



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química
Laboratório de Fotoquímica e Ciência dos Materiais (LAFOT-CM)

GABRIELA NUNES SILVA

Desenvolvimento de fotocatalisadores híbridos entre óxidos metálicos e complexo *fac*- [ClRe(CO)₃(dcbH₂)] com alta atividade para redução de CO₂ em CO sob irradiação visível

Uberlândia-MG

2023

GABRIELA NUNES SILVA

Desenvolvimento de fotocatalisadores híbridos entre óxidos metálicos e complexo *fac*- [ClRe(CO)₃(dcbH₂)] com alta atividade para redução de CO₂ em CO sob irradiação visível

Trabalho de Dissertação apresentado à Universidade Federal de Uberlândia como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Química.

Área de concentração: Química

Orientador: Prof. Dr. Antonio Otavio de Toledo Patrocinio

Coorientador: Prof Dr. Osmando Ferreira Lopes

Uberlândia-MG

2023

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

S586 Silva, Gabriela Nunes, 1997-
2023 Desenvolvimento de fotocatalisadores híbridos entre
óxidos metálicos e complexo fac-[ClRe(CO)₃(dcbH₂)] com
alta atividade para redução de CO₂ em CO sob irradiação
visível [recurso eletrônico] / Gabriela Nunes Silva. -
2023.

Orientador: Antonio Otavio de Toledo Patrocinio .
Coorientador: Osmando Ferreira Lopes.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de
Uberlândia, Pós-graduação em Química.
Modo de acesso: Internet.
Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2023.281>
Inclui bibliografia.
Inclui ilustrações.

1. Química. I. , Antonio Otavio de Toledo Patrocinio,
1983-, (Orient.). II. Lopes, Osmando Ferreira ,1989-
(Coorient.). III. Universidade Federal de Uberlândia.
Pós-graduação em Química. IV. Título.

CDU: 54

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:
Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
 Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química
 Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 51 - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902
 Telefone: (34) 3239-4385 - www.cpgquimica.iq.ufu.br - cpgquimica@ufu.br



ATA

Programa de Pós-Graduação em:	Química				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado Acadêmico, 372, PPGQUI				
Data:	Dezenove de maio de dois mil e vinte e três	Hora de início:	13:45	Hora de encerramento:	16:30
Matrícula do Discente:	12112QMI009				
Nome do Discente:	Gabriela Nunes Silva				
Título do Trabalho:	Desenvolvimento de fotocatalisadores híbridos entre óxidos metálicos e complexo fac-[ClRe(CO) ₃ (dcbH ₂)] com alta atividade para redução de CO ₂ em CO sob irradiação visível				
Área de concentração:	Química				
Linha de pesquisa:	Química Bioinorgânica, Fotoquímica e Fotobiologia				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Development and characterization of hybrid photocatalysts for solar energy conversion into fuels				

Reuniu-se por meio de webconferência, link (<https://teams.microsoft.com/l/meetup-join/19%3a6V4Vpf-SwYAt9IGBwv0XOnvgU9WjjiqCLiEEEMuBzqrk1%40thread.tacv2/1684331382060?context=%7b%22id%22%3a%22cd5e6d23-cb99-4189-88ab-1a9021a0c451%22%2c%22oid%22%3a%22244beae2-a3e1-4a65-8320-88b2e06d3952%22%7d>), a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Química, assim composta: Professores Doutores: Renata Cristina de Lima, da Universidade Federal de Uberlândia; Cauê Ribeiro de Oliveira, da EMBRAPA INSTRUMENTAÇÃO e Antonio Otávio de Toledo Patrocínio, orientador do candidato.

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, Dr. Antonio Otavio Patrocínio, apresentou a Comissão Examinadora e a candidata, agradeceu a presença do público, e concedeu à Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação da Discente e o tempo de arguição e de resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(as) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovada.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.



Documento assinado eletronicamente por **Antonio Otavio de Toledo Patrocínio, Professor(a) do Magistério Superior**, em 19/05/2023, às 16:20, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Renata Cristina de Lima, Professor(a) do Magistério Superior**, em 19/05/2023, às 16:21, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Caue Ribeiro de Oliveira, Usuário Externo**, em 19/05/2023, às 16:21, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **4449402** e o código CRC **7B672FB8**.

Dedico este trabalho ao meu pai, Fabio (*in memoriam*) e minha mãe, Eliane, por todo amor e dedicação.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter permitido que eu tivesse saúde e determinação durante a realização deste trabalho, me dando forças em cada etapa da minha vida.

Aos meus pais Fábio e Eliane por sempre me apoiarem e lutarem ao meu lado, sempre cuidando tão bem de mim.

Aos meus irmãos, Pedro, Luís e Paulo, por todo carinho e força.

Ao meu orientador, Antonio Otávio de Toledo Patrocínio, pela oportunidade de trabalhar ao seu lado, por todo conhecimento compartilhado, que contribuíram muito para o meu crescimento profissional. Ao meu coorientador Osmando Ferreira Lopes, por todas as dicas valiosas que me ajudaram na construção desse trabalho. Ambos me orientaram de forma exemplar.

Aos meus amigos do LAFOT, Amanda, Marcos, Marlette, Higor, Adrielle, Cleiton, Roberta, Carol, Lucas, Rafael, Gonçalves e Leandro, por toda ajuda prestada e conhecimentos compartilhados. Pelos momentos de descontração no laboratório, tornando os dias trabalhados mais leves.

Aos membros da banca, Prof^a Renata Cristina e Cauê Ribeiro por aceitarem o convite, contribuindo valiosamente com esse trabalho.

Agradeço a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa concedida durante o mestrado. E aos órgãos de fomento, FAPEMIG e CNPq pelo suporte financeiro.

A UFSCar, Laboratórios: LNNano-CNPEM , RELAM-UFU, MultiINFIS-UFU, pelas medidas espectroscópicas e microscópicas realizadas.

RESUMO

Os problemas ambientais associados ao consumo de energia de fontes não-renováveis têm intensificado a emissão de gás carbônico (CO₂) na atmosfera, sendo este o principal gás estufa responsável por ocasionar alterações climáticas que podem colocar em risco a vida terrestre. Segundo dados do *Global Monitoring Laboratory*, desde a revolução industrial houve um aumento de mais de 130 ppm na emissão global de CO₂. Assim, para contornar os problemas energéticos e ambientais simultaneamente, a fotocatalise surge como uma tecnologia-chave para converter o CO₂ em produtos de maior valor agregado empregando a luz solar como fonte renovável de energia. Neste trabalho, a fotorredução do CO₂ foi investigada por meio da síntese de materiais híbridos entre óxidos semicondutores: pentóxido de nióbio (Nb₂O₅), hexaniobato esfoliado (K_{4-x}H_xNb₆O_{17esf}) e o óxido de cobre (CuO) com o catalisador molecular *fac*-[ClRe(CO)₃(dcbH₂)], dcbH₂ = ácido-4,4'-dicarboxílico-2,2'-bipiridina. O sistema híbrido permite somar vantagens características dos semicondutores, como a alta estabilidade em meio reacional, com a alta seletividade do catalisador molecular, permitindo maximizar a transferência eletrônica entre os componentes, para que ocorra a redução fotocatalítica do CO₂ a CO sob luz visível. Os resultados obtidos mostram que o compósito formado pela heteroestrutura de pentóxido de nióbio tratada a 180 °C, com 1 % de óxido de cobre sensibilizada com o complexo de Re(I) (Re-Nb₂O₅-180/CuO-1%) teve a melhor fotoresposta, com um valor de TON de 370, o que corresponde à um aumento de 5 vezes em relação a amostra de referência, formada pela sensibilização do hexaniobato esfoliado (Re-K_{4-x}H_xNb₆O_{17esf}). O compósito sensibilizado apresentou ainda maior estabilidade por longos períodos de irradiação. Estudos mecanísticos evidenciaram que o CuO atua como um sensibilizador e tem papel fundamental na atividade fotocatalítica. Já o Nb₂O₅ atua como um armazenador de elétrons, além de aumentar a separação das cargas, aumentando o tempo de vida das cargas fotogeradas. Já o complexo de Re(I) atua como centro catalítico após ser fotoativado e garante a seletividade do sistema. Os resultados obtidos constituem um avanço no desempenho de sistemas híbridos para fotorredução de CO₂.

Palavras-chave: Fotocatalise; redução do CO₂; hibridização; conversão de energia solar; combustíveis solares.

ABSTRACT

The environmental problems associated with the consumption of energy from non-renewable sources have intensified the emission of carbon dioxide (CO₂) into the atmosphere, which is the main greenhouse gas responsible for causing climate changes that can endanger life on earth. According to data from the Global Monitoring Laboratory, there has been an increase of more than 130 ppm in the global emission of CO₂ since the industrial revolution. Thus, to simultaneously circumvent possible energy and environmental problems, photocatalysis emerges as a key technology for converting CO₂ into higher value-added products using solar energy as renewable energy source. In this work, the photoreduction of CO₂ was investigated through the synthesis of hybrid materials between semiconductor oxides: niobium pentoxide (Nb₂O₅), exfoliated hexaniobate (K_{4-x}H_xNb₆O_{17esf}) and copper oxide (CuO) with the molecular catalyst *fac*-[ClRe (CO)₃(dcbH₂)], dcbH₂ = -4,4'-dicarboxylic acid-2,2'-bipyridine. The hybrid systems allow for the combination of advantages from the semiconductors, such as the high stability in the reaction medium, with the high selectivity of the molecular catalyst, allowing to maximize the electronic transfer between the components, so that the photocatalytic reduction of CO₂ to CO can occur under visible light. The results obtained show that the composite formed by the heterostructure of niobium pentoxide treated at 180 °C with 1% copper oxide sensitized with the Re(I) complex (Re-Nb₂O₅-180/CuO-1%) had the best response, with a TON value of 370, which corresponds to a 5-fold increase in relation to the reference sample formed by the sensitization of exfoliated hexaniobate (Re-K_{4-x}H_xNb₆O_{17esf}). The sensitized composite exhibited also greater stability for long periods of irradiation. Mechanistic studies indicate that CuO acts as a sensitizer and plays a fundamental role in the photocatalytic activity. Nb₂O₅, on the other hand, acts as an electron storage, improving charge separation and increasing the lifetime of photogenerated charges. The Re(I) complex acts as a catalytic center after being photoactivated and guarantees the selectivity of the system. The results are a considerable advance towards the development of more efficient hybrid photocatalysts for CO₂ reduction.

Keywords: Photocatalysis; CO₂ reduction; hybrids; solar energy conversion; solar fuels.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Emissões totais de CO _{2e} (t) por setores no Brasil de 2010 a 2021.....	16
Figura 2 - Média mensal global de CO ₂ em locais de superfície marinha.....	17
Figura 3 - Diagrama de Jablonski representando os processos de geração e transferência de carga em um catalisador molecular.	20
Figura 4 - (a) Dependência do tempo de irradiação na formação de CO em DMF/TEOA (5:1) v/v ($\lambda_{\text{irr}} > 350 \text{ nm}$) e (b) Estrutura molecular e abreviatura dos fotocatalisadores <i>fac</i> -[Re(NN)(CO) ₃ Cl].....	21
Figura 5 - Mecanismo geral para redução de CO ₂ a CO por fotocatalisadores moleculares...24	
Figura 6 - Esquema geral do processo de ativação de um semicondutor e geração dos radicais em um sistema heterogêneo.....	25
Figura 7 - Vias propostas para a fotorredução do CO ₂ adsorvido na superfície ácida do Nb ₂ O ₅	26
Figura 8 - (a) Cinética da geração de CH ₄ sob radiação UV e (b) Ensaios de ciclagem do Nb/Cu-10% após 24 h sob irradiação UV.	28
Figura 9 - Mecanismo fotocatalítico proposto do [Re ^I (bpy)(CO) ₃] ⁺ anexado a superfície do TiO ₂ . Acima da linha tracejada observa-se as escalas de tempo obtidas espectroscopicamente, e abaixo da linha tracejada o mecanismo sugerido pelo autor.	29
Figura 10 - Diagrama de banda para um fotocatalisador híbrido consistindo em RuRe, TiO ₂ e NS-C ₃ N ₄	31
Figura 11 - (a) Foto do reator de vidro e (b) Linha fotoquímica utilizada nos ensaios fotocatalíticos.	40
Figura 12 - Difratoogramas de raios X das amostras de Nb ₂ O ₅ (†) e do Nb ₂ O ₅ -180. Juntamente com os planos referente ao Nb ₂ O _{5.n} H ₂ O (*).	44
Figura 13 - Difratoogramas de raios X do K ₄ Nb ₆ O ₁₇ e do K _{4-x} H _x Nb ₆ O _{17esf}	45
Figura 14 - (a) Esquema representativo da morfologia do niobato e (b) Regiões interlamelares I e II.	46
Figura 15 - Difratoograma de raios X do CuO.....	47
Figura 16 - Difratoogramas de raios X para os compósitos (a) Nb ₂ O ₅ /CuO-20% e Nb ₂ O ₅ -180/CuO-1% e (b) K _{4-x} H _x Nb ₆ O _{17esf} /CuO-20% e K _{4-x} H _x Nb ₆ O _{17esf} /CuO-1%.....	48
Figura 17 - Espectros de absorção no infravermelho das amostras Nb ₂ O ₅ e Nb ₂ O ₅ -180.....	49
Figura 18 - Espectro de absorção no infravermelho para o K _{4-x} H _x Nb ₆ O _{17esf}	50
Figura 19 - Espectro de absorção no infravermelho para o CuO.	51

Figura 20 - Espectros de absorção no infravermelho do (a) Nb ₂ O ₅ e Nb ₂ O ₅ /CuO-20% e (b) Nb ₂ O ₅ -180 e Nb ₂ O ₅ -180/CuO-1%.....	52
Figura 21 - Espectros de absorção no infravermelho do (a) K _{4-x} H _x Nb ₆ O _{17esf} e K _{4-x} H _x Nb ₆ O _{17esf} /CuO-20% e (b) K _{4-x} H _x Nb ₆ O _{17esf} e K _{4-x} H _x Nb ₆ O _{17esf} /CuO-1%.....	52
Figura 22 - Espectro Raman para o CuO (λ _{exc} = 532 nm). Banda multifônica (*).	53
Figura 23 - Espectros Raman das amostras Nb ₂ O ₅ , Nb ₂ O ₅ -180 e Nb ₂ O ₅ /CuO-20%, (λ _{exc} = 532 nm).	54
Figura 24 - Espectros Raman das amostras K _{4-x} H _x Nb ₆ O _{17esf} e K _{4-x} H _x Nb ₆ O _{17esf} /CuO-20% (λ _{exc} = 532 nm).	55
Figura 25 - Imagens obtidas por MET para (a) Nb ₂ O ₅ e (b) Nb ₂ O ₅ -180.	56
Figura 26 - Imagem obtidas por MET para o K _{4-x} H _x Nb ₆ O _{17esf}	56
Figura 27 - Imagem obtidas por MET para o CuO.	57
Figura 28 - Imagens obtidas por MET para as amostras (a) Nb ₂ O ₅ /CuO-20% (b) Nb ₂ O ₅ -180/CuO-1% (c) K _{4-x} H _x Nb ₆ O _{17esf} /CuO-20% e (d) K _{4-x} H _x Nb ₆ O _{17esf} /CuO-1%.	58
Figura 29 - (a) Espectros de reflectância difusa e (b) Gráfico do cálculo do <i>band gap</i> para as amostras puras.	59
Figura 30 - Espectro de ¹ H-RMN do complexo <i>fac</i> -[ReCl(CO) ₃ (dcbH ₂)] em acetona-d ₆ , 400 MHZ.	61
Figura 31 - Espectro de absorção na região do infravermelho do <i>fac</i> -[ReCl(CO) ₃ (dcbH ₂)] (—). Inset: região de 3600 a 2800 cm ⁻¹	62
Figura 32 - Espectros de absorção (—) e emissão (—) do <i>fac</i> -[ReCl(CO) ₃ (dcbH ₂)] em DMF a temperatura ambiente. (λ _{exc} = 380 nm).	63
Figura 33 - (a) Espectros de absorção no infravermelho das amostras híbridas (b) e dos compósitos sensibilizados.	64
Figura 34 - Cinética da produção de CO sob irradiação visível, utilizando DMF/TEOA (5:1) para as amostras Re-K _{4-x} H _x Nb ₆ O _{17esf} e Re-Nb ₂ O ₅ -180/CuO-1%.	69
Figura 35 - Cinética da produção de CO sob irradiação visível em DMF/TEOA (5:1) durante (a) 54 h para o Re-CuO e (b) 56 h para o Re-Nb ₂ O ₅ -180 /CuO-1%.	70
Figura 36 - Reciclo de fotorredução do (a) CuO e (b) Re-Nb ₂ O ₅ -180/CuO-1% em DMF/TEOA (5:1).	71
Figura 37 - Mecanismo proposto para produção de CO utilizando o Re-Nb ₂ O ₅ -180/CuO-1% em mistura de DMF/TEOA (5:1) sob irradiação visível.	72
Figura 38 - Espectro de absorção no infravermelho do Re-CuO antes e após irradiação e Re-CuO após o 3º ciclo catalítico.	73

Figura 39 - Espectro de XPS para o Re-CuO antes e após irradiação..... 75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Exemplos de catalisadores moleculares avaliados na fotorredução do CO ₂ a CO. .22	22
Tabela 2 - Exemplos de catalisadores híbridos avaliados na fotorredução do CO ₂ a CO. 32	32
Tabela 3 - Tamanho de cristalito calculado pela equação de Scherrer para os planos cristalográficos (001) e (002) do o Nb ₂ O ₅ e do Nb ₂ O ₅ -180.....44	44
Tabela 4 - Deslocamentos químicos e constantes de acoplamento do complexo <i>fac</i> -[ReCl(CO) ₃ (dcbH ₂)] em acetona-d ₆60	60
Tabela 5 - Determinação da concentração de Re(dcbH ₂) nas amostras sintetizadas..... 65	65
Tabela 6 - Eficiência fotocatalítica na conversão de CO ₂ a CO para as amostras de óxidos metálicos, complexo de Re(I) e as interações obtidas. 68	68

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFOLU	Agricultura, Floresta e Uso do solo
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
CCS	Captura e Armazenamento de Carbono
CO ₂ RR	Reação de redução do CO ₂
e ⁻	Elétron
GEE	Gases de efeito estufa
GML	Global Monitoring Laboratory
h ⁺	Buraco
HOMO	Orbital molecular ocupado de mais alta energia
LUMO	Orbital molecular ocupado de mais alta energia
MLCT	Transferência de carga do metal para o ligante
NHE	Eletrodo normal de hidrogênio
NOAA	Agência norte-americana de controle da atmosfera
SEEG	Sistema de Estimativas de Emissões de Gases de Efeito Estufa do Observatório do Clima
TEOA	Trietanolamina
TOF	<i>Turnover Frequency</i>
TON	<i>Turnover Number</i>
UV/Vis	Radiação ultravioleta/visível

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	16
1.1 Motivação	16
1.2 Redução Fotocatalítica do CO₂.....	19
1.2.1 Fotocatálise Homogênea.....	19
1.2.2 Fotocatálise Heterogênea.....	24
1.3 Materiais híbridos.....	29
2 OBJETIVOS.....	34
2.1 Objetivo Geral.....	34
2.2 Objetivos específicos	34
3 MATERIAIS E MÉTODOS	35
3.1 Síntese dos materiais.....	35
3.1.1 Síntese do cloreto de <i>fac</i> -tricarbonil(ácido-4,4'-dicarboxílico-2,2'-bipiridina) rênio(I) - <i>fac</i> -[ReCl(CO) ₃ (dcbH ₂)].....	35
3.1.2 Síntese do pentóxido de nióbio – Nb ₂ O ₅	35
3.1.3 Síntese do hexaniobato esfoliado – K _{4-x} H _x Nb ₆ O _{17esf}	36
3.1.4 Síntese do óxido de cobre (II) – CuO	36
3.1.5 Obtenção dos compósitos Nb ₂ O ₅ /CuO e K _{4-x} H _x Nb ₆ O _{17esf} /CuO.....	37
3.1.6 Sensibilização dos semicondutores com o complexo <i>fac</i> -[ReCl(CO) ₃ (dcbH ₂)].....	37
3.2 Caracterização dos materiais.....	38
3.2.1 Caracterizações espectroscópicas e morfológicas	38
3.3 Ensaios Fotocatalíticos	39
3.4 Tratamento de dados.....	40
3.4.1 Determinação da quantidade de <i>fac</i> -[ReCl(CO) ₃ (dcbH ₂)] adsorvido na superfície dos semicondutores	40
3.4.2 Determinação do número de TON e TOF	41
3.4.3 Cálculo do tamanho médio de cristalito	41
3.4.4 Determinação do <i>band gap</i> dos materiais.....	41
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
4.1 Caracterização estrutural, morfológica e eletrônica dos óxidos semicondutores e seus compósitos	43
4.1.1 Difratomia de raios X (DRX)	43
4.1.2 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	48

4.1.3	Espectroscopia de Espalhamento Raman	53
4.1.4	Estudo da morfologia por microscopia eletrônica de transmissão (MET)	55
4.1.5	Espectroscopia de absorção por refletância difusa (DRS).....	58
4.2	Caracterização estrutural e fotofísica do <i>fac</i>-[ReCl(CO)₃(dcbH₂)].....	60
4.3	Materiais híbridos.....	63
4.4	Redução fotocatalítica do CO₂.....	67
5	CONCLUSÃO	76
6	PERSPECTIVAS.....	76
7	REFERÊNCIAS.....	78
8	APÊNDICE.....	91

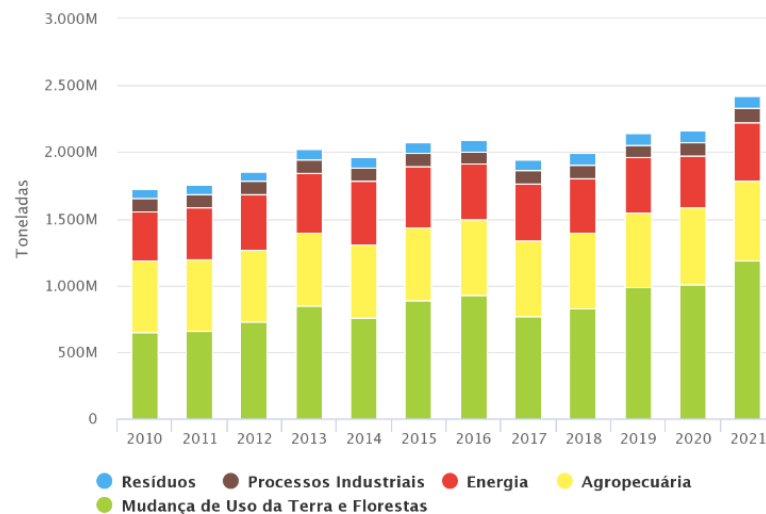
1 INTRODUÇÃO

1.1 Motivação

O desenvolvimento econômico até então é baseado no uso indiscriminado de recursos não renováveis (YANG *et al.*, 2022). Desde a Revolução Industrial, a exploração de combustíveis fósseis e as mudanças no uso da terra têm contribuído significativamente para o aumento das concentrações dos gases de efeito estufa (GEE) na atmosfera (MOHSIN *et al.*, 2021; POTENZA *et al.*, 2021). O dióxido de carbono (CO₂) é o gás estufa que apresenta a maior concentração na atmosfera e, portanto, é o principal contribuinte para o aquecimento global. Logo, o controle das emissões de CO₂ é um dos maiores desafios enfrentados pela sociedade, uma vez que o aumento do efeito estufa é responsável por elevar a temperatura média do planeta colocando em risco a vida na Terra (LIU; ZHANG; HUANG, 2021; YANG *et al.*, 2022).

As fontes globais de emissão dos GEE são atribuídas aos sistemas de energia, ao setor industrial, ao transporte, à construção civil e ao chamado AFOLU (Agricultura, Floresta e Uso do solo) (LAMB *et al.*, 2021). Em 2021, o Brasil registrou a maior alta de emissão de CO₂ em uma década. Segundo os dados do Sistema de Estimativas de Emissões de Gases de Efeito Estufa do Observatório do Clima (SEEG), o país emitiu 2,42 bilhões de toneladas brutas de CO₂ equivalente (Figura 1). De modo geral, observa-se que todos os setores apresentaram alta nas emissões do CO₂, o que é explicado pela retomada da economia após a pandemia de Covid-19, acompanhando a tendência mundial. Além disso, soma-se também o desmatamento da Amazônia e do Cerrado.

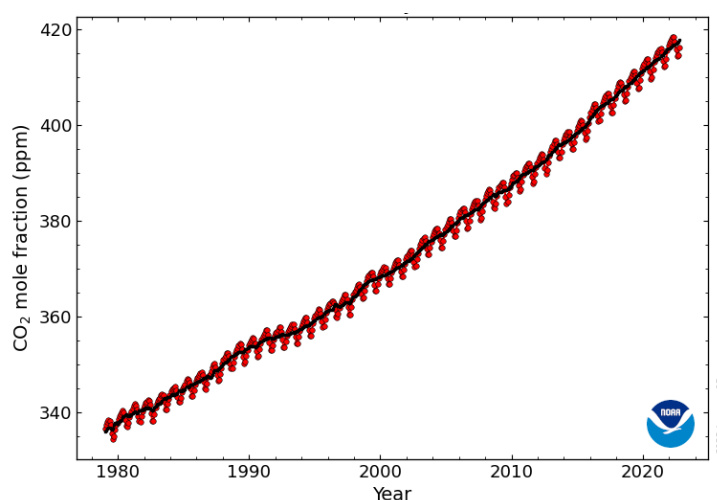
Figura 1 - Emissões totais de CO_{2e} (t) por setores no Brasil de 2010 a 2021.



Fonte: SEEG (2022).

Por volta do ano de 1800, no período da revolução industrial, a concentração global de CO₂ na atmosfera era de cerca de 280 ppm (ALLANGAWI *et al.*, 2023). Segundo Macak, Hron e Stusek (2020) a concentração considerada segura para evitar o descontrole do aquecimento global é em torno de 350 ppm, o que torna a situação atual alarmante. Dados recentes, registrados pelo Laboratório de Monitoramento Global (GML), mostram que o ano de 2022 apresentou a concentração média de CO₂ de 417 ppm (Figura 2), ultrapassando o valor considerado seguro.

Figura 2 - Média mensal global de CO₂ em locais de superfície marinha.



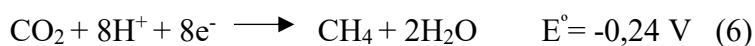
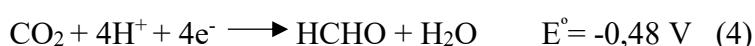
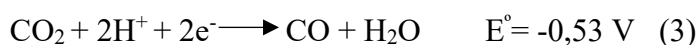
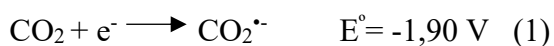
Fonte: Laboratório de Monitoramento Global (2022).

Diferentes estratégias têm sido propostas para diminuir a quantidade de CO₂ na atmosfera, como a Captura e Armazenamento de Carbono (CCS), que inclui processos de adsorção por meio de membranas, carbonatação mineral e produção de cimento modificado (POUDYAL; ADHIKARI, 2021). E tecnologias envolvendo a conversão do CO₂ em outros produtos, como a bioconversão do CO₂ em biomassa (PANICH; FONG; SINGER, 2021). A eletrocatalise (ROTUNDO; GOBETTO; NERVI, 2021), e a fotocatalise (MARSCHALL, 2014). Dentre as tecnologias citadas, a fotocatalise merece destaque, pois pode ser parte da solução dos problemas energéticos e ambientais simultaneamente, utilizando a radiação visível como fonte de energia por meio da conversão do CO₂ em produtos de maior valor agregado, seja como combustível ou insumos para a indústria química, com um *design* mais direto em relação a eletrocatalise (ARESTA; DIBENEDETTO; ANGELINI, 2014; DIN *et al.*, 2016; LIU *et al.*, 2021; LIU; ZHANG; HUANG, 2021; QUE *et al.*, 2021; WU *et al.*, 2017).

A fotocatalise é definida como uma reação química induzida por irradiação, na presença de um fotocatalisador que é responsável por converter a energia solar em energia química

(MARSCHALL, 2014). Nesse sistema, as reações de redução do CO₂ podem ser promovidas em condições normais de temperatura e pressão, e serem conduzidas na superfície de um fotocatalisador irradiado com luz solar (LOW; CHENG; YU, 2017; MAO; LI; PENG, 2013). Essa abordagem visa a geração de um ciclo similar ao ciclo natural do CO₂, no qual o CO₂ atmosférico seria a fonte para obtenção de produtos com maior valor agregado, sem provocar o aumento dos GEE na atmosfera (POUDYAL; ADHIKARI, 2021; YANG *et al.*, 2022).

Segundo Habisreutinger, Schmidt e Stolarczyk (2013), a energia solar que chega a superfície da Terra durante 1 h é suficiente para atender o consumo de energia global por 1 ano. No entanto, desde o primeiro trabalho publicado por Fujishima e Honda (1972) até os dias atuais, é notório que a construção de materiais responsivos a luz visível e, ao mesmo tempo, estáveis ao longo do processo fotocatalítico possui grandes desafios (ZHAO *et al.*, 2023). O dióxido de carbono é uma molécula muito estável, de modo que sua redução mediante transferência monoelétrica ao radical CO₂^{•-} requer um alto potencial eletroquímico de -1,90 V vs NHE em pH 7,0. Entretanto, a redução através da transferência de múltiplos elétrons assistidos por prótons é mais favorável termodinamicamente, conforme apresentado nas equações (2)-(6). Logo, para que a redução fotocatalítica do CO₂ ocorra de forma eficiente, é fundamental que a reação conte com um catalisador que promova a transferência multieletrônica e multiprotônica (KURIKI; MAEDA, 2017).



Para que a redução do CO₂ (CO₂RR) ocorra sobre a superfície de semicondutores, é necessário que a posição da banda de condução seja mais negativa que o potencial de redução do CO₂. Já do ponto de vista cinético, é mais fácil obter CO do que o CH₄, uma vez que mais elétrons e lacunas precisam ser gerados e consumidos simultaneamente para a formação dos diferentes produtos de redução (ZHAO *et al.*, 2023). Portanto, a eficiência na fotorredução do CO₂, bem como a seletividade dos produtos de interesse, dependerão das propriedades ópticas e eletrônicas dos catalisadores estudados (CHANG; WANG; GONG, 2016; KHALIL *et al.*, 2019).

Em razão ao grande interesse econômico na obtenção de hidrocarbonetos líquidos, por meio das reações de Fischer-Tropsch, esse trabalho tem como um dos seus objetivos a produção de CO a partir da redução do CO₂ (VOSLOO, 2001). Esse processo possibilitaria o uso de CO como matéria-prima na obtenção de produtos de maior valor agregado (CHEN *et al.*, 2019; VOSLOO, 2001; YANG *et al.*, 2022), consolidando o ciclo natural do CO₂ (TJANDRA; HUANG, 2018).

1.2 Redução Fotocatalítica do CO₂

A fotocatalise pode ser dividida em homogênea (em que o catalisador e o meio reacional estão na mesma fase) e heterogênea (em que o catalisador e o meio reacional estão em fases diferentes). Em ambos os sistemas, é possível resumir a fotorredução do CO₂ em 3 etapas. Na 1ª etapa, ocorre a geração dos portadores de carga através da absorção de energia luminosa. Na 2ª etapa, ocorre a separação e transporte das cargas fotogeradas. E na 3ª etapa, ocorre a transferência de elétrons entre o catalisador e o substrato, para a promoção das reações catalíticas responsáveis pela conversão do CO₂ (TJANDRA; HUANG, 2018).

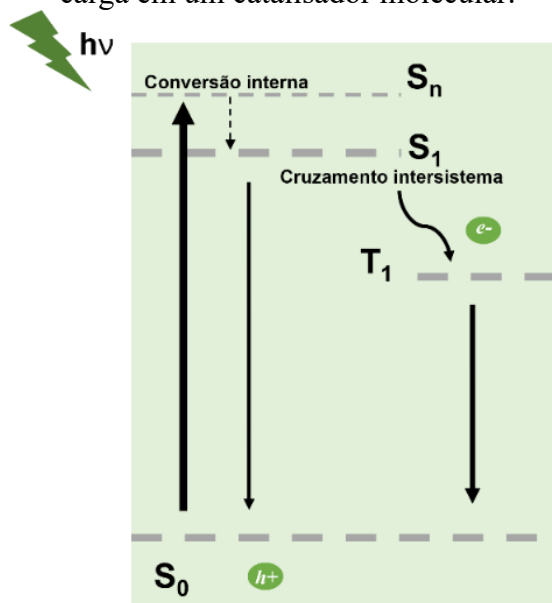
1.2.1 Fotocatálise Homogênea

Os catalisadores moleculares são tipicamente compostos de coordenação que se destacam por possuírem a capacidade de absorver energia em boa parte do espectro solar. Além disso, a escolha dos ligantes e do centro metálico definem as propriedades fundamentais para uma redução eficiente da molécula de CO₂ (KHALIL *et al.*, 2019; MÜLLER *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2020). A maior afinidade de ligação com o CO₂ e a maior seletividade frente aos produtos desejados em relação ao observado para semicondutores os torna objeto de extensa pesquisa na literatura (KUMAR *et al.*, 2018; MORRIS; MEYER; FUJITA, 2009; REITHMEIER; BRUCKMEIER; RIEGER, 2012; TAKEDA *et al.*, 2008).

