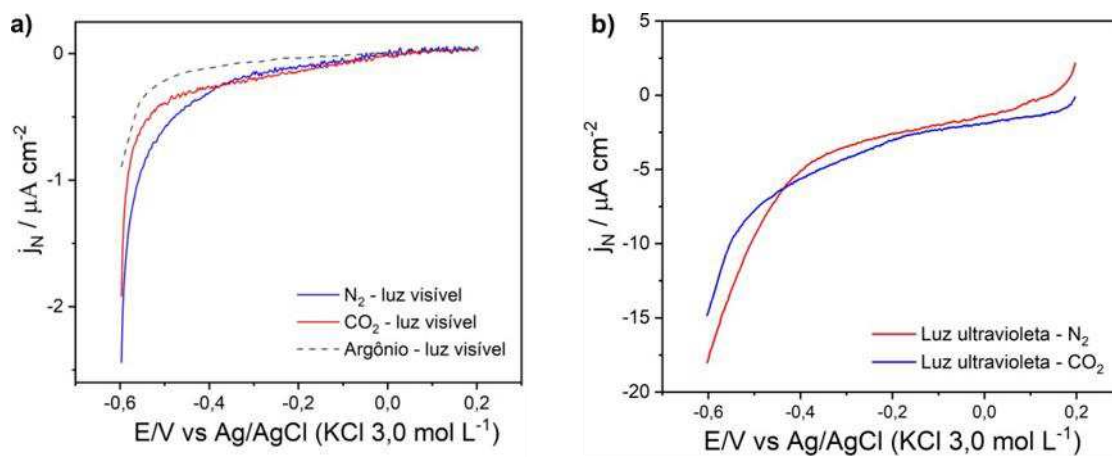
Fonte: Arquivo próprio

5.3 Aplicações fotoeletrocatalíticas

Mediante os resultados discutidos, percebe-se que os materiais têm forte geração de corrente em potenciais negativos, sendo essa uma evidência de sua aplicabilidade em reações de redução. Sendo assim, foi realizado um estudo de redução de CO_2 no escuro, na luz visível e na luz ultravioleta e um estudo sobre a produção de NH_3 durante a incidência da luz visível e luz ultravioleta.

Nos voltamogramas (figuras 20) consegue-se comparar a reação do eletrodo em diferentes meios. Na solução purgada com Argônio (Ar) percebe-se uma baixa geração de corrente, sendo esse um resultado esperado pelo fato de o Ar ser um gás inerte, logo não há reação eletroquímica para o mesmo. Por outro lado, ao comparar a geração de corrente para as soluções purgadas com N_2 e CO_2 , tanto na luz visível (figura 20 a) quanto na luz ultravioleta (figura 20 b) percebe-se que a geração de corrente se inicia em potenciais diferentes, esse resultado se torna promissor para o início de um estudo mais aprofundado para determinação da possibilidade de seletividade do eletrodo. Entretanto também, deve-se realizar maiores estudos para compreensão de quais produtos são geradas na redução de CO_2 e de que forma eles contribuem para os atuais problemas enfrentados pela humanidade. A utilização das técnicas cromatográficas (cromatografia gasosa e líquida), bem como a ressonância magnética nuclear (RMN de hidrogênio), seriam alternativas para identificação das espécies formadas.

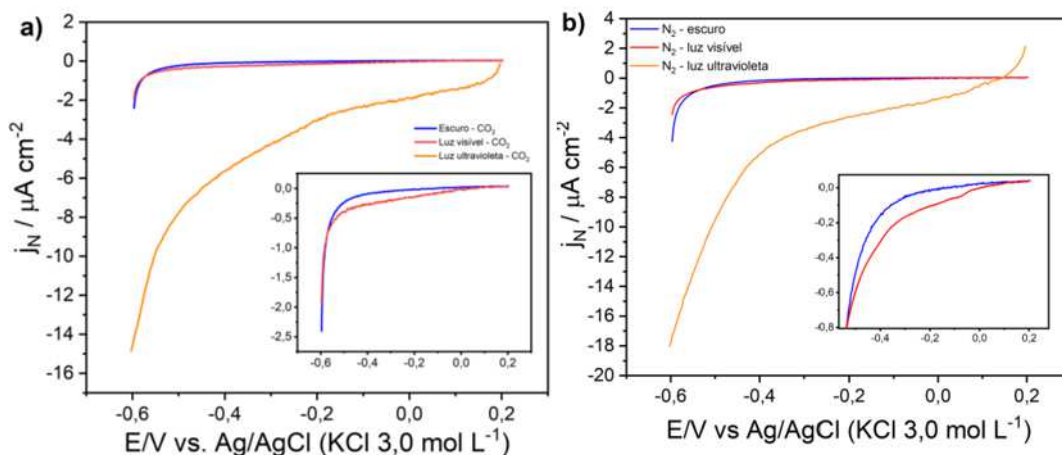
Figura 20: Voltamogramas linear usando eletrodo ITO/CN/SNO em solução de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ purgado com: a) Ar, N_2 , CO_2 e com incidência de luz visível; b) N_2 , CO_2 e com incidência de luz ultravioleta.



