

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS

JOÃO VÍCTOR PEREIRA ABDALLA

DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES PARA SÍNTESE DE METANOL A
PARTIR DE CO₂

PORTO ALEGRE

2022

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M) como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia, na área de concentração Ciências e Tecnologia dos Materiais.

Orientadora: Profa. Dra. Annelise Kopp Alves

Coorientadora: Profa. Dra. Adriane de Assis Lawisch Rodríguez

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Janice Botelho Souza Hamm

Profa. Dra. Sabrina Arcaro

Dra. Waleska Campos Guaglianoni

Prof. Dr. Afonso Reguly
Coordenador do PPGE3M

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à minha família por todo o apoio prestado durante a realização da pesquisa, toda a ajuda garantida, e pela paciência garantida durante a realização do mestrado.

À professora Adriane de Assis Lawisch Rodríguez por toda a confiança demonstrada, por todo o incentivo por ela prestado para a continuação deste trabalho, e por todas as vezes que esteve disponível para estabelecer novas sugestões para o processo, mantendo os alunos sempre motivados a continuarem seus projetos.

À minha orientadora, professora Annelise Kopp Alves por toda a ajuda prestada durante a realização do trabalho, auxiliando, sempre que possível, para que fosse possível continuar o mesmo, principalmente no período de pandemia.

Aos colegas do Laboratório de Engenharia Ambiental da UNISC, especialmente à Bruna, Bruno, Camila, Luiza, Mainara e Marina, que estiveram juntos durante o período de pandemia, mantendo todos os projetos em andamento e sempre auxiliando na medida do possível para que tudo ocorresse da melhor forma.

Agradeço à Universidade Federal do Rio Grande do Sul e à Universidade de Santa Cruz do Sul pela disponibilização dos laboratórios para realização da pesquisa, assim como o apoio de ambas as instituições para o desenvolvimento dela.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e tecnológico (CNPQ) pelo financiamento dos projetos que estive vinculado durante a realização do mestrado.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) por financiar esta pesquisa através da bolsa de estudos.

RESUMO

O aumento do uso de energia, com seu conseqüente aumento no uso de combustíveis fósseis tem gerado grandes interesses de estudo na atualidade. Destacando os processos fotocatalíticos, que tem como objetivo a realização de processos químicos através do uso de ondas eletromagnéticas como fonte de energia. O presente trabalho consiste no desenvolvimento de novos catalisadores à base de nióbio para uso na síntese fotocatalítica de hidrocarbonetos, utilizando como matéria prima dióxido de carbono (CO₂), e água. Através da síntese sol-gel, foram sintetizados niobato de potássio (KNbO₃), e niobato de potássio com prata. As amostras de KNbO₃ foram tratadas termicamente entre 500 e 800 °C para cristalização do material. Com base nos resultados de DRX, definiu-se a melhor temperatura de tratamento térmico. Essa temperatura foi utilizada para o tratamento das amostras com adição de prata (5, 10, 15 e 20%). Os catalisadores foram caracterizados via Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia Raman, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS). Os materiais foram avaliados na forma de pó para a produção dos hidrocarbonetos, analisando a produção via cromatografia gasosa. Analisando o resultado da DRX, observa-se a temperatura de 700 °C como ideal para tratamento térmico, que também resultou em uma maior produção do metanol. Em concentração de 1,53 mg.L⁻¹. Os materiais com percentuais de prata adicionados à sua estrutura, tiveram sua produção de metanol reduzida, indicando mudanças na reação inicialmente proposta.

Palavras-chave: KNbO₃, Combustível, Fotocatálise, Catalisador, Metanol.

ABSTRACT

The constant increase in energy consumption has led humanity to maximize non-renewable fuel usage. Hence, significant studies have been developing over the years to create alternative energy sources. Therefore, photocatalytic processes, whose main objective is to generate chemical products using light as activation energy, highlight the advancements in this field of study. This work aims to develop new niobium-based photocatalysts to generate hydrocarbons through photocatalysis, using only carbon dioxide (CO₂) and water. The catalysts, potassium niobate and silver-potassium niobate, were synthesized through the sol-gel method, with thermal treatment at 500 to 800 °C. Optimal synthesis conditions were evaluated through XRD, concluding that the 700 °C heat-treated catalysts were better, so. This temperature was used as a thermal treatment for the material synthesized with silver (5, 10, and 20 %). Those materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), and energy-dispersive X-Ray spectroscopy (EDS). The powdered materials were evaluated to produce hydrocarbons using gas-chromatography, resulting in the 700 °C treated catalyst, without silver addition, as the best for this process. When silver was present in the structure, the methanol production was reduced, indicating possible shifts in the synthesis direction to another hydrocarbon.

Keywords: KNbO₃, Fuel, Photocatalysis, Catalyst, Methanol.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Nível de contribuição dos países para redução das emissões de gases de efeito estufa.....	2
Figura 2 - Mecanismo de reação da fotocatalise heterogênea.....	5
Figura 3 - Energia de ativação para sínteses dos principais hidrocarbonetos pesquisados atualmente	6
Figura 4 - Rota e principais produtos da síntese sol-gel	11
Figura 5 - Principais aplicações do gás hidrogênio	13
Figura 6 - Potenciais necessários para a produção fotocatalítica dos hidrocarbonetos	16
Figura 7 - Demonstração do funcionamento de um sistema fotoeletroquímico.....	17
Figura 8 - Fluxograma de desenvolvimento do trabalho	19
Figura 9 - Fluxograma das etapas da síntese	22
Figura 10 - Vista explodida do reator utilizado	25
Figura 11 - Difratograma obtido das amostras de niobato de potássio produzidas sem a adição de prata.....	28
Figura 12 - Imagens obtidas por MEV (a, c, e, g) e espectros EDS (b; d; f; h) das amostras obtidas após tratamento térmico a 500, 600, 700 e 800 °C, respectivamente.	30
Figura 13 - Imagens obtidas por MEV (a, c, e) e espectros EDS (b; d; f) das amostras obtidas após tratamento térmico a 700 °C, contendo 5; 10 e 20% de prata, respectivamente.	32
Figura 14 - Espectros Raman das amostras de KNbO ₃ com as diferentes temperaturas de tratamento térmico, sem adição de prata	34
Figura 15 - Espectros Raman das amostras de KNbO ₃ tratadas termicamente à 700 °C e com a adição de prata em diferentes percentuais	35

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais processos de produção de hidrocarbonetos com gases de efeito estufa	4
Tabela 2 - Processos de síntese do KNbO_3	9
Tabela 3 - Materiais utilizados para a síntese do Niobato de potássio.....	20
Tabela 4 - Denominação das amostras de KNbO_3	23
Tabela 5 - Percentuais de prata adicionados nas amostras.....	23
Tabela 6 - Itens e materiais (Reator).....	25
Tabela 7 - Condições de operação (GC).....	27
Tabela 8 - Produção de metanol por amostra	36

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS	3
2.1	Objetivo geral	3
2.2	Objetivos específicos.....	3
3	REFERENCIAL TEÓRICO	4
3.1	Fotocatálise heterogênea	5
3.2	Catalisadores.....	6
3.2.1	Nióbio	7
3.2.2	Niobato de potássio	8
3.2.3	Dopagem	9
3.2.4	Síntese Sol-Gel	10
3.3	Sínteses de hidrocarbonetos	11
3.3.1	Fischer-Tropsch	12
3.3.2	Oxidação da água	12
3.3.3	Gás de síntese (<i>Dry reforming</i>)	14
3.3.4	Síntese fotocatalítica	14
4	METODOLOGIA	19
4.1	Síntese dos óxidos de nióbio.....	20
4.2	Caracterização dos catalisadores.....	23
4.2.1	Difração de Raios X	23
4.2.2	Microscopia eletrônica de varredura	24
4.2.3	Espectroscopia Raman	24
4.3	Síntese de metanol.....	24
4.3.1	Reator	24
4.3.2	Método de síntese	26
4.4	Cromatografia gasosa	26
5	ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS	28
5.1	Difração de Raios X.....	28

5.2	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	29
5.3	Raman.....	33
5.4	Produção de metanol	36
6	CONCLUSÃO	38
7	CONSIDERAÇÕES FINAIS	40
	REFERÊNCIAS.....	41

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, o aumento da demanda por energia, causado pela industrialização e grande crescimento populacional ocasionou um aumento das emissões de gases de efeito estufa (KARMAKER *et al.*, 2020), devido a queima de combustíveis fósseis (ANDERSSON, 2005; WENCHAO; YIHUI; LIXIN, 2018).

Atualmente, o aquecimento global atinge valores próximos de 2° C, quando comparado a temperaturas antes da industrialização (ZHENG *et al.*, 2019), Karmaker *et al.* (2020) definem que atualmente, a produção de energia por usinas termoeletricas é responsável por grande parte das emissões dos gases de efeito estufa.

Previsões mostram que o consumo de energia pelo ser humano irá dobrar até 2050, e triplicar até 2100 (GONÇALVES *et al.*, 2019), tendo em vista este problema, procura-se formas alternativas de geração de energia.

Olagueer (2017), define que combustíveis como o metano acabam tendo uma combustão mais “limpa”, visto que este gera menos carvão após sua reação de queima.

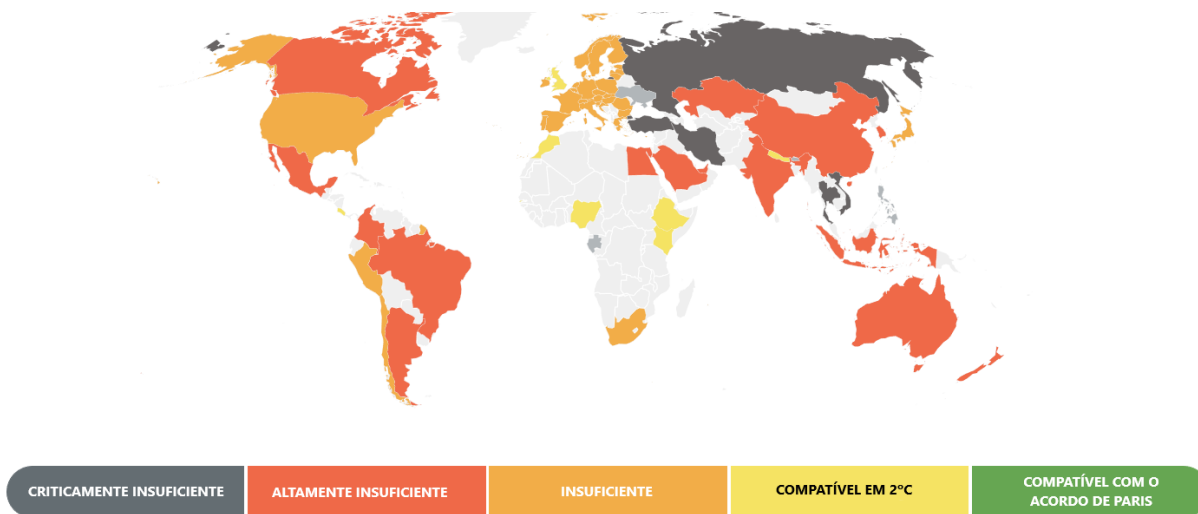
A ONU, em 2015, estabeleceu o Acordo de Paris, que reconhece as mudanças climáticas causadas pela industrialização, assim como estabelece metas de redução de emissões dos gases de efeito estufa até 2030.

Neste mesmo acordo, o Brasil se propôs a reduzir as emissões destes gases em 37 % até 2025 e 43 % até 2030, ambos comparados ao nível de emissão observado em 2005, enquanto países como a Indonésia comprometeram-se com uma redução de 29 % até 2030 (HIDAYATNO; DESTYANTO; NOOR, 2019), e a China teve seu comprometimento com a redução de até 65 % (FENG *et al.*, 2019).

Neste contexto, os Estados Unidos criaram o programa “*The United States Biofuel Mandate*”, que visa reduzir o uso de combustíveis fósseis, aumentando o uso de biocombustíveis, reduzindo assim o impacto das emissões (JOHANSSON *et al.*, 2020; PALANDRI; GINER; DEBNATH, 2019).

Até 2022, boa parte dos países não estava reduzindo suficientemente a emissão dos gases, conforme é demonstrado na Figura 1, países como Rússia, Estados Unidos e Brasil possuem as menores reduções em relação às emissões iniciais.

Figura 1 - Nível de contribuição dos países para redução das emissões de gases de efeito estufa



Adaptado de: <<https://climateactiontracker.org/>> Acesso em jun. 2022.

Diante deste problema, novas tecnologias podem ser utilizadas, visando a reciclagem dos gases de efeito estufa gerados em processos industriais (principalmente CO₂), permitindo assim sua conversão novamente em matérias-primas (MILLER, 2015; RAZA; AHMAD, 2021).

Dentre as tecnologias desenvolvidas, destacam-se os processos oxidativos avançados, em especial a fotocatalise heterogênea, que visa realizar reações através da energia luminosa, permitindo sua utilização com diferentes fontes de energia (AUGUGLIARO *et al.*, 2019). Nestes casos, as principais necessidades atuais tornam-se o desenvolvimento de materiais capazes de ativação dentro do espectro eletromagnético visível (KHADEMALRASOOL; TALEBZADEH; FARBOD, 2020; KULATHUNGA; YAN; BANDARA, 2020; LOPIS *et al.*, 2022; ZHOU *et al.*, 2022).

Adekoya; Tahir; Amin (2019) citam que alguns dos principais catalisadores pesquisados atualmente, tem como base o níbio, normalmente possuindo a capacidade de realização da conversão em metanol. Testes realizados por Fresno *et al.* (2021), adicionando prata na estrutura destes catalisadores, ocasionaram uma melhoria na produção dos hidrocarbonetos, indicando possíveis vantagens na associação deste material com os óxidos de níbio.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Desenvolver um catalisador a base de nióbio para uso na síntese de metanol a partir de dióxido de carbono e água em sistema fotocatalítico.

2.2 Objetivos específicos

- Desenvolver o reator que será utilizado na síntese dos hidrocarbonetos;
- Avaliar o processo ideal para síntese do catalisador;
- Avaliar a influência da temperatura de tratamento térmico na formação de fases cristalinas do material;
- Avaliar a influência da adição de prata no catalisador para a produção de hidrocarbonetos;
- Avaliar a produção fotocatalítica de metanol.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

Ao longo dos anos, diferentes mecanismos foram pesquisados com o objetivo de realizar sínteses ou degradações de determinados compostos (AUGUGLIARO *et al.*, 2019), dentre os diferentes métodos existentes, a fotólise e fotocatalise são atualmente mais utilizados devido à sua possibilidade de uso de radiação solar (ZALESKA; NISCHK; CYBULA, 2013). A Tabela 1 **Erro! Fonte de referência não encontrada.** apresenta algumas das rotas de síntese a partir dos gases de efeito estufa, juntamente dos produtos obtidos.