Nesses sistemas, os complexos metálicos podem atuar como catalisador e/ou absorvedor de luz (fotossensibilizadores) (HABISREUTINGER; SCHMIDT-MENDE; STOLARCZYK, 2013). Ao absorver energia, os elétrons são transferidos do estado fundamental para um estado excitado de mesma multiplicidade (S₀-S_n), seguido da desativação térmica sem variação na multiplicidade, chamada de conversão interna. Após essa conversão, pode ocorrer o cruzamento intersistema, que envolve um estado de multiplicidade diferente (T₁). Esse novo estado possui um tempo de vida mais longo, o que permite a possível transferência eletrônica com outras

moléculas (PAPCKE; FRIEDRICH; LOCHBRUNNER, 2020). O processo fotoquímico de um catalisador molecular é representado pelo diagrama de Jablonski na Figura 3.

Figura 3 - Diagrama de Jablonski representando os processos de geração e transferência de carga em um catalisador molecular.



Fonte: Adaptado de Dubose e Kamat (2022).

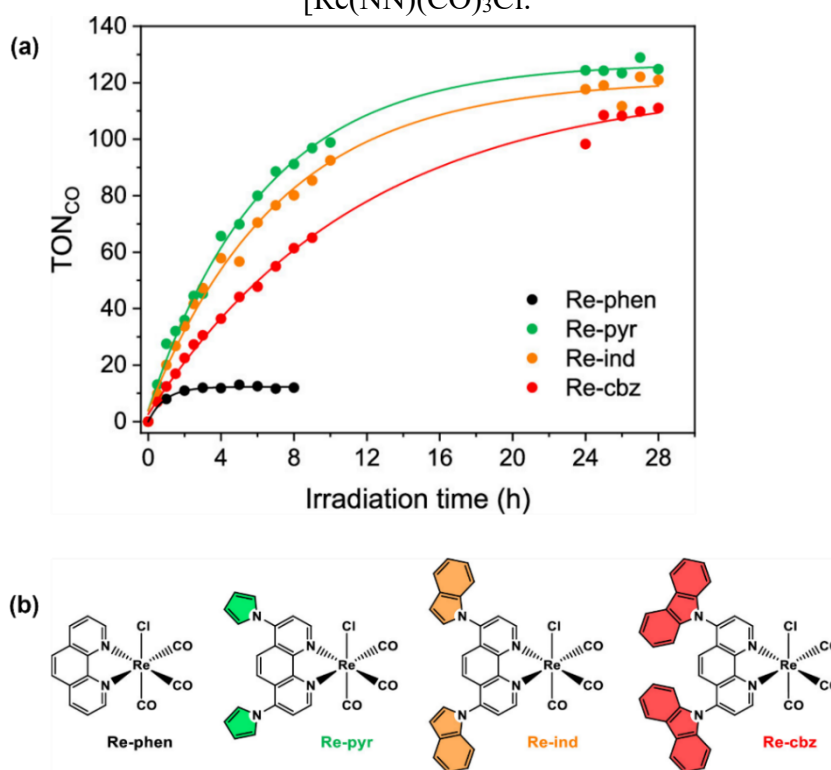
A eficiência de um sistema molecular pode ser avaliada pelo seu *Turnover Number* (TON), que expressa o número de mols de produto produzido, pelo número de mols de catalisador, correspondendo ao número total de ciclos realizados até a desativação do sistema independentemente do tempo. E *Turnover Frequency* (TOF), que expressa o número de ciclos catalíticos por unidade de tempo, fornecendo a eficiência imediata de um catalisador (KOZUCH; MARTIN, 2012; MORRIS; MEYER; FUJITA, 2009).

São diversos os catalisadores moleculares que têm se destacado na fotorredução do CO_2 . Como exemplo têm-se os compostos a base de Ru(II), Ir(III), Ni(II), Mn(III), Co(II) e Re(I) (YAMAZAKI; TAKEDA; ISHITANI, 2015). Os compostos a base de Re(I) contendo ligantes bipyridínicos destaca-se nesse trabalho devido às suas propriedades fotofísicas e fotoquímicas, que permitem produção seletiva para o CO sob irradiação visível (FAUSTINO *et al.*, 2018; FAUSTINO; HORA MACHADO; PATROCINIO, 2018; HAWECKER; LEHN; ZIESSEL, 1983; MÜLLER *et al.*, 2023).

Hawecker, Lehn, e Ziesel (1983) foram os primeiros a relatar a fotoatividade dos complexos *fac*-[Re(L)(CO)₃X] (L=ligante polipiridil, X= ligante monodentado) para promover a redução seletiva do CO_2 a CO, com um TON máximo alcançado de 48 utilizando NEt_4Cl

(cloreto de tetraetilamônio) como agente de sacrifício. Desde então, estudos para aprimorar sua eficiência, estabilidade e compreensão do mecanismo de reação têm sido realizados por diversos pesquisadores (FAUSTINO *et al.*, 2018; FAUSTINO; HORA MACHADO; PATROCINIO, 2018; HAWECKER; LEHN; ZIESSEL, 1983; KURAMOCHI; SATAKE, 2020; LANG *et al.*, 2019; MÜLLER *et al.*, 2023; RAHIMI *et al.*, 2023; SHAKERI *et al.*, 2015; SU *et al.*, 2023; ZAPPIA *et al.*, 2022). Muller *et al.* (2023) descreve a utilização de complexos de Re(I) com diferentes ligantes. Por meio desse estudo, foi possível verificar que substituintes N-heterocíclicos presentes nos ligantes aumentaram as propriedades de absorção de luz visível dos compostos, favorecendo a cinética e a termodinâmica de cada etapa da fotocatalise, além de inibir a desativação dos fotocatalisadores por dimerização. O melhor desempenho foi observado para o complexo *fac*-[Re(NN)(CO)₃Cl], em que NN é o ligante 1,10-fenantrolina com o substituinte N-heterocíclico pirrol, seu valor de TON_{CO} foi de 125 após 24 h de teste (Figura 4).

Figura 4 - (a) Dependência do tempo de irradiação na formação de CO em DMF/TEOA (5:1) v/v ($\lambda_{irr} > 350$ nm) e (b) Estrutura molecular e abreviatura dos fotocatalisadores *fac*-[Re(NN)(CO)₃Cl].

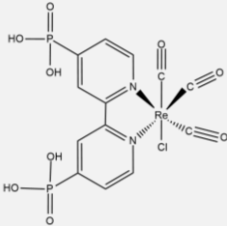
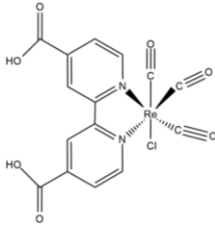
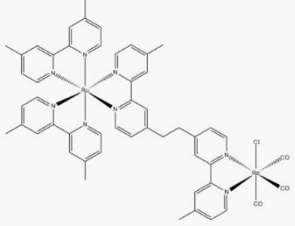
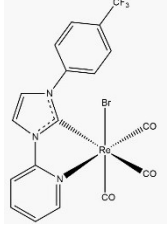
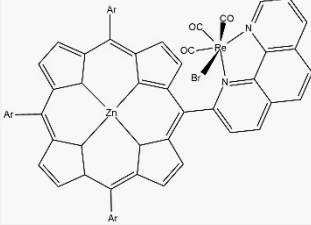
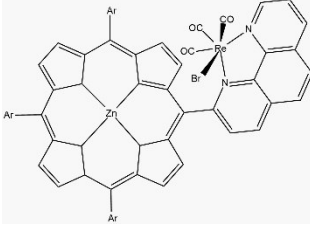


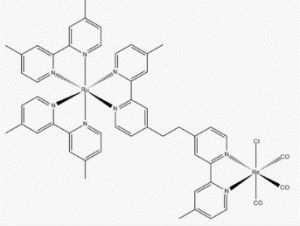
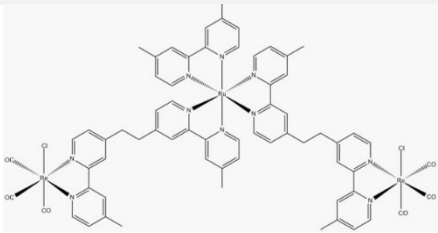
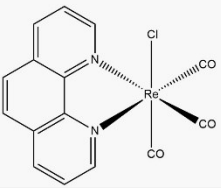
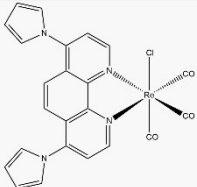
Fonte: Muller *et al.*(2023) .

Assim, pode ser observado que uma abordagem promissora para desenvolver uma nova geração de catalisadores simples é a utilização dos princípios sistemáticos de design molecular

para modular a reatividade dos complexos. Outros exemplos de fotocatalisadores moleculares e seus desempenhos fotocatalíticos são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1- Exemplos de catalisadores moleculares avaliados na fotorredução do CO₂ a CO.

Catalisador	Solvente/Agente de sacrifício	TON	λ (nm)	Ref.
	DMF ^a /TEOA ^b	2	$\lambda \geq 420$	(WINDLE <i>et al.</i> , 2015)
	DMF/TEOA	9	$\lambda \geq 420$	(FAUSTINO <i>et al.</i> , 2018)
	NaOH/Bi(CO ₂ H)	130	$\lambda \geq 500$	(NAKADA <i>et al.</i> , 2016)
	MeCN ^c /BIH ^d /TEA ^e	32	AM 1.5G	(SHIRLEY <i>et al.</i> , 2020)
	DMA ^f /TEA	23	$\lambda = 420$	(KURAMOCHI; SATAKE, 2020)
	DMA/BIH/PhOH ^g	1300	$\lambda = 420$	(KURAMOCHI; SATAKE, 2020)

	TEOA/BIH	7582	$\lambda \geq 520$	(THOMAS; WITTIG; RIEGER, 2022)
	TEOA/BIH	11800	$\lambda \geq 520$	(THOMAS; WITTIG; RIEGER, 2022)
	DMF/TEOA	12	$\lambda \geq 350$	(MÜLLER <i>et al.</i> , 2023)
	DMF/TEOA	125	$\lambda \geq 350$	(MÜLLER <i>et al.</i> , 2023)

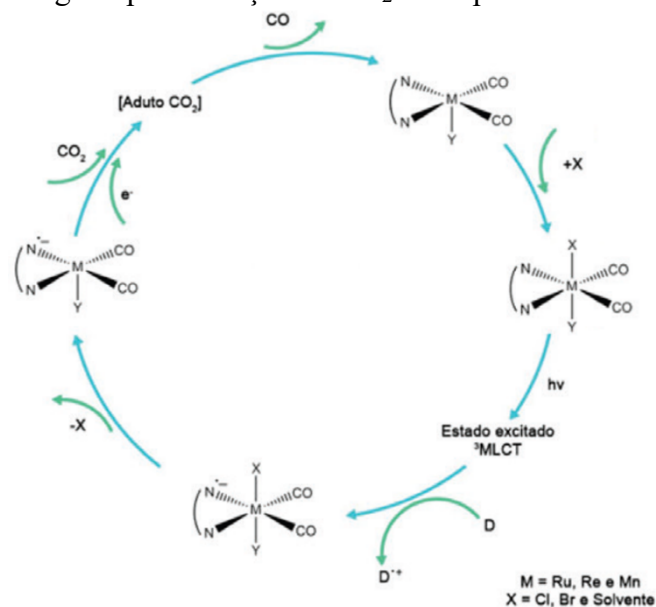
a-dimetilformamida, b- trietanolamina, c- acetonitrila, d-1,3-dimetil-2-fenil-2,3-dihidro-1H-benzo[d]imidazol, e-trietilamina, f- N-N-dimetilacetamida, g-fenol

Nota-se que o desenvolvimento de novos complexos a partir de conceitos de engenharia molecular pode promover maior atividade de fotorredução. Adicionalmente, fica claro que sistemas de dois componentes, contendo um catalisador e um centro absorvedor, conhecidos como fotocatalisadores supramoleculares, oferecem robustez ao processo de fotocatalise, aumentando a estabilidade dos catalisadores e, conseqüentemente, o TON. No entanto, para que os fotocatalisadores supramoleculares possam promover a reação fotocatalítica do CO₂, é necessária a presença de doadores de elétrons mais eficientes que o TEOA, como o BIH e o BNAH, permitindo assim um maior rendimento (MAEDA, 2019).

O mecanismo geral de fotorredução do CO₂ para os sistemas moleculares inicia-se após absorção da radiação luminosa e envolve a formação de espécies reduzidas, suprimindo o estado excitado ³MLCT (transferência de carga do metal para o ligante) por compostos doadores de elétrons (Figura 5). Os agentes de sacrificio tipicamente utilizados são a trietanolamina (TEOA), a trietilamina (TEA), o 1-benzil-1,4-dihidronicotiamida (BNAH), e o 1,3-dimetil-2-fenil-2,3-dihidro-1H-benzo[d]imidazol (BIH) (SILVA *et al.*, 2021). Em seqüência, após a redução do fotocatalisador, ocorre a dissociação do ligante ancilar (X), com a conseqüente

ligação do CO₂ na forma de aduto. Por fim, o aduto sofre redução liberando o CO, e o material inicial é novamente formado, reiniciando o ciclo (TAKEDA *et al.*, 2008).

Figura 5 - Mecanismo geral para redução de CO₂ a CO por fotocatalisadores moleculares.



Fonte: Silva *et al.* (2021).

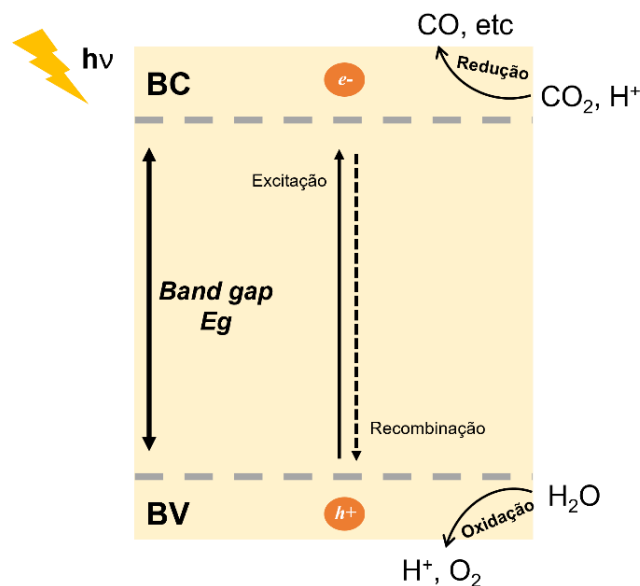
As desvantagens do sistema homogêneo se concentram na baixa estabilidade reacional ao utilizar um catalisador molecular que atua como catalisador e fotossensibilizador em um mesmo componente. Por outro lado, nos materiais supramoleculares existe a necessidade de utilizar agentes de sacrifício específicos, o que resulta em um maior custo sintético. Outro fator importante, é que em sistemas homogêneos a recuperação do catalisador após a reação é mais onerosa que em sistemas heterogêneos.

1.2.2 Fotocatálise Heterogênea

Na fotocatálise heterogênea as reações são conduzidas na superfície de um semicondutor, em um sistema sólido-líquido ou sólido-gás. Basicamente, o semicondutor absorve luz quando os fótons incidentes possuem energia igual ou superior a energia de *band gap* (E_g) (Figura 6). Assim, os elétrons são excitados da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), e buracos ou lacunas com carga positiva são fotogerados na BV, formando o par elétron/buraco (e^-/h^+). Em seguida, os portadores de carga fotogerados podem passar por vários processos, como a migração para a superfície do semicondutor. As cargas podem recombinar-se ou, devido à presença de defeitos estruturais no material, podem ser aprisionadas

em armadilhas. Por fim, as cargas foto geradas que migraram para a superfície do semiconductor promovem as reações redox desejadas (KHALIL *et al.*, 2019).

Figura 6 - Esquema geral do processo de ativação de um semiconductor e geração dos radicais em um sistema heterogêneo.



Fonte: Adaptado de Marshall (2014).

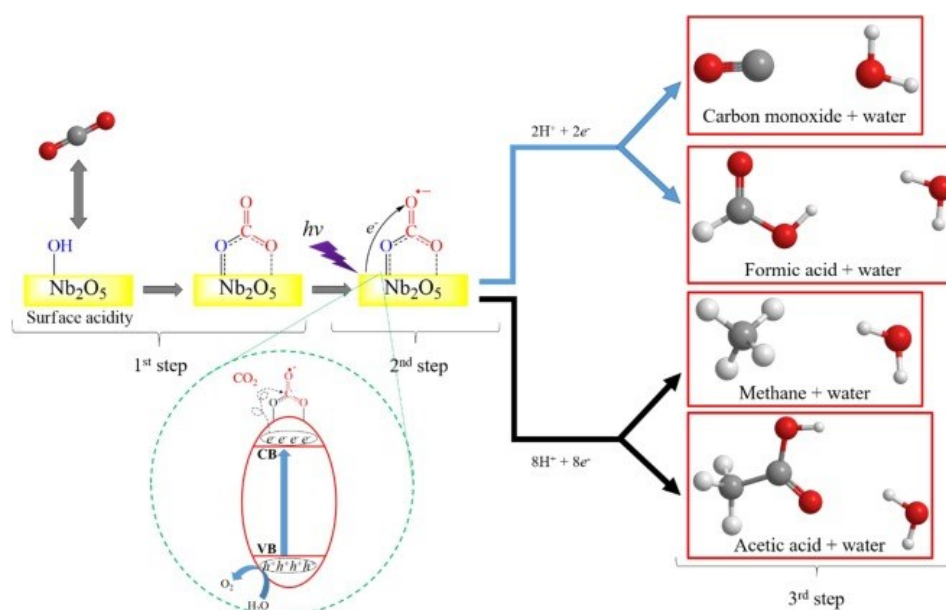
Para aumentar a eficiência fotocatalítica dos semicondutores, os principais problemas a serem enfrentados envolvem a diminuição dos processos de recombinação de cargas e a ampliação da absorção na região visível do espectro. Diversas estratégias são apresentadas na literatura, como a formação de compósitos e dopagem com nanopartículas metálicas (CHARLES *et al.*, 2023; CHEN; LI; CHENG, 2023; LI *et al.*, 2022; LIU *et al.*, 2023; WANG *et al.*, 2023; WU *et al.*, 2023; YANG *et al.*, 2023).

Dentre os diversos fotocatalisadores investigados na literatura, os materiais a base de nióbio, como o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) e niobatos metálicos, têm sido amplamente estudados por apresentarem propriedades eletrônicas adequadas à fotocatalise, como a banda de condução mais negativa do que o potencial de redução do CO_2 (0,90 V vs NHE) (LOPES; PARIS; RIBEIRO, 2014; NUNES *et al.*, 2020). Além disso, possuem outras propriedades de interesse, como a alta área superficial específica, e forças de sítios ácidos que promovem o aumento da atividade fotocatalítica (FARIA *et al.*, 2021; LI *et al.*, 2012; NOGUEIRA *et al.*, 2020b; OLIVEIRA *et al.*, 2021; QARAAH *et al.*, 2022; SILVA *et al.*, 2019). Outro fator importante para o estudo desses materiais é sua alta estabilidade em meio reacional, o que influencia no aumento da atividade fotocatalítica. Vale destacar que os compostos de nióbio

são estratégicos para o Brasil, já que o país concentra as maiores reservas mundiais exploradas (BRUZIQUESI *et al.*, 2019; YAN *et al.*, 2014).

No trabalho de Silva *et al.* (2019), foi relatada a fotorredução do CO₂ usando o pentóxido de nióbio (Nb₂O₅) obtido através do método sol-gel. Os autores relataram que a atividade e a seletividade das amostras de Nb₂O₅ estão diretamente associadas à acidez superficial. As amostras que foram tratadas termicamente a temperaturas abaixo de 400 °C reduziram o CO₂ em CO, HCOOH e CH₃COOH, enquanto as amostras tratadas com temperaturas mais altas induziram conversão do CO₂ a CH₄. Apesar dos diferentes produtos formados, o CO foi a principal espécie formada em todas as amostras, com uma produção de 10,7 mmolL⁻¹g⁻¹ para a amostra sem nenhum tratamento térmico. O mecanismo proposto pelo grupo é dividido em 3 etapas (Figura 7). Na primeira etapa ocorre a fisiossorção das moléculas de CO₂ na superfície do catalisador, através de uma reação ácido-base com os grupos hidroxilas presentes no Nb₂O₅. Em seguida, o catalisador é ativado sob radiação UV, gerando os portadores de carga responsáveis pelas reações. Por fim, na terceira etapa, são observados os produtos que podem ser obtidos, dependendo da quantidade de elétrons e prótons disponíveis na reação (SILVA *et al.*, 2019).

Figura 7 - Vias propostas para a fotorredução do CO₂ adsorvido na superfície ácida do Nb₂O₅.



Fonte: Silva *et al.*(2019).

No trabalho de Li *et al.* (2013), foi avaliado o desempenho da redução do CO₂ no NaNbO₃ com morfologia cúbica e ortorrômbica dopados com platina. O autor atribui a melhor

performance do Pt-NaNbO₃ cúbico ao seu valor de *band gap* menor do que o Pt-NaNbO₃ ortorrômbico e a sua maior área de superfície específica, decorrente da sua temperatura de síntese mais amena do que a do NaNbO₃ ortorrômbico. A amostra foi seletiva na produção de CH₄ sob radiação UV na presença de água, com uma produção de aproximadamente 2,3 μmol em 8 horas.

Os niobatos lamelares, por sua vez, possuem uma configuração em camadas, favorável a separação de cargas, que permitem modificações simples por intercalação, atribuindo novas propriedades ao material (NUNES *et al.*, 2020; SHIGUIHARA; BIZETO; CONSTANTINO, 2007). Li *et al.* (2012) avaliou o HNb₃O₈ e o KNb₃O₈ obtido através de duas sínteses distintas, pelo método do estado-sólido e por tratamento hidrotérmico, na fotorredução do CO₂ a CH₄ sob radiação UV. As amostras sintetizadas pelo método hidrotérmico apresentaram maior área de superfície específica e conseqüentemente foram as que exibiram atividade superior em relação às preparadas pelo método do estado sólido. Sua morfologia de nanofitas também permite uma maior separação de cargas, o que explica sua melhor atividade, com destaque para o HNb₃O₈, que teve uma velocidade de produção de CH₄ duas vezes maior do que o KNb₃O₈. O melhor desempenho é explicado pela maior acidez de Brønsted que esse material possui, mostrando que a acidez de superfície desempenha um papel importante na CO₂RR.

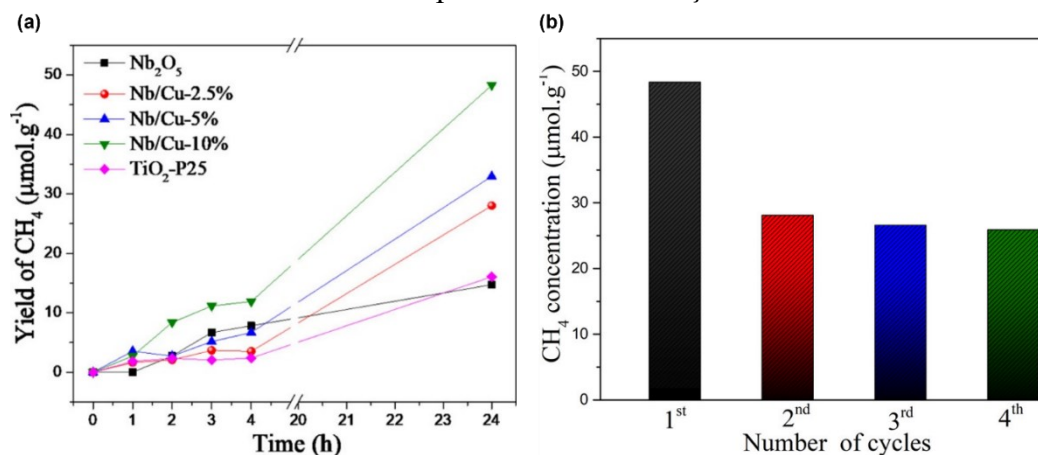
Apesar dos resultados notáveis para os compostos a base de nióbio, o *band gap* relativamente largo (3,2 a 5,0 eV) limita sua absorção somente no UV. Assim, é necessário estratégias para aumentar a absorção do material no visível, através da síntese de compósitos ou dopagens com outros materiais (NUNES *et al.*, 2020; YAN *et al.*, 2014).

Pesquisas recentes têm utilizado materiais à base de óxido de cobre (CuO), principalmente na formação de compósitos, por ser um material que pode absorver no espectro visível, com um intervalo de energia de aproximadamente 1,5-2,5 eV, e por permitir uma maior separação de cargas (NOGUEIRA *et al.*, 2020b; QIN *et al.*, 2011; TRAN; NGUYEN, 2014; XU *et al.*, 2018). Outro fator é que sua banda de condução é mais negativa do que a maioria dos outros catalisadores mais utilizados na literatura (cerca de -0,96 V vs NHE) o que favorece a CO₂RR (KHALIL *et al.*, 2019; NOGUEIRA *et al.*, 2020b).

No trabalho de Nogueira *et al.* (2020b), o CuO foi combinado com o Nb₂O₅ comercial por meio do método solvotérmico e avaliado na redução de CO₂ sob radiação UV, com maior seletividade na produção de CH₄. Todas as heterojunções foram mais ativas do que o Nb₂O₅ isolado (Figura 8 (a)), indicando que a separação de cargas foi mais eficiente. No entanto, observa-se que após o primeiro ciclo, a atividade de fotorredução diminui consideravelmente,

mantendo-se estável a partir do segundo ciclo (Figura 8 (b)). Os autores observaram que parte do CuO é convertido a carbonato de cobre, o que leva à diminuição da fotoatividade do material.

Figura 8 - (a) Cinética da geração de CH₄ sob radiação UV e (b) Ensaio de ciclagem do Nb/Cu-10% após 24 h sob irradiação UV.



Fonte: Nogueira *et al.* (2020b).

No trabalho de Fang *et al.* (2015), o grupo incorporou nanopartículas de CuO no TiO₂ por meio do método hidrotérmico, sendo o teste fotocatalítico também conduzido sob radiação UV. Foi observado um aumento de 5,8 vezes na produção de CO e 2,7 vezes na produção de CH₄ para o CuO-TiO₂ em relação ao TiO₂ isolado, mostrando que a presença do CuO permite o aumento de reações multieletrônicas, o que é atribuído à diminuição da recombinação eletrônica.

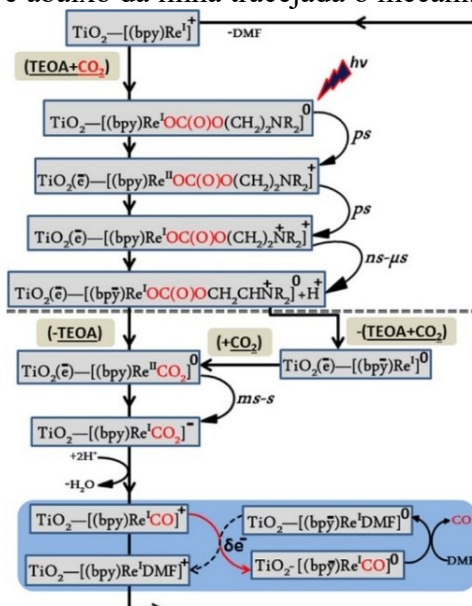
A vantagem do sistema heterogêneo em comparação com o sistema homogêneo é a capacidade de recuperação da amostra ao final do teste fotocatalítico. Esse sistema também possui maior estabilidade em meio reacional em relação aos catalisadores moleculares. Porém, a baixa seletividade e a dificuldade de utilizar luz visível ainda são grandes desafios. Uma nova abordagem que vem sendo bastante estudada é a formação de materiais híbridos. Esses materiais têm o potencial de combinar a alta seletividade de sistemas moleculares com a estabilidade de sistemas heterogêneos, podendo ainda aumentar a absorção de luz na região visível do espectro. (CHABEDA *et al.*, 2023; FAUSTINO *et al.*, 2018; KHALIL *et al.*, 2019; LIANG *et al.*, 2023; SALEH, 2022; WINDLE *et al.*, 2015). A seguir alguns exemplos de sistemas híbridos são descritos.

1.3 Materiais híbridos

Ao considerar as características positivas e negativas dos complexos metálicos e semicondutores quando utilizados como componentes de sistemas fotocatalíticos para a redução de CO_2 , é possível inferir que uma solução promissora seria o desenvolvimento de um sistema híbrido que compreenda as vantagens dos dois fotocatalisadores. Esse sistema híbrido tem potencial para funcionar como um fotocatalisador altamente eficiente, capaz de promover a redução de CO_2 através da luz visível, com grande seletividade, além de possibilitar a recuperação do material para reutilização (MAEDA, 2019).

Para melhor compreensão de como o sistema de fotorredução funciona em materiais híbridos, Abdellah *et al.* (2017) propôs um mecanismo para o *fac*- $[\text{ReBr}(\text{bpy})(\text{CO})_3]$ - TiO_2 na presença de TEOA como agente de sacrifício (Figura 9), que explica a melhora da atividade fotocatalítica dos complexos de Re(I) após sua imobilização no TiO_2 . Os autores apontaram que o aumento do TON é devido a lenta recombinação de carga e ao alto poder oxidativo das espécies de Re (II), formado após a injeção de elétrons na BC do TiO_2 , em comparação com o estado excitado MLCT do catalisador molecular sem o semicondutor. Basicamente, o TiO_2 passa a estabilizar os intermediários reduzidos, impedindo a formação de dímeros não reativos, atuando como um armazenador de elétrons e completando o ciclo de redução do CO_2 .

Figura 9 - Mecanismo fotocatalítico proposto do $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{bpy})(\text{CO})_3]^+$ adsorvido sobre a superfície do TiO_2 . Acima da linha tracejada, observa-se as escalas de tempo obtidas espectroscopicamente, e abaixo da linha tracejada o mecanismo sugerido pelo autor.



Fonte: Abdellah *et al.* (2017).

Inicialmente, o complexo adsorvido é excitado pela radiação visível, ocorrendo a injeção de elétrons na BC do TiO₂, seguido rapidamente pela transferência de elétrons do TEOA para o complexo oxidado. Em sequência, o ligante Br⁻ ou o solvente é labilizado e o CO₂ passa a coordenar o centro metálico na forma de um aduto com o TEOA (OC(O)O(CH₂)₂NR₂). O elétron inicialmente injetado na BC do TiO₂ reduz a espécie formada para gerar um intermediário metalocarboxilato de 18e⁻, [TiO₂-(bpy)Re^I(CO₂)]⁻, que sofre protonação e consequente perda de água. Por fim, antes da liberação do CO ocorre mais uma redução, através dos elétrons da BC, regenerando o complexo. A importância do TiO₂ como armazenador temporário se dá justamente por injetar elétrons novamente ao catalisador reduzido, elevando seu *turnover* ao restaurar o material inicial (ABDELLAH *et al.*, 2017).

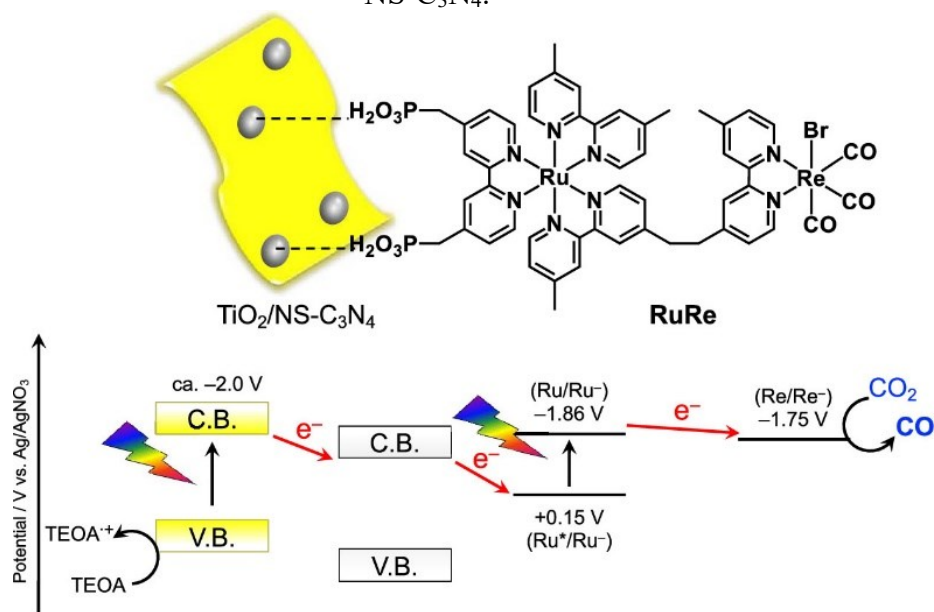
Windle *et al.* (2015), relatam que a imobilização de catalisadores de Re(bpy) com grupos fosfônicos na superfície do TiO₂ exibiu melhoria significativa na fotorredução do CO₂ a CO, em solução de DMF/TEOA e irradiação visível ($\lambda > 420$ nm). O híbrido *fac*-[ReBr(CO)₃(P-bpy)]-TiO₂ apresentou um número TON de 52, 26 vezes maior do que complexo sem a presença do TiO₂. Através da espectroscopia de absorção transiente na escala de tempo de milissegundos, o grupo conseguiu mostrar que o intermediário reduzido, formado após início da irradiação, tem um tempo de vida uma ordem de grandeza maior quando o catalisador é ancorado ao TiO₂ ($t_{1/2}$ = 60 ms em solução vs $t_{1/2} > 1$ s no TiO₂). O tempo de vida mais longo desse intermediário aumenta a probabilidade de reação com o CO₂ e leva ao aumento no valor de TON. Mais recentemente, nosso grupo Faustino *et al.* (2018), imobilizou o complexo *fac*-[ReCl(CO)₃(dcbH₂)], no hexaniobato esfoliado (H_xK_{4-x}Nb₆O₁₇) e observou um aumento no número de TON_{CO} de 9 para 58, sendo esse aumento 20% maior do que o observado para o TiO₂ sob as mesmas condições.