Fonte: Arquivo próprio

O voltamograma (figura 21 a) apresenta a reação do eletrodo em soluções purgadas apenas com CO_2 e o voltamograma (figura 21 b) apenas com N_2 , ambos com excitação de diferentes tipos de lâmpada. É notório a diferença de resposta entre escuro e luz visível em comparação com a luz ultravioleta, entretanto, pode-se notar também que a luz visível tem uma diferença de corrente quando comparada ao escuro. Sendo assim para maior aprofundamento nessa análise foi calculada a taxa de produção de NH_3 nas três condições apresentadas.

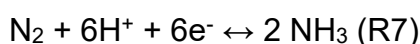
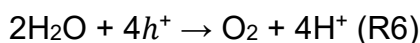
Figura 21: Voltamogramas linear usando eletrodo ITO/CN/SNO em solução de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ purgada com: a) CO_2 com ausência de luz e com incidência de luz visível e luz ultravioleta; b) N_2 com ausência de luz e com incidência de luz visível e luz ultravioleta. Inserção: ampliação das curvas obtidas na ausência de luz e na luz visível.



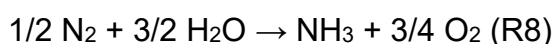
Fonte: Arquivo próprio

Tendo demonstrado alta corrente catódica quando em presença de N_2 e incidência de luz ultravioleta, os eletrodos em investigação foram aplicados para análise da produção de amônio (NH_3) e comparados com a luz visível.

Para o estudo da produção de amônia foi empregado a técnica de cronoamperometria, por 90 minutos, utilizando uma solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 , uma lâmpada PHILIPS 50-W dicróica para emissão na região visível e uma lâmpada de Hg-UV para emissão na região ultravioleta para melhor análise da região fotoativa do eletrodo. Nesse estudo, a luz tem a função de ativação do material fotoativo, dando origem ao par e^-/h^+ . Os buracos (também chamados de lacunas) da camada de valência oxidam as moléculas de água (R6) e dão origem ao gás oxigênio e íons H^+ . Enquanto os elétrons na banda de condução são importantes para a redução do gás N_2 (R7), formando amônia (R8). O potencial aplicado durante a cronoamperometria foi de $-0,6 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl), devido ao potencial de maior resposta de corrente do eletrodo de trabalho e do potencial de redução do N_2 a NH_3 (SHIRAISHI et al., 2020).



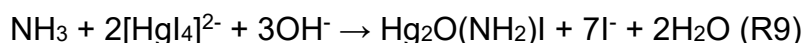
$$E_0 = -0,148 \text{ vs. RHE}$$



Antes de dar início ao processo de redução, a solução eletrolítica foi saturada com N_2 gasoso por 30 minutos, a um fluxo aproximado de $3,0 \text{ mL min}^{-1}$, mantido também durante os 90 minutos da reação. Para a detecção de amônia, utilizou-se

um método colorimétrico simples, rápido e de baixo custo, através da utilização do reagente de Nessler (ZHAO, *et al.*, 2019).

Inicialmente, foi construída uma curva de analítica (figura 22) na faixa de 0 a 9,0 mg mL⁻¹, utilizando um padrão de solução estoque 0,5 g L⁻¹ de NH₄Cl. Os dados obtidos foram ajustados por progressão linear, resultando na equação $y = 0,04376 + 0,03721 * x$, em que x representa a concentração de NH₄Cl (mg L⁻¹) e y a absorbância monitorado pelo espectrofotômetro UV-Vis. Como mencionado, as espécies NH₃ e NH⁺ formam detectadas a partir da complexação com o reagente de Nessler, que é uma solução alcalina de tetraiodomercurato (II) de potássio, que deu origem a um complexo de coloração amarelo-acastanhado que apresenta um máximo de absorção em 420 nm. A reação de formação foi descrita pelo grupo de Zhao *et al.* (2019) e pode ser observada abaixo (R9).

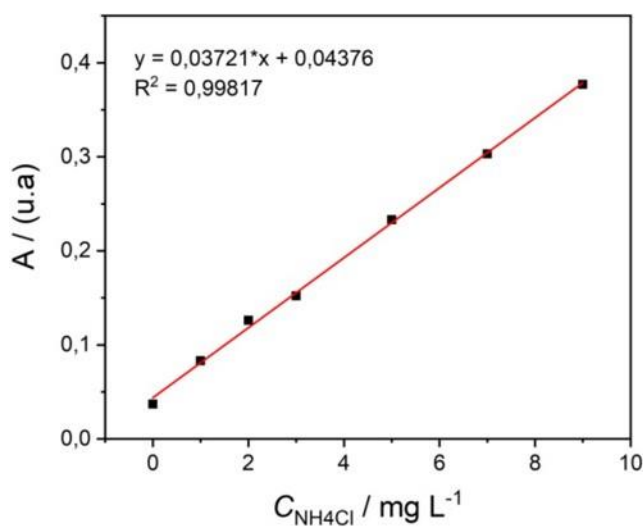


Após a determinação pelo método colorimétrico foi calculado a taxa de rendimento de amônia (r) obtida, usando a equação R10, apresentada a seguir:

$$r(\text{NH}_3) = \frac{[\text{NH}_3]xV}{t x A} \quad (\text{R10})$$

Em que [NH₃] refere-se à concentração de amônia obtida pelo método do reagente de Nessler, V o volume do eletrólito, t o tempo de eletrólise e A a área eletroativa do eletrodo de trabalho (MANJUNATHA, SCHECHTER, 2018).