Tabela 1 - Principais processos de produção de hidrocarbonetos com gases de efeito estufa

Gás	Processo	Produto	Autor
CO ₂	MCEC	Grafeno	(LIU <i>et al.</i> , 2020)
CH ₄	Termocatálise	CH ₃ OH, HCOOH, CO ₂ , CH ₃ OOH	(MENG <i>et al.</i> , 2019; SHAN <i>et al.</i> , 2017; TJANDRA; HUANG, 2018)
CH ₄ , CO ₂	Eletrocatalise	CH ₃ OH, HCOOH, CO ₂ , CH ₃ OOH, HCHO	(MENG <i>et al.</i> , 2019; TJANDRA; HUANG, 2018; ZHANG <i>et al.</i> , 2018)
CH ₄	Fotocatálise	CH ₃ OH, HCHO, HCOOH, H ₂	(LIU; BAEK; SOMORJAI, 2018; MENG <i>et al.</i> , 2019; TJANDRA; HUANG, 2018)
CH ₄ , CO ₂	Dry reforming	H ₂ , CO	(AKHTER <i>et al.</i> , 2015; CHUNG; LEE; CHANG, 2019; JANG <i>et al.</i> , 2019; LIU; BAEK; SOMORJAI, 2018; OSAZUWA; CHENG, 2017; PAN <i>et al.</i> , 2020; VASCONCELOS <i>et al.</i> , 2018)
CO ₂ , H ₂ O	Fotocatálise	HCOOH, CH ₃ OH, C ₂ H ₅ OH, CO, CH ₄	(HUSSAIN <i>et al.</i> , 2015; KALAMARAS <i>et al.</i> , 2018; KARAMIAN; SHARIFNIA, 2016; STEINLECHNER; JUNGE, 2018; TJANDRA; HUANG, 2018; ULMER <i>et al.</i> , 2019)

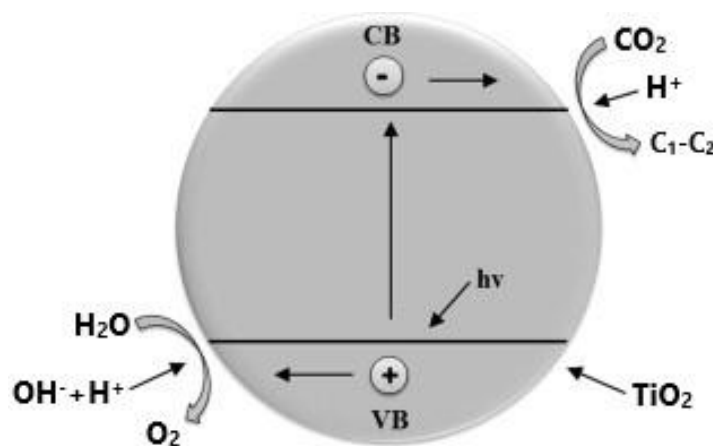
Adaptado de: Abdalla; Rodríguez; Alves (2022)

3.1 Fotocatálise heterogênea

A fotocatalise é um processo que utiliza energia luminosa para causar ou acelerar uma reação química, normalmente, os espectros utilizados para este processo encontram-se na região UV (AUGUGLIARO *et al.*, 2019). Como utiliza o espectro luminoso, catalisadores também podem ser desenvolvidos para que as reações ocorram com a luz visível (LUO *et al.*, 2020).

Seu funcionamento consiste em excitar um elétron da banda de valência do catalisador até a banda de condução, criando assim uma carga positiva no catalisador e um elétron livre (AUGUGLIARO *et al.*, 2019). O mecanismo é exemplificado na Figura 2. A energia utilizada para realizar a excitação é chamada de *band-gap*.

Figura 2 - Mecanismo de reação da fotocatalise heterogênea



Adaptado de: Ola; Maroto-Valer (2015)

Malato *et al.* (2013) ainda definem que o processo de fotocatalise, ao realizar a excitação dos elétrons para a banda de valência, faz que os mesmos, caso não atinjam a interface com o reagente, se recombinem, emitindo assim energia na forma de calor ou luminosa.

Dentre as aplicações da fotocatalise, destaca-se a descontaminação de água, exemplificado por Malato *et al.* (2013), onde essa alternativa é capaz de substituir o processo convencional, demonstrando sua vasta gama de aplicações.

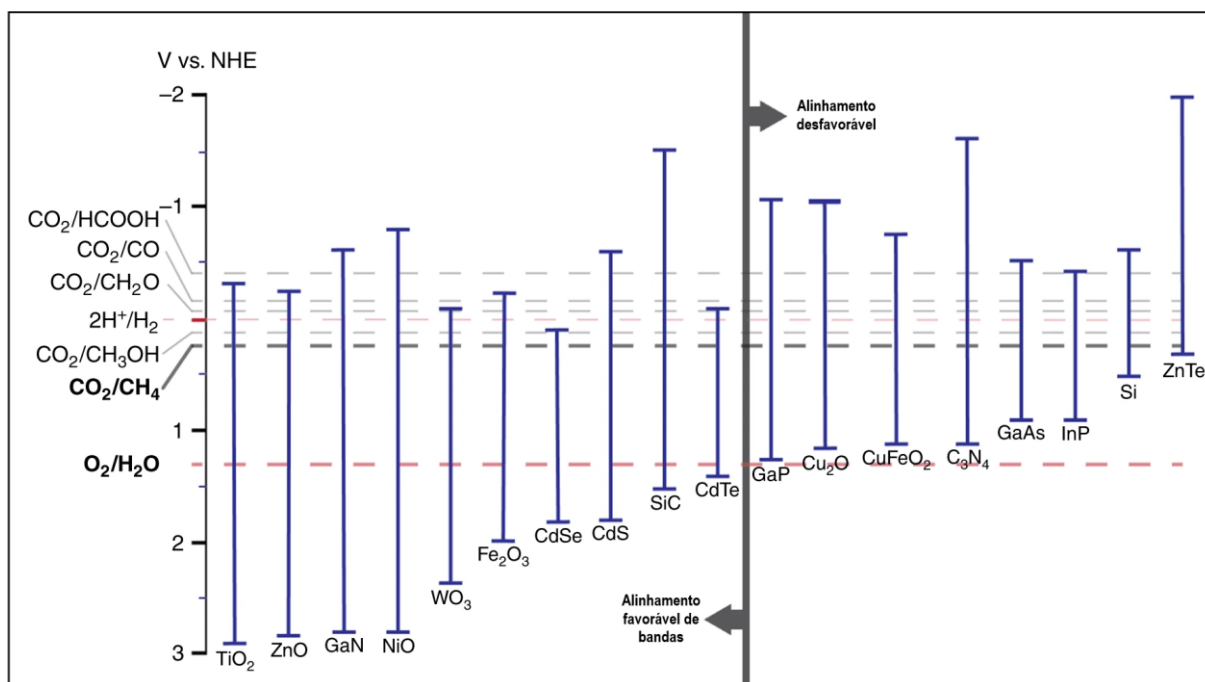
3.2 Catalisadores

O conceito da fotocatalise heterogênea é baseado em óxidos de metais semicondutores, tais como ZnO e TiO₂, em sua utilização, estes semicondutores são chamados fotocatalisadores, sendo responsáveis por reduzir a energia de ativação de determinadas reações.

A Figura 3 demonstra diferentes catalisadores com seus respectivos band-gaps, e para quais sínteses estes são mais utilizados. Ulmer *et al.* (2019) definem que para a reação ocorrer, a energia da banda de valência deve ser mais negativa que a energia da reação. Além disso, a energia da banda de condução deve ser igual ou superior a energia de evolução do oxigênio (quebra da molécula de H₂O).

A figura também demonstra que cada catalisador será ideal para um tipo diferente de síntese, então, os fatores principais que devem ser avaliados para a escolha do mesmo são os potenciais de oxidação, redução e *band-gap*.

Figura 3 - Energia de ativação para sínteses dos principais hidrocarbonetos pesquisados atualmente



Adaptado de: Ulmer *et al.* (2019)

O desafio da síntese dos catalisadores será o custo quando visando a produção em larga escala. Para isso, os semicondutores se tornam bons candidatos para a utilização, devido a sua abundância e baixo custo (YU *et al.*, 2020).

Para a escolha de um catalisador, deve-se levar em conta, além de seu band-gap, seus potenciais de oxidação e de redução. Além disso, o catalisador deverá ser capaz de adsorver os reagentes, permitindo uma alta eficiência na síntese (SINHA; DE, 2020).

3.2.1 Nióbio

O nióbio é classificado como um metal semicondutor pertencente ao grupo 5 da tabela periódica, podendo apresentar estado de oxidação + 5, +4, +3, +2, -1, devido à suas aplicações, o nióbio é considerado um elemento muito importante ao desenvolvimento científico (MEJÍA; VERBART; DE JONG, 2021; SILVA *et al.*, 2020).

Suas aplicações variam, podendo ser utilizado para formar ligas de alta resistência, como fotocatalisador, suporte para catalisadores e como melhoria dos materiais já utilizados (BALLESTEROS-PLATA *et al.*, 2022; DAI *et al.*, 2020; SILVA *et al.*, 2020).

Na forma de óxido, o nióbio apresenta estabilidade química e elétrica, juntamente com sua disponibilidade para uso em processos fotocatalíticos, sendo utilizados principalmente em processos de degradação de poluentes (HUANG *et al.*, 2020). Pesquisas recentes também demonstram a utilização do óxido de nióbio como material auxiliar em células fotovoltaicas (INAMI; ISHIGAKI; OGATA, 2019).

Segundo Kumari *et al.* (2020), o nióbio em sua forma de óxido (Nb₂O₅), apresenta um band-gap de 3,2 eV, situado na região do espectro UV, além disso, apresenta diferentes fases, dependendo da temperatura utilizada em seu tratamento térmico.

Para obtenção de catalisadores a base de nióbio existem diferentes tipos de sínteses, dentre elas, a síntese Sol-Gel demonstra uma maior facilidade de produção, assim como um menor custo, principalmente por não necessitar de equipamentos sofisticados para sua realização.

3.2.2 Niobato de potássio

Dentre os materiais formados à base de nióbio, destacam-se os álcalis niobatos. Caracterizados como perovskitas de fórmula ABO_3 , sendo A um metal alcalino (normalmente sódio ou potássio) e B o nióbio (XIE *et al.*, 2022), este material é bastante pesquisado por suas propriedades óticas, como a própria capacidade fotocatalítica e sua possibilidade de uso em conversão fotovoltaica (LI *et al.*, 2022; YOU *et al.*, 2021). Segundo LI *et al.* (2021), este material tem seus potenciais da banda de condução em aproximadamente -1,51 eV e potencial da banda de valência em aproximadamente 1,62 eV.

Possuindo um band-gap de 3,14 eV, na região do espectro ultravioleta, uma alta estabilidade térmica e química, principalmente durante os processos fotocatalíticos (LIU *et al.*, 2021; ZHANG *et al.*, 2022). O niobato de potássio se mostra um bom material para os processos fotocatalíticos convencionais (VLAZAN *et al.*, 2017). Seu band-gap ainda pode ser reduzido através de processos de modificação estrutural, como a própria dopagem (LIU *et al.*, 2021), fazendo então com que este material tenha seus potenciais compatíveis com as sínteses dos hidrocarbonetos. Pesquisas anteriores, como a de Yamamura *et al.* (1994) já demonstravam a capacidade do material nestes processos.

A união deste catalisador com outros, demonstra aumento da atividade fotocatalítica, avaliado para a degradação de antibióticos, utilizando em conjunto o óxido de prata (LIU *et al.*, 2021), corantes orgânicos, com o uso do óxido de zinco (LI *et al.*, 2021) e na própria síntese de hidrogênio (GUO *et al.*, 2015). Na Tabela 2 são demonstrados os principais processos de síntese do $KNbO_3$, junto de suas respectivas características.

Tabela 2 - Processos de síntese do KNbO₃

Síntese	Características	Referências
CSD	<ul style="list-style-type: none"> • Processo mais demorado; • Possível de utilizar método de Spin-Coating; • Íons de prata adicionados durante a síntese 	(LI <i>et al.</i> , 2015)
Sol-Gel	<ul style="list-style-type: none"> • Processo mais simples; • Maior variação da estrutura 	(LEAL MARCHENA <i>et al.</i> , 2021; LI <i>et al.</i> , 2012; SARAHAN <i>et al.</i> , 2008)
Hidrotermal	<ul style="list-style-type: none"> • Processo mais demorado; • Formação de cristais mais definidos 	(SHOMRAT <i>et al.</i> , 2015)
SSR	<ul style="list-style-type: none"> • Processo mais simples; • Utiliza os óxidos dos materiais; • Pós misturados e tratados termicamente 	(ACKER; KUNGL; HOFFMANN, 2013; HONG <i>et al.</i> , 2014; YAO <i>et al.</i> , 2019)

Fonte: Autor, 2022

3.2.3 Dopagem

A dopagem é a adição de impurezas, de forma controlada, em determinada estrutura (SINHA; DE, 2020). Este processo visa modificar propriedades específicas dos materiais. Como exemplo, o dióxido de titânio (TiO₂) é um catalisador amplamente utilizado na fotocatalise, possuindo seu *band-gap* em torno de 3,2 eV, em casos como este, a dopagem de determinados metais pode ser realizada para causar a redução deste *band-gap*, trazendo uma melhoria ao processo (VAIANO; SANNINO; SACCO, 2020).

Considerando o niobato de potássio, a dopagem com prata é realizada com o objetivo de aumentar a seletividade das reações fotocatalíticas em direção aos hidrocarbonetos desejados. Usualmente, a prata será adicionada à superfície do material, que agirá como um facilitador das reações (WITHANAGE *et al.*, 2018).

Considerando a dopagem, o raio atômico do elemento dopante deverá ser próximo do elemento original, evitando distorções na rede. As dopagens se dividem em tipo p, onde o material dopante tem sua valência menor que o material, e tipo n, onde o dopante tem a valência maior que o material original.

Dentre os metais usualmente adicionados nas estruturas dos materiais catalisadores, destacam-se os metais nobres, como ouro e platina (HOSSEINI *et al.*, 2016). Em pesquisas mais atuais, objetivando a redução de custos para realização de processos, vem sendo utilizada a prata como substituto destes materiais (HUANG *et al.*, 2022; LOPIS *et al.*, 2022).

3.2.4 Síntese Sol-Gel

A síntese sol-gel consiste em utilizar um precursor metálico para a formação de um Sol e, posteriormente, de um Gel. Este Gel então será calcinado para remoção da cadeia polimérica e formará o composto cerâmico desejado (BRINKER; SCHERER, 1990).