Dois critérios são importantes para que o sistema híbrido seja eficiente. A força da ligação do complexo à superfície do semicondutor e o alinhamento de energia entre os orbitais doadores e aceptores de elétrons para direcionar o fluxo de cargas, evitando as recombinações de cargas e permitindo um maior tempo de vida das espécies (DUBOSE; KAMAT, 2022). Faustino *et al.* (2018) atribuiu a melhor resposta do híbrido contendo niobato à sua BC mais negativa ($E_{BC} \approx -0,75$ V vs NHE) do que o TiO₂ ($E_{BC} \approx -0,30$ V vs NHE), o que confere um poder redutor maior, além da maior mobilidade de elétrons ao longo das lamelas do niobato, que aumenta a eficiência catalítica em relação as nanopartículas esféricas do TiO₂.

No trabalho de Shizuno *et al.* (2022), foram preparados nanofolhas de nitreto de carbono (NS-C₃N₄) com nanopartículas de TiO₂, combinadas com um complexo binuclear de Ru(II)-

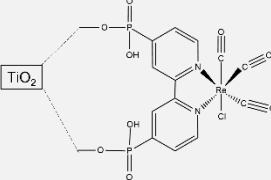
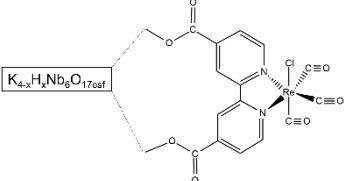
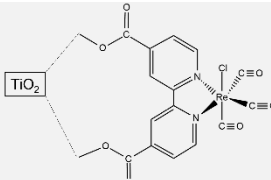
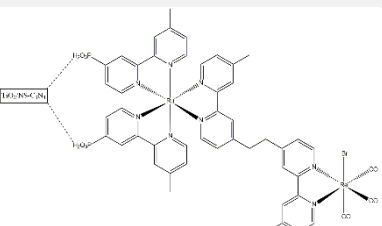
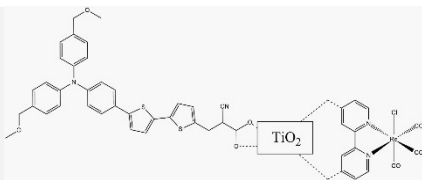
Re(I), (Figura 10). Nesse sistema têm-se duas unidades absorvedoras de luz, com o TiO_2 auxiliando em uma melhor separação de cargas entre o $\text{NS-C}_3\text{N}_4$ e o complexo de Re(I) atuando como centro catalítico. Através de medidas de absorção transiente, foi possível averiguar que o TiO_2 anatase consegue aprisionar os elétrons, aumentando o seu tempo de vida. Além disso, a grande estrutura formada garante uma maior separação nas cargas, aumentando a atividade fotocatalítica com um TON de 100.

Figura 10 - Diagrama de banda para um fotocatalisador híbrido consistindo em RuRe, TiO_2 e $\text{NS-C}_3\text{N}_4$.



A Tabela 2 apresenta alguns exemplos de sistemas híbridos utilizados na fotorredução do CO_2 a CO . Nos trabalhos apresentados foi observado melhora no TON, devido ao maior tempo de vida das cargas foto geradas em relação ao tempo observado para os componentes individuais.

Tabela 2 - Exemplos de catalisadores híbridos avaliados na fotorredução do CO₂ a CO.

Catalisador	Solvente/Agente de sacrifício	TON/TO F (h ⁻¹)	λ (nm)	Ref.
	DMF ^a / TEOA ^b	52/2,1	λ>420 nm	(WINDLE <i>et al.</i> , 2015)
	DMF/ TEOA	58/2,9	λ>420 nm	(FAUSTIN <i>O et al.</i> , 2018)
	DMF/ TEOA	47/2,4	λ>420 nm	(FAUSTIN <i>O et al.</i> , 2018)
	DMA ^c / TEOA	100/20	λ>400 nm	(SHIZUNO <i>et al.</i> , 2022)
	DMF/BIH	130/6	λ>420 nm	(WON <i>et al.</i> , 2015)

Para um bom desempenho dos sistemas híbridos, é necessário que os semicondutores possuam uma BC suficientemente negativa. Além disso, como observado no trabalho de Maeda (2019), a fixação do CO₂ para melhorar o desempenho precisa ser aprimorada. Portanto, estudar as interações dos materiais para continuar aperfeiçoando o sistema híbrido é bastante promissor para a fotorredução do CO₂, pois é evidente que muitos avanços precisam ser feitos para alcançar uma aplicação em larga escala.

Com base nos materiais semicondutores a base de nióbio e cobre citados anteriormente, juntamente com catalisadores moleculares de Re(I), este trabalho relata o estudo do sistema heterogêneo, a partir da redução de CO₂ a CO sob radiação visível, utilizando DMF/TEOA. O estudo envolve a interação dos materiais na formação de híbridos e de um sistema ternário

contendo dois centros absorvedores de luz (CuO e o Re(I)), com o catalisador a base de nióbio como suporte. Espera-se aperfeiçoar o processo de fotorredução do CO₂ tanto em termos de estabilidade (TON) quanto reatividade (TOF), contribuindo assim para o desenvolvimento de novos materiais híbridos.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo avaliar a eficiência da atividade de fotorredução do CO₂ em CO sob luz visível, por meio da síntese de novos catalisadores híbridos, entre diferentes óxidos semicondutores: CuO, Nb₂O₅ e K_{4-x}H_xNb₆O_{17esf}, com o complexo metálico *fac*-[ClRe(CO)₃(dcbH₂)]. Além disso, buscou-se investigar os mecanismos de interação entre os componentes de cada um dos novos sistemas formados, a fim de compreender as suas propriedades fotocatalíticas e aprimorar a eficiência do processo de fotorredução do CO₂.

2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar e caracterizar os materiais híbridos propostos;
- Estudar a interação entre os óxidos semicondutores nos processos de transferência eletrônica, através da influência morfológica das amostras;
- Avaliar a atividade fotocatalítica de redução do CO₂ em CO sob luz visível, através dos valores de *Turnover Number* (TON) e *Turnover Frequency* (TOF);
- Avaliar a estabilidade dos fotocatalisadores híbridos por meio de testes em batelada com duração superior a 50 h, testes de reciclagem, análise de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios X (XPS) após irradiação.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho proposto está dividido em 3 etapas. A primeira etapa descreve a síntese dos materiais por diferentes métodos e rotas. Em seguida, é relatado as caracterizações estruturais e fotofísicas dos materiais obtidos. Por fim, são apresentados os ensaios fotocatalíticos para a redução do CO₂ a CO.

3.1 Síntese dos materiais

3.1.1 Síntese do cloreto de *fac*-tricarbonil(ácido-4,4'-dicarboxílico-2,2'-bipiridina) rênio(I) - *fac*-[ReCl(CO)₃(dcbH₂)]

O material foi obtido conforme descrito por Faustino em (2018). Em um balão foram suspensos 0,19 g (0,5 mmol) do precursor [ReCl(CO)₅] (pentacarbonil cloro rênio (I), Aldrich, 98,0%) e 0,11 g (0,6 mmol) do ligante ácido 4,4'-dicarboxílico-2,2'-bipiridina (dcbH₂ Aldrich, 98,0%) em 10,0 mL de etanol (Alphatec, 99,8%). A mistura permaneceu sob refluxo por 7 h, obtendo-se um sólido de coloração laranja. O material foi coletado por filtração a vácuo e seco sob pressão reduzida. Foram obtidos 0,23 g (0,42 mmol) de um pó alaranjado, o que corresponde a um rendimento de 60%.

¹H RMN ((CD₃)₂CO δ/ ppm) 9,34 (d, 2H); 9,21 (s, 2H); 8,27 (d, 2H).

3.1.2 Síntese do pentóxido de nióbio – Nb₂O₅

A síntese do pentóxido de nióbio foi realizada por meio do método de oxidação por peróxido em solução aquosa, seguido por tratamento hidrotérmico convencional (LOPES; PARIS; RIBEIRO, 2014). Em um copo de teflon, foram suspensos 2,0 g do complexo amoniacal de nióbio (NH₄[NbO(C₂O₄)₂(H₂O)₂]nH₂O CBMM) em 100 mL de água deionizada sob agitação vigorosa. Em seguida, foram adicionados 6,7 mL de peróxido de hidrogênio (H₂O₂ Synth, 30% v/v) de forma que a razão molar Nb:H₂O₂ fosse de 1:10. Uma solução amarela translúcida foi gerada, indicando a formação do complexo peróxido de nióbio (NPC). A solução de NPC foi colocada em uma autoclave de reação, onde permaneceu por 18 h a 120 °C em agitação constante para evitar aglomeração. Por fim, formou-se um sólido branco que foi recuperado por centrifugação, lavado 3 vezes com água deionizada e seco em estufa a 50 °C por 24 h (LOPES; PARIS; RIBEIRO, 2014).

A temperatura do tratamento hidrotérmico convencional foi investigada, com base no trabalho de SILVA *et al.* (2019). Dessa forma, 500 mg do Nb₂O₅ formado foi novamente colocado em reator hidrotérmico convencional, em água deionizada, por mais 18 h a 180 °C. A amostra foi recuperada por centrifugação, lavada 3 vezes com água deionizada e seca em estufa a 50 °C por 24 h. Essa amostra foi nomeada de Nb₂O₅-180.

3.1.3 Síntese do hexaniobato esfoliado – K_{4-x}H_xNb₆O_{17esf}

Para síntese do hexaniobato de potássio (K₄Nb₆O₁₇), foi utilizado o método do estado sólido descrito por Nakato, Kuroda e Kudo (1993) e Bizeto *et al.* (2010). Inicialmente foram pesados 1,45 g de K₂CO₃ (Carbonato de potássio, Vetec, 99,0%) e 4,0 g de pentóxido de nióbio grau óptico (Nb₂O₅ CBMM) na proporção molar 2:3. A mistura foi macerada em almofariz e aquecida em mufla a 1100 °C, com duas etapas de aquecimento com 5 h cada uma, nas quais o material foi resfriado à temperatura ambiente e macerado novamente entre as etapas. O produto obtido foi lavado com água deionizada e seco em estufa a 80 °C.

Posteriormente, foi realizado o processo de troca iônica interlamelar dos íons K⁺ pelo H⁺ através de um tratamento ácido. Foram suspensos 3,0 g do K₄Nb₆O₁₇.3H₂O em 150 mL de uma solução de ácido sulfúrico 0,2 mol L⁻¹ (H₂SO₄ Fmaia, 98,0%), no qual a suspensão foi mantida em agitação por 3 dias (MAEDA *et al.*, 2008). O sólido obtido foi separado por filtração, lavado com água deionizada e seco a 80 °C em estufa.

Por fim, para obtenção do niobato esfoliado, 0,50 g do K_{4-x}H_xNb₆O₁₇ foram suspensos em 100 mL de solução aquosa de hidróxido de tetrabutilamônio, 8,0 x10⁻³ mol L⁻¹ (TBAOH Aldrich, 98,0%). A solução foi mantida por 10 min em ultrassom para garantir maior dispersão do material, e em seguida, permaneceu por 7 dias em agitação constante à temperatura ambiente (SHIGUIHARA; BIZETO; CONSTANTINO, 2007). Ao final do 7º dia, a solução foi mantida em repouso para que o sólido não esfoliado decantasse. O sobrenadante foi coletado e, em sequência, foram adicionados gotas de ácido nítrico (HNO₃ Vetec, 65,0%) para precipitar um sólido branco. Posteriormente, o niobato esfoliado (K_{4-x}H_xNb₆O_{17esf}) foi filtrado, lavado 3 vezes com água deionizada e seco em estufa a 80 °C durante a noite.

3.1.4 Síntese do óxido de cobre (II) – CuO

A síntese de nanopartículas de óxido de cobre foi realizada por tratamento solvotérmico descrito por Nogueira *et al.* (2017). Inicialmente, foram adicionados 100 mL de etanol em um copo teflon. Em seguida foram adicionados 0,91 g de acetato de cobre II 0,05 M (Aldrich,

99,0%), e a solução foi mantida em uma autoclave de reação por 20 h à 110 °C, em agitação constante. Por fim, obteve-se um sólido de coloração escura, que foi recuperado por centrifugação, lavado duas vezes em etanol e seco em estufa a 60 °C por 24 h (NOGUEIRA *et al.*, 2017).

3.1.5 Obtenção dos compósitos Nb₂O₅/CuO e K_{4-x}H_xNb₆O_{17esf}/CuO

Para obtenção dos compósitos, foi utilizado o procedimento descrito por Nogueira *et al.* (2017). Inicialmente, foram dispersos 160 mg do niobato esfoliado ou do pentóxido de nióbio em solução etanoica, contendo o precursor acetato de cobre na proporção de 20% e 1% em massa para o CuO, com concentração total no reator de 2 gL⁻¹. A solução permaneceu em agitação constante, seguida pelo tratamento solvotérmico em autoclave de reação a 110 °C por 20 h (NOGUEIRA *et al.*, 2017). Por fim, as amostras foram separadas por centrifugação, lavadas com etanol e secas em estufa a 60 °C por 24 h. Os sólidos formados foram nomeados respectivamente de K_{4-x}H_xNb₆O_{17esf}/CuO-20%, K_{4-x}H_xNb₆O_{17esf}/CuO-1%, Nb₂O₅/CuO-20% e Nb₂O₅-180/CuO-1%.

3.1.6 Sensibilização dos semicondutores com o complexo *fac*-[ReCl(CO)₃(dcbH₂)]

Para obtenção das amostras híbridas e dos compostos ternários, foi utilizado o procedimento descrito por Faustino *et al.* (2018). Primeiramente, foram suspensos 257 mg dos óxidos ou dos compósitos em 40 mL de água deionizada sob agitação constante. Em seguida, 5,0 mg do *fac*-[ReCl(CO)₃(dcbH₂)] foram solubilizados em 10 mL de acetonitrila (Sigma-Aldrich). A solução formada foi gotejada lentamente sobre a suspensão contendo os semicondutores. Posteriormente, as amostras foram mantidas em agitação constante, à temperatura ambiente, por 24 h para as amostras contendo os óxidos à base de nióbio e 48 h para o CuO. O tempo de imobilização para o CuO foi maior, para garantir que a interação com o complexo ocorresse, uma vez que o pH da suspensão para o CuO era de ≈ 5,5, contra ≈ 3,0 para o K_{4-x}H_xNb₆O_{17esf} e Nb₂O₅-180

Por fim, os sólidos formados foram centrifugados, lavados em acetonitrila e secos sob pressão reduzida. As amostras híbridas foram nomeadas como Re-K_{4-x}H_xNb₆O_{17esf}, Re-Nb₂O₅, Re-Nb₂O₅-180 e Re-CuO. E os compósitos sensibilizados foram nomeados de Re-K_{4-x}H_xNb₆O_{17esf}/CuO-20%, Re-K_{4-x}H_xNb₆O_{17esf}/CuO-1% e Re-Nb₂O₅-180/CuO-1%

3.2 Caracterização dos materiais

3.2.1 Caracterizações espectroscópicas e morfológicas

Espectros de ressonância magnética nuclear de prótons (^1H RMN) foram obtidos utilizando um espectrômetro Bruker, modelo Ascend 400 (400 MHz) do Laboratório Multiusuário do Instituto de Química – LAMIQ-UFU. As amostras foram dissolvidas em acetona- D_6 (Aldrich, 99,9%) e os picos residuais característicos do solvente foram utilizados como padrões internos.

As amostras sólidas foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), usando um difratômetro SHIMADZU XRD-6000 com radiação $\text{Cu-K}\alpha$ com comprimento de onda de 1,5418 Å, operados com uma voltagem de 40 kV, corrente de 30 mA. As medições foram realizadas na faixa de 2θ de 10° a 70° com velocidade de $1^\circ/\text{s}$ no Laboratório de Multiusuários do Instituto de Química – LAMIQ-UFU.

Para obtenção dos espectros de absorção na região do infravermelho (FTIR), foi utilizado um espectrômetro Perkin Elmer Frontier, com o acessório de reflexão total atenuada (ATR) com cristal de diamante acoplado, resolução de 4 cm^{-1} e 16 acumulações, na região de 4000 a 200 cm^{-1} . As análises foram realizadas no Laboratório de Fotoquímica e Ciência dos Materiais – LAFOT-CM (UFU).

Os espectros Raman foram obtidos utilizando um espectrômetro LabRAM HR Evolution marca HORIBA, utilizando laser de excitação de 532 nm, com filtro de potência de 3,2%, 3 acumulações, objetivas de 100 vezes no visível e 600 linhas/mm de grade de difração na faixa de $80\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$. A análise foi realizada no laboratório Multiusuário do Instituto de Física – UFU.

Os espectros de absorção na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) foram obtidos utilizando um espectrofotômetro da Thermo Scientific, modelo Evolution 201, utilizando cubeta de quartzo com caminho óptico de 1,00 cm. As análises foram realizadas no Laboratório de Fotoquímica e Ciência dos Materiais – LAFOT-CM (UFU).

Para obtenção de espectros de emissão, foi utilizado um espectrofluorímetro Horiba scientific, modelo fluoromax-4, empregando fendas de 1,0 e 5,0 nm e filtro de corte de ≥ 400 nm. O complexo de Re(I) foi solubilizado em DMF e a medida foi realizada com comprimento de excitação $\lambda = 380$ nm, em cubeta de quartzo, com caminho óptico de 1,00 cm. As análises foram realizadas no Laboratório de Fotoquímica e Ciência dos Materiais – LAFOT-CM (UFU).

As propriedades ópticas foram investigadas por meio da técnica de reflectância difusa (DRS), no qual foi utilizado o espectrofotômetro UV–Vis da Shimadzu UV-2600 na região de 275-800 nm, equipado com uma esfera de integração ISR-2600 Plus no laboratório da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

Medidas de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) foram obtidas no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano - CNPEM), em um espectrômetro modelo K-Alpha da Thermo Scientific, equipado com fontes de raios X de Al K α , analisador hemisférico de duplo foco com 128 canais de detecção e que permite microfoco com spot size variável. Todos os espectros obtidos foram calibrados utilizando o pico de fotoemissão, correspondente à energia de ligação C 1s 284,6 eV, referente ao carbono.

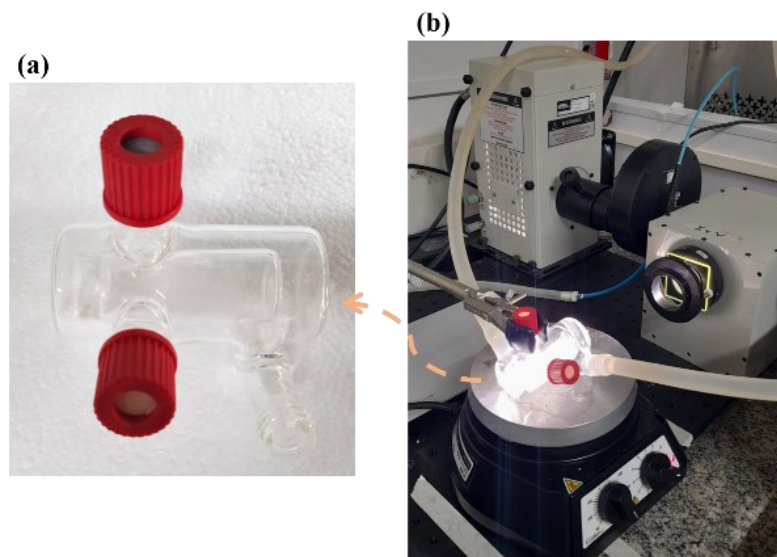
As imagens de microscopia foram capturadas através de microscópio eletrônico de transmissão (MET), modelo Hitachi (HT7700), equipado com uma lente objetiva de modo duplo, operado com uma voltagem de 100 kV. Uma estimativa do tamanho médio de partícula foi determinada através do software ImageJ em micrografia obtida por microscopia eletrônica de transmissão.

3.3 Ensaios Fotocatalíticos

Para a avaliação da fotorredução do CO₂, foi utilizado um reator de vidro de parede dupla com um volume total de 16 mL (Figura 11 (a)). Foram suspensos 35 $\mu\text{mol g}^{-1}$ dos fotocatalisadores em 10 mL de solução de DMF (Vetec) e TEOA (Vetec, 99,0%) (5:1) no fotoreator. A mistura foi purgada com CO₂ por 10 min para saturação do sistema e, em seguida, o fotoreator foi exposto à irradiação de uma lâmpada de xenônio de 300 W, com irradiância de 110 mW/cm², equipada com um filtro de corte $\lambda \geq 400$ nm. A irradiância foi medida utilizando um Powermeter Newport 1916-R e o sistema foi mantido sob temperatura ambiente utilizando um banho ultratermostatizado (QUIMIS). A Figura 11 (b) mostra o esquema fotoquímico utilizado para os ensaios de fotorredução. Inicialmente, a solução foi dispersa em ultrassom por 5 min e, em seguida foi ajustada na linha fotoquímica onde permaneceu em agitação vigorosa até o fim do experimento. Periodicamente, foram coletadas alíquotas de 100 μL do *headspace* do reator por meio de uma seringa *gastight*, sendo injetadas em um cromatógrafo gasoso (CG) da marca SHIMADZU GC-2014, com detector de ionização por chama (FID) e metanizador para monitoração da produção de CO. Para a quantificação da produção do CO, foi realizada uma curva de calibração, no qual foi utilizado o mesmo reator, contendo a solução de DMF/TEOA (5:1), com volumes conhecidos de CO, para leitura no CG. Ensaios de controle

para cada um dos catalisadores foram realizados em condições idênticas, sob atmosfera de argônio, e na presença de CO₂ sem irradiação.

Figura 11 - (a) Foto do reator de vidro e (b) Linha fotoquímica utilizada nos ensaios fotocatalíticos.



Fonte: Da autora.

A fim de avaliar a estabilidade do material com a melhor resposta fotocatalítica, foram realizados ensaios de reciclagem. No experimento, após um determinado tempo de irradiação, o reator foi aberto e purgado com argônio durante 10 min para retirar todos os outros gases presentes. Em seguida, o sistema foi novamente fechado, purgado com CO₂ e um novo teste foi realizado nas mesmas condições mencionadas anteriormente, totalizando 3 ciclos consecutivos.

3.4 Tratamento de dados

3.4.1 Determinação da quantidade de *fac*-[ReCl(CO)₃(dcbH₂)] adsorvido na superfície dos semicondutores

Para determinar a concentração do complexo imobilizado nos semicondutores, foi preparada uma solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ (hidróxido de sódio, ACS científica). Em seguida, uma pequena quantidade do material híbrido foi adicionado em 1,00 mL da solução preparada. Por fim, utilizando um filtro de seringa, a solução foi filtrada diretamente em uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 1,00 cm, e a concentração foi determinada por meio de medidas de absorvância no espectro UV-Vis, utilizando a lei de Lambert-Beer descrito na equação 1.

$$A = \epsilon bC \quad (1)$$

Em que, A é a absorvância, ϵ a absorvidade molar ($L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), b o comprimento do caminho óptico (cm) e C a concentração do analito na solução (mol L^{-1}).

3.4.2 Determinação do número de TON e TOF

O valor de TON, foi determinado através da razão entre a quantidade do produto formado pela quantidade inicial de catalisador introduzido em mols no sistema (equação 2). O valor em mols do produto é calculado a partir da área de pico correspondente no cromatograma de gás usando uma curva padrão para produção de CO. Já o TOF é obtido através da razão entre o TON sob o tempo de atividade (equação 3).

$$\text{TON} = \frac{n_{\text{produto}}}{n_{\text{Cat}}} \quad (2) \text{ e;}$$

$$\text{TOF} = \frac{\text{TON}}{t} \quad (3)$$

3.4.3 Cálculo do tamanho médio de cristalito

O tamanho médio de cristalito foi determinado a partir de dados do DRX, pela equação de Scherrer descrito em (4):

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4)$$

Em que, D é o tamanho de cristalito (nm), K é a constante empírica relacionada com a forma de partícula, λ o comprimento de onda do raio X ($1,54\text{\AA}$), β a largura meia altura do ângulo de difração, e θ é o ângulo de difração (radianos) do plano cristalográfico (hkl).

3.4.4 Determinação do *band gap* dos materiais

Para determinar o *band gap* dos semicondutores os espectros de reflectância difusa foram convertidos em função de Kubelka-Munk (eq. 5):

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R} = \frac{K}{S} \quad (5)$$

Em que: $F(R_{\infty})$ é a função de Kubelka-Munk e R_{∞} a refletância difusa em cada comprimento de onda, K representa o coeficiente de absorção molar e S a constante de

espalhamento. Para relacionar E_g com o coeficiente de absorção é utilizado a equação de Wood-Tauc (eq. 6):

$$h\nu\alpha = C (h\nu - E_g)^n \quad (6)$$

Sendo h a constante de Planck, ν é a frequência, C uma constante de proporcionalidade, α o coeficiente de absorção do material, E_g é a energia de *band gap* e n é a constante associada a diferentes tipos de transições eletrônicas existentes do material. Combinando as equações tem-se na equação 7:

$$(F(R^\infty)h\nu)^{\frac{1}{n}} = C (h\nu - E_g) \quad (7)$$

Assim, foi plotado um gráfico de $(F(R^\infty)h\nu)^{\frac{1}{n}}$ em função da energia $h\nu$ (eV) obtida pela equação de Planck, sendo o valor de n para uma transição direta igual a 1/2 e para uma transição indireta igual a 2 (WOOD; TAUC, 1972).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse capítulo são apresentadas e discutidas as caracterizações estruturais, eletrônicas e morfológicas dos materiais sintetizados, bem como sua aplicação no processo de fotorredução do CO₂. Os dados obtidos são fundamentais para a caracterização dos compósitos e das amostras híbridas sintetizadas. A partir dessa discussão, juntamente com os dados de redução do CO₂, será possível compreender os mecanismos que levaram à melhora na atividade de fotorredução do CO₂. Portanto, este capítulo pode ser dividido em 4 partes. Inicialmente, são apresentadas as caracterizações estruturais e eletrônicas dos óxidos semicondutores e seus respectivos compósitos (4.1). Em seguida, são apresentadas as caracterizações realizadas para o complexo *fac*-[ReCl(CO)₃(dcbH₂)] (4.2). Posteriormente, são apresentadas as caracterizações dos híbridos e dos compósitos sensibilizados (4.3). Por fim, o estudo do desempenho catalítico dos materiais sintetizados na fotorredução do CO₂ (4.4).

4.1 Caracterização estrutural, morfológica e eletrônica dos óxidos semicondutores e seus compósitos

4.1.1 Difractometria de raios X (DRX)

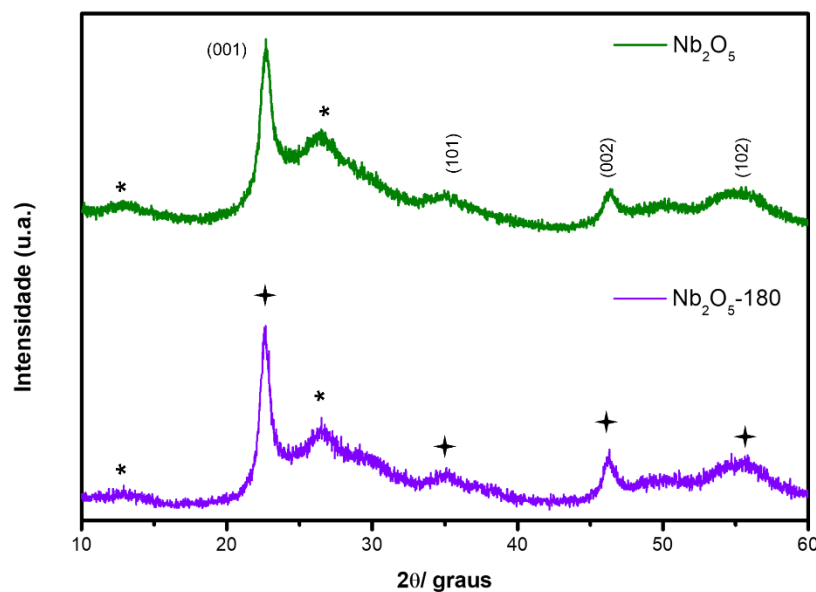
Os materiais a base de nióbio, CuO e seus respectivos compósitos foram inicialmente caracterizados por difratometria de raios X. Essa técnica se baseia na interação dos raios X com os átomos que compõem um material, produzindo um padrão de difração característico da estrutura cristalina do material (CULLITY, 1978).

Sabe-se que a temperatura de síntese hidrotérmica do Nb₂O₅ pode afetar sua cristalinidade e presença de grupos superficiais. Dessa forma, foi realizada a análise de DRX das amostras de Nb₂O₅ obtidas em função da temperatura de tratamento hidrotérmico (Figura 12). O padrão de difração obtido para ambas as amostras pode ser indexado à ficha cristalográfica ICSD 28-0317. No entanto, diversos trabalhos na literatura atribuem as características observadas a um material na fase pseudo-hexagonal (FARIA *et al.*, 2021; NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016; SIDDIKI *et al.*, 2019; SILVA *et al.*, 2019). Os picos alargados em $2\theta \approx 13$ e $2\theta \approx 26$ são referentes à presença do pentóxido de nióbio hidratado (Nb₂O₅.nH₂O), conhecido como ácido nióbico (FARIA *et al.*, 2021; LUISA MARIN *et al.*, 2014; SILVA *et al.*, 2019; SKRODCZKY *et al.*, 2019). Observa-se que o aumento na temperatura de tratamento hidrotérmico (Nb₂O₅-180) resultou no aumento da intensidade relativa dos picos de difração (001) e (002), indicando um aumento no grau de cristalinidade do material obtido. Para confirmar esta informação, o

tamanho de cristalito foi determinado aplicando a equação de Scherrer (eq. 4) e é apresentado na tabela 3.

A fase pseudo-hexagonal comumente chamada de TT-Nb₂O₅ é um dos polimorfos possíveis de serem obtidos quando o método de síntese utilizado envolve temperaturas mais brandas, até 600°C (SIDDIKI *et al.*, 2019). Segundo Gomes e Mohallem (2022), a fase TT é mais desordenada em relação a fase T (ortorrômbica), e sua formação depende da presença de traços de impurezas (como a presença de grupos OH⁻) e do teor de oxigênio na rede cristalina, que leva à distorções ao longo da célula unitária. Portanto, como demonstrado no trabalho de Ko e Weissman (1990), os átomos de Nb podem ocupar diversas posições entre dois sítios cristalográficos similares, o que resulta no alargamento dos picos na fase TT, não observados na fase T do Nb₂O₅, que foi observado nesse trabalho.

Figura 12 - Difratomogramas de raios X das amostras de Nb₂O₅ (†) e do Nb₂O₅-180. Juntamente com os planos referente ao Nb₂O_{5.n}H₂O (*).



Fonte: Da autora.

Tabela 3 - Tamanho de cristalito calculado pela equação de Scherrer para os planos cristalográficos (001) e (002) do o Nb₂O₅ e do Nb₂O₅-180.

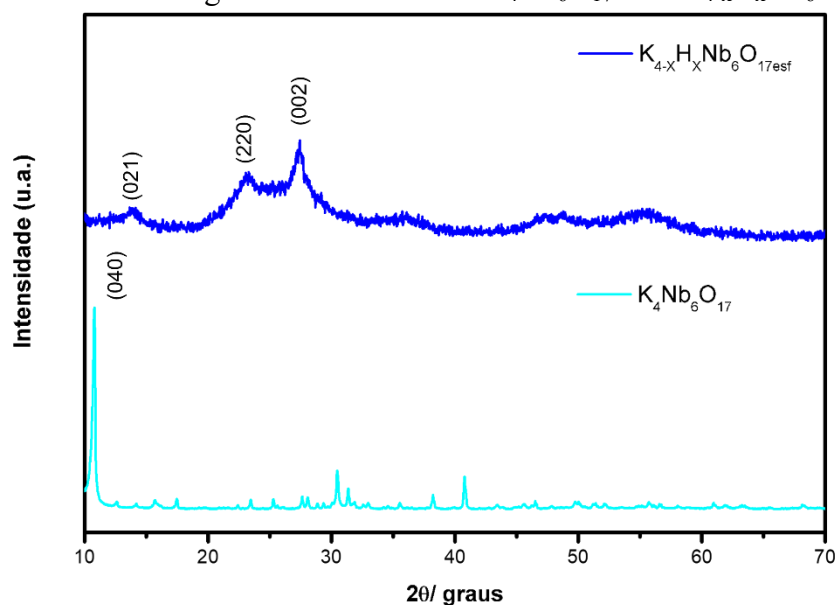
Tamanho de cristalito / nm		
2θ / (h k l)	22,65 (001)	46,45 (002)
Nb ₂ O ₅	8,4	7,4
Nb ₂ O ₅ -180	10	16

Fonte: Da autora.