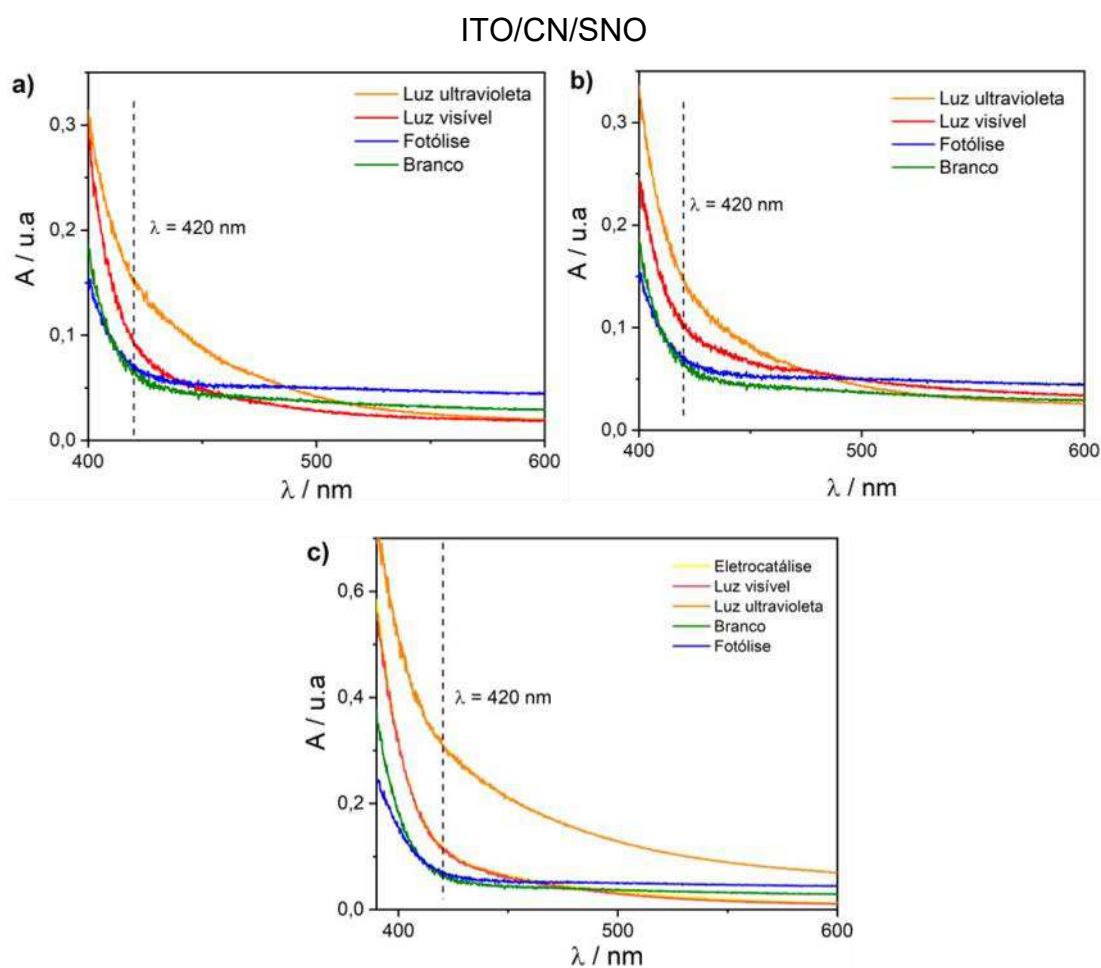
Figura 22: Curva analítica para determinação quantitativa de íon NH₄⁺. Curva construída com o padrão NH₄Cl



Fonte: Arquivo próprio

Foram utilizados os eletrodos de ITO/CN, ITO/SNO e ITO/CN/SNO como fotocátodo para a obtenção de NH_3 . São apresentados abaixo os espectros de absorção de medidas realizadas em condição eletrocatalítica para o ITO/CN/SNO e fotoeletrocatalítica em luz visível e luz UV para ITO/CN (figura 23 a), ITO/SNO (figura 23 b) e ITO/CN/SNO (figura 23 c). Além disso foram realizados dois experimentos de controle, sendo eles o branco e a fotólise, onde se purgou N_2 com o mesmo fluxo mencionado para os outros experimentos por 30 minutos e depois se manteve constante o fluxo por mais 90 min, tendo a diferença de que na fotólise a solução foi incidida por luz e no branco não. A varredura foi realizada de 400 a 600 nm, onde é possível observar o surgimento da banda de absorção na região de 420 nm, para as soluções contendo amônia.

Figura 23: Espectros de absorção realizado em solução de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com inserção constante de N_2 gasoso (3 mL min^{-1}) para a) ITO/CN b) ITO/SNO c)



Fonte: Arquivo próprio

Considerando os experimentos realizados, foi observada as taxas de rendimento conforme apresentados na tabela II.

Tabela 2: Taxa de rendimento de produção de amônia de cada eletrodo em diferentes condições de análise.