Brinker; Scherer, (1990); Corriu; Leclercq (1996) caracterizam os principais componentes da síntese sol-gel:

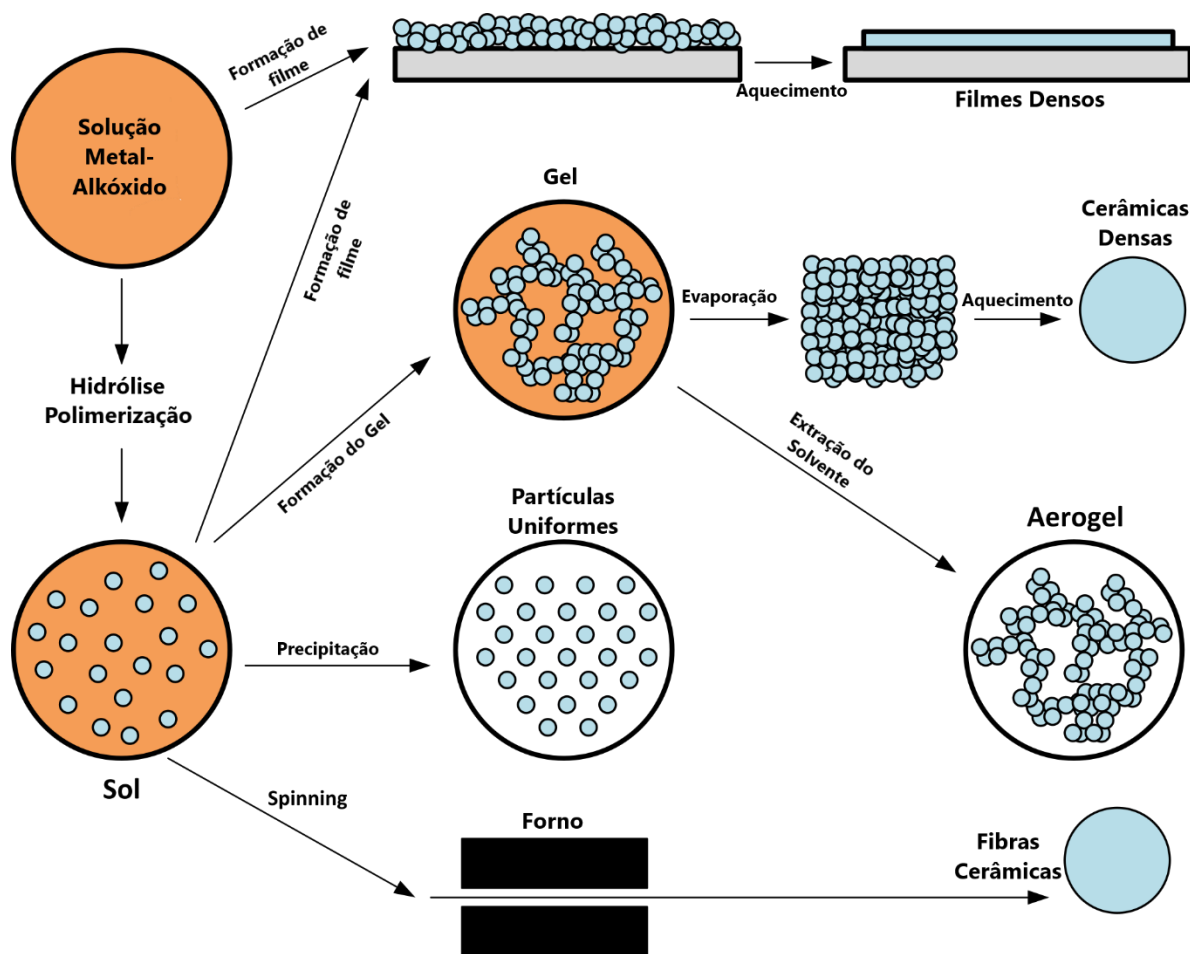
- Sol: O Sol consiste em uma suspensão de partículas coloidais em um líquido;
- Gel: O gel, contrário ao sol, consiste em uma suspensão do líquido em partículas sólidas.
- Precursor: Reagente que será utilizado para disponibilizar o metal à reação;
- Ligante: Reagente utilizado para causar a polimerização.

Inicialmente, o processo consiste em dissolver o precursor metálico, promovendo assim a hidrólise do material, ou seja, o íon do metal será ligado ao radical OH, enquanto o ânion formado pela dissolução ficará ionizado na solução.

Após a hidrólise ocorre a condensação, onde, juntamente com os ligantes, os íons se ligam e começam a formar uma cadeia polimérica através da poliesterificação (CARREÑO *et al.*, 2002), liberando então água por ocorrer a separação do radical OH.

A Figura 4 demonstra todo o processo da síntese, com os diferentes possíveis gel que podem se formar com os devidos tratamentos.

Figura 4 - Rota e principais produtos da síntese sol-gel



Adaptado de: <<https://it.quora.com/Cos%C3%A8-il-processo-sol-gel>> Acesso em jul. 2022

O uso deste tipo de síntese varia desde a produção de revestimentos protetores (FEDEL *et al.*, 2020; SHI *et al.*, 2020) até a produção de pós de cerâmicas, que podem ser utilizados como catalisadores (DIKTANAITÉ *et al.*, 2020; WANG *et al.*, 2020a).

3.3 Sínteses de hidrocarbonetos

Diferentes métodos permitem a conversão de dióxido de carbono em combustíveis (ZABRANSKA; POKORNA, 2018), tanto químicos quanto bioquímicos,

os métodos visam dar uma destinação ao gás de efeito estufa, inserindo-o novamente no ciclo produtivo.

Os diferentes produtos obtidos através do dióxido de carbono são caracterizados como ácido fórmico (HCOOH), monóxido de carbono (CO), metanol (CH₃OH) e metano (CH₄) (AZIZ *et al.*, 2019; PARK *et al.*, 2016).

Para processos de síntese de hidrocarbonetos, tal como o processo Fischer-Tropsch, o ferro e o cobalto acabam se tornando bons catalisadores, devido ao seu relativo baixo custo e abundância no planeta (MA *et al.*, 2020; RÖSLER; OBENAUF; KEMPE, 2015).

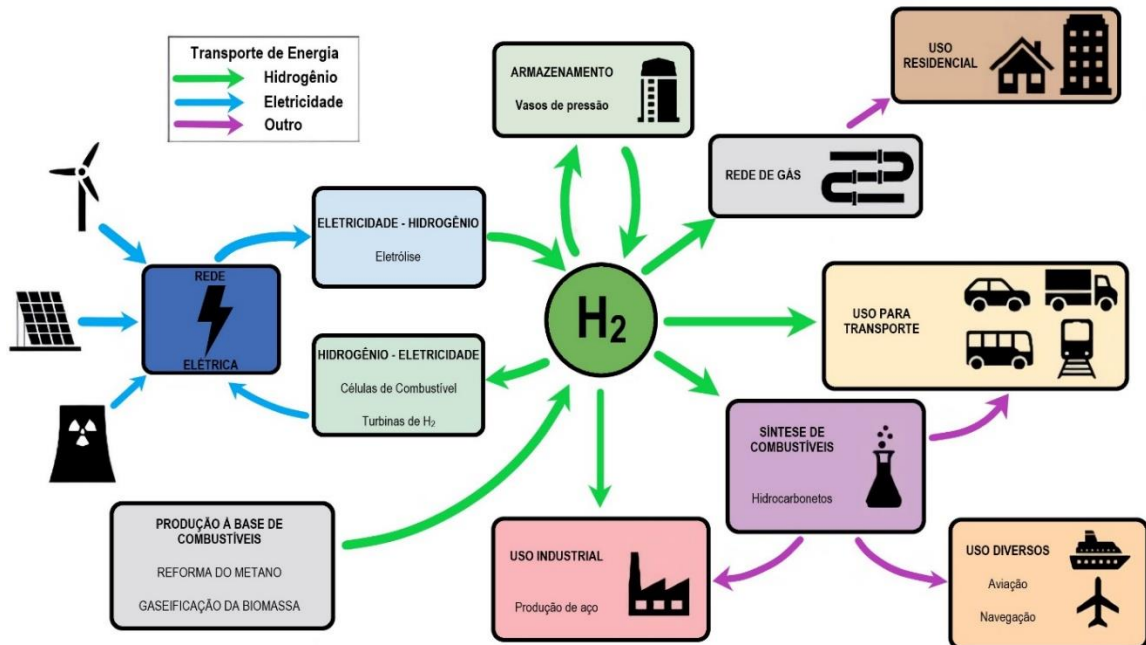
3.3.1 Fischer-Tropsch

A síntese Fischer-Tropsch consiste em produzir combustíveis sintéticos através de matérias-primas naturais (KIM *et al.*, 2010), este processo, por utilizar principalmente o gás de síntese, produz combustíveis livres de elementos como o enxofre, reduzindo riscos ambientais (BORUGADDA; KAMATH; DALAI, 2020; SAVOST'YANOV *et al.*, 2014).

3.3.2 Oxidação da água

O hidrogênio pode ser considerado como uma forma de geração, transmissão, e armazenamento de energia, com sua produção possível através de diferentes processos, utilizando diversas matérias-primas (KIM *et al.*, 2014). A Figura 5 destaca as formas de obtenção do gás hidrogênio.

Figura 5 - Principais aplicações do gás hidrogênio



Adaptado de: Griffiths et al. (2021)

Além destes processos, o mais conhecido consiste na eletrólise da água, realizando a passagem de uma corrente através da mesma, que realiza a quebra da molécula, produzindo oxigênio e hidrogênio (KELLY, 2014). O processo ocorre conforme a reação descrita na Eq. 1.



Este processo, normalmente, será realizado em meio ácido ou básico. Por seu elevado custo, o processo mais utilizado atualmente para a produção de gás hidrogênio é o *dry reforming*, que utiliza metano e tem como um dos produtos o CO₂ (KELLY, 2014).

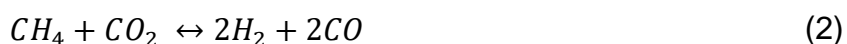
Segundo processos parecidos ao eletroquímico, foram desenvolvidos processos fotoquímicos para produção de hidrogênio, estes, também podendo utilizar como matéria prima a água ou o metano (CHIARELLO; SELLI, 2014).

3.3.3 Gás de síntese (*Dry reforming*)

Um dos processos de remoção dos principais gases de efeito estufa da atmosfera consiste em converter metano e dióxido de carbono em hidrogênio (H₂) e monóxido de carbono (CO) (ARAMOUNI *et al.*, 2018; WANG *et al.*, 2020b; ZHANG *et al.*, 2014). Ambos os gases podem ser posteriormente utilizados para a produção de combustíveis ou diferentes produtos químicos (PAN *et al.*, 2020; SUBRAMANIAN; CHENG; WANG, 2018).

Esta síntese foi realizada inicialmente em 1888, e desde então passa por diferentes pesquisas, realizando a modificação principalmente nos catalisadores utilizados (JANG *et al.*, 2019).

As reações utilizadas no processo de “*Dry Reforming*”, foram caracterizadas por diferentes autores (CHUNG; LEE; CHANG, 2019; LAVOIE, 2014; VASCONCELOS *et al.*, 2018), conforme Eq. 2:



Pizzolitto *et al.* (2019) desenvolveram um sistema para realização da síntese utilizando resistências térmicas, acoplado ao sistema a cromatografia e um espectrômetro de massa. Neste processo, observa-se que a energia de ativação é obtida termicamente, ocasionando assim um possível grande consumo de energia para a realização da síntese.

Sendo uma reação endotérmica, este processo necessita de grandes temperaturas para sua realização (VASCONCELOS *et al.*, 2018), causando assim um consumo de energia para o sistema, como alternativa pode ser utilizada a fotocatalise, onde a energia utilizada na reação será retirada da radiação ultravioleta (CHUNG; LEE; CHANG, 2019).

3.3.4 Síntese fotocatalítica

Além dos processos de conversão anteriores, foi desenvolvida a síntese de metano através de fotocatalise heterogênea, utilizando como reagente o próprio dióxido de carbono (ULMER *et al.*, 2019).

Diferente do processo térmico, a fotocatalise utiliza a energia da luz, reduzindo assim a energia gasta para a realização da síntese, se comparada ao processo de termocatálise.

Tahir *et al.* (2016) desenvolveram um sistema para realizar o teste em batelada da reação de redução de dióxido de carbono para metano, onde utilizam a injeção direta de CO₂ e H₂ em fase gasosa em um sistema com o catalisador em estado sólido e ativação através de lâmpada UV de vapor de mercúrio.

Semelhantes as reações utilizadas para metano, é possível utilizar as reações para síntese de metanol (Eq. 3 à Eq. 6), utilizando o mesmo sistema proposto. Conforme Dubois; Li (2013), o potencial de redução necessário será de 0,38 V. A Figura 6 demonstra os potenciais de redução necessários para as sínteses dos principais hidrocarbonetos.

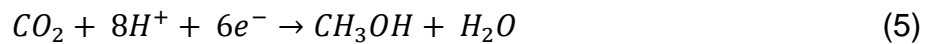
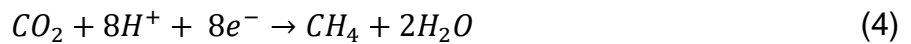
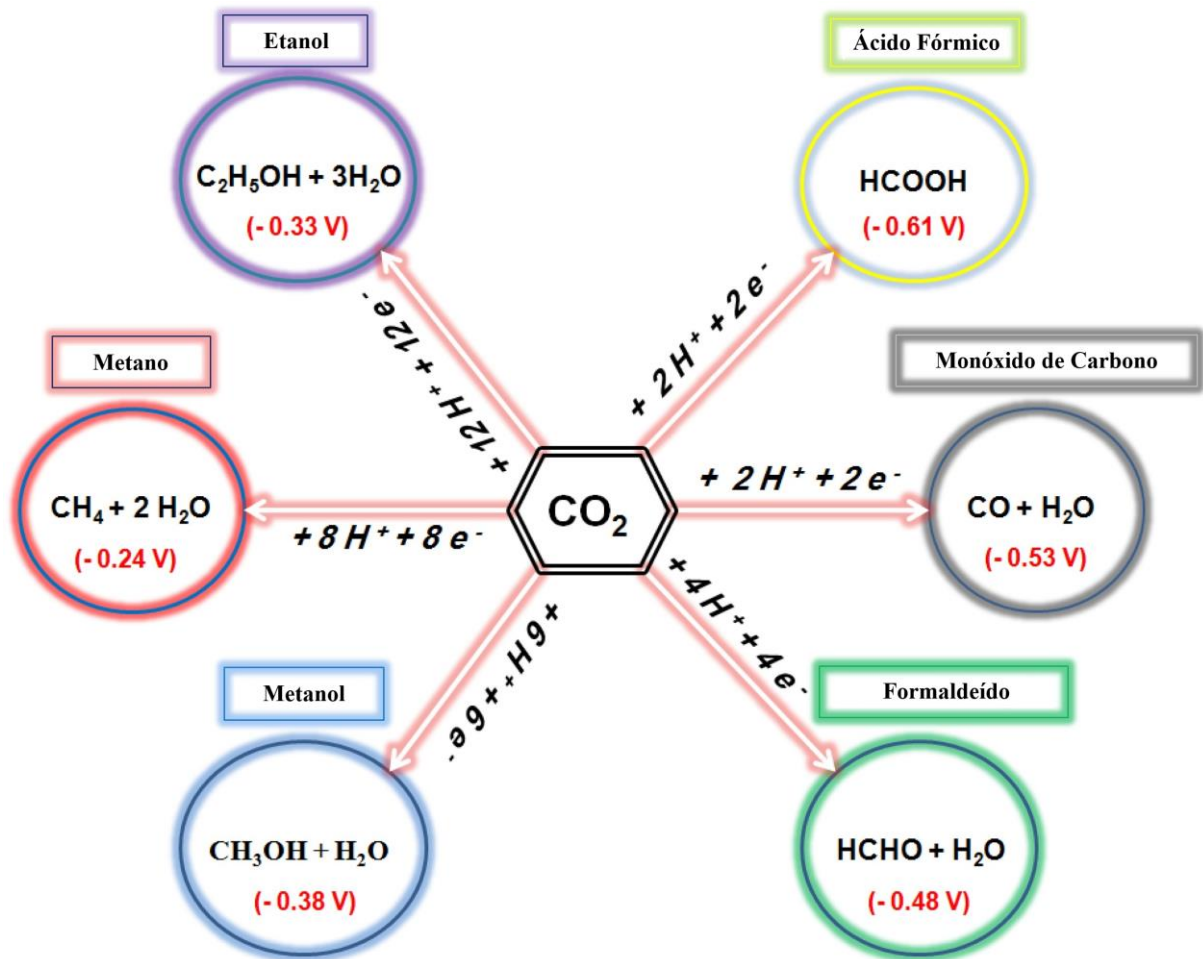


Figura 6 - Potenciais necessários para a produção fotocatalítica dos hidrocarbonetos



Adaptado de: Ikreeddeegh; Tahir (2021)

O sistema consiste em adicionar gás hidrogênio e dióxido de carbono, ambos em fase gasosa, juntamente com o hélio, responsável por expurgar o oxigênio do sistema. Neste sistema, o catalisador é suportado em corpos cerâmicos e há uma fonte de radiação UV acima do reator.