Ainda em relação à temperatura de tratamento do Nb_2O_5 , no trabalho de Lopes, Paris e Ribeiro (2014), foi evidenciado que o aumento da temperatura até $150\text{ }^\circ\text{C}$ provoca um aumento na área de superficial específica, com um valor de $18\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para o Nb_2O_5 de grau óptico (SILVA *et al.*, 2019), até $199\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para o Nb_2O_5 tratado a $150\text{ }^\circ\text{C}$. Uma vez que a fotocatalise é um fenômeno de superfície, a área superficial específica dos materiais pode ser responsável por facilitar a adsorção da molécula de CO_2 e por consequência aumentar a atividade da fotorredução desta molécula. Portanto, com base nos dados da literatura, o tratamento térmico realizado no Nb_2O_5 irá aumentar a área de superfície específica em relação a amostra não tratada.

O hexaniobato de potássio foi caracterizado antes e após a esfoliação, a fim de se certificar que, o material desejado foi obtido (Figura 13). Foram observados picos alargados e menos definidos, característico de uma amostra mais desordenada, resultado da perda da estrutura lamelar para formar uma estrutura enrolada (*nanoscrolls*) (Figura 14 (a)).

Figura 13 - Difratogramas de raios X do $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ e do $\text{K}_{4-x}\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{17\text{esf}}$.

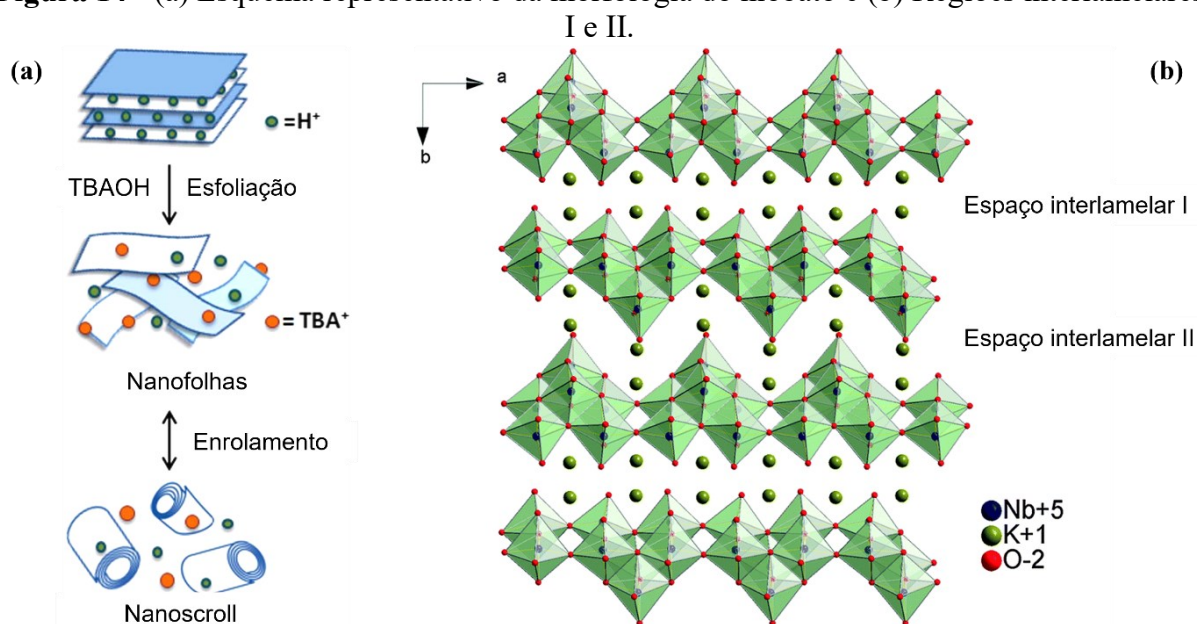


Fonte: Da autora.

O padrão de DRX do $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ sintetizado pela rota de estado sólido, que é posteriormente esfoliado para obtenção do $\text{K}_{4-x}\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{17\text{esf}}$, apresenta estrutura ortorrômbica (ICSD 76-0977), e picos estreitos que indicam alta cristalinidade. Seu difratograma é caracterizado por picos $hkl = (0k0)$ em baixos ângulos de difração, com um pico intenso em $2\theta \approx 10^\circ$ (040), referentes ao espaçamento entre as lamelas empilhadas, formando regiões interlamelares I e II (Figura 14 (b)) (BIZETO; CONSTANTINO, 2004). No difratograma do

niobato esfoliado, observa-se a ausência dessas flexões, indicando a perda da estrutura lamelar devido ao processo de troca iônica e esfoliação química. A reflexão em (220) e (002), em $2\theta \approx 23^\circ$ e 27° , corresponde à região interlamelar I, e de acordo com o trabalho de Bizeto e Constantino (2004), essa região é facilmente hidratada e comporta os sítios ácidos da estrutura. Em termos de área superficial, segundo Nunes, Bahnemann e Patrocínio (2021), a esfoliação leva a um aumento de $\approx 2,0$ para $150 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. O que torna essa técnica importante para a fotocatalise.

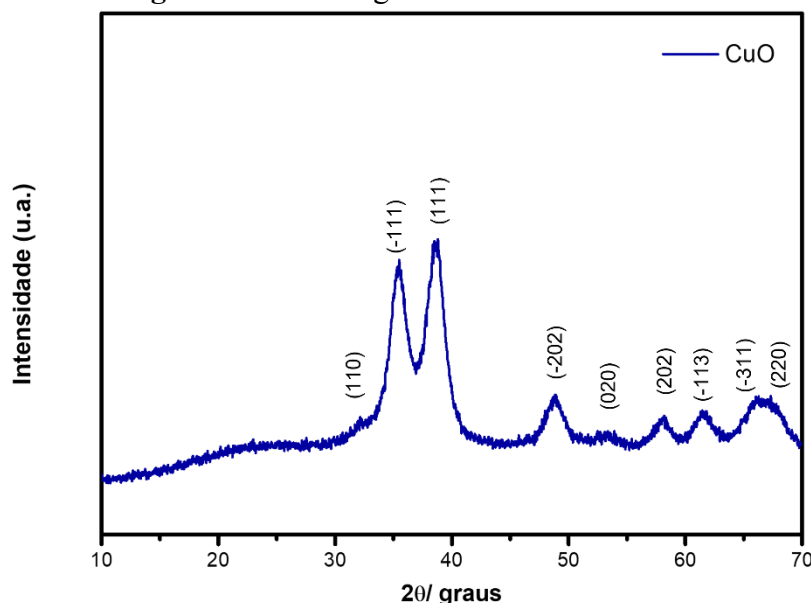
Figura 14 - (a) Esquema representativo da morfologia do niobato e (b) Regiões interlamelares I e II.



Fonte: (LI *et al.*, 2016; SILVA *et al.*, 2012).

A amostra de CuO resultante do processo solvotermal apresentou picos alargados, indexados a uma estrutura monoclinica, de acordo com a ficha cristalográfica ICSD 80-1268 (Figura 15). Segundo Cullity (1978, p. 136), a síntese de materiais em temperaturas mais brandas, proporcionam uma distribuição de cristalitos não uniformes, que difratam em ângulos ligeiramente diferentes, provocando o desordenamento da estrutura, o que configura amostras menos cristalinas. O tamanho médio de cristalito encontrado a partir da equação de Scherrer para o CuO, pelos planos cristalográficos (-111) e (111) foi de 5,0 nm. Em relação a sua área superficial específica, o CuO obtido pelo método solvotermal, segundo dados de Nogueira *et al.* (2020a), é de $122 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, com valor próximo aos observados para os materiais a base de nióbio.

Figura 15 - Difratoograma de raios X do CuO.

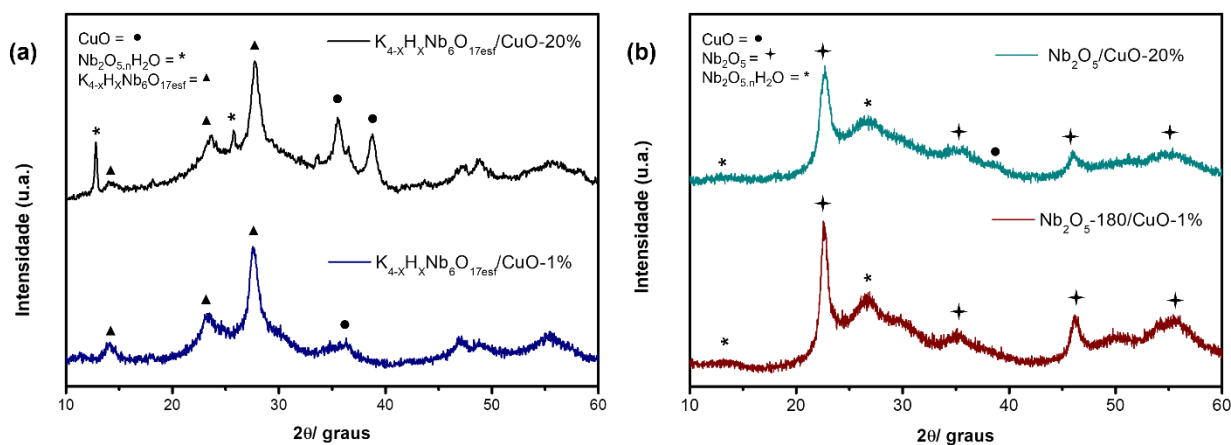


Fonte: Da autora.

Os materiais compósitos baseados em óxidos de nióbio e cobre também foram caracterizados por DRX, com o objetivo de verificar a formação das fases cristalinas. Para o $K_{4-x}H_xNb_6O_{17esf}/CuO-20\%$ (Figura 16 (a)), é possível observar a presença dos picos referentes ao $K_{4-x}H_xNb_6O_{17esf}$ e adicionalmente, os picos referentes ao CuO em $2\theta \approx 35^\circ$ e 38° . Também são observados dois picos em $2\theta \approx 12^\circ$ e 26° , que podem ser atribuídos a fase hidratada que também aparece nos difratogramas do Nb_2O_5 na mesma região, ou o reaparecimento de picos do niobato, sugerindo alguma reorganização das lamelas. Para o compósito $K_{4-x}H_xNb_6O_{17esf}/CuO-1\%$, é observado somente o pico em $2\theta \approx 35^\circ$. Isso pode ser devido à baixa concentração do CuO utilizado, que se encontra no limite de detecção do DRX, evidenciado no trabalho de Nogueira *et al.* (2020b).

Para o compósito $Nb_2O_5/CuO-20\%$ (Figura 16 (b)), observa-se o pico do CuO em $2\theta \approx 38^\circ$ e a presença dos picos relacionados ao TT- Nb_2O_5 e o Nb_2O_5 hidratado. No entanto, para a amostra $Nb_2O_5-180/CuO-1\%$, foi observada apenas a presença dos picos relacionados ao TT- Nb_2O_5 e o Nb_2O_5 hidratado (Figura 16 (b)). Isto pode ter ocorrido devido a sobreposição dos picos de difração do CuO e do Nb_2O_5 , o que pode estar associado à dispersão das nanopartículas de CuO ao longo da superfície dos materiais a base de nióbio (NOGUEIRA *et al.*, 2020b).

Figura 16 - Difratomogramas de raios X para os compostos (a) $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{CuO}$ -20% e Nb_2O_5 -180/ CuO -1% e (b) $\text{K}_{4-x}\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{17\text{esf}}/\text{CuO}$ -20% e $\text{K}_{4-x}\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{17\text{esf}}/\text{CuO}$ -1%.



Fonte: Da autora.

4.1.2 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

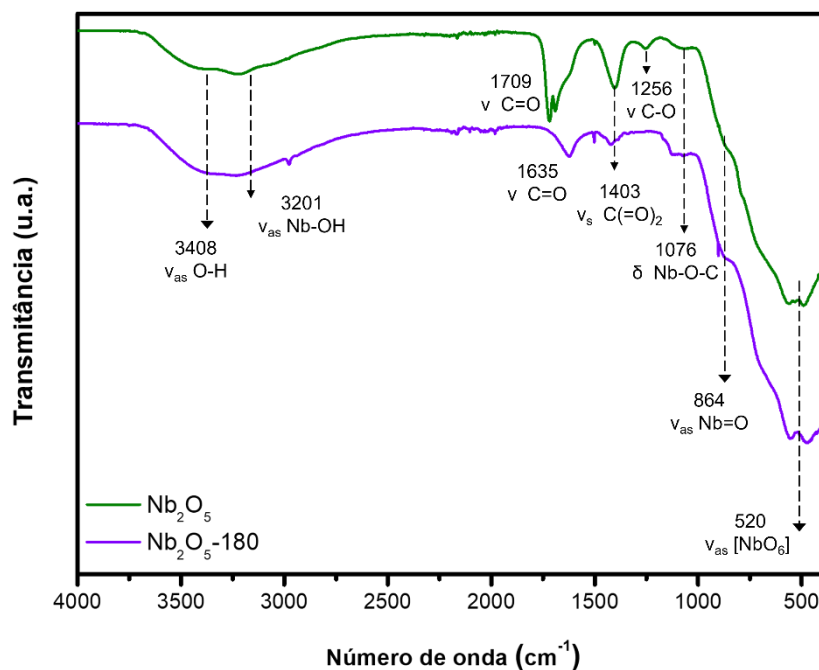
Espectros de absorção na região do infravermelho (FTIR) foram investigados para analisar os grupos funcionais característicos dos semicondutores e dos materiais compostos.

Para o Nb_2O_5 e Nb_2O_5 -180 (Figura 17), os espectros revelam, em $\approx 3408 \text{ cm}^{-1}$, a banda referente à adsorção de moléculas de água na superfície dos fotocatalisadores. Observa-se também para ambas amostras de Nb_2O_5 , um ombro em 3201 cm^{-1} referente ao Nb-OH, atribuído à maior disponibilidade de sítios ácidos de Brønsted em sua superfície (SILVA *et al.*, 2019).

As bandas de vibração entre 1709 - 1256 cm^{-1} correspondem aos resíduos do precursor amoniacal utilizado na síntese. Em 1709 cm^{-1} , observa-se a vibração de estiramento da ligação C=O. Em 1403 cm^{-1} , observa-se o estiramento ($\text{C}(=\text{O})_2$) pela presença do íon oxalato. Em 1256 cm^{-1} , observa-se o estiramento da ligação C-O, que pode ser referente a oxidação da amônia presente no precursor oxalato amoniacal de nióbio. Leite *et al.* (2006), afirma que as impurezas identificadas no FTIR podem ser responsáveis pela estabilização da fase TT evidenciada no DRX. No entanto, para a amostra tratada a 180 °C , observa-se uma redução das bandas correspondentes aos grupos orgânicos advindos dos reagentes, com um pequeno deslocamento para menores número de onda, o que sugere que o aumento da temperatura elimina parcialmente os resíduos superficiais (PAVIA *et al.*, 2010, p. 21). O tratamento térmico utilizando o método hidrotérmico convencional em temperaturas maiores não foi realizado, pois, conforme observado por Silva *et al.* (2019) o aumento da temperatura provoca a diminuição dos grupos ácidos de superfície, e esses grupos foram relacionados à melhora na fotoatividade das amostras frente à redução do CO_2 , bem como à seletividade dos produtos.

A banda larga entre 500-800 cm^{-1} é referente aos octaedros $[\text{NbO}_6]$ distorcidos que compõem a estrutura, sobrepondo a vibração de estiramento -Nb-O e a deformação angular Nb-O-Nb. Em 864 cm^{-1} a banda é referente a ligação de Nb-O mais curta é observada, sendo representada por Nb=O (CECCHI *et al.*, 2018; LEITE *et al.*, 2006).

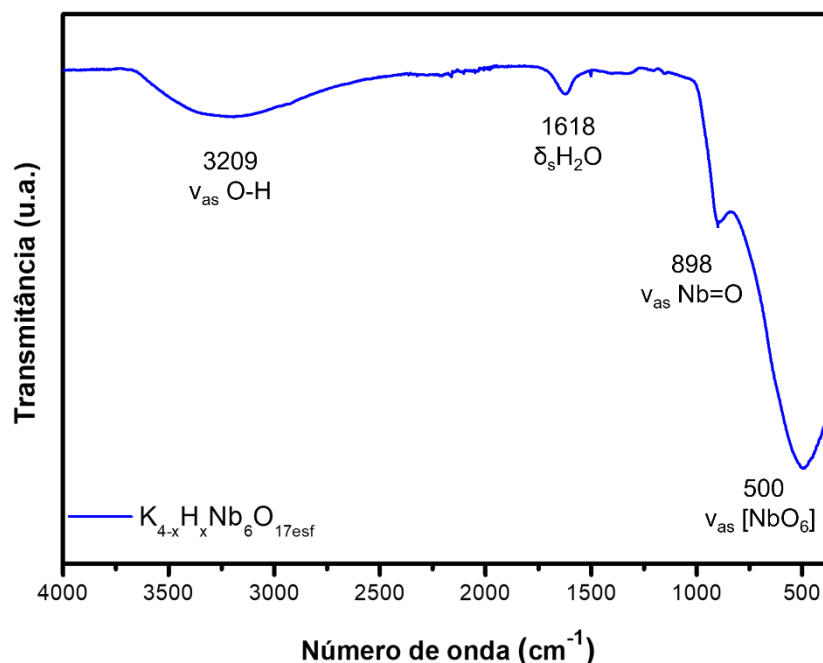
Figura 17 - Espectros de absorção no infravermelho das amostras Nb_2O_5 e Nb_2O_5 -180.



Fonte: Da autora.

O espectro de absorção no infravermelho da amostra $\text{K}_{4-x}\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{17\text{esf}}$ é apresentado na Figura 18. Em 3209 e 1618 cm^{-1} , são observadas as bandas características das vibrações de estiramento assimétrico e dobramento da água -OH, presente na superfície do material. Na região de menor energia, é evidenciado uma banda larga entre 500-800 nm, referente aos estiramentos O-Nb-O e -Nb-O dos octaedros $[\text{NbO}_6]$ distorcidos que compõem a estrutura, sobrepondo bandas com ligações mais longas. E em 898 cm^{-1} , a banda é associada a ligação mais curta, de vibração assimétrica Nb=O. (MAÇZKA *et al.*, 2011; SHIGUIHARA, 2004). Nota-se a ausência de bandas relacionadas ao reagente TBAOH empregado na etapa de esfoliação do niobato, o que mostra que a lavagem foi eficiente para remover os grupos residuais de superfície do reagente no niobato.

Figura 18 - Espectro de absorção no infravermelho para o $K_{4-x}H_xNb_6O_{17esf}$.

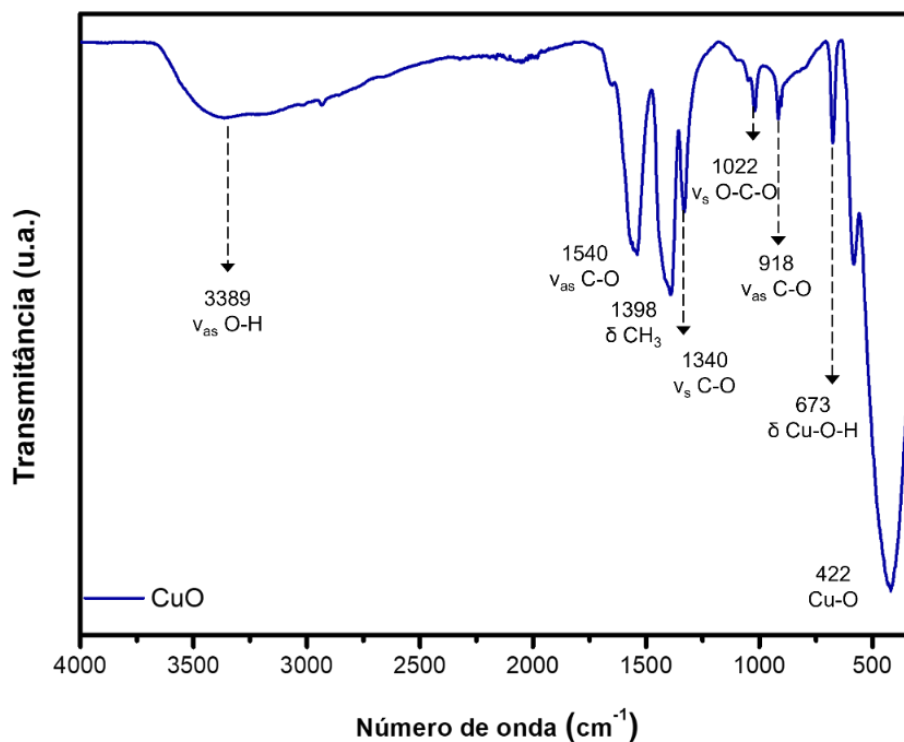


Fonte: Da autora.

O espectro de absorção no infravermelho para o CuO (Figura 19) apresenta uma banda larga em 3389 cm⁻¹, referente ao estiramento assimétrico -OH da molécula de água. A banda próxima a 500 cm⁻¹ é atribuída a vibração de estiramento da ligação Cu-O, e em 673 cm⁻¹, ao dobramento da ligação Cu-OH, indicando que o CuO possui sítios ácidos de Brønsted em sua superfície. Na região de 1540 cm⁻¹ à 918 cm⁻¹, são observadas bandas relacionadas às vibrações dos grupos carboxílicos provenientes do precursor de síntese, acetato de cobre, que podem permanecer na superfície do óxido nas condições de síntese empregadas conforme observado na literatura (ÁVILA-LÓPEZ *et al.*, 2021; NOGUEIRA *et al.*, 2019; PEREIRA; DE FARIA; CONSTANTINO, 2006). Diferentes estratégias foram utilizadas na tentativa de remover estas impurezas, como aumento da temperatura da síntese no tratamento hidrotérmico e a lavagem ácida utilizando H₂SO₄ (0,1 mol L⁻¹) após a síntese do CuO. No entanto, nenhuma tentativa obteve o resultado desejado. Diferentes rotas de síntese também foram investigadas por Nogueira *et al.* (2016), nas quais o único método em que se observou a redução das bandas do acetato de cobre foi para o CuO obtido por calcinação a 500 °C. No entanto, a síntese por essa rota resultou na formação de um material com área superficial específica de 1 m²g⁻¹, não sendo ideal para as reações fotocatalíticas, uma vez que provoca a redução da atividade de fotorredução da amostra. Portanto, o CuO obtido à 110 °C foi selecionado para as etapas

posteriores, e testes de controle foram realizados para analisar se os contaminantes terão influências nos resultados obtidos.

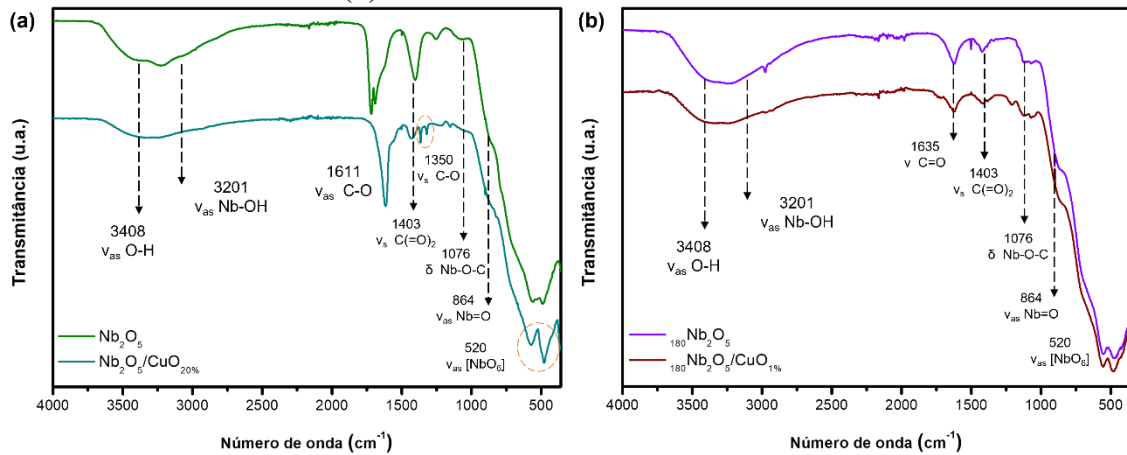
Figura 19 - Espectro de absorção no infravermelho para o CuO.



Fonte: Da autora.

O espectro de absorção no infravermelho para o composto $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{CuO}$ -20%, é apresentado na Figura 20 (a). Observa-se certa diminuição na intensidade relativa da banda de -OH em $\approx 3408 \text{ cm}^{-1}$ em relação ao Nb_2O_5 . Segundo Gervanisi *et al.* (2007), a diminuição na intensidade relativa da banda de absorção -OH pode ser atribuída a ligação do CuO nos grupos ácidos do óxido de nióbio. Na região dos grupos carboxílicos advindos dos precursores de síntese é observado um deslocamento para menores número de onda, indicando que esses grupos funcionais superficiais podem participar da interação entre o Nb_2O_5 e o CuO, nota-se também em 1350 cm^{-1} , uma nova banda também referente a grupos residuais, provavelmente relacionado ao CuO. Para o Nb_2O_5 -180/CuO-1% (Figura 20 (b)), também é evidenciado uma certa diminuição na intensidade relativa da banda de -OH em $\approx 3408 \text{ cm}^{-1}$, em relação ao Nb_2O_5 -180, sugerindo a ligação do CuO nos grupos ácidos do pentóxido de nióbio. Todavia, não foi verificado deslocamentos das bandas características do Nb_2O_5 -180 e nem a presença de bandas referentes ao precursor de síntese do CuO devido à baixa concentração da amostra.

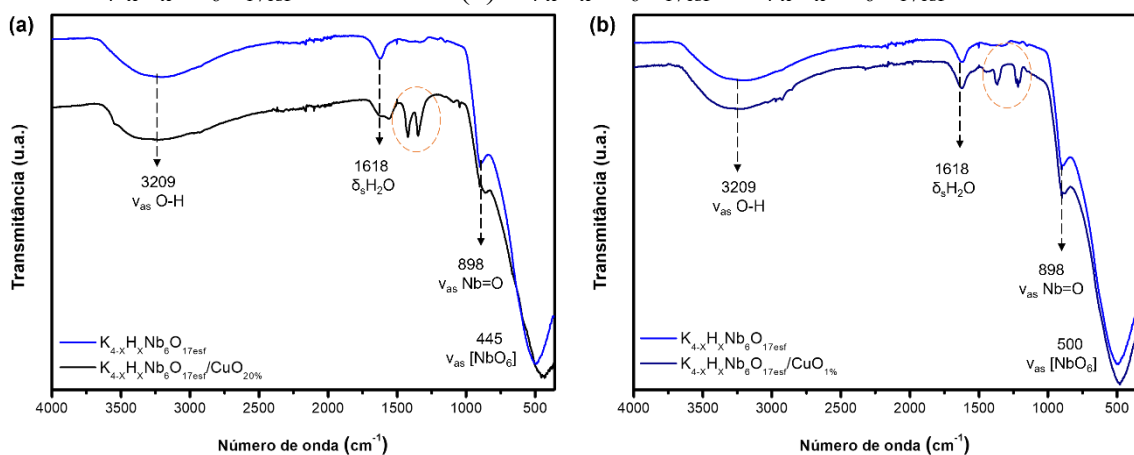
Figura 20 - Espectros de absorção no infravermelho do (a) Nb_2O_5 e $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{CuO}$ -20% e (b) Nb_2O_5 -180 e Nb_2O_5 -180/ CuO -1%



Fonte: Da autora.

Para o $\text{K}_{4-x}\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{17\text{esf}}/\text{CuO}$ -20% e $\text{K}_{4-x}\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{17\text{esf}}/\text{CuO}$ -1% (Figura 21), a diminuição da intensidade relativa dos grupos ácidos não é tão evidente quanto ao observado no compósito de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{CuO}$. No entanto, é possível identificar o aparecimento das bandas referentes ao precursor de síntese do CuO em 1200 - 1400 cm^{-1} , deslocadas em relação ao observado na figura 19, o que pode indicar a interferência da ligação do CuO no niobato. Por fim, a banda em 500 cm^{-1} apresentou um deslocamento para 445 cm^{-1} para a amostra com 20% de cobre, o que também sugere uma alteração no seu ambiente químico, relacionada à formação do compósito.

Figura 21 - Espectros de absorção no infravermelho do (a) $\text{K}_{4-x}\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{17\text{esf}}$ e $\text{K}_{4-x}\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{17\text{esf}}/\text{CuO}$ -20% e (b) $\text{K}_{4-x}\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{17\text{esf}}$ e $\text{K}_{4-x}\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{17\text{esf}}/\text{CuO}$ -1%.

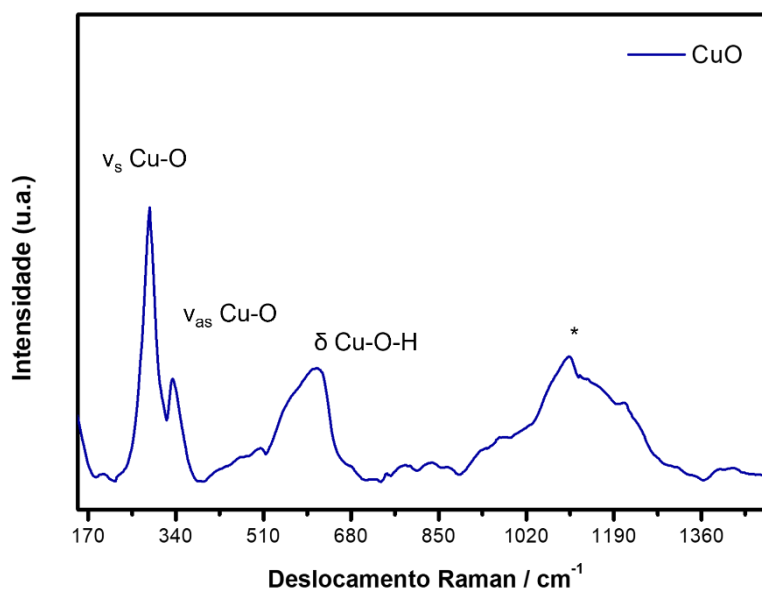


Fonte: Da autora.

4.1.3 Espectroscopia de Espalhamento Raman

A espectroscopia Raman foi empregada para complementar os resultados de FTIR. Para o CuO (Figura 22), são observadas três bandas centradas em 287, 334 e 620 cm^{-1} . As bandas em 287 e 334 cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos simétricos e assimétricos da ligação Cu-O, e a banda larga em 620 cm^{-1} é atribuída à deformação da ligação Cu-O-H, proveniente da interação com moléculas de água ou do precursor acetato de cobre (BELLO *et al.*, 2014; PEREIRA; DE FARIA; CONSTANTINO, 2006; TRAN; NGUYEN, 2014). Na região próxima a 1000 cm^{-1} , observa-se uma banda larga relatada na literatura como uma banda multifônica do CuO (TRAN; NGUYEN, 2014; WANG *et al.*, 2010). Segundo os autores, essa banda surge pela superposição de várias vibrações que ocorrem em frequências próximas umas das outras, induzida pela variação de densidade eletrônica em um plano (TRAN; NGUYEN, 2014; WANG *et al.*, 2010). Os fônons de energia são descritos como quanta de oscilações mecânicas. Sua observação é associada ao acoplamento não harmônico entre os fônons, induzido por uma variação de densidade eletrônica aumentada devido a fotoexcitação do CuO, o que gera uma banda larga e relativamente intensa no espectro Raman. (TRAN; NGUYEN, 2014; WANG *et al.*, 2010).

Figura 22 - Espectro Raman para o CuO ($\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ nm}$). Banda multifônica (*).



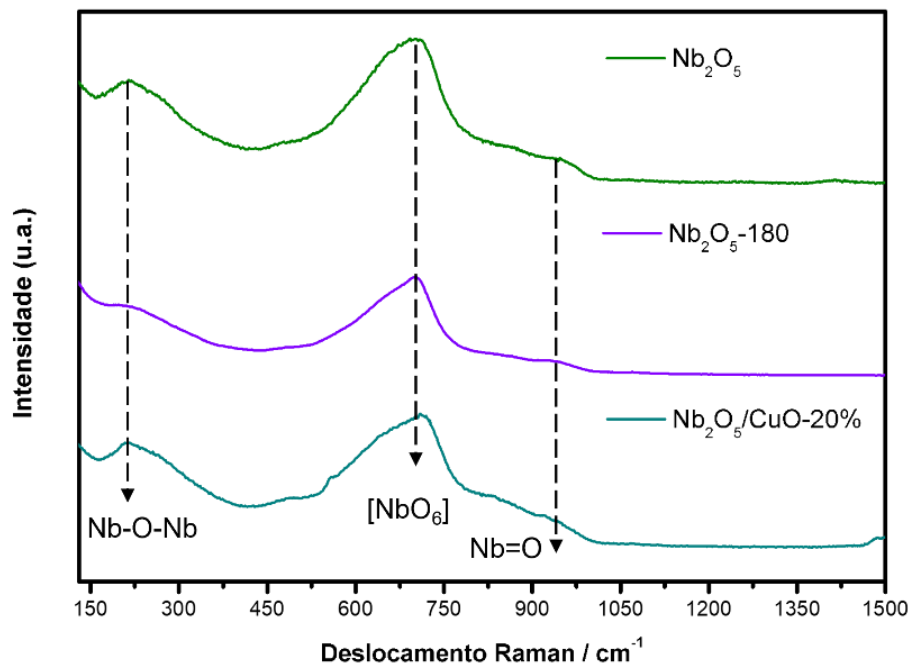
Fonte: Da autora.