Eletrodo	Tipo de análise	Taxa de rendimento
ITO/CN/SNO	Eletrocatálise	11,23 $\mu\text{g h}^{-1} \text{cm}^{-2}$
	Fotoeletrocatálise – Luz visível	10,00 $\mu\text{g h}^{-1} \text{cm}^{-2}$
	Fotoeletrocatálise – Luz ultravioleta	29,33 $\mu\text{g h}^{-1} \text{cm}^{-2}$
ITO/CN	Fotoeletrocatálise – Luz visível	5,6 $\mu\text{g h}^{-1} \text{cm}^{-2}$
	Fotoeletrocatálise – Luz ultravioleta	13,00 $\mu\text{g h}^{-1} \text{cm}^{-2}$
ITO/SNO	Fotoeletrocatálise – Luz visível	6,34 $\mu\text{g h}^{-1} \text{cm}^{-2}$
	Fotoeletrocatálise – Luz ultravioleta	11,28 $\mu\text{g h}^{-1} \text{cm}^{-2}$

Fonte: Arquivo Próprio

Verifica-se que o branco e a fotólise tem comportamentos extremamente semelhantes, ou seja, em ambos não são formadas quantidades detectáveis de amônia pelo método colorimétrico.

É nítido, ao observar os valores de rendimento obtidos, bem como as bandas de absorção do espectro UV-Vis que a luz ultravioleta tem uma resposta melhor na produção de amônia. A luz visível tem pouca resposta, podendo ser descartada tendo que sem a luz se obtém praticamente o mesmo rendimento de NH_3 . Atribui-se esse comportamento ao tamanho largo do bandgap obtido, que faz com que a luz visível não seja tão eficiente no sistema como a luz UV, que consegue excitar melhor o eletrodo para melhor formação dos pares elétron/buraco. Segundo ZHOU *et al.* (2014) a banda de energia que seria ideal para excitação por luz visível seria entre 1,7 - 3,1 eV. Dessa forma, embora o semiconductor heteroestruturado ainda esteja na

faixa mencionada, ele tem um gap bastante alto, e por isso a luz ultravioleta foi testada para avaliar seu desempenho.

Para melhor compreensão do envolvimento de cada semicondutor puro no semicondutor heteroestruturado, realizou-se as medidas fotoeletrocatalíticas em ambos, e como observado ambos semicondutores puros apresentam melhor resposta na luz ultravioleta do que na luz visível, e a partir desses resultados pode-se dizer que ambos materiais contribuem para o resultado do semicondutor heteroestruturado. Ainda assim, é notório o melhor desempenho do ITO/CN/SNO, o que significa que a junção de CN e SNO atinge seu objetivo, que é de melhor a resposta do sistema.

6. CONCLUSÃO

As rotas sintéticas aplicadas para a obtenção dos materiais foram eficientes para os objetivos propostos, tendo as técnicas de DRX, FT-IR, MEV e EDS auxiliado na caracterização eletroquímica dos materiais, provendo informações indispensáveis sobre sua morfologia, estrutura cristalina e propriedades óticas.

Por meio das técnicas eletroquímicas e fotoeletroquímicas, foi possível avaliar o desempenho dos semicondutores isolados, bem como em sua forma de heteroestrutura. O desempenho dos eletrodos em N_2 e CO_2 demonstraram que os materiais estudados podem ser avaliados como eletrodos seletivos de redução dada os potenciais diferentes em que começam a gerar corrente catódica.

Além disso os materiais analisados demonstraram eficiência na produção de NH_3 , principalmente quando excitados por luz ultravioleta.

Por fim, depois de todas as análises, foi possível constatar que de fato a heterojunção de CN e SNO melhora as propriedades eletroquímicas dos mesmos. O estudo foi importante em especial pela escassez de material sobre SNO e CN/SNO na literatura, podendo dessa forma ser aproveitado para futuros estudos, em diferentes aplicações.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AKGUL, Funda Aksoy, GUMUS, Cebrail, ER, Ali O., FARHA, Ashraf H., AKGUL, Guvenc, UFUKTEPE, Yuksel, LIU, Zhi. Structural and eletronic properties of SnO₂. **Journal of Alloys and Compounds**, v.579, p.50-56, 2013.
- ALLEN, J. Bard e LARRY, R. Faulkner. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. 2. ed. New York: Wiley, 2000.
- ALPER, Erdogan; ORHAN, Ozge Yuksel. CO₂ utilization: Developments in conversion processes. **Petroleum** (2017).
- ALVIM, Raquel Patrícia Rungue. **Síntese e caracterização de nitreto de carbono grafítico dopado com molibdênio e sua aplicação como catalisador em reações de oxidação**. 2018. 95f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química - Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2018.
- ASSUNÇÃO, *et al.*, 2010, **Química verde no Brasil: 2010-2030** – Ed. rev. e atual. – Brasília, DF: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2010. 438 p.
- BACCARO, Alexandre L. B.; GUTZ, Ivano G. Fotoeletrocatalise em semicondutores: dos princípios básicos até sua conformação à nanoescala. **Química Nova**, v.41, n.3, p.326-339, 2018.
- BATISTA, Luiz Carlos Domingos et al. Metal organic framework-235 (MOF-235) modified carbon paste electrode for catechol determination in water. **Electroanalysis**, v. 33, n. 1, p. 57–65, 2 Jan 2021.
- BOLZON, Lucas Bomfim. **Nb₂O₅ como fotocatalisador para degradação de Índigo de Carmina**. 2007. 72 p. Dissertação (mestrado) - Pós-Graduação em Química, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2007.
- BRITO, Juliana Ferreira. **Estudo da redução fotocatalítica e fotoeletrocatalíticade CO₂ em meio aquoso sobre Cu/Cu₂O, TiO₂/Pt, CuNbO₃-CuO e Cu_{0,85}Zn_{0,15}Nb₂O₆ como catalisadores para formação de metanol**. 2013. 109f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Química - Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2013.
- BUENO, Romero T.; LOPES, Osmando F.; RIBEIRO, Caue.; MOURÃO, Henrique A. J. L. Semicondutores heteroestruturados: uma abordagem sobre os principais desafios para a obtenção e aplicação em processos fotoquímicos ambientais e energéticos. **Química Nova**, v. XY, n.00, p. 1-15, 2019.
- BUSH, Georg. Early history of the physics and chemistry of semiconductors - from doubts to fact in a hundred yearst. **European Journal of Physics**. vol. 10, n. 4, p. 254-264. 1989.
- CADAN, Fellipe Magioli. **Otimização da síntese de nitreto de carbono grafítico ea formação de heteroestruturas com trióxido de tungstênio**. 2017. 96f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química de São Carlos - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.
- CALLISTER, William D. e RETHWISCH, David G. **Ciência e engenharia de materiais uma introdução**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.
- CARNEIRO, Patricia A.; OSUGI, Marly E.; SENE, Jeosadaque J.; ANDERSON, Marc. A.; ZANONI, Maria Valnice Boldrin. Evaluation of color removal and degradation of a reactive textile azo dye on nanoporous TiO₂ thin-film electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 3807–3820, 2004.
- CHAGAS, Aécio Pereira. A síntese da amônia: alguns aspectos históricos. **Química Nova**, v.30, n. 1, p. 240-247, 2007.