Dentre as reações, a rota que utiliza dióxido de carbono demonstra maior eficiência (PALMA *et al.*, 2018), além disso, conforme citado anteriormente, utiliza um dos mais abundantes gases do efeito estufa.

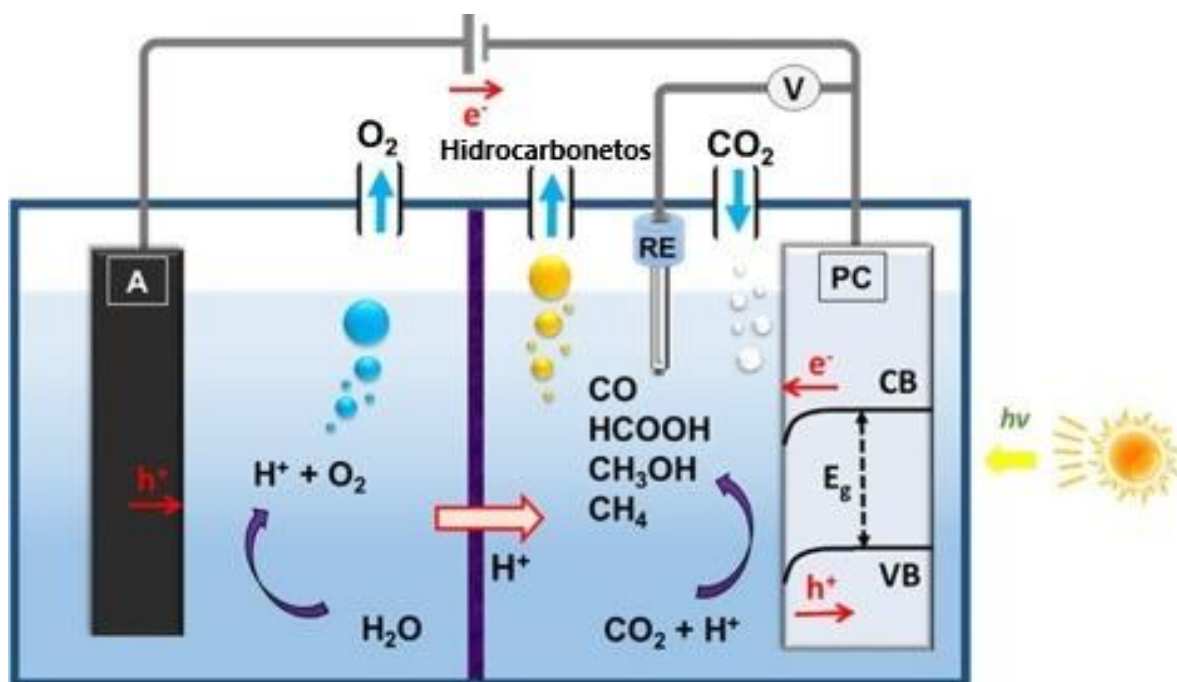
Palma *et al.* (2018) definem que a síntese de metanol pode ocorrer em estado líquido, dissolvendo o CO_2 e H_2 em um fluido que esteja com o catalisador em suspensão. Este processo é normalmente realizado através da termocatálise, então,

são necessárias altas temperaturas e, conseqüentemente, um grande consumo de energia.

Kalamaras *et al.* (2018) utilizaram o sistema fotoeletroquímico, associando, além da fotocatalise heterogênea, a passagem de corrente elétrica como parte da energia de ativação.

Conforme já citado, pesquisas mais atuais, como a de Luévano-Hipólito; Torres-Martínez (2022) desenvolveram sistemas fotocatalíticos com uso de óxidos de nióbio como catalisador, demonstrando sua alta eficiência nestes processos, enquanto pesquisas como de Fresno *et al.* (2021), avaliaram a adição de prata na superfícies dos materiais, sendo capaz de demonstrar também um significativo aumento da produção do hidrocarboneto, quanto utilizado nas proporções corretas, e, um direcionamento da síntese para outros produtos, quando utilizado em proporções maiores.

Figura 7 - Demonstração do funcionamento de um sistema fotoeletroquímico



Fonte: Kalamaras *et al.* (2018)

O sistema da Figura 7 utiliza a radiação ultravioleta para promover o elétron para a banda de condução, enquanto o sistema é separado por uma membrana

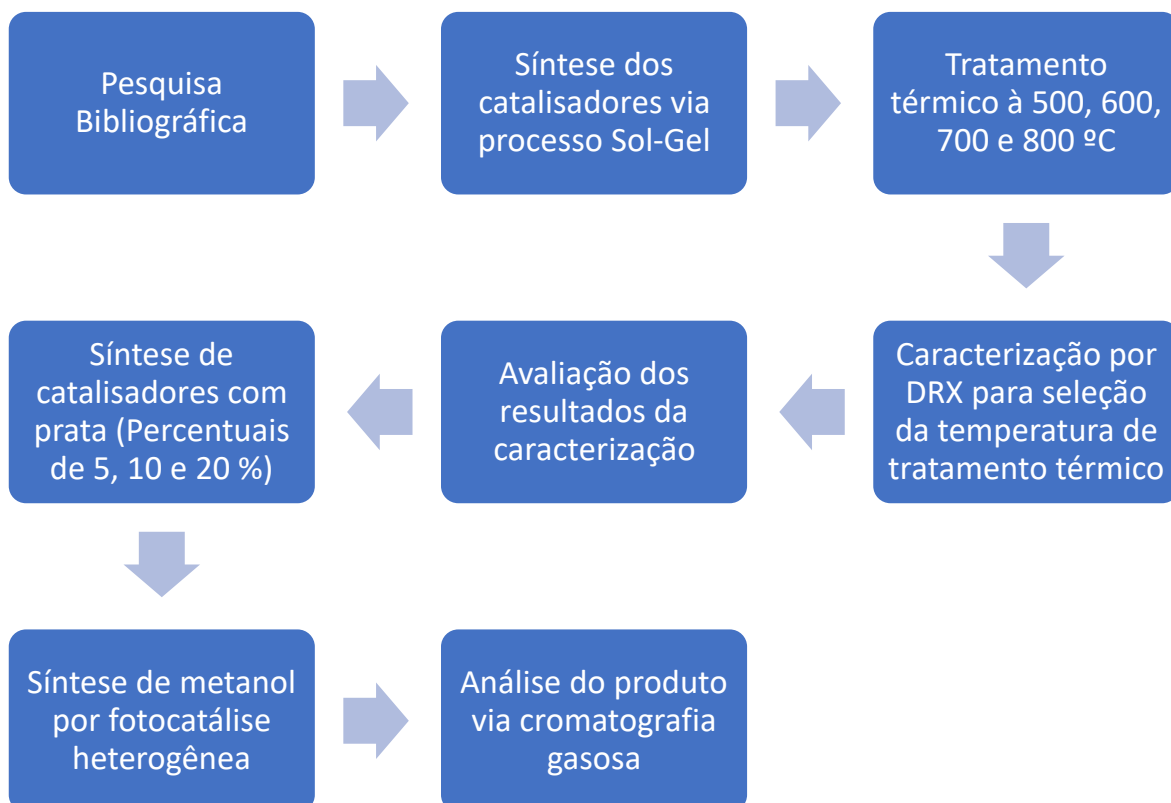
trocadora de prótons, que visa realizar a transferência do hidrogênio já em estado de oxidação +1 para o lado que ocorrerá a síntese.

Além disso, os elétrons liberados em um dos lados são transferidos também para o outro, melhorando a eficiência da produção de combustíveis sem consumo de energia.

4 METODOLOGIA

O trabalho foi realizado em diferentes etapas, conforme demonstrado no fluxograma da Figura 8.

Figura 8 - Fluxograma de desenvolvimento do trabalho



Fonte: Autor, 2022

4.1 Síntese dos óxidos de nióbio

Inicialmente, foi realizada a síntese do niobato de potássio, para este procedimento, foram utilizados os reagentes descritos na Tabela 3, seguindo o processo descrito a seguir:

Tabela 3 - Materiais utilizados para a síntese do Niobato de potássio

Reagente	Fórmula	Pureza	Quantidade	Marca
Peróxido de Hidrogênio	H_2O_2	30 %	50 ml	Synth
Oxalato Amoniacal de Nióbio	$NH_4H_2NbO(C_2O_4).6H_2O$	99,9 %	4,47 g	CBMM
Ácido Cítrico Anidro	$C_6H_8O_7$	-	7,47 g	NEON
Nitrato de Potássio	KNO_3	99,8 %	1,01 g	Êxodo
Nitrato de Prata	$AgNO_3$	99,8 %	-	Merck
Ácido Nítrico	HNO_3	65 %	3 ml	EMSURE
Hidróxido de Amônio	NH_4OH	25 %	-	Dinâmica

Fonte: Autor, 2022

Primeiramente, o oxalato amoniacal de nióbio foi dissolvido no peróxido de hidrogênio sob agitação constante, sendo adicionado, após completa dissolução, o ácido nítrico. Finalizada a etapa, o nitrato de potássio foi adicionado ao sistema.

Após 15 minutos de agitação, foi adicionado o ácido cítrico, utilizado como agente quelante. A solução foi aquecida e mantida a 65 °C para a decomposição do oxalato em CO_2 , sendo essa condição mantida até a formação de um líquido amarelo opaco sem efervescência.

O ancoramento dos íons citrato aos metais ocorreu com a adição de hidróxido de amônio à solução, utilizado para elevar o pH até 7. Para evitar superaquecimento na solução, o hidróxido de amônio foi adicionado em quantias de 2 mL, com intervalo entre as adições para o resfriamento da solução.

A solução foi então levada à estufa e mantida a 130 °C até completar a formação de um gel amarelo claro. Após, o material obtido foi levado à mufla, em temperatura de 400 °C, utilizando uma rampa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹ para queima do material orgânico presente, mantendo essa temperatura por 3 horas. Para a estabilização e posterior avaliação das fases formadas, a temperatura foi então elevada para 500, 600, 700, e 800 °C à uma taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹, gerando as amostras apresentadas na Tabela 4. O fluxograma exemplificando a síntese é definido na Figura 9.

Figura 9 - Fluxograma das etapas da síntese

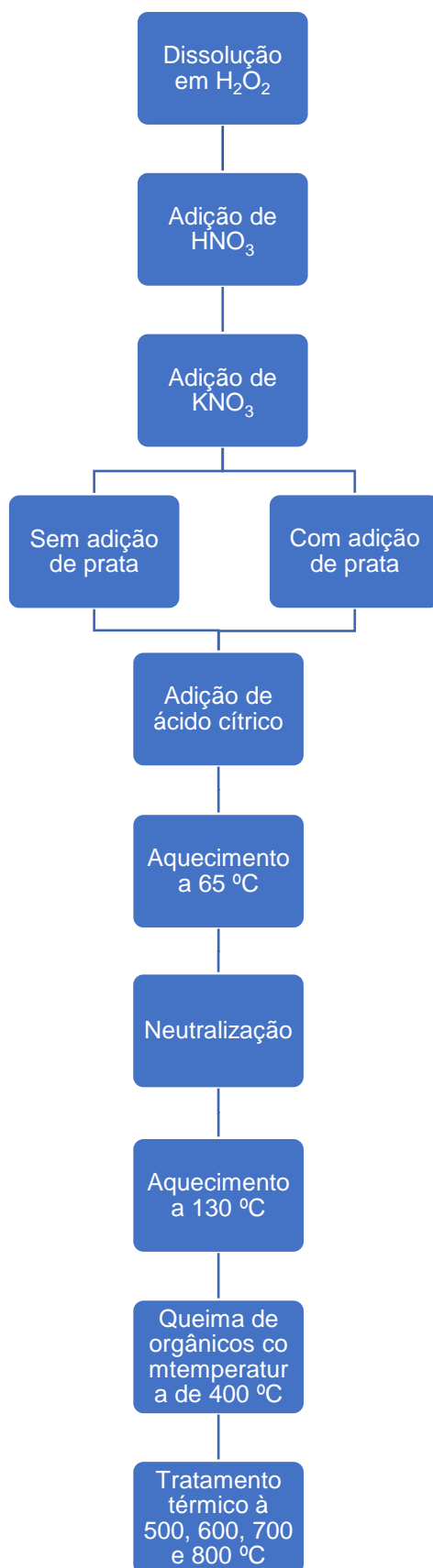


Tabela 4 - Denominação das amostras de KNbO₃

Amostra	Temperatura	Tempo de tratamento
KN500	500 °C	4 h
KN600	600 °C	4 h
KN700	700 °C	4 h
KN800	800 °C	4 h

Fonte: Autor, 2022

Para a adição de prata na amostra, foi seguido o mesmo processo de síntese citado, realizando a modificação nas quantidades, em mol, do nitrato de potássio e do nitrato de prata, conforme demonstrado na Tabela 5.

Tabela 5 - Percentuais de prata adicionados nas amostras

Percentual de prata	Massa nitrato de potássio (g)	Massa nitrato de prata (g)
5 %	0,959	0,084
10 %	0,909	0,169
15 %	0,858	0,253
20 %	0,808	0,338

Fonte: Autor, 2022

4.2 Caracterização dos catalisadores

4.2.1 Difração de Raios X

O ensaio de difração de raios X foi realizado no Centro de Nanociência e Nanotecnologia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, em equipamento da marca Rigaku, utilizando passo de 0,05 °/2 s e faixa de ângulo de 5 – 75 °. As amostras sem deposição de prata foram submetidas ao ensaio, visando utilizar a amostra que apresentasse a maior estabilidade e formação da fase desejada para a deposição da prata.

4.2.2 Microscopia eletrônica de varredura

As imagens de microscopia eletrônica de varredura e as análises de composição elementar por EDS (espectroscopia de energia dispersiva) foram obtidas utilizando-se o microscópio eletrônico de varredura da marca Hitachi, modelo TM3000 com espectroscópio por energia dispersiva de raios X da marca Oxford Instruments, modelo SwiftED3000, do Laboratório de Design e Seleção de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sem a necessidade de metalização dos materiais.

Em todos os casos, foram considerados os dados do EDS para o percentual de átomos do material presentes na amostra analisada, sendo essa diferente do percentual de mols da solução inicial.

4.2.3 Espectroscopia Raman

Os dados da espectroscopia Raman foram obtidos em equipamento Micro Raman Renishaw modelo inVia Spectrometer com potência de 50 mW, com leituras realizadas em intervalo entre 200 cm^{-1} e 900 cm^{-1} , através de laser com comprimento de onda de 532 nm, em temperatura ambiente, focalizado na amostra com lente objetiva de 50x.

4.3 Síntese de metanol

4.3.1 Reator

Para o teste dos catalisadores na produção de hidrocarbonetos, foi utilizado um reator circular, com 12 lâmpadas UVC OSRAM 16 W, representado esquematicamente na Figura 10, com os itens especificados na Tabela 6, semelhante ao proposto por Luévano-Hipólito; Torres-Martínez (2022).