Os espectros Raman para os compostos à base de nióbio apresentaram três sinais representativos (Figuras 23 e 24). Os modos ativos para o Nb_2O_5 estão presentes em 215 cm^{-1} , atribuído ao estiramento da ligação Nb-O-Nb, entre 500 e 750 cm^{-1} , referentes aos octaedros

[NbO₆] distorcidos da fase hidratada (Nb₂O₅.nH₂O), e o ombro largo em 940 cm⁻¹ é atribuído ao estiramento Nb=O, indicando a presença dos grupos ácidos do material (BRAYNER; BOZON-VERDURAZ, 2003; LOPES; PARIS; RIBEIRO, 2014; SILVA *et al.*, 2019). O Nb₂O₅-180 apresentou as mesmas bandas características, no entanto, observa-se uma diminuição da sua intensidade relativa, com bandas mais estreitas, indicando que a amostra possui um maior grau de ordenamento a curto alcance (LOPES; PARIS; RIBEIRO, 2014).

Para o compósito Nb₂O₅/CuO-20%, observa-se apenas a diminuição da intensidade relativa das bandas em relação ao Nb₂O₅, as bandas provenientes do CuO provavelmente estão sobrepostas pelas bandas do Nb₂O₅, devido à alta dispersão do CuO na superfície do óxido de nióbio, gerando bandas menos intensas.

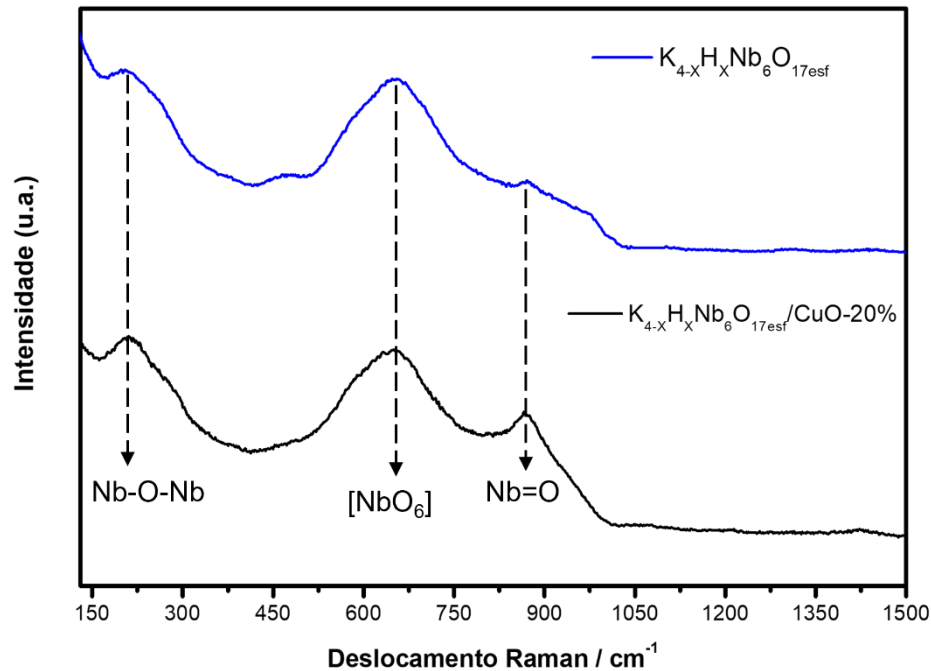
Figura 23 - Espectros Raman das amostras Nb₂O₅, Nb₂O₅-180 e Nb₂O₅/CuO-20%, ($\lambda_{exc} = 532 \text{ nm}$).



Fonte: Da autora.

O espectro Raman do niobato esfoliado é similar ao do Nb₂O₅ e pode apresentar diferentes graus de distorção nas unidades [NbO₆] octaédricas na região entre 500 à 750 cm⁻¹ (Figura 24) (BIZETO *et al.*, 2010; KUDO; SAKATA, 1996; MAÇZKA *et al.*, 2011). Para o seu compósito K_{4-x}H_xNb₆O_{17esf}/CuO-20%, são observadas apenas as bandas do niobato esfoliado com um aumento na intensidade relativa na banda em $\approx 870 \text{ cm}^{-1}$ referente aos grupos ácidos.

Figura 24 - Espectros Raman das amostras $K_{4-x}H_xNb_6O_{17esf}$ e $K_{4-x}H_xNb_6O_{17esf}/CuO-20\%$ ($\lambda_{exc} = 532 \text{ nm}$).

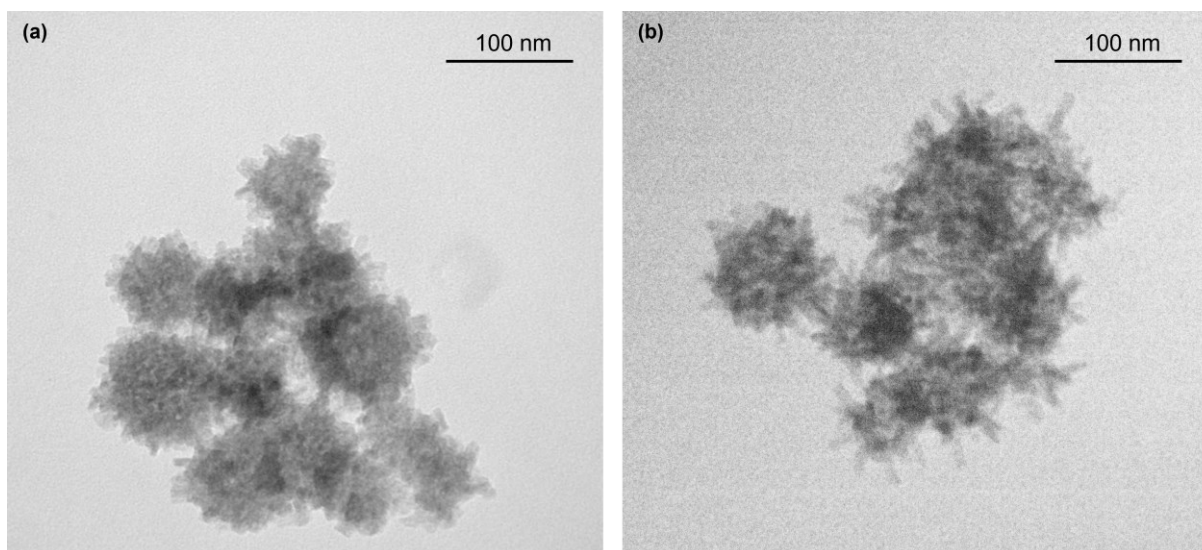


Fonte: Da autora.

4.1.4 Estudo da morfologia por microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A determinação das características morfológicas dos semicondutores e seus respectivos compósitos foram avaliadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET). Na Figura 25, são apresentadas as imagens obtidas por MET das amostras de Nb_2O_5 e Nb_2O_5-180 , sintetizadas pelo método hidrotérmico. A Figura 25 (a) permite a observação de agregados de nanopartículas, que se assemelham a uma morfologia esférica na ordem de dezenas de nanômetros. Já na Figura 25 (b), observa-se que o tratamento hidrotérmico alterou a morfologia da amostra Nb_2O_5-180 , que passa a apresentar nanopartículas no formato de nanoagulhas de diferentes tamanhos, com um tamanho médio de partícula aparentemente maior do que o observado na amostrada não tratada. Conforme observado no trabalho de Lopes, Paris e Ribeiro (2014), o mecanismo de crescimento segue o processo clássico, que envolve dissolução/nucleação e crescimento das partículas, por meio de uma agregação orientada (OA - *oriented attachment*). O aumento na temperatura de tratamento hidrotérmico provoca o aumento das colisões entre as partículas, o que deve promover o crescimento dessas partículas, modificando a morfologia do material, o que pode atribuir novas propriedades a amostra (LEE *et al.*, 2005).

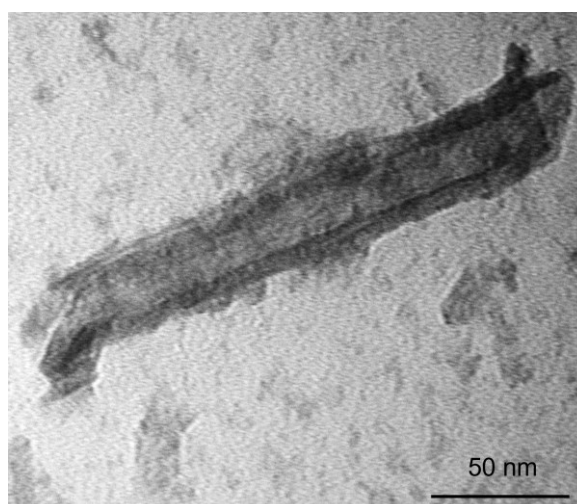
Figura 25 - Imagens obtidas por MET para (a) Nb_2O_5 e (b) Nb_2O_5 -180.



Fonte: Da autora.

Na imagem de MET obtida para o niobato esfoliado (Figura 26), é possível observar as lamelas individuais do niobato esfoliado, que se enovelam sobre o próprio eixo formando um *nanoscroll*. O tamanho médio de partícula para essa estrutura é de 190 nm de comprimento, para 30 nm de largura.

Figura 26 - Imagem obtidas por MET para o $\text{K}_{4-x}\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{17\text{esf}}$.

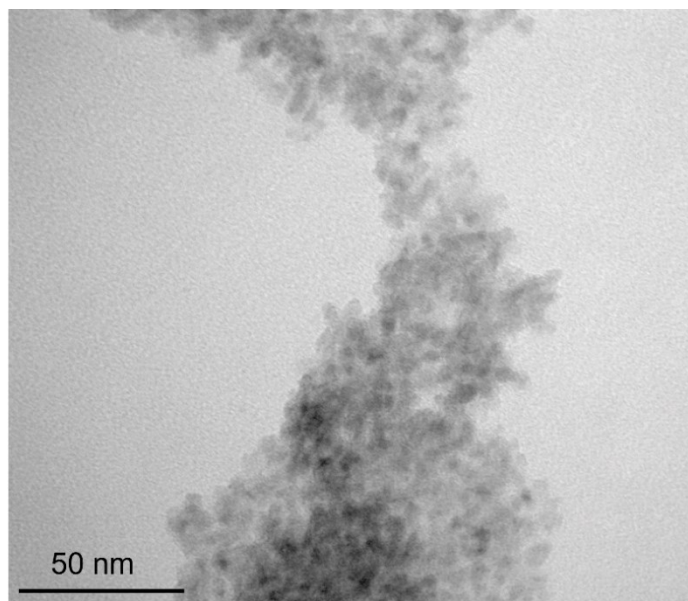


Fonte: Da autora.

Na imagem de MET obtida para o CuO (Figura 27), são observadas partículas de tamanho variados. A morfologia encontrada se assemelha a um aglomerado de partículas esféricas, com tamanho médio de partícula estimado em aproximadamente de 6 nm

(NOGUEIRA *et al.*, 2020a). Ao analisar as imagens obtidas por MET, é possível observar a coalescência das partículas adjacentes, indicando uma tendência de união entre elas.

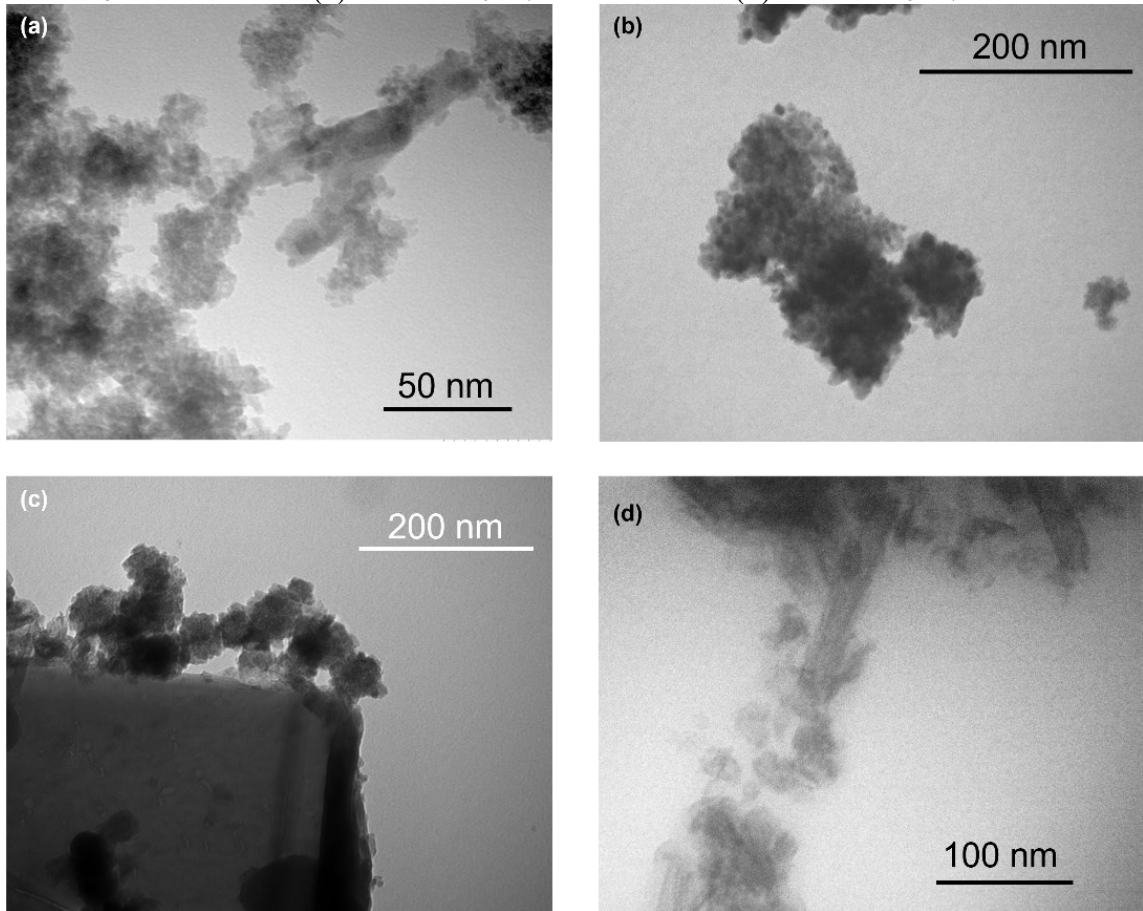
Figura 27 - Imagem obtidas por MET para o CuO.



Fonte: Da autora.

A Figura 28 (a-d) ilustra as imagens de microscopia de transmissão dos compósitos sintetizados, sendo eles: $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{CuO}$ -20%, Nb_2O_5 -180/ CuO -1%, $\text{K}_{4-x}\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{17\text{esf}}/\text{CuO}$ -20%, e $\text{K}_{4-x}\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{17\text{esf}}/\text{CuO}$ -1%. Para os compósitos de Nb_2O_5 não é possível distinguir com nitidez os dois materiais, uma vez que suas morfologias são semelhantes. Portanto, as imagens sugerem que a adição de CuO , mesmo em altas concentrações, não resulta em mudanças substanciais na morfologia do Nb_2O_5 . Por outro lado, nas amostras de niobato esfoliado (Figura 28 (c-d)), é possível observar a interface de junção entre o $\text{K}_{4-x}\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{17\text{esf}}$ e o CuO , devido à diferença de morfologia entre os dois materiais. Nas imagens, nota-se a presença de um aglomerado de nanopartículas esféricas do CuO na superfície das lamelas do niobato, confirmando a interferência entre os dois materiais.

Figura 28 - Imagens obtidas por MET para as amostras (a) $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{CuO}$ -20% (b) Nb_2O_5 - 180/ CuO -1% (c) $\text{K}_{4-x}\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{17\text{esf}}/\text{CuO}$ -20% e (d) $\text{K}_{4-x}\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{17\text{esf}}/\text{CuO}$ -1%.



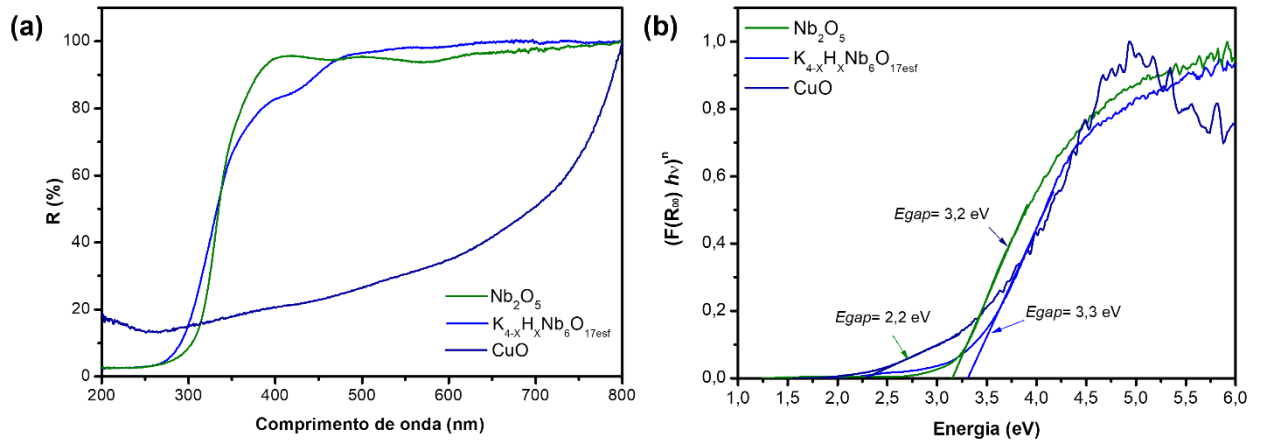
Fonte: Da autora.

4.1.5 Espectroscopia de absorção por refletância difusa (DRS)

O estudo das propriedades ópticas dos materiais é importante para avaliar e compreender o desempenho na fotorredução do CO_2 , pois a absorção da luz é a primeira etapa do processo fotocatalítico, responsável por desencadear as reações de interesse.

Para os óxidos semicondutores, foram determinadas as energias de *band gap* por meio do modelo de Tauc (WOOD; TAUC, 1972). Os dados foram estimados traçando um gráfico de $F(R_\infty)h\nu)^{\frac{1}{n}}$ versus $h\nu$ (Figura 29 (b)), sendo $F(R_\infty)$ a função de Kubelka-Munk, R_∞ a refletância difusa em cada comprimento de onda, h a constante de Planck, ν é a frequência e n está relacionado a natureza da transição do material, podendo ser do tipo direta ou indireta, assumindo valores de $\frac{1}{2}$ e 2 respectivamente. Os óxidos a base de nióbio apresentam transições do tipo direta, enquanto o óxido de cobre possui uma transição do tipo indireta (FARIA *et al.*, 2021; NOGUEIRA *et al.*, 2019; SILVA *et al.*, 2019; ÜCKER *et al.*, 2022).

Figura 29 - (a) Espectros de reflectância difusa e (b) Gráfico do cálculo do *band gap* para as amostras puras.



Fonte: Da autora.

O espectro de refletância para o Nb_2O_5 é característico de um material de cor branca, no qual se verifica-se uma absorção na região ultravioleta do espectro e reflexão da luz visível. O valor de *band gap* determinado foi de 3,2 eV, em acordo com os dados relatados na literatura (LOPES; PARIS; RIBEIRO, 2014). Segundo Lopes, Paris e Ribeiro (2014), a síntese do Nb_2O_5 em diferentes temperaturas pelo método hidrotérmico provoca pequenas variações no valor de *band gap* da amostra.

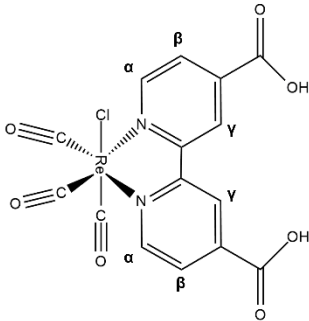
O espectro de refletância para o $K_{4-x}H_xNb_6O_{17esf}$ é semelhante ao Nb_2O_5 , no qual observa-se que esse sólido de coloração branca também absorve energia na região UV do espectro. Seu valor de *band gap* é de 3,3 eV, valor correspondente aos encontrados na literatura (DENG *et al.*, 2017; NUNES; BAHNEMANN; PATROCINIO, 2021).

No espectro de refletância do CuO , observa-se que o material absorve no espectro visível, o que é característico de materiais de coloração escura. Seu valor de *band gap* é de 2,2 eV, em acordo com o observado na literatura (NOGUEIRA *et al.*, 2020a; XU *et al.*, 2018).

4.2 Caracterização estrutural e fotofísica do *fac*-[ReCl(CO)₃(dcbH₂)]

O Complexo *fac*-[ReCl(CO)₃(dcbH₂)] foi caracterizado por espectroscopia de ¹H RMN, para confirmar a estrutura formada e verificar a presença de impurezas. O espectro é apresentado na Figura 30 e os deslocamentos químicos na Tabela 4.

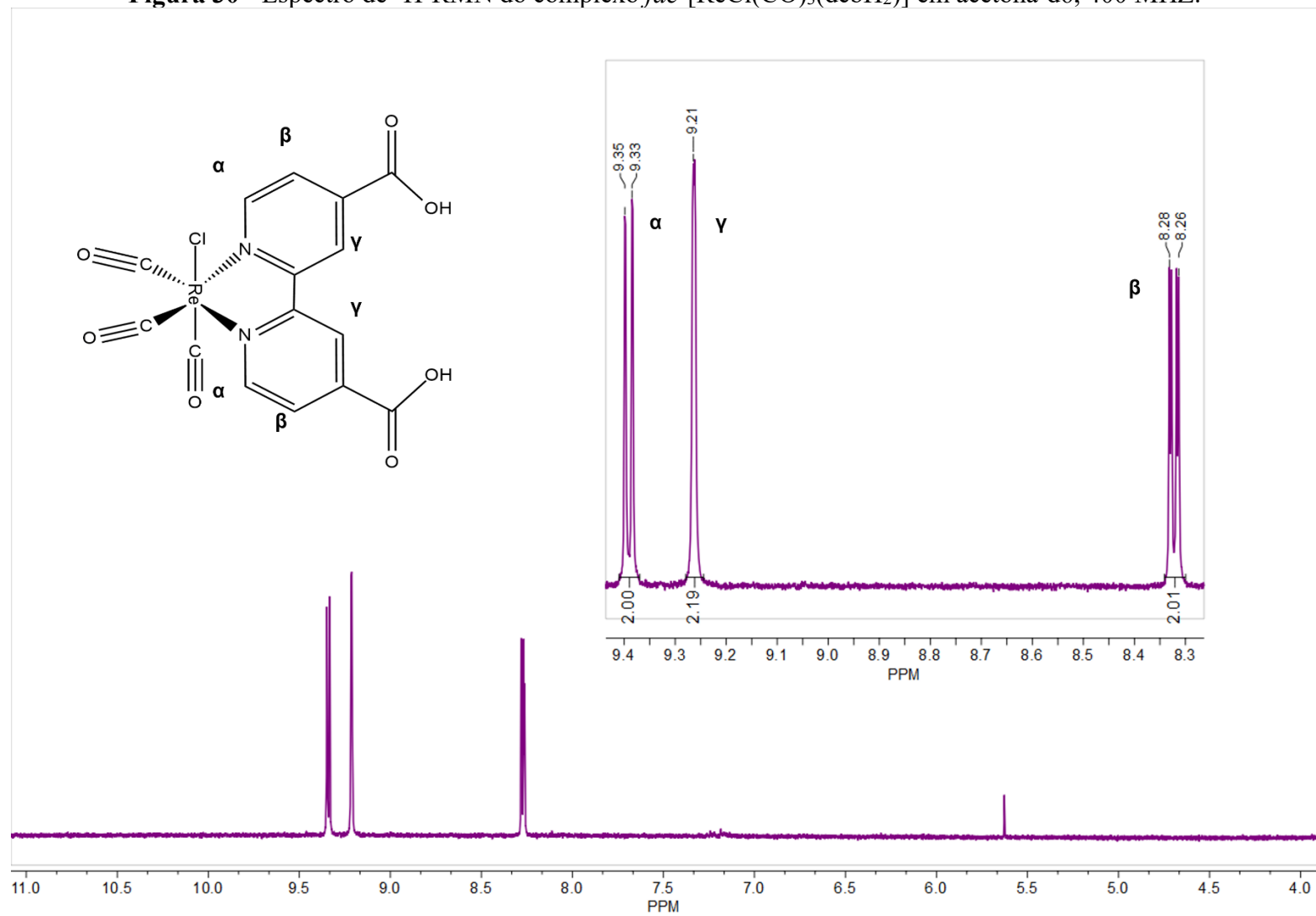
Tabela 4 - Deslocamentos químicos e constantes de acoplamento do complexo *fac*-[ReCl(CO)₃(dcbH₂)] em acetona-d₆.

Composto	Próton	δ/ppm	J/Hz
	H _α	9,34 (d, 2H)	8,0
	H _β	9,21 (s, 2H)	-
	H _γ	8,27 (d, 2H)	8,0

Fonte: Da autora.

Os sinais encontrados coincidem com o relatado por Faustino (2018). As integrais resultaram em um total de 2 prótons cada, com a presença de 3 sinais, sendo dois dupletos e um singleto, indicando que os átomos de hidrogênio são quimicamente equivalentes (PAVIA *et al.*, 2010). O sinal dos prótons H_α encontra-se deslocado para uma frequência mais alta em relação aos outros sinais, uma vez que esses prótons estão mais desblindados, devido à sua proximidade com o nitrogênio, que é mais eletronegativo, resultando em um campo magnético efetivo maior. O sinal dos prótons H_β está deslocado para frequências mais baixas, pois são os mais blindados. Já o próton H_γ gera um singleto, pois não está acoplado a nenhum dos prótons presentes na estrutura. O sinal dos prótons ácidos referente aos grupos carboxílicos não foi observado, pois podem sofrer desprotonação em solução (FAUSTINO, 2018; PAVIA *et al.*, 2010).

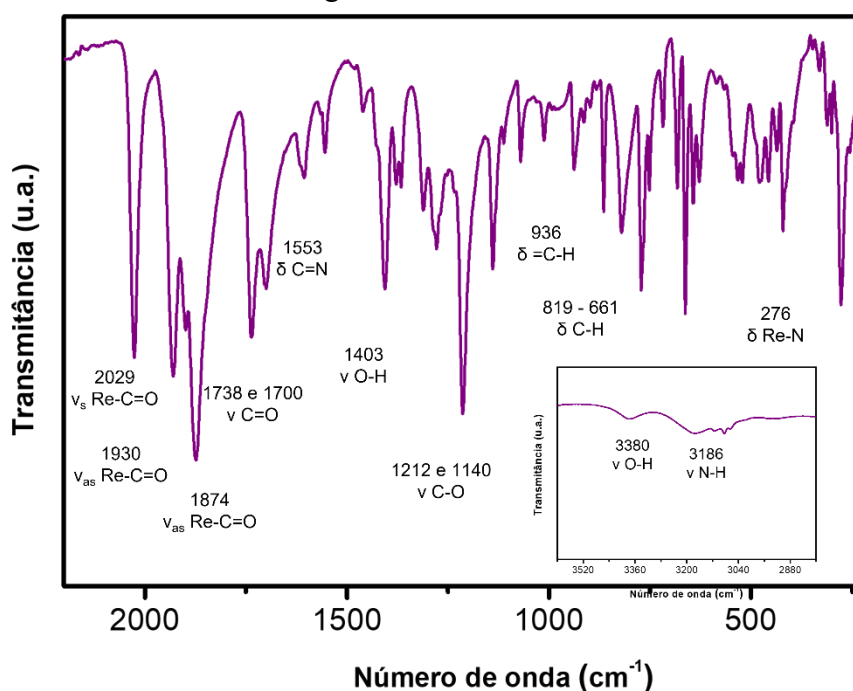
Figura 30 - Espectro de ^1H -RMN do complexo *fac*- $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{dcbH}_2)]$ em acetona- d_6 , 400 MHz.



Fonte: Da autora.

Além das caracterizações por ^1H -RMN, os grupos funcionais presentes no complexo foram investigados por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), conforme apresentado na Figura 31.

Figura 31 - Espectro de absorção na região do infravermelho do *fac*- $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{dcbH}_2)]$ (—).
Inset: região de 3600 a 2800 cm^{-1} .

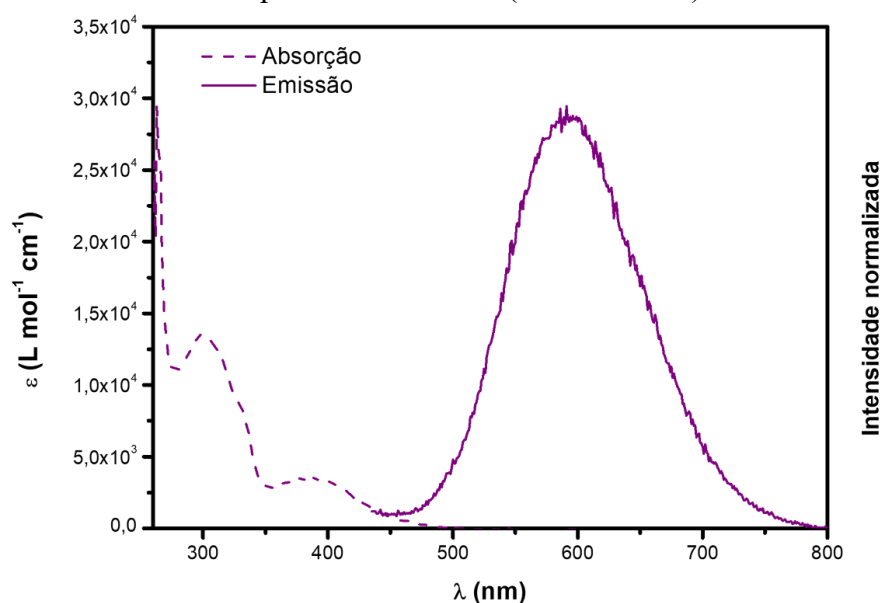


Fonte: Da autora.

Na região de 3380 cm^{-1} , observa-se o estiramento da ligação O-H do grupo carboxílico, e em 3186 cm^{-1} , o estiramento de uma banda larga da ligação N-H de aminas secundárias (FAUSTINO, 2018; PAVIA *et al.*, 2010). Em 2029 cm^{-1} , observa-se estiramentos intensos da carbonila ligada ao Re(I) oposta ao ligante Cl^- , e em 1930 e 1874 cm^{-1} , as carbonilas ligadas ao Re(I) opostas ao ligante dcbH_2 , correspondendo a geometria facial (BUSBY *et al.*, 2005). As vibrações de estiramento em 1738 e 1700 cm^{-1} correspondem às vibrações de estiramento da ligação C=O do grupo ácido. Já em 1403 cm^{-1} , observa-se a ligação C=C de estiramento dos anéis aromáticos. As bandas entre 936 - 661 cm^{-1} são referentes à deformação C-H nos anéis piridínicos (PAVIA *et al.*, 2010). E o estiramento em 276 cm^{-1} corresponde a ligação Re-N (FAUSTINO *et al.*, 2018). As bandas observadas coincidem com a estrutura proposta para o complexo sintetizado.

As propriedades fotofísicas do complexo foram avaliadas analisando as propriedades de absorção de luz na região do ultravioleta e visível (UV-Vis), bem como as propriedades luminescentes em DMF, conforme observado na Figura 32.

Figura 32 - Espectros de absorção (---) e emissão (—) do *fac*-[ReCl(CO)₃(dcbH₂)] em DMF a temperatura ambiente. ($\lambda_{exc} = 380$ nm).