- CHENG, Jun; ZHANG, Meng; WU, Gai; WANG, Xin; CEN, Junhu Zhoue Kefa. Photoelectrocatalytic Reduction of CO₂ into Chemicals Using Pt-Modified Reduced Graphene Oxide Combined with Pt-Modified TiO₂ Nanotubes. **Environmental Science & Technology**, v. 48 p. 7076–7084, 2014.
- CHERY, Déborah; LAIR, Virginie; CASSIR, Michel. Overview on CO₂ Valorization: Challenge of Molten Carbonates. **Frontiers in Energy Research**, v. 3, p. 1-10, 2015.
- CRUZ, L. P.; SAVARIAULT, J. -M; ROCHA, J.; JUMAS, J. -C; JESUS, J. D. Pedrosa. Synthesis and Characterization of Tin Niobates. **Journal of Solid State Chemistry**. v. 156, p. 349-354, 2001.
- DAS, Soumen; JAYARAMAN, V. SnO₂: A comprehensive review on structures and gas sensors. **Progress in Materials Science**, v. 66, p. 112–255, 2014.
- DEDAVID, Berenice Anina; GOMES, Carmem Isse; MACHADO, Giovanna. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.
- DONG, Guoping, ZHANG, Yuanhao, PAN, Qiwen, QIU, Jianrong. A fantastic graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) material: Electronic structure, photocatalytic and photoelectronic properties. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v.20, p.33-50, 2014.
- DONTSOVA, Dariya; PRONKIN, Sergey; WEHLE, Marko; CHEN, Zupeng; FETTKENHAUER, Christian; CLAVEL, Guylhaine; ANTONIETTI, Markus. Triazalos: a new class of precursors for the synthesis of negatively charged carbon nitride derivatives. **Chemistry of Materials**, v. 27, p. 5170-5179, 2015.
- FERREIRA, Letícia Henn. **Eletroredução de CO₂ para geração de metanol, etanol e ácido fórmico**. 2011. 134 p. Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Campinas, SP, 2011.
- FERREIRA, Meitiele Antunes. **Síntese e caracterização de materiais à base de titanato de estrôncio (SrTiO₃) e suas aplicações fotocatalíticas**. 2018. 105 f. Dissertação (mestrado). Química, Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Diamantina - MG, 2018.
- FUJISHIMA, Akira; HONDA, Kenichi. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, v. 238, 1972.
- GHADIMKHANI, Ghazaleh. Efficient solar photoelectrosynthesis of methanol from carbon dioxide using hybrid CuO-Cu₂O semiconductor nanorod arrays. **Chemical Communications**, v. 49, p. 1297-1299, 2013.
- HARA, Kohjiro; KUDO, Akihiko; SAKATA, Tadayoshi. Electrochemical reduction of carbon dioxide under high pressure on various electrodes in an aqueous electrolyte. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 391, p. 141-147, 1995.
- HUANG, Shushu, WANG, Chunyan, SUN, Hao, WANG, Xiaojing, SU, Yiguo. Steering Charge Kinetics of Tin Niobate Photocatalysts: Key roles of phase structure and electronic structure. *Nanoscale Res Lett.*, v. 13, p. 161, 2018.
- INNOCENT, B.; LIAIGRE, D.; PASQUIER D.; ROPITAL F.; LÉGER, J.-M.; KOKOH, K. B. Electro-reduction of carbon dioxide to formate on lead electrode in aqueous medium. **Journal of Applied Electrochemistry**. v.39, p.227-232, 2009.
- JANG, Youn Jeong; JANG, Ji Wook; LEE, Jaehyuk; KIM, Ju Hun; KUMAGAI, Hiromu; LEE, Jinwoo; MINEGISHI, Tsutomu; KUBOTA, Junho; DOMEN, Kazunari; LEE, Jae Sung. Selective CO production by Au coupled ZnTe/ZnO in the photoelectrochemical CO₂ reduction system. **Energy Environ. Sci.**, v. 8, p. 3597- 3604, 2015.
- JENKINS, Tudor. A brief history of...semiconductors. **Physics Education**. Vol. 40, n.5, p. 430-439. 2005.