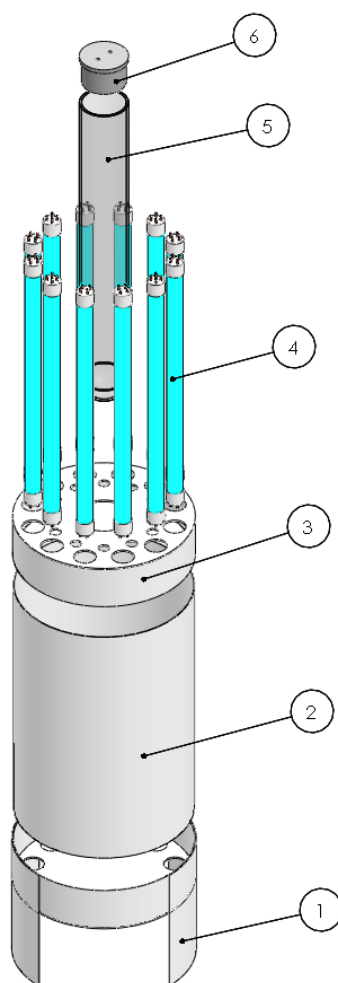
O reator foi desenvolvido baseado em modelo já existente no laboratório de Engenharia Ambiental da Universidade de Santa Cruz do Sul, sendo este já utilizado e validado em trabalhos anteriores vinculados ao projeto de pesquisa, como o de Crauss (2021).

Tabela 6 - Itens e materiais (Reator)

Item	Descrição	Material
1	Base	PVC
2	Tubo	PVC
3	Tampa	PVC
4	Lâmpadas	-
5	Tubo de quartzo	Quartzo
6	Tampa tubo	PTFE

Fonte: Autor, 2022

Figura 10 - Vista explodida do reator utilizado



Fonte: Autor, 2022

4.3.2 Método de síntese

Para a realização do ensaio, foram adicionados 250 mL de água ao reator, juntamente com 250 mg do catalisador, visando realizar a avaliação do processo em fase líquida, com concentração de 1g.L^{-1} do material catalítico. O dióxido de carbono foi adicionado ao sistema em fluxo contínuo de 1 L.min^{-1} , sendo utilizado também para gerar a movimentação interna do fluido.

Após 1 hora de ensaio, todo o conteúdo do reator foi retirado e mantido em repouso por aproximadamente 30 minutos, e, posteriormente, foram retiradas alíquotas de aproximadamente 50 mL, que foram mantidas em refrigeração por 12 horas, onde então foram retirados 10 mL de cada amostra para análise em cromatografia gasosa.

4.4 Cromatografia gasosa

A análise da produção de metanol foi realizada em cromatógrafo a gás com detector de ionização em chama, da marca Shimadzu, modelo GCFID. Para a avaliação, foi utilizado o método de *HeadSpace*. As condições de operação utilizadas neste trabalho são demonstradas na Tabela 7.

Os padrões de análise foram preparados com metanol de grau analítico (*AppliChem*. Grau HPLC) em concentração de 1000 mg.L^{-1} em água ultrapura, sendo feitas diluições do padrão para construção da curva analítica. As amostras foram transferidas para um frasco de vidro *headspace* de 20 mL contendo 3 g de cloreto de sódio e 10 mL da amostra.

Tabela 7 - Condições de operação (GC)

Parâmetros	Condições
Coluna	Coluna capilar innowax (15m x 0,32mm x 0,25µm)
Temperatura do Liner	200 °C
Gás de arraste	Hélio
Modo de injeção	Split (1:10)
Forno da coluna	50 °C – 1 min. Taxa de 10 °C/min até 200 °C
Tempo total	15 min
Fluxo do gás de arraste	1 mL min ⁻¹
Volume de injeção	250 µL
Temperatura da seringa headspace	100 °C
Temperatura do forno de incubação	80 °C
Tempo de incubação	10 min

Fonte: Autor, 2022

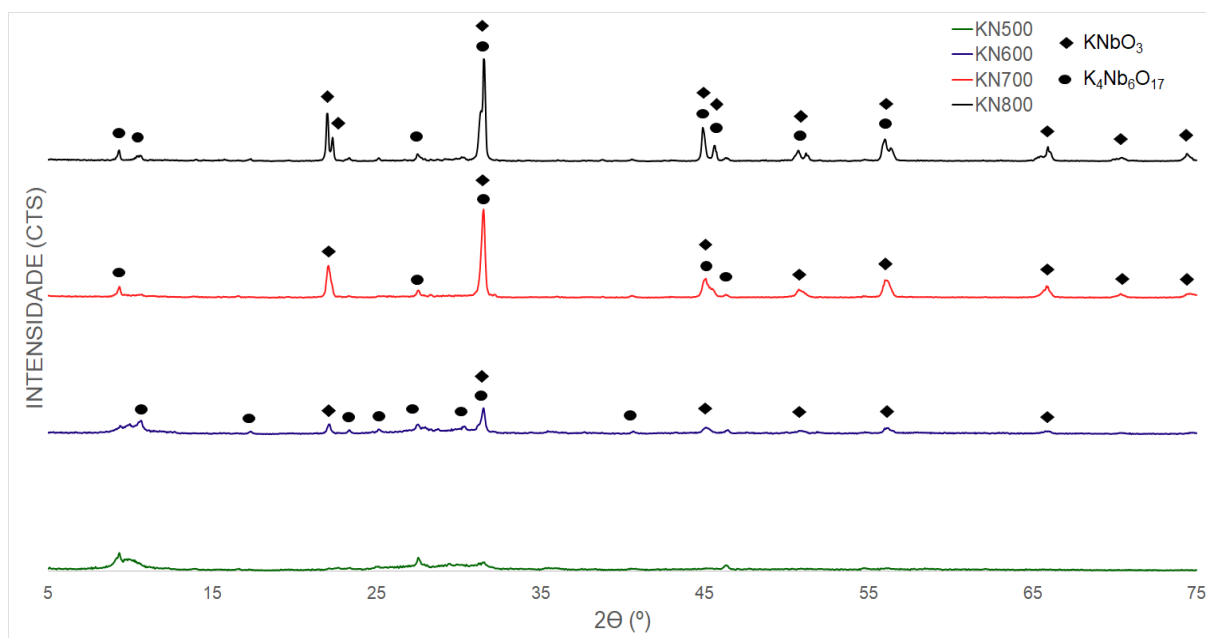
5 ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

5.1 Difração de Raios X

Os resultados das análises de difração de raios X estão apresentados na Figura 11. É possível observar que o tratamento térmico a 500 °C resultou em uma cristalização insipiente, com picos de intensidade bastante pequena.

Em temperaturas de tratamento térmico superiores, ocorre a formação mais evidente da fase KNbO_3 ortorrômbica, identificado pela carta cristalográfica JCPDS 01-071-0947, com picos nas posições $2\theta = 22,117^\circ$; $31,427^\circ$; $45,116^\circ$; $50,865^\circ$; $56,145^\circ$; $65,828^\circ$; $70,26^\circ$, e $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$, também ortorrômbico, identificado pela carta cristalográfica JCPDS 00-053-0780, com picos nas posições $2\theta = 9,151^\circ$; $27,582^\circ$; $31,552^\circ$; $40,283^\circ$; $46,203^\circ$. A presença de ambas as fases é um fenômeno comum durante o processo sol-gel com baixas temperaturas de tratamento térmico (FAST *et al.*, 2020; SHOMRAT *et al.*, 2015).

Figura 11 - Difratograma obtido das amostras de niobato de potássio produzidas sem a adição de prata



Fonte: Autor, 2022

A partir destes resultados, foi determinada a continuação dos ensaios com o catalisador tratado a 700 °C, visto que esta foi a menor temperatura que apresentou pureza e cristalinidade da fase de interesse, KNbO_3 .

5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 12 a apresenta as imagens obtidas por MEV para a amostra tratada termicamente a 500 °C. É possível observar uma certa desordem na estrutura, não sendo possível identificar um padrão cristalino, assim como previsto por Acker; Kungl; Hoffmann (2013), provavelmente devido à baixa temperatura utilizada no tratamento térmico.

Observando os dados do EDS (Figura 12 b), nota-se um percentual de 10,7 % de potássio, 17,7 % de nióbio, e 70,5 % de oxigênio, identificando uma proporção de aproximadamente 1:2:7, validando a presença da fase cristalina identificada na análise por difração de raios X.

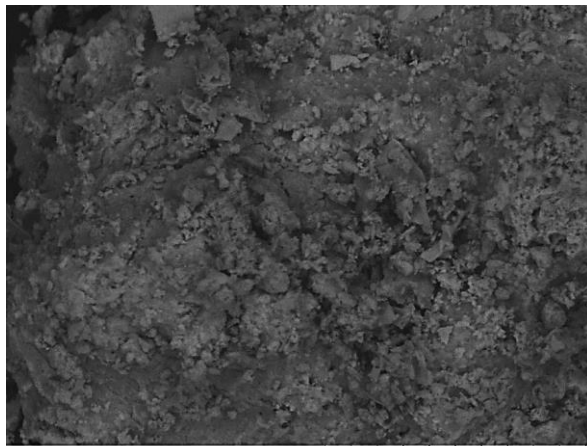
Para a amostra tratada a 600 °C (Figura 12 c), observa-se uma maior divisão entre os cristais trazendo já um aspecto de grãos, como uma superfície rugosa, conforme observado por You *et al.* (2021). É também possível a identificação dos formatos dos cristais para o niobato de potássio.

O espectro EDS desta amostra (Figura 12 d), demonstra a presença de nióbio e potássio, também confirmando os resultados obtidos através pela análise por DRX. A composição de elementos para o catalisador tratado a 600 °C é de 14,5 % de potássio, 17,4 % de nióbio, e 68 % de oxigênio, indicando uma razão potássio : nióbio : oxigênio mais próxima de 1:1,2:4,7, conforme proposto por You *et al.* (2021).

Com o tratamento a 700 °C (Figura 12 e), observa-se uma certa homogeneidade na morfologia do material, principalmente por sua elevada temperatura de tratamento térmico, conforme citado por Acker; Kungl; Hoffmann (2013); Fast *et al.* (2020). Estes casos obtiveram resultados semelhantes ao de Luévano-Hipólito; Torres-Martínez (2022), porém, utilizando temperaturas de tratamento térmico superiores.

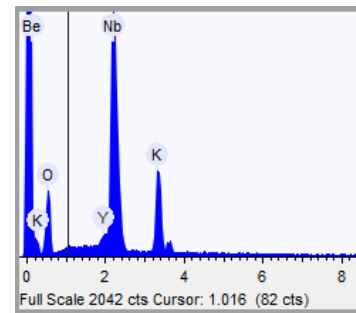
O espectro EDS (Figura 12 f) para o material tratado a 700 °C indica a presença de 19 % de potássio, 22,5 % de nióbio, e 57,8 % de oxigênio, notando a razão muito próxima a 1:1:3, sendo este o valor proposto por You *et al.* (2021). A análise corrobora a formação de fases observada na difração de raios X.

Figura 12 - Imagens obtidas por MEV (a, c, e, g) e espectros EDS (b; d; f; h) das amostras obtidas após tratamento térmico a 500, 600, 700 e 800 °C, respectivamente.

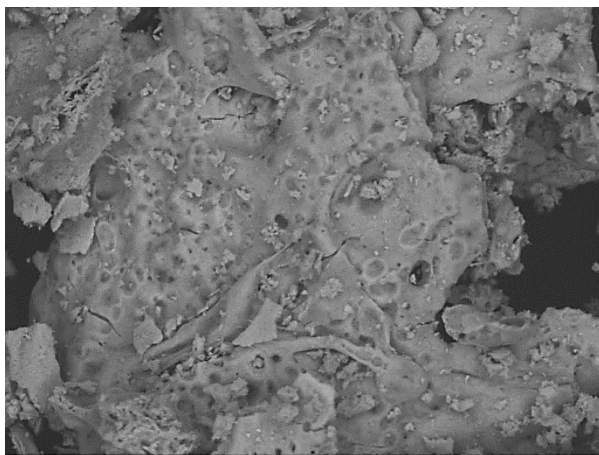


TM3000_7216 2022/04/27 10:11 HL D8.9 x1.5k 50 um
15 kV

(a)

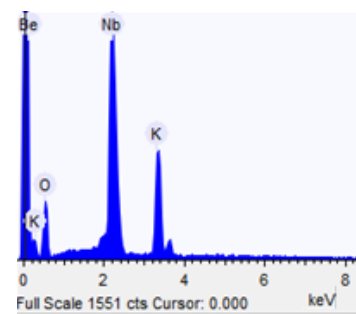


(b)

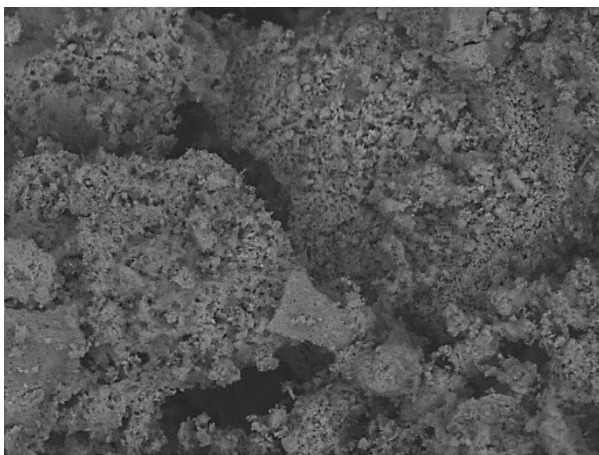


TM3000_7211 2022/04/27 09:51 HL D8.9 x1.5k 50 um
15 kV

(c)

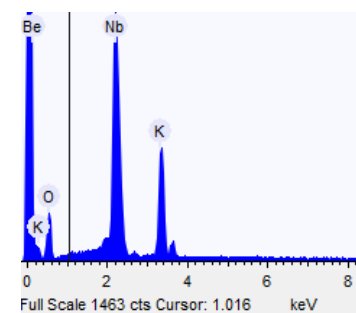


(d)

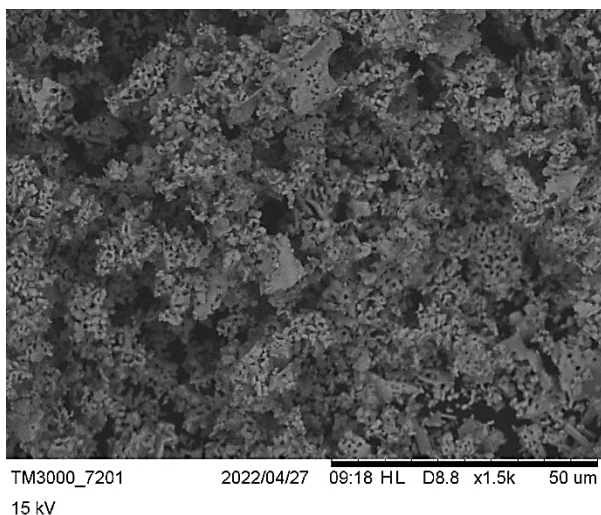


TM3000_7221 2022/04/27 10:26 HL D8.8 x1.5k 50 um
15 kV

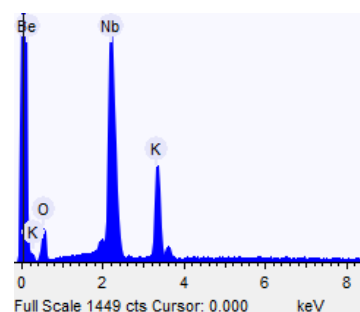
(e)



(f)



(g)



(h)

Fonte: Autor, 2022

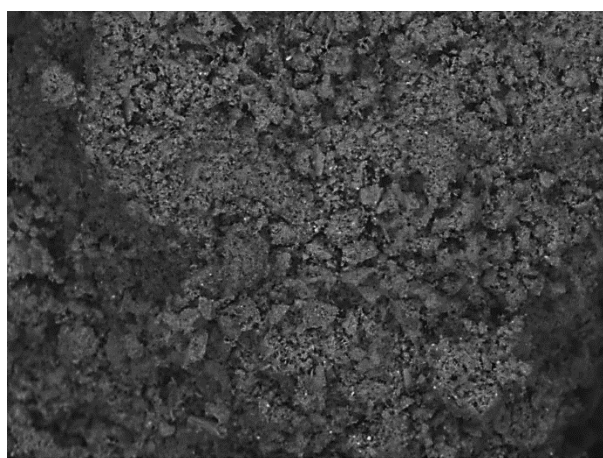
Na Figura 12 g, para a amostra de 800 °C, é possível observar uma mudança na morfologia do material, que, neste caso, apresenta-se homogêneo, devido ao aumento significativo na temperatura do tratamento térmico, conforme já previsto por Acker; Kungl; Hoffmann (2013).