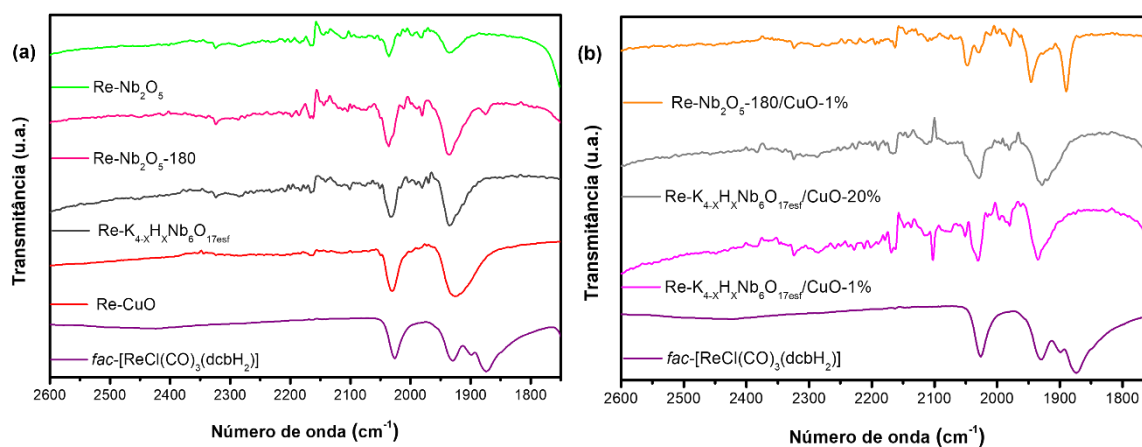
No espectro de absorção, verifica-se duas bandas características das múltiplas transições eletrônicas do composto. A banda de maior intensidade, na região de 260 a 350 nm, está associada à absorção de luz por meio de transições internas dos ligantes, sendo, portanto, denominada a transição intraligante ($IL \pi \rightarrow \pi^*$). As bandas intraligantes são caracterizadas pela alta absorvidade molar, uma vez que são permitidas pelas regras de seleção de Spin e de Laporte (ARGAZZI *et al.*, 2001; KAYOKO *et al.*, 2001). Já a banda na região de 350 a 500 nm, com absorvidade molar na ordem de $10^{-3} \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, é atribuída a transição de transferência de carga do metal para o ligante polipiridínico, (MLCT d Re $\rightarrow \pi^*$ dcbH₂).

O espectro de emissão é caracterizado por uma banda larga entre 470-800 nm, com máximo em 651 nm, tipicamente observada para emissores ³MLCT. O máximo de emissão está deslocado para comprimentos de onda maiores em relação ao máximo observado para a transição MLCT no espectro de absorção, o que é conhecido como deslocamento de Stokes (FREJ, 2010).

4.3 Materiais híbridos

Inicialmente as amostras híbridas foram caracterizados por espectros de absorção na região do infravermelho, para comprovar a adsorção do complexo na superfície dos óxidos metálicos. A adsorção ocorre por meio dos grupos carboxílicos presentes no ligante polipiridínico dcbH₂ (Figura 33 (a,b)) (HUG *et al.*, 2014).

Figura 33 - (a) Espectros de absorção no infravermelho das amostras híbridas (b) e dos compósitos sensibilizados.



Fonte: Da autora.

O espectro de absorção no infravermelho, na região de $2600-1700\text{ cm}^{-1}$ para as amostras híbridas, pode ser observado na Figura 33 (a). Nota-se em 2020 cm^{-1} e em 1920 cm^{-1} bandas referentes ao estiramento das carbonilas ligadas ao Re(I), que sofrem deslocamentos após adsorção nos óxidos semicondutores devido a perturbação sofrida pelas carbonilas. As mesmas bandas podem ser observadas para os compósitos sensibilizados na Figura 33 (b). A banda situada em 1700 cm^{-1} referente aos carboxilatos não está presente nos espectros de todas as amostras, o que sugere que ambos os grupos carboxilatos estão ligados à superfície dos óxidos metálicos (PATROCINIO; FRIN; MURAKAMI IHA, 2013). A amostra Re-Nb₂O₅-180/CuO-1% é a única que apresenta uma banda em 1888 cm^{-1} , provavelmente referente a carbonila oposta ao ligante dcbH₂. Em relação aos espectros dos compósitos sensibilizados as intensidades dessas bandas são relativamente menores. O espectro na região de $4000-800\text{ cm}^{-1}$ dos materiais sensibilizados pode ser verificado no apêndice (Figura S1-S2).

A concentração do complexo imobilizado em cada sistema ($\mu\text{mol g}^{-1}$) foi determinada e é apresentados na Tabela 5. A determinação ocorreu por meio da dispersão das amostras formadas em uma solução de NaOH ($0,1\text{ molL}^{-1}$). Em meio alcalino, o complexo de Re(I) se desorve da superfície dos óxidos e se dissolve em solução. Portanto, é possível determinar a concentração por meio dos valores de absorvância e absortividade molar, utilizando a lei de Lambert-Beer (Eq. 8).

$$C = A/\epsilon b \quad (8)$$

Em que C é a concentração em mol L^{-1} , A é a absorbância, ϵ a absorvidade molar e b , o comprimento do caminho óptico. Com os valores de massa e do volume de solução de NaOH é possível determinar a concentração de complexo na superfície dos óxidos em $\mu\text{mol g}^{-1}$.

Tabela 5 - Determinação da concentração de $\text{Re}(\text{dcbH}_2)$ nas amostras sintetizadas.

Fotocatalisador	Concentração ($\mu\text{mol g}^{-1}$)
Re-Nb ₂ O ₅	25 ± 3
Re-Nb ₂ O ₅ -180	34 ± 3
Re-Nb ₂ O ₅ -180/CuO-1%	12 ± 2
Re-K _{4-x} H _x Nb ₆ O _{17esf}	30 ± 3
Re-K _{4-x} H _x Nb ₆ O _{17esf} /CuO-20%	28 ± 3
Re-K _{4-x} H _x Nb ₆ O _{17esf} /CuO-1%	25 ± 3
Re-CuO	29 ± 3

Fonte: Da autora.

A concentração do complexo de Re(I) na superfície da amostra de Re-Nb₂O₅ e Re-Nb₂O₅-180 teve uma diferença significativa. A maior concentração de Re(I) na amostra tratada confirma a importância da remoção dos grupos orgânicos em sua superfície, uma vez que a saída desses grupos disponibiliza mais sítios ativos, o que permite a interação com o complexo. Já a menor cobertura do complexo de Re(I) na superfície dos semicondutores foi observada no híbrido Re-Nb₂O₅-180/CuO-1%. Como visto anteriormente, o CuO interage com grupos ácidos na superfície do Nb₂O₅-180, o que parece limitar os sítios disponíveis para que o Re(I) se adsorva.

Para os híbridos com o niobato esfoliado, não houve diferença significativa entre as amostras, isto é, a modificação do niobato esfoliado por CuO não resultou em uma diminuição significativa da concentração do complexo de Re(I). As diferenças observadas em relação aos híbridos com Nb₂O₅ podem estar associadas à sua morfologia de *nanoscroll*, pois os aglomerados de CuO podem estar preferencialmente em regiões específicas do niobato, não ocupando os sítios ativos da mesma forma que o Nb₂O₅. Como observado em sua imagem de transmissão, as morfologias semelhantes do óxido de nióbio e cobre se misturam ao longo de toda a imagem.

Para o CuO, observa-se uma concentração semelhante as amostras híbridas Nb₂O₅-180 e Re-K_{4-x}H_xNb₆O_{17esf}, o que provavelmente pode ser justificado pela área superficial dos

materiais identificados na literatura, que são da mesma ordem de grandeza (LOPES; PARIS; RIBEIRO, 2014; NOGUEIRA *et al.*, 2020a; NUNES; BAHNEMANN; PATROCINIO, 2021).

Com base nas caracterizações realizadas para os óxidos individuais, seus compósitos e os híbridos formados pela adsorção do complexo de Re(I) *fac*-[ClRe(CO)₃(dcbH₂)], é possível resumir as propriedades espectroscópicas, morfológicas e ópticas dos materiais nos seguintes pontos:

- O Nb₂O₅ possui uma estrutura do tipo pseudo-hexagonal, com tamanho médio de cristalito de 8,4 nm. Sua morfologia é esférica, com diâmetro médio de partícula na ordem de dezenas de nanômetros. O valor de *band gap* determinado foi de 3,2 eV, absorvendo energia na região do espectro UV. A espectroscopia de absorção no infravermelho apresentou bandas características do material, com a presença de bandas atribuídas a resíduos do precursor de síntese. Tais impurezas indicam a necessidade de um tratamento térmico adicional. A partir de estudos anteriores, a temperatura de 180 °C foi escolhida.
- O Nb₂O₅-180 também apresenta estrutura do tipo pseudo-hexagonal, com tamanho médio de cristalito de 10 nm. Sua morfologia sofreu alteração apresentando nanoesferas e nanoagulhas. Os espectros de FTIR apresentaram as bandas características do Nb₂O₅ com redução dos grupos residuais de síntese. O espectro Raman também apresentou as bandas características da amostra. O tratamento hidrotérmico em temperatura superior, foi capaz de remover parte das impurezas sem causar mudanças na estrutura cristalina, mas com mudança na morfologia da amostra. Ainda assim, o material é formado por nanopartículas.
- O K_{4-x}H_xNb₆O_{17esf} apresenta morfologia de *nanoscrolls*, com um tamanho de partícula médio de 190 nm de comprimento para 30 nm de largura. O valor de *band gap* determinado foi de 3,3 eV, absorvendo energia na região do espectro UV. A espectroscopia de absorção no infravermelho apresentou bandas características do material, sem nenhuma presença de impureza.
- O CuO apresenta estrutura monoclinica, com tamanho médio de cristalito de 5 nm. Sua morfologia é de nanoesferas dispersas, com tamanho de partícula de aproximadamente 6 nm. Seu valor de *band gap* de 2,2 eV evidencia que a amostra absorve na região do espectro visível. Os espectros de FTIR confirmam a formação do CuO e mostram que as bandas referentes ao precursor de síntese também permaneceram no material. No

entanto, a remoção desses resíduos não foi possível por tratamentos térmicos a temperaturas menores que 500 °C, o que resulta em uma redução drástica da área superficial específica. De maneira análoga, o espectro Raman apresentou suas bandas características. De maneira análoga, o espectro Raman apresentou suas bandas características.

- Os compósitos entre os óxidos de Nb(V) e o CuO foram obtidos com sucesso, sem que a adição de CuO levasse à formação de novas fases cristalinas. As partículas de CuO se encontram dispersas sobre o Nb₂O₅ ou o K_{4-x}H_xNb₆O₁₇ esfoliado, formando interfaces entre os dois materiais que devem facilitar processos de transferência eletrônica.
- O complexo de Re(I) foi devidamente sintetizado e caracterizado por RMN e por FTIR, confirmando a estrutura do material e a ausência de impurezas. Seu espectro de absorção evidencia que o material absorve entre 400-500 nm na região do visível.
- Por fim, os materiais híbridos foram caracterizados por FTIR, confirmando a imobilização do complexo na superfície dos óxidos metálicos. A concentração superficial do complexo apresentou valores semelhantes para as amostras, e isso se deve à área superficial de mesma ordem de grandeza. A maior diferença observada foi para o compósito sensibilizado Re-Nb₂O₅-180/CuO-1%, o que indica que, para essa amostra, parte dos sítios são bloqueados pela interação entre os semicondutores

Com os materiais devidamente caracterizados, a atividade fotocatalítica dos mesmos frente à fotorredução do CO₂ foi investigada.

4.4 Redução fotocatalítica do CO₂

Para avaliação do desempenho fotocatalítico das amostras sintetizadas na redução de CO₂, uma quantidade fixa foi suspensa em soluções de DMF/TEOA (5:1) e exposta a luz visível ($\lambda \geq 400$ nm) sob atmosfera de CO₂. Os produtos formados na fase gasosa foram analisados por cromatografia gasosa, e verificou-se que o CO foi o único produto detectado em todas as condições empregadas. Para fins de controle, foram realizados testes com os óxidos e seus respectivos compósitos; estes não mostraram atividade na produção de CO, como pode ser observado na Tabela 6. A irradiação prolongada dos complexos imobilizados na ausência de CO₂ e testes na ausência de irradiação também foram realizados, não sendo observada a geração de CO. Logo, exclui-se a possibilidade do CO gerado nos ensaios ser provenientes de outra fonte que não da redução do CO₂ fotocatalisada pelos materiais sintetizados.

Tabela 6 - Eficiência fotocatalítica na conversão de CO₂ a CO para as amostras de óxidos metálicos, complexo de Re(I) e as interações obtidas.

Fotocatalisador	μmols de Re(I) no fotoreator	TON máx.	TOF (h ⁻¹)
<i>fac</i> -[ReCl(CO) ₃ (dcbH ₂)]	0,15	<10	-
Re-K _{4-x} H _x Nb ₆ O _{17esf}	0,15	79	2,6
Re-Nb ₂ O ₅	0,04	-	-
Re-Nb ₂ O ₅ -180	0,17	180	18,0
Re-CuO	0,14	139	4,6
Re-Nb ₂ O ₅ -180/CuO-1%	0,11	370	16,0
Re-K _{4-x} H _x Nb ₆ O _{17esf} /CuO-20%	0,13	-	-
Re-K _{4-x} H _x Nb ₆ O _{17esf} /CuO-1%	0,12	127	4,2
Nb ₂ O ₅	-	-	-
Nb ₂ O ₅ -180	-	-	-
CuO	-	-	-
K _{4-x} H _x Nb ₆ O _{17esf}	-	-	-
K _{4-x} H _x Nb ₆ O _{17esf} /CuO-20%	-	-	-
K _{4-x} H _x Nb ₆ O _{17esf} /CuO-1%	-	-	-
Nb ₂ O ₅ -180/CuO-1%	-	-	-

Fonte: Da autora.

A atividade do complexo de Re(I) em solução foi inicialmente avaliada e foi possível observar que o sistema homogêneo, em concentrações similares aos óxidos metálicos sensibilizados, não teve atividade significativa, detectando-se traços de CO mesmo após longos períodos de irradiação.

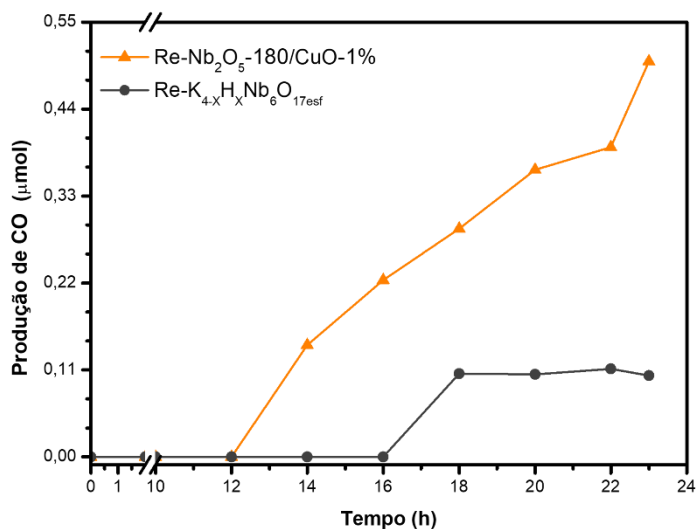
Para efeito de comparação, a amostra de K_{4-x}H_xNb₆O_{17esf} modificada com o complexo de Re(I) foi usada como referência, visto que o material foi estudado por Faustino *et al.* (2018) e apresentou excelente atividade fotocatalítica para redução de CO₂ em relação ao sistema homogêneo, com o valor de TON de 58 após 20 horas de reação. Portanto, esta amostra foi

aplicada como referência no presente trabalho, apresentando um TON de 60 após 20 horas de reação, o que confirma a reprodutibilidade dos experimentos. Além disso, esta amostra apresentou um TON máximo de 79 após 30 horas de reação.

A amostra $\text{Re-Nb}_2\text{O}_5$ não apresentou atividade de fotorredução, o que pode estar relacionado à presença de grupos orgânicos em sua superfície, que podem reagir com os elétrons fotogerados ou mesmo interferir no processo de fotoativação do complexo de Re(I) . Já a amostra $\text{Re-Nb}_2\text{O}_5\text{-180}$ apresentou um TON máximo de 180, superior ao híbrido de referência. Seu valor de TOF foi de $18,0 \text{ h}^{-1}$, superior a todas as amostras, com a produção de CO sendo iniciada após 4 h de irradiação (Figura S3). No entanto, a produção de CO foi reduzida drasticamente após 12 h de reação. O híbrido Re-CuO também apresentou atividade superior à referência, com um TON máximo de 139 mostrando-se estável durante 30 h de teste (Figura S4).

O compósito sensibilizado $\text{Re-Nb}_2\text{O}_5\text{-180/CuO-1\%}$ apresentou o melhor desempenho fotocatalítico, com valores de TON 5 vezes superiores à referência (370) e TOF 6 vezes superiores (16 h^{-1}). Na Figura 34, é apresentada a cinética da produção de CO para a amostra $\text{Re-Nb}_2\text{O}_5\text{-180/CuO-1\%}$ em comparação com o híbrido de referência. Nota-se que o compósito apresentou um tempo de indução para início da produção de CO de 12 h, enquanto o $\text{Re-K}_{4-x}\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{17\text{esf}}$ iniciou a produção de CO após 16 h de irradiação. Após a indução, a cinética de evolução de CO no compósito sensibilizado foi superior ao híbrido de referência e permanece relativamente constante por 24 horas de irradiação. Portanto, nota-se que o $\text{Re-Nb}_2\text{O}_5\text{-180/CuO-1\%}$ teve uma melhora significativa na atividade de fotorredução do CO_2 .

Figura 34 - Cinética da produção de CO sob irradiação visível, utilizando DMF/TEOA (5:1) para as amostras $\text{Re-K}_{4-x}\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{17\text{esf}}$ e $\text{Re-Nb}_2\text{O}_5\text{-180/CuO-1\%}$.



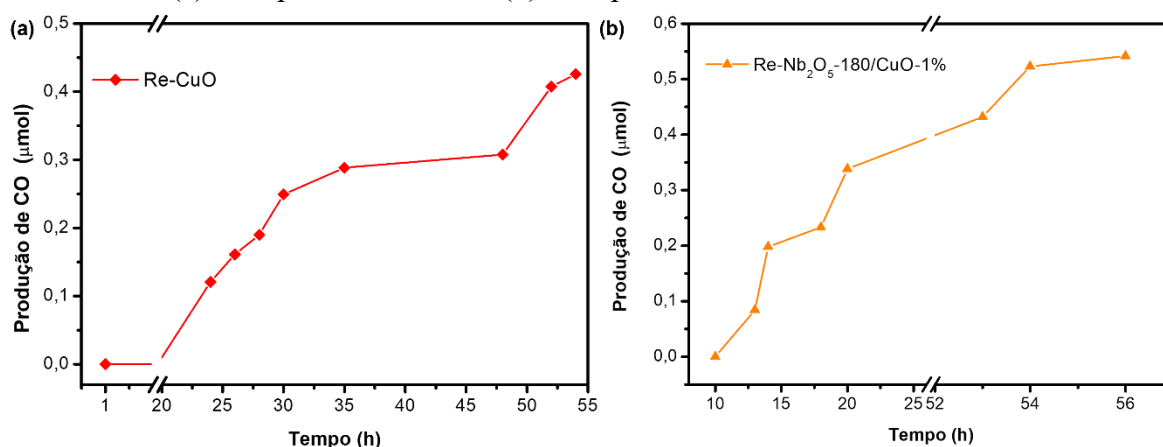
Fonte: Da autora.

Dentre os compósitos sensibilizados, a maior atividade catalítica apresentada pela amostra Re-Nb₂O₅-180/CuO-1% pode ser explicada pela morfologia dos compósitos, conforme apresentado na Figura 28. No híbrido com o compósito Nb₂O₅-180/CuO-1%, as partículas de CuO estão totalmente dispersas no substrato de Nb₂O₅, que possui morfologia similar. Assim, a interface entre os dois óxidos garante maior contato e deve promover uma maior separação de cargas. Já no híbrido com o hexaniobato esfoliado, o tamanho de partícula diferente entre os componentes do compósito provavelmente limita a eficiência de separação de cargas fotogeradas.

Nota-se ainda que, para a amostra Re-K_{4-x}H_xNb₆O_{17es}/CuO-20%, no qual não foi observado atividade de fotorredução, a alta concentração do CuO pode ter provocado um efeito negativo, devido à cobertura excessiva na superfície do K_{4-x}H_xNb₆O_{17esf}, o que pode aumentar fenômenos de espalhamento ou mesmo absorção de luz visível, sem permitir a fotoexcitação do complexo de Re(I).

Em um processo fotocatalítico o catalisador é avaliado em relação a sua atividade, seletividade e estabilidade em meio reacional. Em relação à atividade e à seletividade, pode-se concluir que os híbridos foram de fato foram melhores do que seus materiais isolados. Para estudo da estabilidade um teste contínuo monitorado por mais de 50 horas (Figura 35) e testes de reciclagem foram realizados para o Re-CuO e Re-Nb₂O₅-180 /CuO-1% (Figura 36).

Figura 35 - Cinética da produção de CO sob irradiação visível em DMF/TEOA (5:1) durante (a) 54 h para o Re-CuO e (b) 56 h para o Re-Nb₂O₅-180 /CuO-1%.



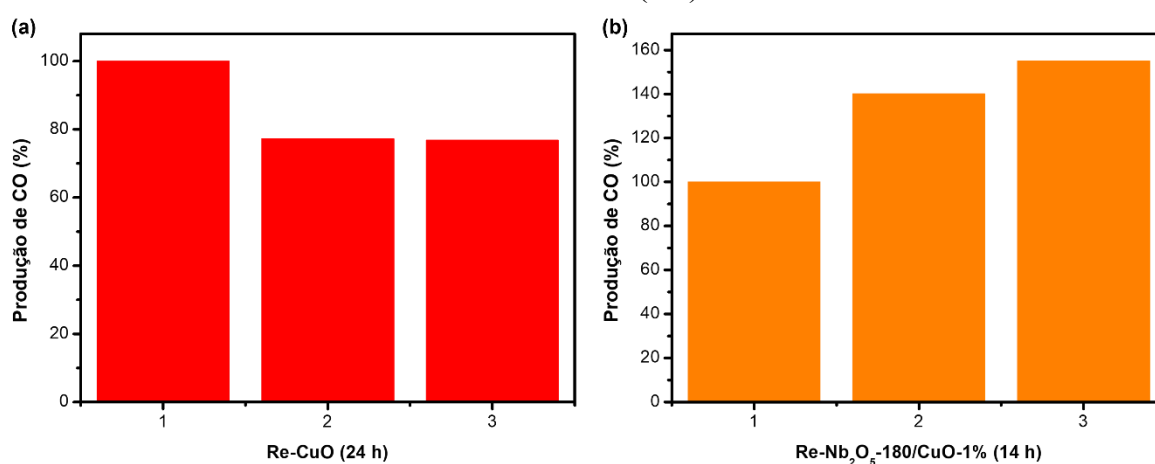
Fonte: Da autora.

O desempenho do Re-CuO após o teste em batelada durante 54 h evidencia uma produção contínua de CO, alcançando um TON máximo de 251 e TOF de 4,6 h⁻¹. Para o Re-Nb₂O₅-180/CuO-1% após 56 h de teste, também foi observada uma produção contínua de

CO, alcançando um TON máximo de 401 e TOF de $7,2 \text{ h}^{-1}$. O resultado mostra que, além de ser a amostra mais eficiente na conversão do CO_2 em CO, esta apresenta uma alta estabilidade nas condições avaliadas.

Com base nos resultados apresentados acima, as amostras, Re-CuO, e o Re-Nb₂O₅-180/CuO-1% foram investigados quanto a sua estabilidade, por testes de reciclo (Figura 36). O teste foi conduzido com a mesma solução de DMF/TEOA, juntamente com o catalisador do primeiro ciclo. A solução foi purgada por 10 min com argônio para eliminar todos os gases do sistema, e em seguida, uma nova purga de CO_2 foi realizada, dando continuidade ao teste fotocatalítico. Na Figura 36, o desempenho após três ciclos de irradiação é apresentado, considerando o TON máximo do primeiro ciclo de cada fotocatalisador como 100%.

Figura 36 - Reciclo de fotorredução do (a) CuO e (b) Re-Nb₂O₅-180/CuO-1% em DMF/TEOA (5:1).



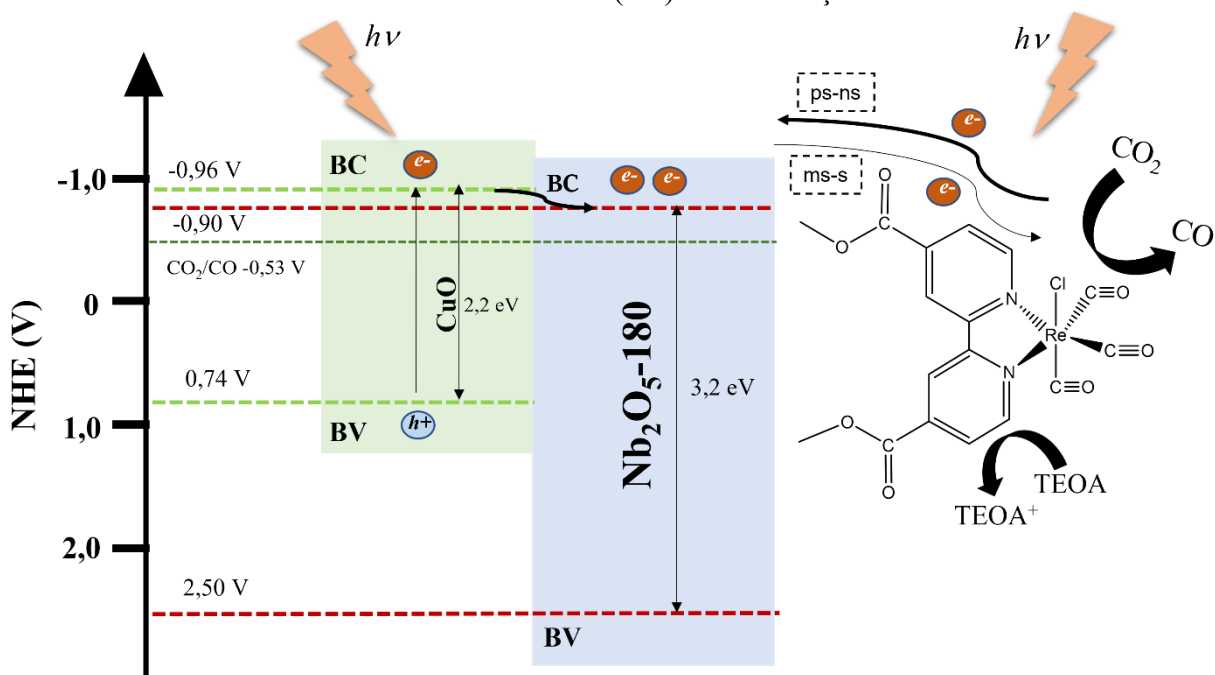
Fonte: Da autora.

Para o híbrido Re-CuO, pode-se observar que ao final do 3º ciclo, o material continua ativo, com a porcentagem de produção tendo caído apenas cerca de 24%. Já o híbrido Re-Nb₂O₅-180/CuO-1% manteve-se ativo ao final do 3º ciclo; no entanto, observou-se um aumento de 50% na produção. É importante destacar que, caso o material estivesse sendo consumido ao longo do teste, sua eficiência deveria ter sido reduzida durante o primeiro ciclo, como observado no trabalho de Nogueira *et al.* (2020b). Portanto, os materiais apresentados possuem alta estabilidade em meio reacional. O aumento ao longo de ciclos consecutivos mostra que, uma vez fotoativado, o complexo de Re(I) se mantém estável e, provavelmente, como solvato complexo na superfície do compósito, garantindo uma maior velocidade de evolução de CO.

Abdellah *et al.* (2017) estudaram o sistema híbrido composto por TiO_2 e um complexo de Re(I) e, por meio deste estudo, propuseram um mecanismo reacional no qual é proposto que o complexo de Re(I) atua como centro catalítico, com o semicondutor (TiO_2) atuando no armazenamento temporário de elétrons. Portanto, a partir da lenta recombinação de cargas, o estado excitado possui maior tempo de vida e, conseqüentemente, ocorre o aumento na atividade fotocatalítica.

A partir desse mecanismo, foi estudado o papel fotocatalítico complexo de Re(I) e do CuO nas amostras sintetizadas neste trabalho. Para isso, ensaios de irradiação utilizando filtro de corte $\lambda \geq 495$ nm foram realizados para o CuO-Re e para o $\text{Re-Nb}_2\text{O}_5-180$ durante 30 h. Nessas condições, o complexo de Re(I) não pode ser fotoexcitado, e a absorção de luz se dá apenas pelo CuO . Para ambas as amostras nenhuma produção de CO foi verificada. Logo, pode ser proposto que o CuO é ativado e injeta elétrons no sistema, no entanto, o óxido de cobre não atua como centro catalítico desta reação. E que o complexo de Re(I) precisa ser fotoativado para a obtenção dos intermediários que levam a redução do CO_2 , o que envolve a labilização do ligante Cl^- e a coordenação do CO_2 na forma de um aduto com o TEOA. O mecanismo proposto para o $\text{Re-Nb}_2\text{O}_5-180/\text{CuO-1\%}$ é ilustrado na Figura 37.

Figura 37 - Mecanismo proposto para produção de CO utilizando o $\text{Re-Nb}_2\text{O}_5-180/\text{CuO-1\%}$ em mistura de DMF/TEOA (5:1) sob irradiação visível.

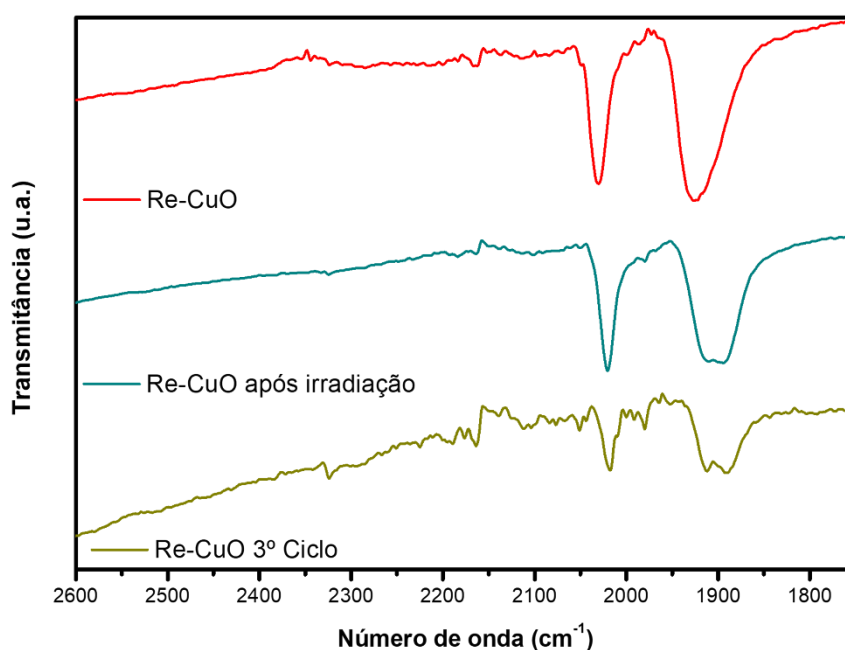


Fonte: Da autora.

No sistema proposto, observam-se dois centros fotossensibilizadores, com o complexo de Re(I) atuando como centro catalítico. Os elétrons inicialmente excitados pelo complexo são transferidos para a banda de condução do Nb₂O₅-180 e lá permanecem por um tempo de vida longo o suficiente para que o CO₂ se coordene ao complexo na forma de um aduto com o TEOA. Ao mesmo tempo que o CuO excitado transfere elétrons para a BC do Nb₂O₅-180. Os elétrons na BC aumentam a mobilidade eletrônica, diminuindo os processos de recombinação, e são responsáveis por reduzir as moléculas CO₂ ligadas ao centro do Re(I) e regenerar o complexo ao final do ciclo catalítico, aumentando o *Turnover Number* (ABDELLAH *et al.*, 2017).

A fim de elucidar se houve alteração na estrutura do material, foram realizadas análises de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) (Figura 38) e a análise de espectroscopia de fotoelétrons (XPS) (Figura 39) para o Re-CuO antes e após irradiação.

Figura 38 - Espectro de absorção no infravermelho do Re-CuO antes e após irradiação e Re-CuO após o 3º ciclo catalítico.



Fonte: Da autora.

Através do espectro de FTIR, nota-se que os picos referentes as carbonilas ligadas ao Re(I) entre 2100 e 1800 cm⁻¹ ainda são identificadas ao final do 3º ciclo catalítico. O espectro completo pode ser verificado no apêndice (Figura S6). Em outras regiões, são observadas bandas do solvente e agente de sacrifício DMF/TEOA, uma vez que o fotocatalisador foi removido do meio reacional. Os espectros FTIR do DMF e TEOA são apresentados na Figura S7 do apêndice.