- JING, Lin; ONG, Wee-Jun; ZHANG, Rui; PICKWELL-MACPHERSON, Emma; YU, Jimmy C. Graphitic carbon nitride nanosheet wrapped mesoporous titanium dioxide for enhanced photoelectrocatalytic water splitting. **Catalysis Today**, v. 315, p. 103-109, 2018.
- KAVITA, Kumari, MISHRA, Avinash, JHA, Bhavanath. Isolation and physico-chemical characterisation of extracellular polymeric substances produced by the marine bacterium *Vibrio parahaemolyticus*. **Biofouling**, v.27, n.3, p.309-317, 2011.
- KORTUM, Gustav. **Reflectance Spectroscopy**. 1. ed. New York: Springer-Verlag, 1969.
- KUHL, Kendra P.; CAVE, Etosha R.; ABRAM, David N.; JARAMILLO, Thomas. F. New insights into the electrochemical reduction of carbon dioxide on metallic copper surfaces. **Energy & Environmental Science**, v. 5, p. 7050-7059, 2012.
- LI, Christina W.; KANAN, Matthew W. CO₂ reduction at low overpotential on Cu electrodes resulting from the reduction of thick Cu₂O films. **The Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 17, p. 7231-7234, 2012.
- LIANG, Shijung; ZHU, Shuying; CHEN, Yan; WU, Weiming; WANG, Xinchun; WU, Ling. Rapid template-free synthesis and photocatalytic performance of visible light-activated SnNb₂O₆ nanosheets. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, p. 2670-2678, 2012.
- LIU, Guoqiang, CUI, Zhiqing, HAN, Miaomiao, ZHANG, Shengbo, ZHAO, Cuijiao, CHEN, Chun, WANG, Guozhong, ZHANG, Haimin. Ambient electrocatalysis of ammonia on a core-shell-structured Au@CeO₂ catalyst: contribution of oxygen vacancies in CeO₂. **Chemistry - A European Journal**, v. 25, n. 23, p. 5904-5911, 2019.
- LIU, Jian; WANG, Hongqiang; ANTONIETTI, Markus. Graphitic carbon nitride "reloaded": emerging applications beyond (photo)catalysis. **Royal Society of Chemistry**, v. 45, p. 2308-2326, 2016.
- LIU, Sigi. HAN, Chuang. TANG, Zi-Rong. XU, Yu-Jun. Heterostructured semiconductor nanowire arrays for artificial photosynthesis. **Materials Horizons**, v.3, p. 270-282, 2016.
- LOPES, Osmando. F.; MENDONÇA, Vagner. R. de; SILVA, Fernando. B. F.; PARIS, Elaine C.; RIBEIRO, Caue. Óxidos de nióbio: uma visão sobre a síntese do Nb₂O₅ e sua aplicação em fotocatalise heterogênea. **Química Nova**, v.38, n. 1, p. 106-117, 2015.
- LOW, Jingxiang; YU, Jianguo; HO, Wingkei. Graphene-Based Photocatalyst for CO₂ Reduction to Solar Fuel. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 6, n. 21, p.4244-4251, 2015.
- LUKASIAK, Lidia; JAKUBOWSKI, Andrzej. History of Semiconductors. **Journal of telecommunications and information technology**, p.3-9. 2010.
- MAMBA, G.; MISHRA, A. K. Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) nanocomposites: A new and exciting generation of visible light driven photocatalysts for environmental pollution remediation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 198, p. 347-377, 2016.
- MANJUNATHA, Revanasiddappa, SCHECHTER, Alex. Electrochemical synthesis of ammonia using ruthenium-platinum alloy at ambient pressure and low temperature. **Electrochemistry Communications**, v.90, p.96-100, 2018.
- MARTIN-RAMOS, Pablo; MARTÍN-GIL, Jesús; SILVA, Manuela Ramos. Polymeric Carbon Nitride-Based Composites for Visible-Light-Driven Photocatalytic Hydrogen Generation. In book: **Hydrogen Production Technologies**, c.15, p.579-621, 2017.