Assim como o material tratado a 700 °C, o niobato de potássio com tratamento a 800 °C obteve a proporção próxima de 1:1:3 em Potássio : Nióbio : Oxigênio, seguindo com a presença de aproximadamente 17,2 % de potássio, 23,4 % de nióbio, e 59,4 % de oxigênio (dados obtidos por EDS, Figura 12 h), corroborando os resultados demonstrados pela difração de raios X.

A Figura 13 a mostra imagens obtidas por MEV do material sintetizado com adição de 5 % de prata. Nota-se uma maior formação de cristais neste caso, conforme observado por Li *et al.* (2015).

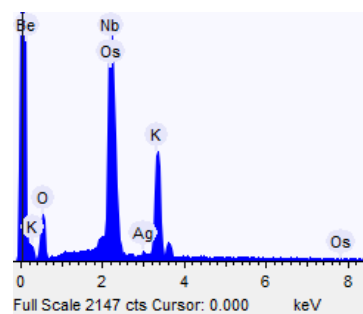
A Figura 13 b apresenta o espectro EDS desta amostra, confirmando a presença das fases cristalinas observadas por DRX. Observam-se os percentuais de potássio de 13,9 %, de nióbio de 18,2 %, e de oxigênio de 67 %. É possível identificar a presença de prata, e uma razão de 1:1,3:4,8 em Nióbio:Potássio:Oxigênio, com a presença da prata em percentual de átomos de 0,5 %, conforme esperado do material obtido, devido às proporções de cada material em sua molécula.

Figura 13 - Imagens obtidas por MEV (a, c, e) e espectros EDS (b; d; f) das amostras obtidas após tratamento térmico a 700 °C, contendo 5; 10 e 20% de prata, respectivamente.

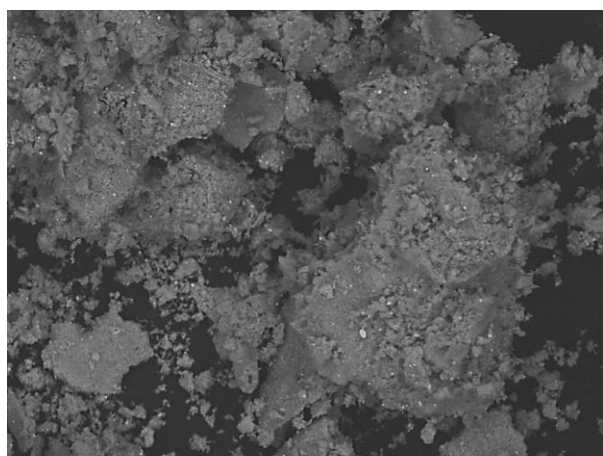


TM3000_7206 2022/04/27 09:35 HL D8.8 x1.5k 50 um
15 kV

(a)

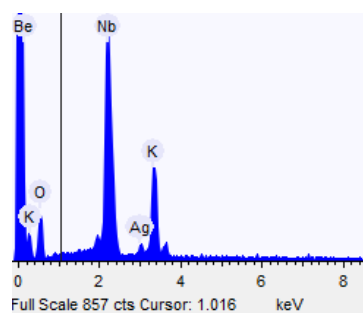


(b)

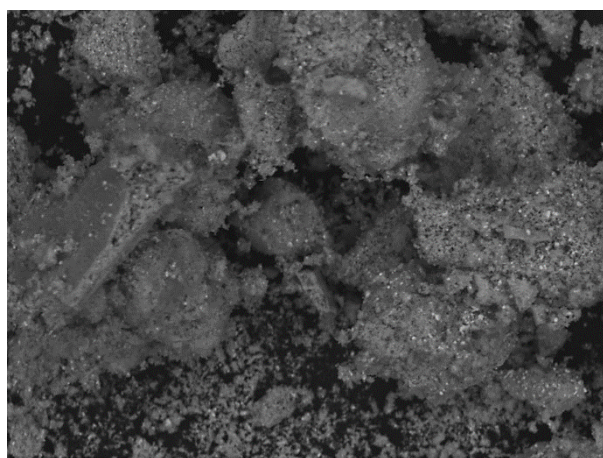


TM3000_7226 2022/04/27 10:46 HL D8.8 x1.5k 50 um
15 kV

(c)

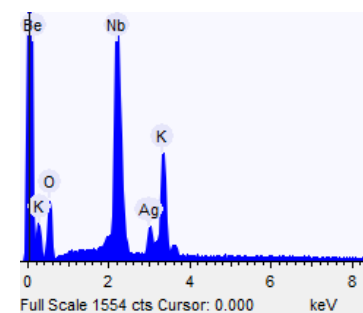


(d)



TM3000_7196 2022/04/27 08:50 HL D8.9 x1.5k 50 um
15 kV

(e)



(f)

Fonte: Autor, 2022

Na Figura 13 c e Figura 13 e são apresentadas as imagens obtidas por MEV das amostras contendo 10 e 20% de prata, respectivamente. É possível notar um aumento na definição dos cristais nestas amostras material com o aumento da concentração de prata.

A Figura 13 d e Figura 13 f mostram os espectros EDS obtidos para as amostras contendo 10 e 20% de prata, respectivamente.

Para a amostra com 10% de prata, nota-se percentuais de potássio de 13,2 %, nióbio de 18,4 %, e oxigênio de 67,3 %, sendo possível observar já a presença de uma maior quantidade de átomos de prata na estrutura, em torno de 1,2 %, ao mesmo tempo que o próprio material aparenta estar mais aglomerado, quando comparado ao sem a adição de prata.

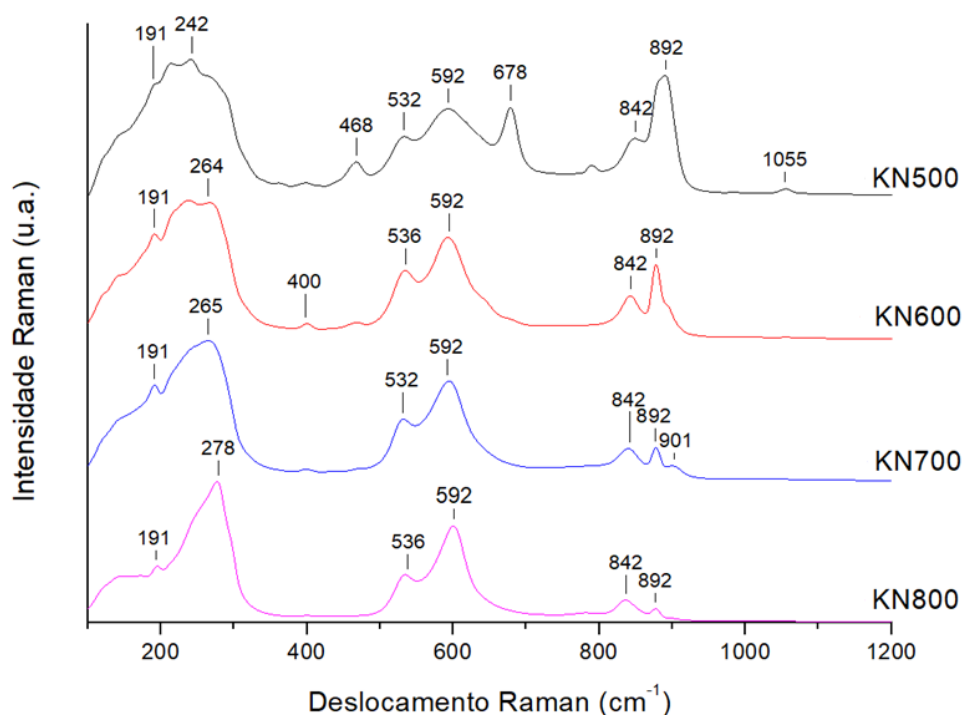
A adição de 20% de prata na síntese resulta em uma maior proporção K:Nb:O, sendo neste caso de aproximadamente 1:1:5, com os percentuais de potássio próximos de 12 %, nióbio 16,4 %, e oxigênio 68,6 %. Para este caso, o percentual de átomos de prata final do material se manteve em aproximadamente 3 %.

5.3 Raman

Os picos observados no espectro Raman (Figura 14) demonstram a formação de fase ortorrômbica do Niobato de potássio (191 cm^{-1} , 244 cm^{-1} , 280 cm^{-1} , 532 cm^{-1} , 590 cm^{-1} , 832 cm^{-1}) (WERMUTH *et al.*, 2021). Entre 200 cm^{-1} e 900 cm^{-1} são localizados os picos referentes às vibrações internas do octaedro NbO_6 (NIEWIADOMSKI *et al.*, 2015; ZHAO *et al.*, 2018).

Observa-se um aumento no pico de 242 para 278 cm^{-1} conforme o aumento da temperatura, indicando uma distorção dos parâmetros de rede, com consequente aumento da força de ligação entre os átomos (GE *et al.*, 2014).

Figura 14 - Espectros Raman das amostras de KNbO₃ com as diferentes temperaturas de tratamento térmico, sem adição de prata



Fonte: Autor, 2022

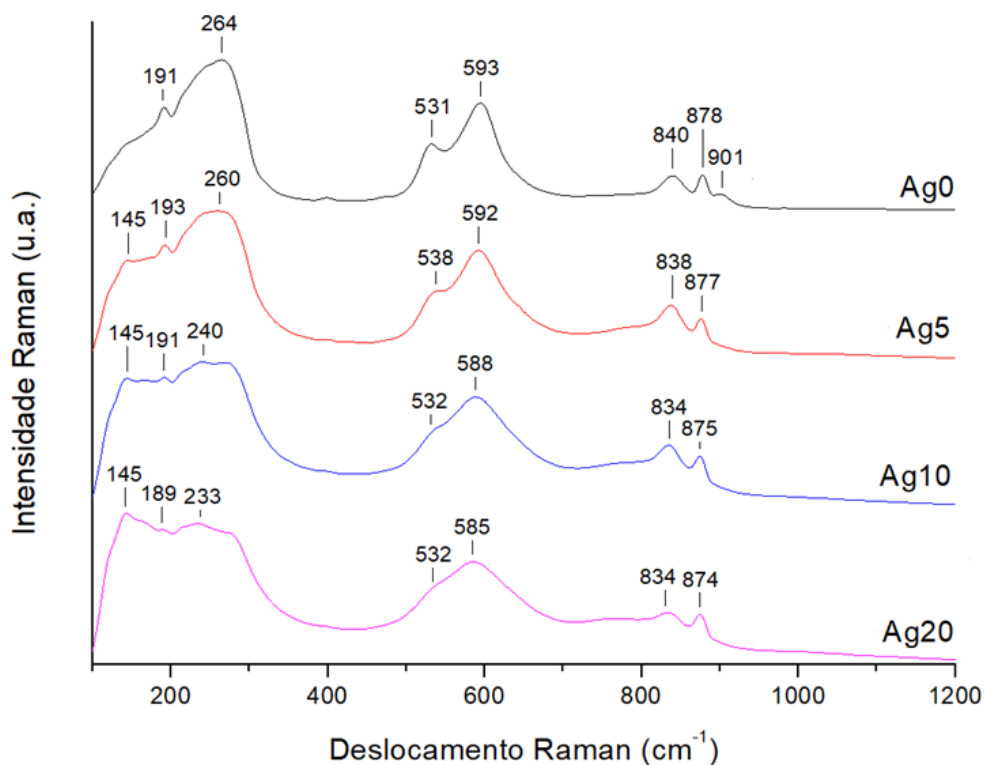
Os picos de 191 cm⁻¹ correspondem aos modos vibracionais do octaedro NbO₆, enquanto o pico encontrado em 280 cm⁻¹ refere-se à flexão da ligação O-Nb-O, os picos de 532 e 593 referem-se ao alongamento da ligação Nb-O (BAIER-SAIP; RAMOS-MOOR; CABRERA, 2005; WERMUTH *et al.*, 2021).

Observa-se uma redução da intensidade dos picos próximos a 840 cm⁻¹ com o aumento da temperatura, indicando o aumento da formação de cristais bem definidos, com alta ordenação (GALUTSKIY; IVASHKO; STROGANOVA, 2020), novamente indicando a mesma mudança na morfologia conforme proposta por (ACKER; KUNGL; HOFFMANN, 2013; FAST *et al.*, 2020).

Os picos encontrados próximos à 890 cm⁻¹ referem-se a vibrações dos octaedros isolados NbO₆ (ZIELIŃSKA; BOROWIAK-PALEN; KALENCZUK, 2011).

Nos espectros Raman da Figura 15 são apresentados os resultados das análises das amostras de niobato de potássio com os diferentes percentuais de prata, considerando todos com o tratamento térmico a 400 °C e pós-tratamento a 700 °C.

Figura 15 - Espectros Raman das amostras de KNbO₃ tratadas termicamente à 700 °C e com a adição de prata em diferentes percentuais



Fonte: Autor, 2022

São observadas poucas mudanças entre o material puro e com adição de 5 % de prata. As maiores variações dos sinais Raman ocorrem para amostras com percentuais de adição de 10 e 20 %, resultando na redução de picos específicos de KNbO₃.

O aumento do percentual de prata no material demonstra a redução dos picos de 191 cm⁻¹, 244 cm⁻¹ e 532 cm⁻¹, indicando a possível redução da formação da fase KNbO₃. Conforme previsto por Li *et al.* (2015), a introdução de prata no precursor acarreta aumento da cristalinidade da estrutura, assim como aumento no tamanho dos grãos. Nestes casos, os picos encontrados em 260 cm⁻¹ referem-se à inclinação dos octaedros NbO₆, e indicam mudanças na simetria da estrutura (GALUTSKIY; IVASHKO; STROGANOVA, 2020; NIEWIADOMSKI *et al.*, 2015; ZHAO *et al.*, 2018).

5.4 Produção de metanol

A partir dos resultados dos ensaios de fotocatalise, foi calculada a produção de metanol por minuto (Tabela 8). Observou-se que o material tratado a 700 °C apresentou a maior produção dentre as amostras analisadas. As temperaturas de 600 e 800 °C também obtiveram êxito na síntese, porém, com um rendimento inferior, devido à presença, em maior quantidade, da fase $K_4Nb_6O_{17}$, responsável pela quebra da molécula de metanol, quando em presença de luz UV (HONG *et al.*, 2015; SARAHAN *et al.*, 2008).