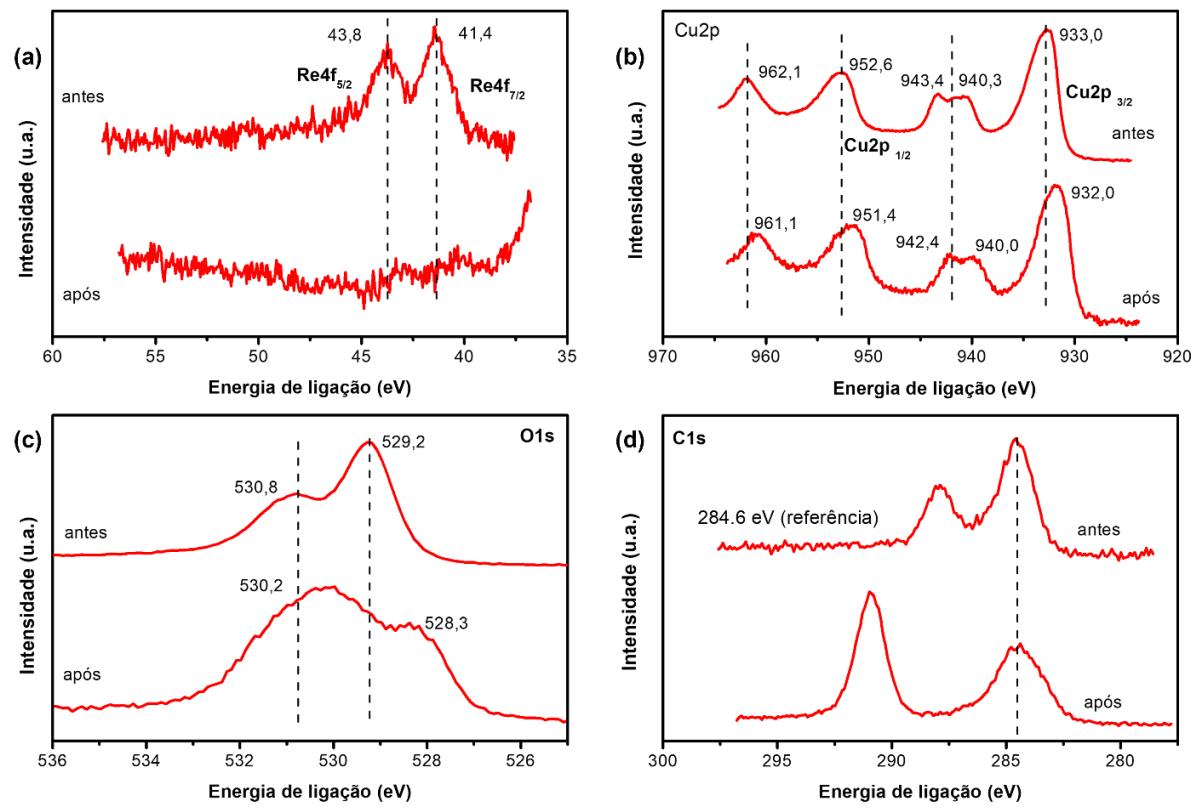
Informações adicionais para as amostras Re-CuO antes e após os testes fotocatalíticos foram obtidas por meio de espectros de XPS (Figura 39). O espectro *survey* está apresentado na Figura S8 do apêndice. Os resultados de XPS de alta resolução do Re4f para mostram que, após primeiro ciclo fotocatalítico, o pico relacionado ao Re(I) desaparece, indicando que parte do complexo de Re(I) se desordena durante o processo fotocatalítico (Figura 39 (a)). As bandas características dos grupos carbonila visíveis no espectro de absorção no infravermelho, no entanto, mostram que uma fração do complexo permanece sobre a superfície do óxido.

O espectro de alta resolução na região dos picos referentes ao pico Cu2p (Figura 39 (b)) evidencia a presença de íons Cu(II), pois a amostra exibiu perfil e picos característicos do Cu2p_{3/2} 933 eV e Cu2p_{1/2} em 952 eV, além de picos satélites bem definidos em 940 e 943 eV característicos do Cu(II) (MAJID *et al.*, 2010; MONIZ; TANG, 2015; YANO *et al.*, 2003). Observa-se uma pequena diminuição na energia de ligação para o Cu2p_{3/2} e Cu2p_{1/2} após irradiação (Figura 39 (b)), o que pode indicar a formação superficial de Cu₂O, pois a presença dos dois picos satélites bem definidos é característico para o CuO (SAKAI; NINOMIYA; HIRAOKA, 2012; YANO *et al.*, 2003).

Na região espectral do oxigênio (O1s), são observados dois picos predominantes, em 529 eV e 530 eV, correspondendo ao oxigênio da rede CuO e grupos -OH adsorvidos na superfície do material. Observa-se também uma ligeira diminuição da energia para ambos os picos, com alteração das intensidades, indicando a possível presença de oxigênio associado ao Cu₂O ou mesmo devido à formação de Cu(OH)₂ (Figura 39 (c)). De fato, no espectro de FTIR é observado um aumento na intensidade relativa da banda de OH (Figura S6). (BIESINGER, 2017; NOGUEIRA *et al.*, 2020a; YANO *et al.*, 2003).

O espectro de XPS na região do pico C1s para a amostra antes da irradiação (Figura 39 (d)), revela, além do pico referência em 284,6eV, um pico com menor energia de ligação, atribuído à presença de átomos de carbono em ambientes químicos de menor densidade eletrônica, ou seja, oxidados. Tal pico é esperado dado a presença dos ligantes ligados ao centro de Re(I). Após a irradiação, observa-se que o pico se desloca para energias de ligação ainda menores. Nos trabalhos de Dolgov *et al.*; (2015) e Lara *et al.*; (2018) o estudo de outras amostras (estanho e sílica) atribuíram à essa região (290 eV) à presença de ligações O=C-O, o que pode indicar que parte do CO₂ pode ter se adsorvido à superfície do fotocatalisador.

Figura 39 - Espectro de XPS para o Re-CuO antes e após irradiação.



Fonte: Da autora.

5 CONCLUSÃO

Os novos materiais híbridos sintetizados foram caracterizadas por espectroscopia de absorção no infravermelho. Em seus espectros, a ausência das bandas próximo à 1700 cm^{-1} , referente aos grupos carboxilatos do ligante, sugere que ambos estão ligados à superfície dos óxidos metálicos. A concentração do complexo imobilizado foi calculada por meio do espectro de absorção UV-Vis utilizando a Lei de Lambert-Beer, e verificou-se que as amostras apresentaram valores de concentração semelhantes. A maior diferença observada foi para o compósito sensibilizado Re-Nb₂O₅-180/CuO-1%, com $12\text{ }\mu\text{mol g}^{-1}$ de Re(I) em sua superfície, o que indica que parte dos sítios disponíveis foram bloqueadas pela interação do CuO com o pentóxido de nióbio.

As amostras híbridas foram avaliadas quanto as suas atividades de fotorredução do CO₂, e suas eficiências foram superiores a referência (K_{4-x}H_xNb₆O_{17esf}). A amostra de destaque foi o Re-Nb₂O₅-180/CuO-1%, que obteve altos valores de TON (370) e TOF ($16,0\text{ h}^{-1}$), confirmando que a interação das amostras de CuO e Nb₂O-180 promoveu uma maior separação das cargas fotogeradas, inibindo os processos de recombinação e permitindo que o complexo de Re(I) reduza o CO₂ a CO com alta seletividade. A amostra se mostrou estável mesmo após 56 h de teste.

Foi possível verificar, por meio do teste fotocatalítico utilizando o filtro de corte $\lambda=495\text{ nm}$, que, apesar do CuO ser responsável por aumentar a injeção de elétrons no sistema, é necessário a ativação do complexo de Re(I) para que mecanismo de redução ocorra, sendo o complexo o centro catalítico da amostra.

Logo, os resultados obtidos com os novos materiais híbridos sintetizados demonstram o potencial do sistema heterogêneo na fotorredução CO₂. E que é possível explorar diferentes estratégias de modificação, para aprimorar a eficiência catalítica das amostras, com maior seletividade e estabilidade na redução do CO₂. Além disso, estudos adicionais podem ser realizados para compreender melhor os mecanismos envolvidos na separação de cargas fotogeradas e na ativação do complexo de Re(I), visando a maximização da atividade catalítica.

6 PERSPECTIVAS

Diante dos resultados obtidos nesse trabalho, para maior compreensão do sistema proposto, outras análises são sugeridas:

- Análise de espectroscopia de refletância difusa dos compósitos e para as amostras híbridas, para verificar o quanto as amostras estão absorvendo na região do visível e estimar o valor de *band gap*;
- Estudos morfológicos através da microscopia eletrônica de transmissão acoplado a um EDS para verificar a dispersão entre as nanopartículas de CuO e de Nb₂O₅;
- Avaliação da estabilidade da amostra Re-Nb₂O₅-180/CuO-1% por meio da análise de XPS antes e após o processo de redução fotocatalítica do CO₂;
- Análise através da espectroscopia de absorção transiente, para investigação dos comportamentos de espécies transitórias, e assim investigar o mecanismo de reação.

As novas análises abrem caminho para uma série de estudos e aplicações futuras, para que novos materiais possam ser investigados, contribuindo para o avanço da ciência e tecnologia na área da catálise sustentável.

7 REFERÊNCIAS

ABDELLAH, M.; EL-ZOHR, A. M.; ANTILA, L. J.; WINDLE, C. D.; REISNER, E.; HAMMARSTRÖM, L. Time-Resolved IR Spectroscopy Reveals a Mechanism with TiO₂ as a Reversible Electron Acceptor in a TiO₂-Re Catalyst System for CO₂ Photoreduction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 139, n. 3, p. 1226–1232, 2017.

<https://doi.org/10.1021/jacs.6b11308>

ALLANGAWI, A.; ALZAIMOOR, E. F. H.; SHANAHAH, H. H.; MOHAMMED, H. A.; SAQER, H.; EL-FATTAH, A. A.; KAMEL, A. H. Carbon Capture Materials in Post-Combustion: Adsorption and Absorption-Based Processes. **C Journal of Carbon Research**, v. 9, n. 1, p. 17, 2023.

<https://doi.org/10.3390/c9010017>

ARESTA, M.; DIBENEDETTO, A.; ANGELINI, A. Catalysis for the valorization of exhaust carbon: From CO₂ to chemicals, materials, and fuels. Technological use of CO₂. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 3, p. 1709–1742, 2014.

<https://doi.org/10.1021/cr4002758>

ARGAZZI, R.; BERTOLASI, E.; CHIORBOLI, C.; BIGNOZZI, C. A.; ITOKAZU, M. K.; MURAKAMI IHA, N. Y. Intramolecular energy transfer processes in binuclear Re-Os complexes. **Inorganic Chemistry**, v. 40, n. 27, p. 6885–6891, 2001.

<https://doi.org/10.1021/ic010224y>

ÁVILA-LÓPEZ, M. A.; GAVRIELIDES, S.; LUO, X.; OJOAJOGWU, A. E.; TAN, J. Z. Y.; LUÉVANO-HIPÓLITO, E.; TORRES-MARTÍNEZ, L. M.; MAROTO-VALER, M. M. Comparative study of CO₂ photoreduction using different conformations of CuO photocatalyst: Powder, coating on mesh and thin film. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 50, p. 1–9, 2021.

<https://doi.org/10.1016/j.jcou.2021.101588>

BELLO, A.; DODOO-ARHIN, D.; MAKGOPA, K.; FABIANE, M.; MANYALA, N. Surfactant Assisted Synthesis of Copper Oxide (CuO) Leaf-like Nanostructures for Electrochemical Applications. **American Journal of Materials Science**, v. 4, n. 2, p. 64–73, 2014.

doi:10.5923/j.materials.20140402.03

BIESINGER, M. C. Advanced analysis of copper X-ray photoelectron spectra. **Surface and Interface Analysis**, v. 49, n. 13, p. 1325–1334, 2017.

<https://doi.org/10.1002/sia.6239>

BIZETO, M. A.; CONSTANTINO, V. R. L. Structural aspects and thermal behavior of the proton-exchanged layered niobate K₄Nb₆O₁₇. **Materials Research Bulletin**, v. 39, n. 11, p. 1729–1736, 2004.

<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2004.05.001>

BIZETO, M. A.; LEROUX, F.; SHIGUIHARA, A. L.; TEMPERINI, M. L. A.; SALA, O.; CONSTANTINO, V. R. L. Intralamellar structural modifications related to the proton exchanging in K₄Nb₆O₁₇ layered phase. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 71, n. 4, p. 560–564, 2010.

<https://doi.org/10.1016/j.jpics.2009.12.036>

BRAYNER, R.; BOZON-VERDURAZ, F. Niobium pentoxide prepared by soft chemical routes: Morphology, structure, defects and quantum size effect. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 5, n. 7, p. 1457–1466, 2003.

<https://doi.org/10.1039/b210055j>

BRUZIQUESI, C. G. O.; BALENA, J. G.; PEREIRA, M. C.; SILVA, A. C.; OLIVEIRA, L. A. Nióbio: Um Elemento Químico Estratégico para o Brasil. **Química Nova**, v. 42, n. 10, p. 1184–1188, 2019.

<https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170442>

BUSBY, M.; MATOUSEK, P.; TOWRIE, M.; VLČEK, A. Ultrafast excited-state dynamics preceding a ligand trans-Cis isomerization of *fac*-[Re(Cl)(CO)₃(t-4-styrylpyridine)₂] and *fac*-[Re(t-4-styrylpyridine)(CO)₃(2,2'-bipyridine)]⁺. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 109, n. 13, p. 3000–3008, 2005.

<https://doi.org/10.1021/jp044753+>

CECCHI, C. M. P.; CESARÍN-SOBRINHO, D.; FERREIRA, A. B. B.; NETTO-FERREIRA, J. C. New insights on the oxidation of unsaturated fatty acid methyl esters catalyzed by niobium(V) oxide. A study of the catalyst surface reactivity. **Catalysts**, v. 8, n. 1, 2018.

<https://doi.org/10.3390/catal8010006>

CHABEDA, D.; BHATTACHARYYA, D.; KELLY, H. R.; GEBRE, S. T.; TANGEN, I.; KUBIAK, C. P.; BATISTA, V. S.; LIAN, T. Unlocking the Facet-Dependent Ligand Exchange on Rutile TiO₂ of a Rhenium Bipyridyl Catalyst for CO₂ Reduction. **Journal of Physical Chemistry C**, 2023.

<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c00491>

CHANG, X.; WANG, T.; GONG, J. CO₂ photo-reduction: Insights into CO₂ activation and reaction on surfaces of photocatalysts. **Energy and Environmental Science**, v. 9, n. 7, p. 2177–2196, 2016.

<https://doi.org/10.1039/C6EE00383D>

CHARLES, H.; PAWAR, R. C.; KHAN, H.; LEE, C. S. Photocatalyst Engineering for Water-Based CO₂ Reduction Under Visible Light Irradiation to Enhance CO Selectivity: A Review of Recent Advances. **International Journal of Precision Engineering and Manufacturing - Green Technology**, 2023.

<https://doi.org/10.1007/s40684-023-00511-w>

CHEN, G.; WATERHOUSE, G. I. N.; SHI, R.; ZHAO, J.; LI, Z.; WU, L. Z.; TUNG, C. H.; ZHANG, T. From Solar Energy to Fuels: Recent Advances in Light-Driven C1 Chemistry. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 58, n. 49, p. 17528–17551, 2019.

<https://doi.org/10.1002/anie.201814313>

CHEN, Z.; LI, L.; CHENG, G. Selectively anchoring Cu(OH)₂ and CuO on amine-modified brookite TiO₂ for enhanced CO₂ photoreduction. **Carbon Letters**, p. 12, 2023.

<https://doi.org/10.1007/s42823-023-00497-0>

CULLITY, B. D. **Elements of X-RAY diffraction**. 2 ed., Addison-Wesley Publishing Company Inc., Phillippines., 1978. 569 p.

DENG, Q.; LI, M.; WANG, J.; ZHANG, P.; JIANG, K.; ZHANG, J.; HU, Z.; CHU, J. Exploring optoelectronic properties and mechanisms of layered ferroelectric K4Nb6O17 nanocrystalline films and nanolaminas. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, p. 1–13, 2017.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.06.019>

DIN, I. U.; SHAHARUN, M. S.; SUBBARAO, D.; NAEEM, A.; HUSSAIN, F. Influence of niobium on carbon nanofibres based Cu/ZrO₂ catalysts for liquid phase hydrogenation of CO₂ to methanol. **Catalysis Today**, v. 259, p. 303–311, 2016.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.06.019>

DOLGOV, A.; LOPAEV, D.; LEE, C. J.; ZOETHOUT, E.; MEDVEDEV, V.; YAKUSHEV, O.; BIJKERK, F. Characterization of carbon contamination under ion and hot atom bombardment in a tin-plasma extreme ultraviolet light source. **Applied Surface Science**, v. 353, p. 708–713, 2015.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.06.079>

DUBOSE, J. T.; KAMAT, P. V. Energy Versus Electron Transfer: Managing Excited-State Interactions in Perovskite Nanocrystal-Molecular Hybrids. **Chemical Reviews**, v. 122, n. 15, p. 12475–12494, 2022.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00172>

FANG, B.; XING, Y.; BONAKDARPOUR, A.; ZHANG, S.; WILKINSON, D. P. Photodriven reduction of CO₂ to CH₄. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 3, n. 10, p. 2381–2388, 2015.
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b00724>

FARIA, A. L. A.; CENTURION, H. A.; TORRES, J. A.; GONÇALVES, R. V.; RIBEIRO, L. S.; RIBERIO, C.; DA CRUZ, J. C.; NOGUEIRA, F. G. E. Enhancing Nb₂O₅ activity for CO₂ photoreduction through Cu nanoparticles cocatalyst deposited by DC-magnetron sputtering. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 53, n. September, p. 101739, 2021.
<https://doi.org/10.1016/j.jcou.2021.101739>

FAUSTINO, L. A. **Propriedades Fotoquímicas do Complexo *fac*-[Re(CO)₃(dcbH₂)(TRANS-STPY)]⁺**. 2018. 98 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Uerlândia, 2018.

FAUSTINO, L. A.; HORA MACHADO, A. E.; PATROCINIO, A. O. T. Photochemistry of *fac*-[Re(CO)₃(dcbH₂)(trans-stpy)]⁺: New Insights on the Isomerization Mechanism of Coordinated Stilbene-like Ligands. **Inorganic Chemistry**, v. 57, n. 5, p. 2933–2941, 2018.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b00093>

FAUSTINO, L. A.; SOUZA, B. L.; NUNES, B. N.; DUONG, A. T.; SIELAND, F.; BAHNEMANN, D. W.; PATROCINIO, A. O. T. Photocatalytic CO₂ Reduction by Re(I) Polypyridyl Complexes Immobilized on Niobates Nanoscrolls. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 6, n. 5, p. 6073–6083, 2018.
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b04713>

FREJ, M. L. **Fotoluminescência Stokes e Anti-Stokes em Vidros Calcogenetos**

(Ga₁₀Ge₂₅S₆₅) Dopados com Er³⁺. 2010. 106 f. Dissertação (Mestre em física) - Universidade Federal de Pernambuco, 2010.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. **Nature**, v. 238, p. 37–38, 1972.

<https://doi.org/10.1038/238037a0>

GERVASINI, A.; CARNITI, P.; BENNICI, S.; MESSI, C. Influence of the chemical nature of the support (Niobic Acid and Niobium Phosphate) on the surface and catalytic properties of supported CuO. **Chemistry of Materials**, v. 19, n. 6, p. 1319–1328, 2007.

<https://doi.org/10.1021/cm062503v>

GOMES, G. H. M.; MOHALLEM, N. D. S. Insights into the TT-Nb₂O₅ crystal structure behavior. **Materials Letters**, v. 318, n. March, p. 132136, 2022.

<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.132136>

HABISREUTINGER, S. N.; SCHMIDT-MENDE, L.; STOLARCZYK, J. K. Photocatalytic reduction of CO₂ on TiO₂ and other semiconductors. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 52, n. 29, p. 7372–7408, 2013.

<https://doi.org/10.1002/anie.201207199>

HAWECKER, J.; LEHN, J.-M.; ZIESSEL, R. Efficient photochemical reduction of CO₂ to CO by visible light irradiation of systems containing Re(bipy)(CO)₃X or Ru(bipy)₃²⁺-Co²⁺ combinations as homogeneous catalysts. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, v. 9, n. 9, p. 536–538, 1983.

<https://doi.org/10.1039/C39830000536>

HUG, H.; BADER, M.; MAIR, P.; GLATZEL, T. Biophotovoltaics: Natural pigments in dye-sensitized solar cells. **Applied Energy**, v. 115, p. 216–225, 2014.

<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.10.055>

KAYOKO, M.; POLO, S.; LU, D.; ALBERTO, C.; YUKIE, N.; IHA, M. Syntheses and spectroscopic characterization of *fac*-[Re(CO)₃(phen)(L)]PF₆, L = trans - and cis-1,2-bis(4-pyridyl)ethylene. **Inorganica Chimica Acta**, v. 313, p. 149–155, 2001.

[https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)00380-7](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)00380-7)

KHALIL, M.; GUNLAZUARDI, J.; IVANDINI, T. A.; UMAR, A. Photocatalytic conversion of CO₂ using earth-abundant catalysts: A review on mechanism and catalytic performance. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 113, n. November 2018, p. 109246, 2019.

<https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109246>

KO, E. I.; WEISSMAN, J. G. Structures of niobium pentoxide and their implications on chemical behavior. **Catalysis Today**, v. 8, n. 1, p. 27–36, 1990.

[https://doi.org/10.1016/0920-5861\(90\)87005-N](https://doi.org/10.1016/0920-5861(90)87005-N)

KOZUCH, S.; MARTIN, J. M. L. “ Turning Over ” Definitions in Catalytic Cycles. **ACS Catalysis**, v. 2, p. 2787-2794, 2012.

<https://doi.org/10.1021/cs3005264>

KUDO, A.; SAKATA, T. Effect of ion exchange on photoluminescence of layered niobates K₄Nb₆O₁₇ and KNb₃O₈. **Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 43, p. 17323–17326, 1996.

<https://doi.org/10.1021/jp9619806>

KUMAR, A.; KUMAR, P.; AATHIRA, M. S.; SINGH, D. P.; BEHERA, B.; JAIN, S. L. A bridged ruthenium dimer (Ru–Ru) for photoreduction of CO₂ under visible light irradiation. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 61, p. 381–387, 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.12.037>

KURAMOCHI, Y.; SATAKE, A. Photocatalytic CO₂ Reductions Catalyzed by meso-(1,10-Phenanthroline-2-yl)-Porphyrins Having a Rhenium(I) Tricarbonyl Complex. **Chemistry - A European Journal**, v. 26, n. 69, p. 16365–16373, 2020.

<https://doi.org/10.1002/chem.202002558>

KURIKI, R.; MAEDA, K. Development of hybrid photocatalysts constructed with a metal complex and graphitic carbon nitride for visible-light-driven CO₂ reduction. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 19, n. 7, p. 4938–4950, 2017.

<https://doi.org/10.1039/C6CP07973C>

LAMB, W. F.; WIEDMANN, T.; PONGRATZ, J.; ANDREW, R.; CRIPPA, M.; OLIVIER, J. G. J.; WIEDENHOFER, D.; MATTIOLI, G.; KHOURDAJIE, A. Al; HOUSE, J.; PACHAURI, S.; FIGUEROA, M.; SAHEB, Y.; SLADE, R.; HUBACEK, K.; SUN, L.; RIBEIRO, S. K.; KHENNAS, S.; DE LA RUE DU CAN, S.; CHAPUNGU, L.; DAVIS, S. J.; BASHMAKOV, I.; DAI, H.; DHAKAL, S.; TAN, X.; GENG, Y.; GU, B.; MINX, J. A review of trends and drivers of greenhouse gas emissions by sector from 1990 to 2018. **Environmental Research Letters**, v. 16, n. 7, 2021.

<https://doi.org/10.1088/1748-9326/abee4e>

LANG, P.; PFRUNDER, M.; QUACH, G.; BRAUN-CULA, B.; MOORE, E. G.; SCHWALBE, M. Sensitized Photochemical CO₂ Reduction by Hetero-Pacman Compounds Linking a Re I Tricarbonyl with a Porphyrin Unit. **Chemistry - A European Journal**, v. 25, n. 17, p. 4509–4519, 2019.

<https://doi.org/10.1002/chem.201806347>

LARA, G. G.; ANDRADE, G. F.; CIPRESTE, M. F.; DA SILVA, W. M.; GASTELOIS, P. L.; GOMES, D. A.; DE MIRANDA, M. C.; DE ALMEIDA MACEDO, W. A.; NEVES, M. J.; DE SOUSA, E. M. B. Protection of normal cells from irradiation bystander effects by silica-flufenamic acid nanoparticles. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 29, n. 8, 2018.

<https://doi.org/10.1007/s10856-018-6134-5>

LEE, E. J. H.; RIBEIRO, C.; LONGO, E.; LEITE, E. R. Oriented attachment: An effective mechanism in the formation of anisotropic nanocrystals. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 44, p. 20842–20846, 2005.

<https://doi.org/10.1021/jp0532115>

LEITE, E. R.; VILA, C.; BETTINI, J.; LONGO, E. Synthesis of niobia nanocrystals with controlled morphology. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 37, p. 18088–18090, 2006.

<https://doi.org/10.1021/jp0642544>

LI, D.; LI, Q.; HE, J.; HU, L.; HU, J. Niobate nanoscroll composite with Fe₂O₃ particles under

moderate conditions: Assembly and application research. **New Journal of Chemistry**, v. 40, n. 1, p. 136–143, 2016.

<https://doi.org/10.1039/C5NJ02120K>

LI, P.; OUYANG, S.; ZHANG, Y.; KAKO, T.; YE, J. Surface-coordination-induced selective synthesis of cubic and orthorhombic NaNbO_3 and their photocatalytic properties. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 4, p. 1185–1191, 2013.

<https://doi.org/10.1039/C2TA00260D>

LI, X.; PAN, H.; LI, W.; ZHUANG, Z. Photocatalytic reduction of CO_2 to methane over HNb_3O_8 nanobelts. **Applied Catalysis A: General**, v. 413–414, n. 301, p. 103–108, 2012.

<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.10.044>

LI, Y.; YIN, Q.; ZENG, Y.; LIU, Z. Hollow spherical biomass derived-carbon dotted with $\text{SnS}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ Z-scheme heterojunction for efficient CO_2 photoreduction into CO. **Chemical Engineering Journal**, v. 438, n. March, p. 135652, 2022.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.135652>

LIANG, S.; CHEN, Y.; HAN, W.; JIAO, Y.; LI, W.; TIAN, G. Hierarchical S-scheme titanium dioxide@cobalt-nickel based metal–organic framework nanotube photocatalyst for selective carbon dioxide photoreduction to methane. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 630, p. 11–22, 2023.

<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.09.115>

LIU, C.; FENG, Y.; HAN, Z.; SUN, Y.; WANG, X.; ZHANG, Q.; ZOU, Z. Z-scheme N-doped $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ heterojunction with superior visible-light-driven photocatalytic activity for organic pollutant removal and hydrogen production. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 42, n. 1, p. 164–174, 2021.

[https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(20\)63608-7](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(20)63608-7)

LIU, D.; ZENG, M.; LI, Z.; ZHU, Z.; CHEN, Y.; THUMMAVICHAI, K.; OLA, O.; WANG, N.; ZHU, Y. Interfacial construction of $\text{P25}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ composites for selective CO_2 photoreduction to CO in gas–solid reactions. **RSC Advances**, v. 13, n. 13, p. 8564–8576, 2023.

<https://doi.org/10.1039/D3RA00418J>

LIU, L.; ZHANG, Y.; HUANG, H. Junction Engineering for Photocatalytic and Photoelectrocatalytic CO_2 Reduction. **Solar RRL**, v. 5, n. 2, p. 1–19, 2021.

<https://doi.org/10.1002/solr.202000430>

LOPES, O. F.; PARIS, E. C.; RIBEIRO, C. Synthesis of Nb_2O_5 nanoparticles through the oxidant peroxide method applied to organic pollutant photodegradation: A mechanistic study. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 144, p. 800–808, 2014.

<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.08.031>

LOW, J.; CHENG, B.; YU, J. Surface modification and enhanced photocatalytic CO_2 reduction performance of TiO_2 : a review. **Applied Surface Science**, v. 392, p. 658–686, 2017.

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.09.093>

LUISA MARIN, M.; HALLETT-TAPLEY, G. L.; IMPELLIZZERI, S.; FASCIANI, C.; SIMONCELLI, S.; NETTO-FERREIRA, J. C.; SCAIANO, J. C. Synthesis, acid properties and

catalysis by niobium oxide nanostructured materials. **Catalysis Science and Technology**, v. 4, n. 9, p. 3044–3052, 2014.

<https://doi.org/10.1039/C4CY00238E>

MACAK, T.; HRON, J.; STUSEK, J. A causal model of the sustainable use of resources: A case study on a woodworking process. **Sustainability**, v. 12, p. 1–22, 2020.

<https://doi.org/10.3390/su12219057>

MAÇZKA, M.; PTAK, M.; MAJCHROWSKI, A.; HANUZA, J. Raman and IR spectra of $K_4Nb_6O_{17}$ and $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$ single crystals. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 42, n. 2, p. 209–213, 2011.

<https://doi.org/10.1002/jrs.2668>

MAEDA, K. Metal-Complex/Semiconductor Hybrid Photocatalysts and Photoelectrodes for CO_2 Reduction Driven by Visible Light. **Advanced Materials**, v. 31, n. 25, 2019.

<https://doi.org/10.1002/adma.201808205>

MAEDA, K.; EGUCHI, M.; YOUNGBLOOD, W. J.; MALLOW, T. E. Niobium oxide nanoscrolls as building blocks for dye-sensitized hydrogen production from water under visible light irradiation. **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 21, p. 6770–6778, 2008.

<https://doi.org/10.1021/cm801807b>

MAJID, A.; TUNNEY, J.; ARGUE, S.; KINGSTON, D.; POST, M.; MARGESON, J.; GARDNER, G. J. Characterization of CuO phase in SnO_2 -CuO prepared by the modified Pechini method. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 53, n. 2, p. 390–398, 2010.

<https://doi.org/10.1007/s10971-009-2108-x>

MAO, J.; LI, K.; PENG, T. Recent advances in the photocatalytic CO_2 reduction over semiconductors. **Catalysis Science and Technology**, v. 3, n. 10, p. 2481–2498, 2013.

<https://doi.org/10.1039/c3cy00345k>

MARSCHALL, R. Semiconductor composites: Strategies for enhancing charge carrier separation to improve photocatalytic activity. **Advanced Functional Materials**, v. 24, n. 17, p. 2421–2440, 2014.

<https://doi.org/10.1002/adfm.201303214>

MOHSIN, M.; KAMRAN, H. W.; ATIF NAWAZ, M.; SAJJAD HUSSAIN, M.; DAHRI, A. S. Assessing the impact of transition from nonrenewable to renewable energy consumption on economic growth-environmental nexus from developing Asian economies. **Journal of Environmental Management**, v. 284, p. 111999, 2021.

<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.111999>

MONIZ, S. J. A.; TANG, J. Charge transfer and photocatalytic activity in CuO/TiO₂ nanoparticle heterojunctions synthesised through a rapid, one-pot, microwave solvothermal route. **ChemCatChem**, v. 7, n. 11, p. 1659–1667, 2015.

<https://doi.org/10.1002/cctc.201500315>

MORRIS, A. J.; MEYER, G. J.; FUJITA, E. Molecular approaches to the photocatalytic reduction of carbon dioxide for solar fuels. **Accounts of Chemical Research**, v. 42, n. 12, p. 1983–1994, 2009.

<https://doi.org/10.1021/ar9001679>

MÜLLER, A. V.; GONÇALVES, MÁRCIA, R.; RAMOS, L. D.; POLO, A. S.; FRIM, K. P. A. Importância do Estado Excitado ³MLCT de Compostos de Ru(II), Re(I) E Ir(III) no Desenvolvimento de Fotossensores, OLEDs e Fotorredução de CO₂. **Química Nova**, v. 40, n. 2, p. 200–213, 2017.

<https://doi.org/10.21577/0100-4042.20160170>

MÜLLER, A. V.; FAUSTINO, L. A.; DE OLIVEIRA, K. T.; PATROCINIO, A. O. T.; POLO, A. S. Visible-Light-Driven Photocatalytic CO₂ Reduction by Re(I) Photocatalysts with N-Heterocyclic Substituents. **ACS Catalysis**, v. 13, n. 1, p. 633–646, 2023.

<https://doi.org/10.1021/acscatal.2c05521>

NAKADA, A.; KOIKE, K.; MAEDA, K.; ISHITANI, O. Highly efficient visible-light-driven CO₂ reduction to CO using a Ru(II)-Re(I) supramolecular photocatalyst in an aqueous solution. **Green Chemistry**, v. 18, n. 1, p. 139–143, 2016.

<https://doi.org/10.1039/C5GC01720C>

NAKATO, T.; KURODA, K.; KATO, C. Photochemical behavior of intercalation compounds of layered niobates with methylviologen. **Catalysis Today**, v. 16, n. 3–4, p. 471–478, 1993.

[https://doi.org/10.1016/0920-5861\(93\)80087-H](https://doi.org/10.1016/0920-5861(93)80087-H)

NICO, C.; MONTEIRO, T.; GRAÇA, M. P. F. Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects. **Progress in Materials Science**, v. 80, p. 1–37, 2016.

<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2016.02.001>

NOGUEIRA, A. E.; DA SILVA, G. T. S. T.; OLIVEIRA, J. A.; TORRES, J. A.; DA SILVA, M. G. S.; CARMO, M.; RIBEIRO, C. Unveiling CuO role in CO₂ photoreduction process – Catalyst or reactant? **Catalysis Communications**, v. 137, n. January, p. 105929, 2020a.

<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2020.105929>

NOGUEIRA, A. E.; GIROTO, A. S.; NETO, A. B. S.; RIBEIRO, C. CuO synthesized by solvothermal method as a high capacity adsorbent for hexavalent chromium. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 498, p. 161–167, 2016.