- MCLINTOCK, Iain S.; RITCHIE, Mowbray. Reactions on titanium dioxide photoadsorption and oxidation of ethylene and propylene. **Transactions of the Faraday Society**. v. 61, p. 1007–1016, 1965.
- MEDEIROS, Tayline Paloma Viana de. **Nitretos de carbono: estudo de diferentes rotas sintéticas, obtenção de materiais heteroestruturados com nióbio, caracterização, aplicações fotocatalíticas e na produção de biodiesel**. 2017. 116 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Minas Gerais, MG, 2017.
- MELLO, Hilton Andrade; BIASI, Ronaldo Sérgio de. **Introdução à física dos semicondutores**. São Paulo: Edgard Blucher. 1975.
- MIKKELSEN, Mette; JORGENSEN, Mikkel; KREBS, Frederik C. The teraton challenge: A review of fixation and transformation of carbon dioxide. **Energy & Environmental Science**, v.3, p. 43-81, 2010.
- MONIZ, Savio J. A.; SHEVLIN, A. Shevlin; MARTIN, David James; GUO, Zheng-Xiao; TANG, Junwang. Visible-light driven heterojunction photocatalysts for watersplitting – a critical review. **Energy Environ. Sci**, v. 8, p. 731-759, 2015.
- MOURÃO, Henrique A. J. L.; MENDONÇA, Vagner R. de; MALAGUTTI, Andrea R.; RIBEIRO, Caue. Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias desíntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 2181-2190, 2009.
- NOAA** - National Oceanic and Atmospheric Administration. Trends in Atmospheric Carbon Dioxide, 2021. Disponível em: <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/global.html> Acesso em: 14 nov. 2021.
- OHYA, Shinya; KANECO, Satoshi; KATSUMATA, Hideyuki; SUZUKI, Tohru; OHTA, Kiyohisa. Electrochemical reduction of CO₂ in methanol with aid of CuO and Cu₂O. **Catalysis Today**, v.148. p.329-334, 2009.
- ONG, W. J., TAN, L. L., NG, Y. H., YONG, S.T, CHAI, S. P. Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄) - Based Photocatalysts for Artificial Photosynthesis and Environmental Remediation: Are we a step closer to achieving sustainability? **Chemical Reviews**, v.116, n.12. p.7159-7329, 2016.
- PAPAILIAS, I., GIANNAKOPOULOU, T., TODOROVA, N., DEMOTIKALI, D., VAIMAKIS, T., TRAPALIS, C. Effect of processing temperature on structure and photocatalytic properties of g-C₃N₄. **Applied Surface Science**, v.358, p.278-286, 2015.
- QIN, Qing, ZHAO, Dr. Yun, SCHMALLEGGER, Max, HEIL, Dr. Tobias, SCHMIDT, Dr. Johannes, WALCZAK, Ralf, GESCHEIDT-DEMNER, Prof. Georg, JIAO, Dr. Haijun, OSCHATZ, Dr. Martin. Enhanced Electrocatalytic N₂ Reduction via Partial Anion Substitution in Titanium Oxide-Carbon Composites. **Angewandte Chemie**, v.58, n.37, p. 13101-13106, 2019.
- ROY, Somnath C.; VARGHESE, Oomman K.; PAULOSE, Maggie; GRIMES, Craig A. Toward solar fuels: photocatalytic conversion of carbon dioxide to hydrocarbons. **ACS Nano**, v. 4, n. 3, p. 1259-1278, 2010.
- RUAN, Lian-Wei; XU, Geng-Sheng; CHEN, Hai-Yi; YUAN, Yu-Peng; JIANG, Xia; LU, Yun-Xiang; ZHU, Yu-Jun. The elastic behavior of dense C₃N₄ under high pressure: First-principles calculations. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 75, p. 1324-1333, 2014.
- SANTOS, Vanúbia Pontes dos. **Síntese e propriedades fotocatalíticas de g-C₃N₄/K₄Nb₆O₁₇ aplicados na fotodescoloração do corante remazol amarelo ouro**. 2018. 76 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2018.

- SENTANIN, Franciani Cássia. **Preparação e caracterização de filmes finos de SnO₂:Sb pelo processo sol-gel**. 2008. 87 p. Dissertação (mestrado) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Carlos - SP, 2008.
- SERPONE, Nick. BORGARELLO, Enrico. GRATZEL, Michael. Visible light induced generation of hydrogen from H₂S in mixed semiconductor dispersions; improved efficiency through inter-particle electron transfer. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, p. 342-344, 1984.
- SHI, Lei, LIANG, Tao, LIANG, Lin, WANG, Fangxiao, LIU, Mengshuai, SUN, Jianmin. High temperature promoted synthesis of graphitic carbon nitride with porous structure and enhanced photocatalytic activity. **J. Porous Mater**, v.22, p.1393-1399, 2015.
- SHIRAIISHI, Yasuhiro, HASHIMOTO, Masaki, CHISHIRO, Kiyomichi, MORIYAMA, Kenta, TANAKA, Shunsuke, HIRAI, Takayuki. Photocatalytic dinitrogen fixation with water on bismuth oxychloride in chloride solutions for solar-to-chemical energy conversion. **Journal of the American Chemical Society**, v.142, n.16, p.7574-7583, 2020.
- TAN, L., WANG, L., WANG, Y. Hydrothermal synthesis of SnO₂ Nanostructures with different morphologies and their optical properties. **Journal of Nanomaterials**, p. 1-10, 2011.
- TAY, Qiuling; WANG, Xinghui; ZHAO, Xin; HONG, Jindui; ZHANG, Qing; XU, Rong; CHEN, Zhong. Enhanced visible light hydrogen production via a multiple heterojunction structure with defect-engineered g-C₃N₄ and two-phase anatase/brookite TiO₂. **Journal of Catalysis**, v. 342, p. 55-62, 2016.
- THOMAS, Arne; FISCHER, Anna; GOETTMANN, Frederic; ANTONIETTI, Markus; MULLER, Jens-Oliver; SCHLOG, Robert; CARLSSON, Johan M. Graphitic carbon nitride materials: variation of structure and morphology and their use as metal-free catalysts. **Journal of Materials Chemistry**, v. 18. p. 4893-4908, 2008.
- UNITED NATIONS, **World population prospects 2019: highlights**. New York: United Nations, 2019.
- WANG, Gang, CAI, Weiquan, FAN, Ting, JI, Yougfei. Nitrogen-doped graphdiyne for efficient electrocatalytic N₂ reduction: A first-principles study. **Applied Surface Science**, v.570, p.151109, 2021.
- WANG, He, YU, Jie, ZHAN, Xiaohui, CHEN, Lei, SUN, Yanping, SHI, Huixiang. Direct 2D/2D Z-scheme SnNb₂O₆/ZnO hybrid photocatalyst with enhanced interfacial charge separation and high efficiency for pollutants degradation. **Applied Surface Science**, v.528, p. 146938, 2020.
- WANG, Huanli. ZHANG, Lisha. CHEN, Zhigang. HU, Junging. LI, Shije. WANG, Zhaohui. LIU, Jianshe. WANG, Xinchun. Semiconductor heterojunction photocatalysts: designer, construction, and photocatalytic performances. **Chemical Society Reviews**, v. 43, p. 5234-5244, 2014.
- WANG, Xinchun; MAEDA, Kazuhiko; THOMAS, Arne; TAKANABE, Kazuhiro; XIN, Gang; CARLSSON, Johan M.; DOMEN, Kazunari; ANTONIETTI, Markus. A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light. **Nature materials**, v.8, p.76-80, 2008.
- WANG, Yajun. WANG, Ojsheng. ZHAN, Xueying. WANG, Fengmei. SAFDAR, Muhammad. HE, Jun. Visible light driven type II heterostructures and their enhanced photocatalysis properties: a review. **Nanoscale**, v. 5, p. 8326-8339, 2013.
- WOOD, D. L., TAUC, J. Weak absorption tails in amorphous semiconductors. **Physical Review B**, v.5, n.8, p. 3144-3151, 1972.