Tabela 8 - Produção de metanol por amostra

Amostra	Concentração obtida (mg.L⁻¹)	Vazão (μmol.min⁻¹)
500 °C	0	-
600 °C	1,14	0,15
700 °C	1,53	0,2
800 °C	0,8	0,1

Fonte: Autor, 2022

A eficiência do catalisador puro mantém-se comparada aos álcali-niobatos já estudados anteriormente. Shi *et al.* (2010) obtiveram produções parecidas quando utilizando o niobato de sódio ($NaNbO_3$), devido à sua cristalinidade. Nestes casos, também foi observada uma maior produção de metano, quando comparada à produção do metanol. Luévano-Hipólito; Torres-Martínez (2022) obtiveram proporções semelhantes na produção de metanol, quando utilizando o próprio niobato de potássio como catalisador.

A adição de prata na amostra demonstrou a redução a produção específica do metanol, não permitindo a identificação do produto, porém, apresentaram picos cromatográficos em tempos não usuais para o metanol, indicando uma tendência da síntese em direções a outros compostos, conforme previsto por Belessiotis; Kontos (2022).

Observado em trabalhos recentes, como o de Fresno *et al.* (2021), a adição de prata em pequenas quantidades permitiu a modificação da superfície do material,

também aumentando a seletividade da reação em direção à produção do metanol, enquanto percentuais maiores acabaram prejudicando a produção deste composto e direcionando a produção para outros hidrocarbonetos, sendo o comportamento semelhante ao ocorrido neste trabalho, devido à redução da formação da fase KNbO_3 . Belessiotis; Kontos (2022) também indicaram a capacidade da prata de direcionar a síntese para hidrocarbonetos específicos, principalmente devido à mudança na capacidade de transportar elétrons, visto que este material se torna capaz de acumular elétrons em sua superfície, ampliando a capacidade de reação.

Diferentemente do dióxido de titânio (TiO_2), onde uma mistura das fases rutilo e anatase acaba tornando o material mais eficiente para a produção de hidrocarbonetos (NGUYEN *et al.*, 2020), o niobato de potássio, conforme analisado neste trabalho, demonstrou uma maior capacidade de produção com a maior formação da fase ortorrômbica.

6 CONCLUSÃO

O método utilizado se mostrou possível de avaliação, visto que permitiu a retirada de alíquotas do hidrocarboneto formado ainda na fase líquida, o que facilita a avaliação de sua produção através dos ensaios citados.

A síntese do material foi realizada com sucesso, sendo demonstrado pelos ensaios de caracterização realizados. A difração de raios x mostrou a formação de duas diferentes fases no material original, sendo estas confirmadas posteriormente pela Raman. Enquanto a DRX caracterizou as fases formadas, a Microscopia demonstrou a formação de redes cristalinas mais bem definidas conforme o aumento da temperatura de tratamento térmico utilizada, ao mesmo tempo que um efeito semelhante ocorre com a adição de prata nas amostras selecionadas.

Assim como observado por Fast *et al.* (2020) e Acker; Kungl; Hoffmann (2013), foi necessário um aumento significativo de temperatura para a melhoria da formação de fases do material, reduzindo a formação da fase $K_4Nb_6O_{17}$ e melhorando a definição observada na morfologia, conforme observado nas imagens de MEV.

A produção de metanol obteve maior eficiência no material puro, quando tratado termicamente à 700 °C, não sendo possível observar a produção deste hidrocarboneto nos materiais produzidos com a prata. Avaliando através da difração de raios X, este fato pode ter ocorrido pela maior formação da fase $KNbO_3$ nesta temperatura, com uma menor produção da fase $K_4Nb_6O_{17}$ na mesma.

A adição de prata no material, embora não havendo sucesso para aumento da produção de metanol, demonstrou tendências à formação de outros hidrocarbonetos, sendo estes também possíveis de utilização como combustíveis, seguindo as tendências propostas por Belessiotis; Kontos (2022); Fresno *et al.* (2021).

As amostras tratadas termicamente a 500 °C e 600 °C não tiveram picos de intensidade tão alta quanto as amostras de 700 °C e 800 °C, e, nos picos possíveis de identificação, foram observadas maiores formações da fase $K_4Nb_6O_{17}$ para essas temperaturas. As amostras KN700 e KN800 obtiveram uma maior produção do material proposto ($KNbO_3$), sendo a maior produção no tratamento à 700 °C, seguindo a produção proposta por Hong *et al.* (2015); Luévano-Hipólito; Torres-Martínez (2022); Sarahan *et al.* (2008).

Para o ensaio Raman, fica definido a avaliação dos picos observados, sendo esses característicos da formação das pervoskitas do niobato de potássio. O aumento

da temperatura de tratamento mostra a redução dos picos de 892 cm^{-1} , sendo referentes à cristalinidade do material obtido, enquanto o aumento do percentual de prata indica a redução dos picos de 191 cm^{-1} , com a possível redução da formação da fase KNbO_3 .

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho desenvolveu a avaliação do uso de perovskitas de nióbio e potássio como catalisador para produção de hidrocarbonetos, com foco na produção de metanol. O sistema utilizado para desenvolvimento da reação se demonstrou eficiente, sendo capaz de avaliar a capacidade de produção de diferentes catalisadores.

Para trabalhos futuros, é necessário avaliar a capacidade de produção fotocatalítica dos hidrocarbonetos em luz visível e UVA, bem como avaliar a capacidade de produção de diferentes hidrocarbonetos ao mesmo tempo.

O mesmo sistema pode ser adaptado para produção de combustíveis na fase gasosa, sendo necessário realizar futuras avaliações para este processo, principalmente com relação ao método de suporte do catalisador utilizado.

Embora a adição de prata não tenha melhorado a cinética da reação para produção de metanol, essa modificação foi avaliada anteriormente para degradação de corantes orgânicos com luz UVA e UVC, se demonstrando eficiente para este tipo de processo.

O catalisador poderá ser testado em sistemas fotoeletroquímicos, podendo associar o mesmo à fotoânodos como o vanadato de bismuto, visando permitir o aumento da quebra da molécula de água em hidrogênio e oxigênio.

REFERÊNCIAS

ABDALLA, J. V. P.; RODRÍGUEZ, A. de A. L.; ALVES, A. K. Nanomaterials for Fuel Production. *In: Environmental Applications of Nanomaterials*. Porto Alegre: Springer, Cham, 2022. p. 153–169. *E-book*. Disponível em: https://doi.org/10.1007/978-3-030-86822-2_9

ACKER, J.; KUNGL, H.; HOFFMANN, M. J. Sintering and microstructure of potassium niobate ceramics with stoichiometric composition and with potassium- or niobium excess. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 33, n. 11, p. 2127–2139, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.03.011>. Acesso em: 10 jul. 2022.

ADEKOYA, D.; TAHIR, M.; AMIN, N. A. S. Recent trends in photocatalytic materials for reduction of carbon dioxide to methanol. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 116, p. 109389, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109389>. Acesso em: 11 dez. 2020.

AKHTER, P.; HUSSAIN, M.; SARACCO, G.; RUSSO, N. Novel nanostructured-TiO₂ materials for the photocatalytic reduction of CO₂ greenhouse gas to hydrocarbons and syngas. **Fuel**, v. 149, p. 55–65, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.09.079>. Acesso em: 3 out. 2020.

ANDERSSON, A. Greenhouse gas reduction. *In: Greenhouse Gas Control Technologies 7*. Vancouver: Elsevier, 2005. p. 2331–2333. *E-book*. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-008044704-9/50328-1>. Acesso em: 3 out. 2020.

ARAMOUNI, N. A. K.; TOUMA, J. G.; TARBOUSH, B. A.; ZEAITER, J.; AHMAD, M. N. Catalyst design for dry reforming of methane: Analysis review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, p. 2570–2585, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.09.076>. Acesso em: 3 out. 2020.

AUGUGLIARO, V.; PALMISANO, G.; PALMISANO, L.; SORIA, J. Heterogeneous Photocatalysis and Catalysis. *In: Heterogeneous Photocatalysis*. Palermo: Elsevier, 2019. p. 1–24. *E-book*. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64015-4.00001-8>. Acesso em: 3 out. 2020.

AZIZ, M. A. A.; SETIABUDI, H. D.; TEH, L. P.; ANNUAR, N. H. R.; JALIL, A. A. A review of heterogeneous catalysts for syngas production via dry reforming. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 101, p. 139–158, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2019.04.047>. Acesso em: 3 out. 2020.

BAIER-SAIP, J. A.; RAMOS-MOOR, E.; CABRERA, A. L. Raman study of phase transitions in KNbO₃. **Solid State Communications**, v. 135, n. 6, p. 367–372, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2005.05.021>. Acesso em: 5 jun. 2022.

BALLESTEROS-PLATA, D.; INFANTES-MOLINA, A.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; CAUQUI, M. A.; YESTE, M. P. Improving noble metal catalytic activity in the dry reforming of methane by adding niobium. **Fuel**, v. 308, p. 121996, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121996>. Acesso em: 24 jul. 2022.

BELESSIOTIS, G. v.; KONTOS, A. G. Plasmonic silver (Ag)-based photocatalysts for H₂ production and CO₂ conversion: Review, analysis and perspectives. **Renewable Energy**, v. 195, p. 497–515, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2022.06.044>. Acesso em: 11 jul. 2022.

BORUGADDA, V. B.; KAMATH, G.; DALAI, A. K. Techno-economic and life-cycle assessment of integrated Fischer-Tropsch process in ethanol industry for bio-diesel and bio-gasoline production. **Energy**, v. 195, p. 116985, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.116985>

BRASIL. **Ministério do Meio Ambiente**. [s. l.], [s. d.]. Disponível em: <https://antigo.mma.gov.br/clima/convencao-das-nacoes-unidas/acordo-de-paris.html>. Acesso em: 3 out. 2020.

BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. Introduction. *In*: **Sol-Gel Science**. New Mexico: Elsevier, 1990. p. xvi–18. *E-book*. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-057103-4.50006-4>. Acesso em: 3 out. 2020.

CARREÑO, N. L. v.; VALENTINI, A.; MACIEL, A. P.; WEBER, I. T.; LEITE, E. R.; PROBST, L. F. D.; LONGO, E. Nanopartículas catalisadoras suportadas por materiais cerâmicos. **Cerâmica**, v. 48, n. 307, p. 163–171, 2002. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0366-69132002000300010>. Acesso em: 3 out. 2020.

CHIARELLO, G. L.; SELLI, E. Photocatalytic production of hydrogen. *In*: **Advances in Hydrogen Production, Storage and Distribution**. [S. l.]: Elsevier Inc., 2014. p. 216–247. Disponível em: <https://doi.org/10.1533/9780857097736.2.216>

CHUNG, W. C.; LEE, Y. E.; CHANG, M. B. Syngas production via plasma photocatalytic reforming of methane with carbon dioxide. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 35, p. 19153–19161, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.01.156>. Acesso em: 3 out. 2020.

CORRIU, R. J. P.; LECLERCQ, D. Recent Developments of Molecular Chemistry for Sol–Gel Processes. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 35, n. 1314, p. 1420–1436, 1996. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/anie.199614201>. Acesso em: 24 jul. 2022.

CRAUSS, C. **Aplicação de fotocatalise heterogênea com perovskitas de nióbio e óxido de zinco na degradação de poluentes**. 2021. Tese (Doutorado em Tecnologia Ambiental) - Universidade de Santa Cruz do Sul, Santa Cruz do Sul, 2021.

DAI, Q. *et al.* A novel nano-fibriform C- modified niobium pentoxide by using cellulose templates with highly visible-light photocatalytic performance. **Ceramics International**, v. 46, n. 9, p. 13210–13218, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.02.096>. Acesso em: 3 out. 2020.

DIKTANAITĖ, A.; GAIDAMAVIČIENĖ, G.; KAZAKEVIČIUS, E.; KEŽIONIS, A.; ŽALGA, A. Aqueous sol-gel synthesis, thermal analysis, characterization and electrical properties of V₂O₅ doped Bi₂O₃ system. **Thermochimica Acta**, v. 685, p.

178511, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178511>. Acesso em: 3 out. 2020.

DUBOIS, K. D.; LI, G. Innovative Photocatalysts for Solar Fuel Generation by CO₂ Reduction. *In: New and Future Developments in Catalysis*. New Hampshire: Elsevier, 2013. p. 219–241. *E-book*. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53872-7.00010-8>. Acesso em: 3 out. 2020.

FAST, D.; CLARK, M.; FULLMER, L.; GROVE, K.; NYMAN, M.; GIBBONS, B.; DOLGOS, M. Using simple aqueous precursors for a green synthetic pathway to potassium sodium niobate thin films. **Thin Solid Films**, v. 710, p. 138270, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2020.138270>. Acesso em: 10 jul. 2022.

FEDEL, M.; CALLONE, E.; ZIARELLI, F.; DEFLORIAN, F.; DIRÈ, S. Influence of Gd³⁺ on molecular organization and electrochemical properties of Si-based organic/inorganic sol-gel layers. **Electrochimica Acta**, v. 341, p. 136033, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136033>. Acesso em: 3 out. 2020.

FENG, J. C.; ZENG, X. L.; YU, Z.; BIAN, Y.; LI, W. C.; WANG, Y. Decoupling and driving forces of industrial carbon emission in a coastal city of Zhuhai, China. **Energy Reports**, v. 5, p. 1589–1602, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.egy.2019.10.027>. Acesso em: 3 out. 2020.

FRESNO, F.; GALDÓN, S.; BARAWI, M.; ALFONSO-GONZÁLEZ, E.; ESCUDERO, C.; PÉREZ-DIESTE, V.; HUCK-IRIART, C.; DE LA PEÑA O'SHEA, V. A. Selectivity in UV photocatalytic CO₂ conversion over bare and silver-decorated niobium-tantalum perovskites. **Catalysis Today**, v. 361, p. 85–93, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.01.013>. Acesso em: 14 ago. 2021.

GALUTSKIY, V. V.; IVASHKO, S. S.; STROGANOVA, E. V. Growth of lithium niobate and potassium niobate single crystals using the Czochralski method with liquid and ceramic charging. **Solid State Sciences**, v. 108, p. 106355, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2020.106355>. Acesso em: 11 jun. 2022.

GE, H.; HUANG, Y.; HOU, Y.; XIAO, H.; ZHU, M. Size dependence of the polarization and dielectric properties of KNbO₃ nanoparticles. **RSC Advances**, v. 4, n. 44, p. 23344–23350, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C4RA03613A>. Acesso em: 21 out. 2022.

GONÇALVES, J. M.; MATIAS, T. A.; TOLEDO, K. C. F.; ARAKI, K. Electrocatalytic materials design for oxygen evolution reaction. *In: Advances in Inorganic Chemistry*. [S. l.]: Academic Press Inc., 2019. v. 74, p. 241–303. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/bs.adioch.2019.03.002>

GRIFFITHS, S.; SOVACOO, B. K.; KIM, J.; BAZILIAN, M.; URATANI, J. M. Industrial decarbonization via hydrogen: A critical and systematic review of developments, socio-technical systems and policy options. **Energy Research & Social Science**, v. 80, p. 102208, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.ERSS.2021.102208>. Acesso em: 25 jun. 2022.