<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.03.022>

NOGUEIRA, A. E.; LOPES, O. F.; NETO, A. B. S.; RIBEIRO, C. Enhanced Cr(VI) photoreduction in aqueous solution using Nb₂O₅/CuO heterostructures under UV and visible irradiation. **Chemical Engineering Journal**, v. 312, p. 220–227, 2017.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.11.135>

NOGUEIRA, A. E.; OLIVEIRA, J. A.; DA SILVA, G. T. S. T.; RIBEIRO, C. Insights into the role of CuO in the CO₂ photoreduction process. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, p. 1–11, 2019.

<https://doi.org/10.1038/s41598-018-36683-8>

NOGUEIRA, A. E.; SILVA, G. T. S. T.; OLIVEIRA, J. A.; LOPES, O. F.; TORRES, J. A.; CARMO, M.; RIBEIRO, C. CuO Decoration Controls Nb₂O₅ Photocatalyst Selectivity in CO₂ Reduction. **ACS Applied Energy Materials**, v. 3, n. 8, p. 7629–7636, 2020b.

<https://doi.org/10.1021/acsaem.0c01047>

NUNES, B. N.; BAHNEMANN, D. W.; PATROCINIO, A. O. T. Photoinduced H₂ Evolution

by Hexaniobate Sheets Grafted with Metal Ions: The Fate of Photogenerated Carriers. **ACS Applied Energy Materials**, v. 4, n. 4, p. 3681–3692, 2021.

<https://doi.org/10.1021/acsaem.1c00128>

NUNES, B. N.; LOPES, O. F.; PATROCINIO, A. O. T.; BAHNEMANN, D. W. Recent advances in niobium-based materials for photocatalytic solar fuel production. **Catalysts**, v. 10, n. 126, p. 31, 2020.

<https://doi.org/10.3390/catal10010126>

OLIVEIRA, J. A.; TORRES, J. A.; GONÇALVES, R. V.; RIBEIRO, C.; NOGUEIRA, F. G. E.; RUOTOLO, L. A. M. Photocatalytic CO₂ reduction over Nb₂O₅/basic bismuth nitrate nanocomposites. **Materials Research Bulletin**, v. 133, p. 111073, 2021.

<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2020.111073>

PANICH, J.; FONG, B.; SINGER, S. W. Metabolic Engineering of *Cupriavidus necator* H16 for Sustainable Biofuels from CO₂. **Trends in Biotechnology**, v. 39, n. 4, p. 412–424, 2021.

<https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2021.01.001>

PAPCKE, A.; FRIEDRICH, A.; LOCHBRUNNER, S. Revealing the initial steps in homogeneous photocatalysis by time-resolved spectroscopy. **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 32, n. 15, 2020.

<https://doi.org/10.1088/1361-648X/ab5ed1>

PATROCINIO, A. O. T.; FRIN, K. P. M.; MURAKAMI IHA, N. Y. Solid state molecular device based on a rhenium(I) polypyridyl complex immobilized on TiO₂ films. **Inorganic Chemistry**, v. 52, n. 10, p. 5889–5896, 2013.

<https://doi.org/10.1021/ic3028572>

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução á Espectroscopia**. 4 ed. Bellingham, Washington: Cengage Learning, 2010.

PEREIRA, D. C.; DE FARIA, D. L. A.; CONSTANTINO, V. R. L. CuII hydroxy salts: Characterization of layered compounds by vibrational spectroscopy. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 17, n. 8, p. 1651–1657, 2006.

<https://doi.org/10.1590/S0103-50532006000800024>

POTENZA, R. F.; QUINTANA, G. O.; CARDOSO, A. M.; TSAI, D. S.; CREMER, M. S.; SILVA, F. B.; CARVALHO, K.; COLUNA, I.; SHIMBO, J.; SILVA, C.; SOUZA, E.; ZIMBRES, B.; ALENCAR, A.; ANGELO, C.; AZEVEDO, T. Análise das emissões brasileiras de gases de efeito estufa e suas implicações para as metas climáticas do Brasil 1970 – 2020 gases de efeito estufa. **SEEG**, 2021.

POUDYAL, L.; ADHIKARI, K. Environmental sustainability in cement industry: An integrated approach for green and economical cement production. **Resources, Environment and Sustainability**, v. 4, p. 100024, 2021.

<https://doi.org/10.1016/j.resenv.2021.100024>

QARAAH, F. A.; MAHYOUB, S. A.; HEZAM, A.; QARAAH, A.; XIN, F.; XIU, G. Synergistic effect of hierarchical structure and S-scheme heterojunction over O-doped g-C₃N₄/N-doped Nb₂O₅ for highly efficient photocatalytic CO₂ reduction. **Applied Catalysis B**:

Environmental, v. 315, n. May, p. 121585–121596, 2022.

<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121585>

QIN, S.; XIN, F.; LIU, Y.; YIN, X.; MA, W. Photocatalytic reduction of CO₂ in methanol to methyl formate over CuO-TiO₂ composite catalysts. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 356, n. 1, p. 257–261, 2011.

<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.12.034>

QUE, M.; CAI, W.; CHEN, J.; ZHU, L.; YANG, Y. Recent advances in g-C₃N₄ composites within four types of heterojunctions for photocatalytic CO₂ reduction. **Nanoscale**, v. 13, n. 14, p. 6692–6712, 2021.

<https://doi.org/10.1039/D0NR09177D>

RAHIMI, F. A.; DEY, S.; VERMA, P.; MAJI, T. K. Photocatalytic CO₂ Reduction Based on a Re(I)-Integrated Conjugated Microporous Polymer: Role of a Sacrificial Electron Donor in Product Selectivity and Efficiency. **ACS Catalysis**, n. 1, p. 5969–5978, 2023.

<https://doi.org/10.1021/acscatal.3c00053>

REITHMEIER, R.; BRUCKMEIER, C.; RIEGER, B. Conversion of CO₂ via visible light promoted homogeneous redox catalysis. **Catalysts**, v. 2, n. 4, p. 544–571, 2012.

<https://doi.org/10.3390/catal2040544>

ROTUNDO, L.; GOBETTO, R.; NERVI, C. Electrochemical CO₂ reduction with earth-abundant metal catalysts. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 31, p. 100509, 2021.

<https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2021.100509>

SAKAI, Y.; NINOMIYA, S.; HIRAOKA, K. XPS depth analysis of CuO by electrospray droplet impact. **Surface and Interface Analysis**, v. 44, n. 8, p. 938–941, 2012.

<https://doi.org/10.1002/sia.4843>

SALEH, T. A. Organic–inorganic hybrid nanocomposites for the photoreduction of CO₂: environment and energy technologies. **Bulletin of Materials Science**, v. 45, n. 4, p. 2–8, 2022.

<https://doi.org/10.1007/s12034-022-02807-0>

SHAKERI, J.; FARROKHPOUR, H.; HADADZADEH, H.; JOSHAGHANI, M. Photoreduction of CO₂ to CO by a mononuclear Re(I) complex and DFT evaluation of the photocatalytic mechanism. **RSC Advances**, v. 5, p. 41125–41134, 2015.

<https://doi.org/10.1039/C5RA02002F>

SHIGUIHARA, A. L. **Hexaniobato Lamelar: Estudos de Esfoliação e Intercalação**. 2004. 102 f. Dissertação (Mestrado em química) - Universidade de São Paulo USP, 2004.

SHIGUIHARA, A. L.; BIZETO, M. A.; CONSTANTINO, V. R. L. Exfoliation of layered hexaniobate in tetra(n-butyl)ammonium hydroxide aqueous solution. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 295, n. 1–3, p. 123–129, 2007.

<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.08.040>

SHIRLEY, H.; SEXTON, T. M.; LIYANAGE, N. P.; PALMER, C. Z.; MCNAMARA, L. E.; HAMMER, N. I.; TSCHUMPER, G. S.; DELCAMP, J. H. Effect of “X” Ligands on the Photocatalytic Reduction of CO₂ to CO with Re(pyridylNHC-CF₃)(CO)₃X Complexes.

European Journal of Inorganic Chemistry, v. 2020, n. 19, p. 1844–1851, 2020.

<https://doi.org/10.1002/ejic.202000283>

SHIZUNO, M.; KATO, K.; NISHIOKA, S.; KANAZAWA, T.; SAITO, D.; NOZAWA, S.; YAMAKATA, A.; ISHITANI, O.; MAEDA, K. Effects of a Nanoparticulate TiO₂ Modifier on the Visible-Light CO₂ Reduction Performance of a Metal-Complex/Semiconductor Hybrid Photocatalyst. **ACS Applied Energy Materials**, v. 5, n. 8, p. 9479–9486, 2022.

<https://doi.org/10.1021/acsaem.2c01052>

SIDDIKI, S. M. A. H.; RASHED, M. N.; ALI, M. A.; TOYAO, T.; HIRUNSI, P.; EHARA, M.; SHIMIZU, K.-I. Lewis Acid Catalysis of Nb₂O₅ for Reactions of Carboxylic Acid Derivatives in the Presence of Basic Inhibitors. **ChemCatChem**, v. 11, n. 1, p. 383–396, 2019.

<https://doi.org/10.1002/cctc.201801239>

SILVA, C. H. B.; GALIOTE, N. A.; HUGUENIN, F.; TEIXEIRA-NETO, É.; CONSTANTINO, V. R. L.; TEMPERINI, M. L. A. Spectroscopic, morphological and electrochromic characterization of layer-by-layer hybrid films of polyaniline and hexaniobate nanoscrolls. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 28, p. 14052–14060, 2012.

<https://doi.org/10.1039/c2jm31531a>

SILVA, G.; LOPES, O.; DIAS, E.; TORRES, J.; NOGUEIRA, A.; FAUSTINO, L.; PRADO, F.; PATROCÍNIO, A.; RIBEIRO, C. Redução de CO₂ em Hidrocarbonetos e Oxigenados: Fundamentos, Estratégias e Desafios. **Química Nova**, v. 44, n. 8, p. 963–981, 2021.

<https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170745>

SILVA, G. T. S. T.; NOGUEIRA, A. E.; OLIVEIRA, J. A.; TORRES, J. A.; LOPES, O. F.; RIBEIRO, C. Acidic surface niobium pentoxide is catalytic active for CO₂ photoreduction. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 242, p. 349–357, 2019.

<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.10.017>

SKRODCZKY, K.; ANTUNES, M. M.; HAN, X.; SANTANGELO, S.; SCHOLZ, G.; VALENTE, A. A.; PINNA, N.; RUSSO, P. A. Niobium pentoxide nanomaterials with distorted structures as efficient acid catalysts. **Communications Chemistry**, v. 2, n. 1, p. 1–11, 2019.

<https://doi.org/10.1038/s42004-019-0231-3>

SU, Z.; LUO, Y.; SHI, J.; FENG, J.; LI, X.; ZHANG, J.; SU, C. Manipulating the Reaction Pathway of CO₂ Photoreduction via the Microenvironment of a Re Molecular Catalyst. **Journal of Physical Chemistry Letters**, p. 3208–3215, 2023.

<https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.3c00459>

TAKEDA, H.; KOIKE, K.; INOUE, H.; ISHITANI, O. Development of an Efficient Photocatalytic System for CO₂ Reduction Using Rhenium(I) Complexes Based on Mechanistic Studies. **J. AM. CHEM. SOC.**, v. 130, n. 1, p. 2023–2031, 2008.

<https://doi.org/10.1021/ja077752e>

THOMAS, C.; WITTIG, M.; RIEGER, B. The Puzzling Question about the Origin of the Second Electron in the Molecular Photocatalytic Reduction of CO₂. **ChemCatChem**, v. 14, p. 10, 2022.

<https://doi.org/10.1002/cctc.202200841>

TJANDRA, A. D.; HUANG, J. Photocatalytic carbon dioxide reduction by photocatalyst innovation. **Chinese Chemical Letters**, v. 29, n. 6, p. 734–746, 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2018.03.017>

TRAN, T. H.; NGUYEN, V. T. Copper Oxide Nanomaterials Prepared by Solution Methods, Some Properties, and Potential Applications: A Brief Review. **International Scholarly Research Notices**, v. 2014, p. 1–14, 2014.

<https://doi.org/10.1155/2014/856592>

ÜCKER, C. L.; RIEMKE, F.; GOETZKE, V.; MOREIRA, M. L.; RAUBACH, C. W.; LONGO, E.; CAVA, S. Facile preparation of Nb₂O₅/TiO₂ heterostructures for photocatalytic application. **Chemical Physics Impact**, v. 4, p. 100079, 2022.

<https://doi.org/10.1016/j.chphi.2022.100079>

VOSLOO, A. C. Fischer–Tropsch: a futuristic view. **Fuel Processing Technology**, v. 71, p. 149–155, 2001.

[https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(01\)00143-6](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(01)00143-6)

WANG, L.; QIU, J.; WU, N.; YU, X.; AN, X. TiO₂/CsPbBr₃ S-scheme heterojunctions with highly improved CO₂ photoreduction activity through facet-induced Fermi level modulation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 629, p. 206–214, 2023.

<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.08.120>

WANG, W.; ZHOU, Q.; FEI, X.; HE, Y.; ZHANG, P.; ZHANG, G.; PENG, L.; XIE, W. Synthesis of CuO nano- and micro-structures and their Raman spectroscopic studies. **CrystEngComm**, v. 12, n. 7, p. 2232–2237, 2010.

<https://doi.org/10.1039/b919043k>

WINDLE, C. D.; PASTOR, E.; REYNAL, A.; WHITWOOD, A. C.; VAYNZOF, Y.; DURRANT, J. R.; PERUTZ, R. N.; REISNER, E. Improving the photocatalytic reduction of CO₂ to CO through immobilisation of a molecular Re catalyst on TiO₂. **Chemistry - A European Journal**, v. 21, n. 9, p. 3746–3754, 2015.

<https://doi.org/10.1002/chem.201405041>

WON, D. II; LEE, J. S.; JI, J. M.; JUNG, W. J.; SON, H. J.; PAC, C.; KANG, S. O. Highly Robust Hybrid Photocatalyst for Carbon Dioxide Reduction: Tuning and Optimization of Catalytic Activities of Dye/TiO₂/Re(I) Organic-Inorganic Ternary Systems. **Journal of the American Chemical Society**, v. 137, n. 42, p. 13679–13690, 2015.

<https://doi.org/10.1021/jacs.5b08890>

WOOD, D. L.; TAUC, J. Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors. **Physical Review B**, v. 5, n. 8, p. 3144–3151, 1972.

<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.5.3144>

WU, J.; HUANG, Y.; YE, W.; LI, Y. CO₂ Reduction: From the Electrochemical to Photochemical Approach. **Advanced Science**, v. 4, n. 11, p. 1–29, 2017.

<https://doi.org/10.1002/advs.201700194>

WU, J.; LI, K.; YANG, S.; SONG, C.; GUO, X. In-situ construction of BiOBr/Bi₂WO₆ S-scheme heterojunction nanoflowers for highly efficient CO₂ photoreduction: Regulation of

morphology and surface oxygen vacancy. **Chemical Engineering Journal**, v. 452, p. 139493, 2023.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.139493>

XU, L.; ZHENG, G.; PEI, S.; WANG, J. Investigation of optical bandgap variation and photoluminescence behavior in nanocrystalline CuO thin films. **Optik**, v. 158, p. 382–390, 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2017.12.138>

YAMAZAKI, Y.; TAKEDA, H.; ISHITANI, O. Photocatalytic reduction of CO₂ using metal complexes Yasuomi. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 25, n. 4, p. 106–137, 2015.

<https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2015.09.001>

YAN, J.; WU, G.; GUAN, N.; LI, L. Nb₂O₅/TiO₂ heterojunctions: Synthesis strategy and photocatalytic activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 152–153, n. 1, p. 280–288, 2014.

<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.01.049>

YANG, J.; HOU, Y.; SUN, J.; LIANG, T.; ZHU, T.; LIANG, J.; LU, X.; YU, Z.; ZHU, H.; WANG, S. Cu doping and Ti₃C₂OH quantum dots co-modifications of Zn₃In₂S₆ boosted photocatalytic reduction of CO₂ to CO via accelerating carriers transfer and enhancing CO₂ adsorption and activation. **Chemical Engineering Journal**, v. 452, p. 139522, 2023.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.139522>

YANG, X.; LI, K.; WANG, G.; LI, X.; ZHOU, P.; DING, S.; LYU, Z.; CHANG, Y. C.; ZHOU, Y.; ZHU, W. 2D Catalysts for CO₂ Photoreduction: Discussing Structure Efficiency Strategies and Prospects for Scaled Production Based on Current Progress. **Chemistry - A European Journal**, v. 28, p. 22, 2022.

<https://doi.org/10.1002/chem.202201881>

YANO, T.; EBIZUKA, M.; SHIBATA, S.; YAMANE, M. Anomalous chemical shifts of Cu 2p and Cu LMM Auger spectra of silicate glasses. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 131–132, p. 133–144, 2003.

[https://doi.org/10.1016/S0368-2048\(03\)00126-9](https://doi.org/10.1016/S0368-2048(03)00126-9)

ZAPPIA, S.; PERJU, E.; BEJAN, A.; COROABA, A.; BOSSOLA, F.; ZENG, J.; SASSONE, D.; MARIN, L.; DESTRI, S.; PORZIO, W. Microporous Polymelamine Framework Functionalized with Re(I) Tricarbonyl Complexes for CO₂ Absorption and Reduction. **Polymers**, v. 14, n. 24, 2022.

<https://doi.org/10.3390/polym14245472>

ZHANG, S.; FAN, Q.; XIA, R.; MEYER, T. J. CO₂ Reduction: From Homogeneous to Heterogeneous Electrocatalysis. **Accounts of Chemical Research**, v. 53, n. 1, p. 255–264, 2020.

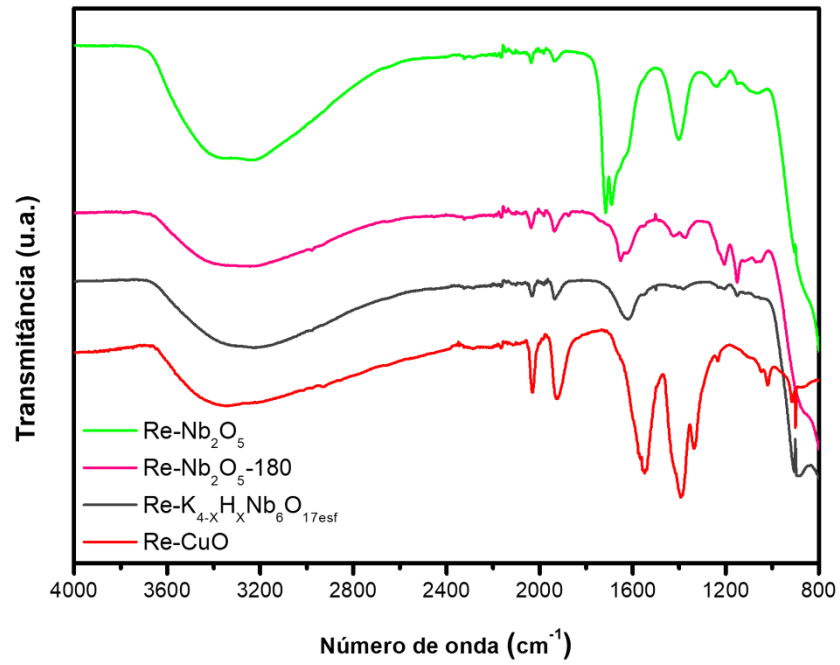
<https://doi.org/10.1021/acs.accounts.9b00496>

ZHAO, L.; WANG, J.; YANG, W.; HOU, H.; YAN, R. Efficient photoreduction of carbon dioxide into carbon-based fuels: a review. **Environmental Chemistry Letters**, p. 15, 2023.

<https://doi.org/10.1007/s10311-023-01576-4>

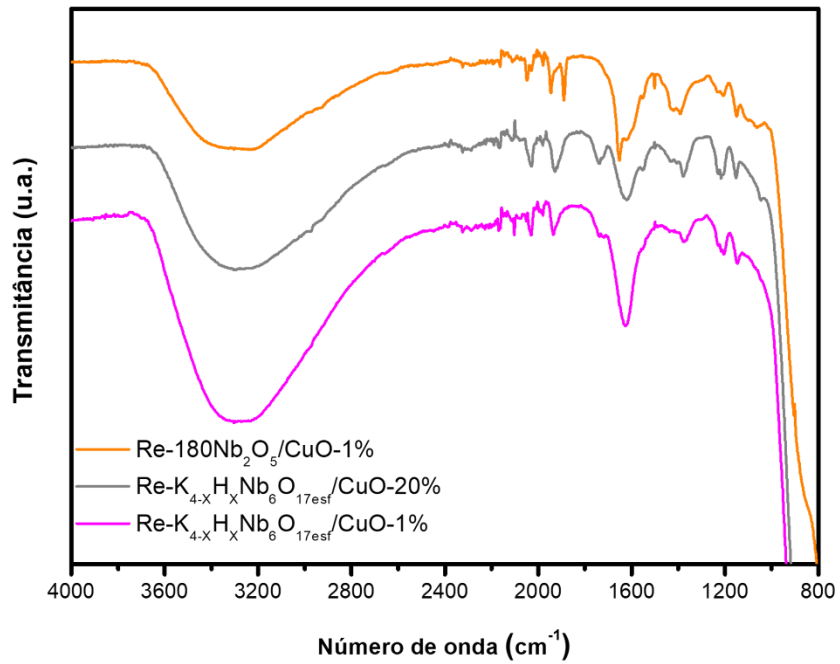
8 APÊNDICE

Figura S1- Espectro de absorção na região do infravermelho para as amostras híbridas.



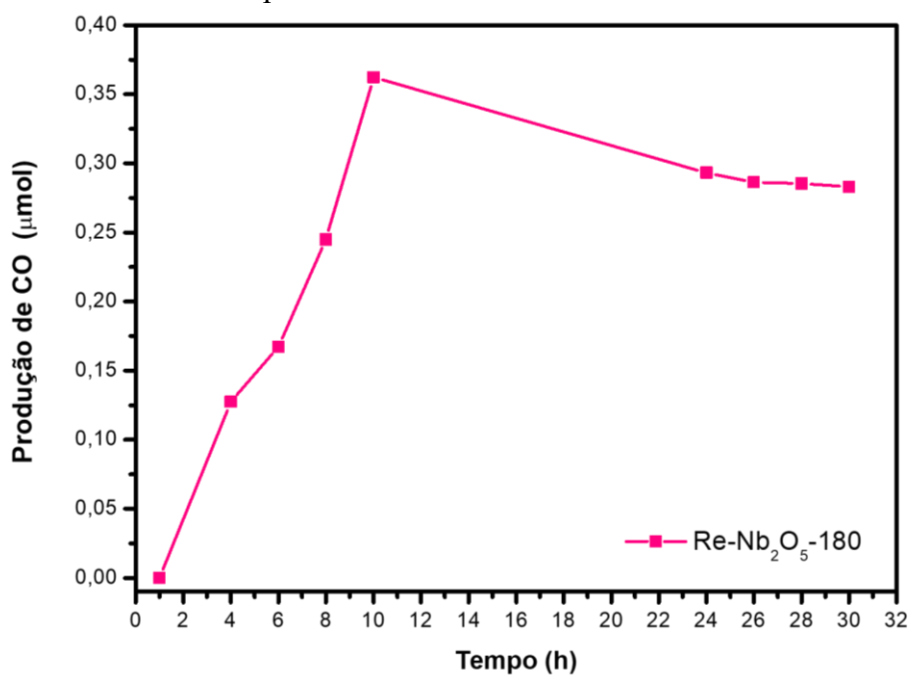
Fonte: Da autora.

Figura S2- Espectro de absorção na região do infravermelho dos compósitos sensibilizados.



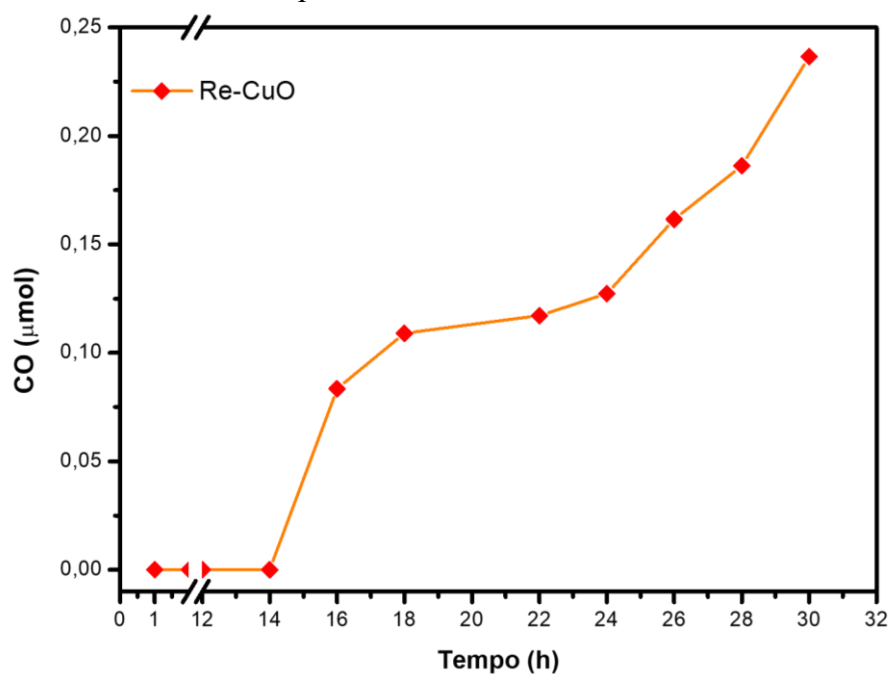
Fonte: Da autora.

Figura S3- Cinética da produção de CO sob irradiação visível, utilizando DMF/TEOA (5:1) para a amostra Re-Nb₂O₅-180.



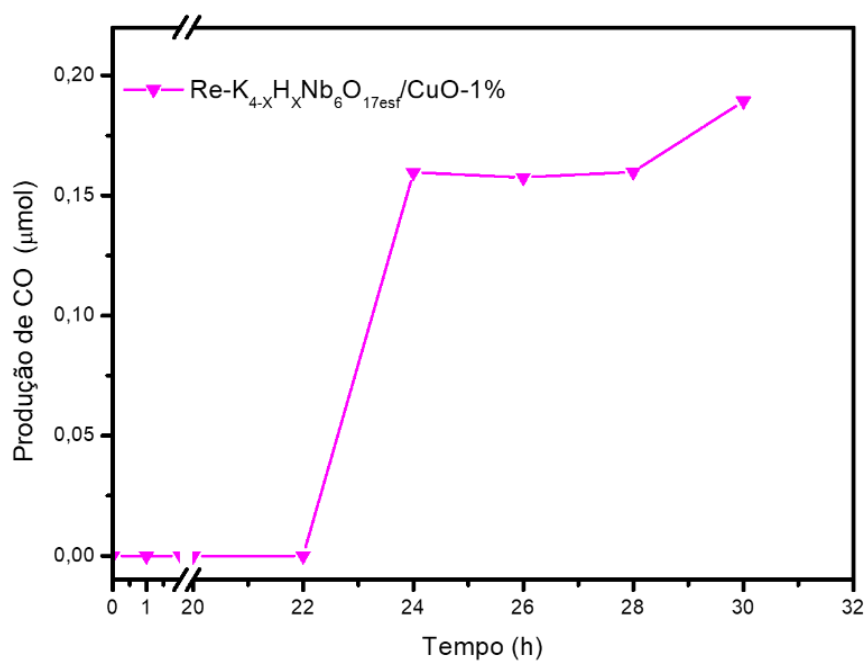
Fonte: Da autora.

Figura S4- Cinética da produção de CO sob irradiação visível, utilizando DMF/TEOA (5:1) para a amostra Re-CuO.



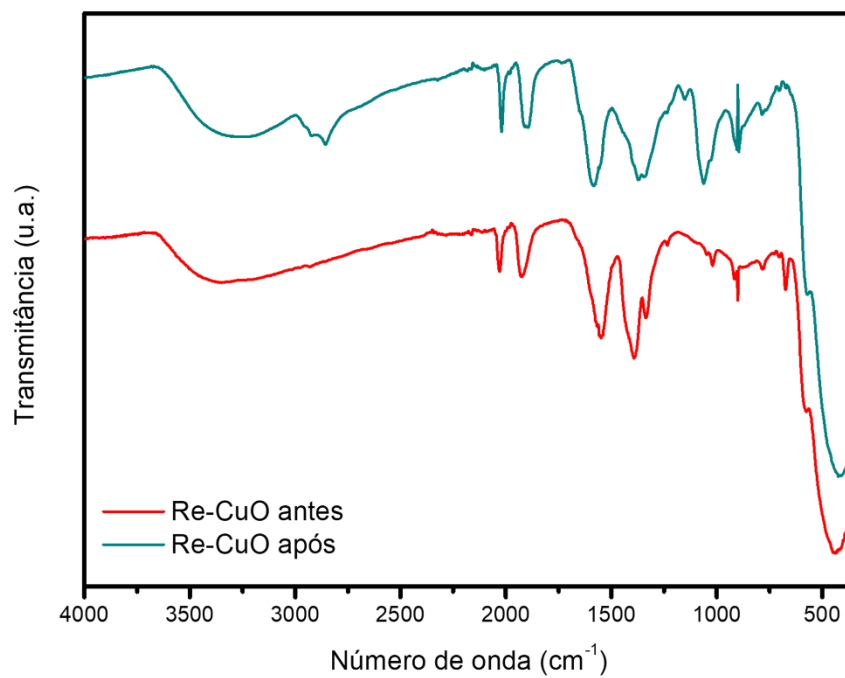
Fonte: Da autora.

Figura S5- Cinética da produção de CO sob irradiação visível, utilizando DMF/TEOA (5:1) para a amostra $\text{Re-K}_{4-x}\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{17}\text{esf}/\text{CuO}1\%$.



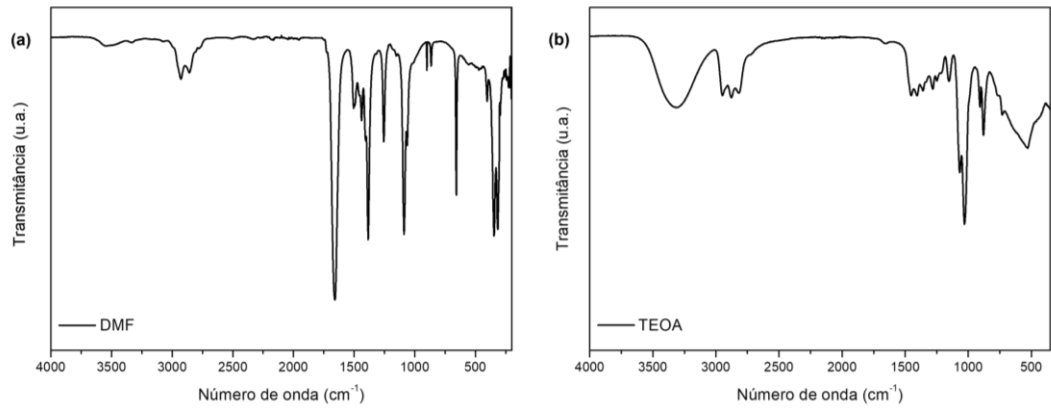
Fonte: Da autora.

Figura S6- Espectro na região do infravermelho antes e após irradiar para o híbrido Re-CuO



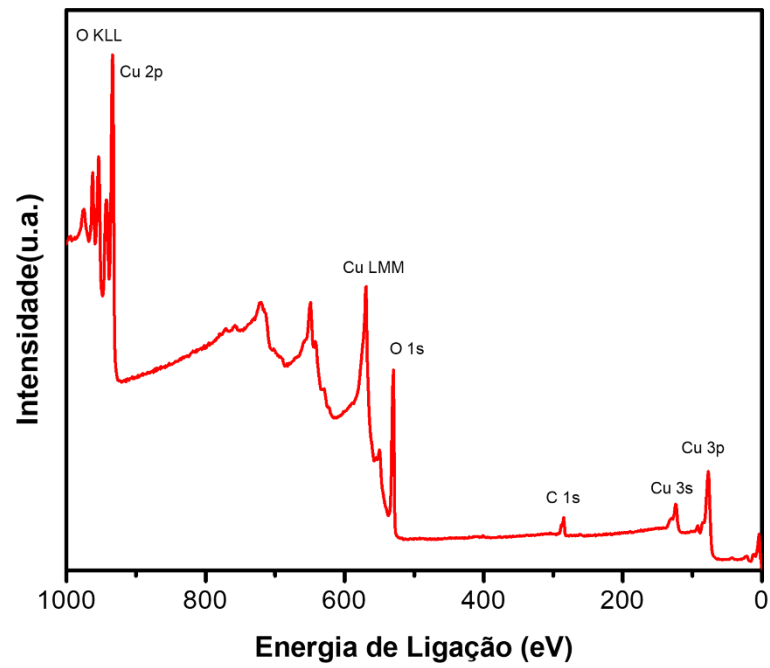
Fonte: Da autora.

Figura S7- Espectro na região do infravermelho (a) para o DMF e (b) TEOA.



Fonte: Da autora.

Figura S8- Espectro de XPS para o CuO.



Fonte: Da autora.