- WU, Guosheng; THIND, Sapanbir S.; WEN, Jiali; YAN, Kai; CHEN, Aicheng. A novel nanoporous α -C₃N₄ photocatalyst with superior high visible light activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 142-143, p. 590-597, 2013.
- WU, Tongwei, ZHAO, Haitao, ZHU, Xiaojuan, XING, Zhe, LIU, Qian, LIU, Tong, GAO, Shuyan, LU, Siyu, CHEN, Guang, ASIRI, Adullah M., ZHANG, Yanning, SUN, Xuping. Identifying the Origin of Ti³⁺ Activity toward Enhanced Electrocatalytic N₂ Reduction over TiO₂ Nanoparticles Modulated by Mixed-Valent Copper. **Advanced Materials**, v.32, n.30, p.2000299, 2020.
- WU, Wen; XUAN, Yawen; JIN, Yu; LIANG, Ximeng; MENG, Suci; CHEN, Min. Construction of Novel CdS/SnNb₂O₆ Heterojunctions with Enhanced Photocatalytic Degradation Activity Under Visible Light. **European Journal of Inorganic Chemistry**. p. 4812-4818, 2018 (44).
- YAN, Zihao, JI, Mengxia, XIA, Jiexiang, ZHU, Huiyuan. Recent advanced materials for electrochemical and photoelectrochemical synthesis of ammonia from dinitrogen: one step closer to a sustainable energy future. **Advance Energy Materials**, v. 10, n. 11, p.1902020, 2020.
- YE, Wen, ARIF, Muhammad, FANG, Xiaoyu, MUSHTAQ Muhammad Asim, CHEN, Xuebo, YAN, Dongpeng. Efficient Photoelectrochemical Route for the Ambient Reduction of N₂ to NH₃ Based on Nanojunctions Assembled from MoS₂ Nanosheets and TiO₂. **ACS, Applied Materials & Interfaces**, v.11, n.32, p. 28809-28817, 2019.
- ZHANG, Shengqu; YANG, Yuxin; GUO, Yingna.; GUO, Wan; WANG, Mei; GUO, Yihang; HUO, Mingxin. Preparation and enhanced visible-light photocatalytic activity of graphitic carbon nitride/bismuth niobate heterojunctions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 261, p. 235-245, 2013.
- ZHANG, Zhengyuan, JIANG, Deli, HE, Minqiang, CHEN, Min. Construction of SnNb₂O₆ nanosheet/g-C₃N₄ nanosheet two-dimensional heterostructures with improved photocatalytic activity: Synergistic effect and mechanism insight. **Applied Catalysis B, Environmental**, v. 183, p. 113-123, 2015.
- ZHAO, Yunxuan, SHI, Run, BIAN, Xuanang, ZHOU, Chao, ZHAO, Yufei, ZHANG, Shuai, WU, Fan, WATERHOUSE, Geoffrey I. N., WU, Li-Zhu, TUNG, Chen-Ho, ZHANG, Tierui. Ammonia detection methods in photocatalytic and electrocatalytic experiments: how to improve the reliability of NH₃ production rates? **Advanced Science**, v.6, n.8, p.1802109, 2019.
- ZHOU, Wei, LIU, Yanyu, YANG, Yuzhe, WU, Ping. Band Gap engineering of SnO₂ by epitaxial strain: experimental and theoretical investigations. **The Journal of Physical Chemistry C**, v.118, p.6448-6453, 2014.