GUO, Y.; LI, Y.; LI, S.; ZHANG, L.; LI, Y.; WANG, J. Enhancement of visible-light photocatalytic activity of Pt supported potassium niobate (Pt-KNbO₃) by up-conversion luminescence agent (Er³⁺:Y₃Al₅O₁₂) for hydrogen evolution from aqueous methanol solution. **Energy**, v. 82, p. 72–79, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.ENERGY.2014.12.071>. Acesso em: 21 out. 2022.

HIDAYATNO, A.; DESTYANTO, A. R.; NOOR, S. T. Conceptualizing carbon emissions from energy utilization in Indonesia's industrial sector. *In*: 2019, **Energy Procedia**. : Elsevier Ltd, 2019. p. 139–143. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2018.11.118>. Acesso em: 3 out. 2020.

HONG, Z.; LI, X.; KANG, S.; QIN, L.; LI, G.; MU, J. Enhanced photocatalytic activity and stability of the reduced graphene oxide loaded potassium niobate microspheres for hydrogen production from water reduction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 24, p. 12515–12523, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.06.075>. Acesso em: 10 jul. 2022.

HONG, Z.; LI, X.; KANG, S.; QIN, L.; LI, G.; MU, J. Modifications of morphology and hydrogen evolution activity for the potassium niobate nanoscrolls by introducing reduced graphene oxide. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 41, p. 14297–14304, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.04.102>. Acesso em: 24 jul. 2022.

HOSSEINI, S. M.; HOSSEINI-MONFARED, H.; ABBASI, V.; KHOSHROO, M. R. Selective oxidation of hydrocarbons under air using recoverable silver ferrite–graphene (AgFeO₂–G) nanocomposite: A good catalyst for green chemistry. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 67, p. 72–79, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2016.03.011>. Acesso em: 27 jul. 2022.

HUANG, K.; LI, C.; ZHENG, Y.; WANG, L.; WANG, W.; MENG, X. Recent advances on silver-based photocatalysis: Photocorrosion inhibition, visible-light responsivity enhancement, and charges separation acceleration. **Separation and Purification Technology**, v. 283, p. 120194, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.120194>. Acesso em: 27 jul. 2022.

HUANG, Y.; BAI, J.; ZHOU, G.; BI, S.; WEI, D.; SEO, H. J. Co-precipitation synthesis, band modulation and improved visible-light-driven photocatalysis of Te⁴⁺/Ti⁴⁺-codoped Bi₃Nb₁₇O₄₇. **Ceramics International**, v. 46, n. 6, p. 7131–7141, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.205>. Acesso em: 3 out. 2020.

HUSSAIN, M.; AKHTER, P.; RUSSO, N.; SARACCO, G. New optimized mesoporous silica incorporated isolated Ti materials towards improved photocatalytic reduction of carbon dioxide to renewable fuels. **Chemical Engineering Journal**, v. 278, p. 279–292, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.08.095>. Acesso em: 3 out. 2020.

IKREDEEGH, R. R.; TAHIR, M. A critical review in recent developments of metal-organic-frameworks (MOFs) with band engineering alteration for photocatalytic CO₂

- reduction to solar fuels. **Journal of CO2 Utilization**, v. 43, p. 101381, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2020.101381>. Acesso em: 17 abr. 2021.
- INAMI, E.; ISHIGAKI, T.; OGATA, H. Sol-gel processed niobium oxide thin-film for a scaffold layer in perovskite solar cells. **Thin Solid Films**, v. 674, p. 7–11, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.01.043>. Acesso em: 24 jul. 2022.
- JANG, W.-J.; SHIM, J.-O.; KIM, H.-M.; YOO, S.-Y.; ROH, H.-S. A review on dry reforming of methane in aspect of catalytic properties. **Catalysis Today**, v. 324, p. 15–26, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.07.032>. Acesso em: 3 out. 2020.
- JOHANSSON, R.; MEYER, S.; WHISTANCE, J.; THOMPSON, W.; DEBNATH, D. Greenhouse gas emission reduction and cost from the United States biofuels mandate. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 119, p. 109513, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109513>. Acesso em: 3 out. 2020.
- KALAMARAS, E.; MAROTO-VALER, M. M.; SHAO, M.; XUAN, J.; WANG, H. Solar carbon fuel via photoelectrochemistry. **Catalysis Today**, v. 317, p. 56–75, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.02.045>. Acesso em: 3 out. 2020.
- KARAMIAN, E.; SHARIFNIA, S. On the general mechanism of photocatalytic reduction of CO₂. **Journal of CO2 Utilization**, v. 16, p. 194–203, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2016.07.004>. Acesso em: 3 out. 2020.
- KARMAKER, A. K.; RAHMAN, M. M.; HOSSAIN, M. A.; AHMED, M. R. Exploration and corrective measures of greenhouse gas emission from fossil fuel power stations for Bangladesh. **Journal of Cleaner Production**, v. 244, p. 118645, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118645>. Acesso em: 3 out. 2020.
- KELLY, N. A. Hydrogen production by water electrolysis. *In: Advances in Hydrogen Production, Storage and Distribution*. Macomb County: Elsevier, 2014. p. 159–185. *E-book*. Disponível em: <https://doi.org/10.1533/9780857097736.2.159>
- KHADEMALRASOOL, M.; TALEBZADEH, M. D.; FARBOD, M. ZnO /Silver Nanocubes Nanocomposites: Preparation, Characterization, and Scrutiny of Plasmon-Induced Photocatalysis Activity. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 396, p. 112561, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112561>. Acesso em: 27 jul. 2022.
- KIM, C. U.; KIM, Y. S.; CHAE, H. J.; JEONG, K. E.; JEONG, S. Y.; JUN, K. W.; LEE, K. Y. Effect of cobalt catalyst type and reaction medium on Fischer-Tropsch synthesis. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 27, n. 3, p. 777–784, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11814-010-0135-5>
- KIM, J. W.; BOO, K. J.; CHO, J. H.; MOON, I. Key challenges in the development of an infrastructure for hydrogen production, delivery, storage and use. *In: Advances in Hydrogen Production, Storage and Distribution*. Daejeon: Elsevier, 2014. p. 3–31. *E-book*. Disponível em: <https://doi.org/10.1533/9780857097736.1.3>

KULATHUNGA, K. M. S. D. B.; YAN, C. F.; BANDARA, J. Photocatalytic removal of airborne indoor pollutants by IR illuminated silver coated TiO₂ catalyst: Advantage of one-dimensional TiO₂ nanostructures in IR active photocatalysis. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 590, p. 124509, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.COLSURFA.2020.124509>. Acesso em: 27 jul. 2022.

KUMARI, N.; GAURAV, K.; SAMDARSHI, S. K.; BHATTACHARYYA, A. S.; PAUL, S.; RAJBONGSHI, B. M.; MOHANTY, K. Dependence of photoactivity of niobium pentoxide (Nb₂O₅) on crystalline phase and electrokinetic potential of the hydrocolloid. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 208, p. 110408, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2020.110408>. Acesso em: 3 out. 2020.

LAVOIE, J.-M. Review on dry reforming of methane, a potentially more environmentally-friendly approach to the increasing natural gas exploitation. **Frontiers in chemistry**, v. 2, n. NOV, p. 81, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.3389/fchem.2014.00081>. Acesso em: 27 jul. 2022.

LEAL MARCHENA, C.; LERICI, L.; ORTENZI, G.; PECCHI, G.; PIERELLA, L. Potassium niobates substituted with titanium as novel photocatalysts. **Materials Letters**, v. 305, p. 130817, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.130817>. Acesso em: 11 jun. 2022.

LI, J.; XU, T.; WU, W.; SHEN, Y.; ZHOU, Z. Photocatalytic and tunable optical absorption properties of sandwich-like p-n type LaBO₃/KNbO₃ (B = Al, Ga) heterostructures. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, v. 139, p. 115171, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.PHYSE.2022.115171>. Acesso em: 15 jun. 2022.

LI, X.; KANG, S.-Z.; HUANG, W.; LI, G.; MU, J. A facile preparation of potassium niobate nanorices with excellent optical response. **Materials Letters**, v. 89, p. 324–326, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.09.005>. Acesso em: 10 jul. 2022.

LI, X.; WU, X.; REN, W.; SHI, P.; YE, Z. Preparation and characterization of sodium potassium niobate-silver niobate lead-free films by chemical solution deposition. **Ceramics International**, v. 41, n. S1, p. S228–S233, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.03.268>. Acesso em: 10 jul. 2022.

LI, Y.; CHEN, H.; WANG, L.; WU, T.; WU, Y.; HE, Y. KNbO₃/ZnO heterojunction harvesting ultrasonic mechanical energy and solar energy to efficiently degrade methyl orange. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 78, p. 105754, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2021.105754>. Acesso em: 15 jun. 2022.

LIU, C.; XU, J.; DU, X.; LI, Q.; FU, Y.; CHEN, M. Synthesis of Ag₂O–KNbO₃ heterojunction photocatalysts with enhanced visible-light-responsive photocatalytic performance for sulfamethoxazole degradation. **Optical Materials**, v. 112, p. 110742, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110742>. Acesso em: 15 jun. 2022.

- LIU, W. C.; BAEK, J.; SOMORJAI, G. A. The Methanol Economy: Methane and Carbon Dioxide Conversion. **Topics in Catalysis**, v. 61, n. 7–8, p. 530–541, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11244-018-0907-4>. Acesso em: 3 out. 2020.
- LIU, X.; WANG, X.; LICHT, G.; LICHT, S. Transformation of the greenhouse gas carbon dioxide to graphene. **Journal of CO2 Utilization**, v. 36, p. 288–294, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.11.019>. Acesso em: 3 out. 2020.
- LOPIS, A. D.; CHOUDHARI, K. S.; KANAKIKODI, K. S.; MARADUR, S. P.; KULKARNI, S. D. Selective, conformal deposition of silver on heterojunction under direct sunlight: Plasmon enhanced photocatalysis. **Materials Research Bulletin**, v. 154, p. 111929, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2022.111929>. Acesso em: 27 jul. 2022.
- LUÉVANO-HIPÓLITO, E.; TORRES-MARTÍNEZ, L. M. CO2 photoreduction with H2O to C1 and C2 products over perovskite films of alkaline niobates ANbO3 (A = Li, Na, K). **Fuel**, v. 320, p. 123934, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123934>. Acesso em: 24 jul. 2022.
- LUO, W.; YING, J.; YU, S.; YANG, X.; JIA, Y.; CHEN, M.; ZHANG, H.; GAO, J.; LI, Y.; MAI, Y. W.; WU, Z. ZnS:Cu powders with strong visible-light photocatalysis and pyro-catalysis for room-temperature dye decomposition. **Ceramics International**, v. 46, n. 8, p. 12096–12101, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.01.253>. Acesso em: 3 out. 2020.
- MA, W.; JACOBS, G.; SPARKS, D. E.; TODIC, B.; BUKUR, D. B.; DAVIS, B. H. **Quantitative comparison of iron and cobalt based catalysts for the Fischer-Tropsch synthesis under clean and poisoning conditions**. [S. l.]: Elsevier B.V., 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.04.011>
- MALATO, S.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P.; MALDONADO, M. I.; OLLER, I. Solar Photocatalytic Processes: Water Decontamination and Disinfection. *In: New and Future Developments in Catalysis*. Almería: Elsevier, 2013. p. 371–393. *E-book*. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53872-7.00017-0>. Acesso em: 3 out. 2020.
- MEJÍA, C. H.; VERBART, D. M. A.; DE JONG, K. P. Niobium-based solid acids in combination with a methanol synthesis catalyst for the direct production of dimethyl ether from synthesis gas. **Catalysis Today**, v. 369, p. 77–87, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.07.059>. Acesso em: 24 jul. 2022.
- MENG, X.; CUI, X.; RAJAN, N. P.; YU, L.; DENG, D.; BAO, X. Direct Methane Conversion under Mild Condition by Thermo-, Electro-, or Photocatalysis. **Chem**, v. 5, n. 9, p. 2296–2325, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2019.05.008>
- MILLER, B. Greenhouse gas – carbon dioxide emissions reduction technologies. *In: Fossil Fuel Emissions Control Technologies*. Pensilvania: Elsevier, 2015. p. 367–438. *E-book*. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801566-7.00008-7>. Acesso em: 3 out. 2020.

NGUYEN, T. P.; NGUYEN, D. L. T.; NGUYEN, V.-H.; LE, T.-H.; VO, D.-V. N.; TRINH, Q. T.; BAE, S.-R.; CHAE, S. Y.; KIM, S. Y.; LE, Q. van. Recent Advances in TiO₂-Based Photocatalysts for Reduction of CO₂ to Fuels. **Nanomaterials**, v. 10, n. 2, p. 337, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/nano10020337>. Acesso em: 12 jun. 2022.

NIEWIADOMSKI, A.; KANIA, A.; KUGEL, G. E.; HAFID, M.; SITKO, D. Raman spectroscopy, dielectric properties and phase transitions of Ag_{0.96}Li_{0.04}NbO₃ ceramics. **Materials Research Bulletin**, v. 65, p. 123–131, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.MATERRESBULL.2015.01.047>. Acesso em: 11 jun. 2022.

OLA, O.; MAROTO-VALER, M. M. Review of material design and reactor engineering on TiO₂ photocatalysis for CO₂ reduction. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 24, p. 16–42, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2015.06.001>. Acesso em: 3 out. 2020.

OLAGUER, E. P. Greenhouse Gas Emissions and Climate Impacts. *In: Atmospheric Impacts of the Oil and Gas Industry*. Houston: Elsevier, 2017. p. 55–64. *E-book*. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801883-5.00006-1>. Acesso em: 3 out. 2020.

OSAZUWA, O. U.; CHENG, C. K. Catalytic conversion of methane and carbon dioxide (greenhouse gases) into syngas over samarium-cobalt-trioxides perovskite catalyst. **Journal of Cleaner Production**, v. 148, p. 202–211, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.01.177>. Acesso em: 3 out. 2020.

PALANDRI, C.; GINER, C.; DEBNATH, D. Biofuels' contribution to date to greenhouse gas emission savings. *In: Biofuels, Bioenergy and Food Security*. New York: Elsevier, 2019. p. 145–162. *E-book*. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803954-0.00008-5>. Acesso em: 3 out. 2020.

PALMA, V.; MELONI, E.; RUOCCO, C.; MARTINO, M.; RICCA, A. State of the Art of Conventional Reactors for Methanol Production. *In: Methanol*. Salerno: Elsevier, 2018. p. 29–51. *E-book*. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63903-5.00002-9>. Acesso em: 3 out. 2020.

PAN, F.; XIANG, X.; DU, Z.; SARNELLO, E.; LI, T.; LI, Y. Integrating photocatalysis and thermocatalysis to enable efficient CO₂ reforming of methane on Pt supported CeO₂ with Zn doping and atomic layer deposited MgO overcoating. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 260, p. 118189, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118189>. Acesso em: 3 out. 2020.

PARK, H.; OU, H.-H.; KANG, U.; CHOI, J.; HOFFMANN, M. R. Photocatalytic conversion of carbon dioxide to methane on TiO₂/CdS in aqueous isopropanol solution. **Catalysis Today**, v. 266, p. 153–159, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.09.017>. Acesso em: 3 out. 2020.

PIZZOLITTO, C.; PUPULIN, E.; MENEGAZZO, F.; GHEDINI, E.; DI MICHELE, A.; MATTARELLI, M.; CRUCIANI, G.; SIGNORETTO, M. Nickel based catalysts for methane dry reforming: Effect of supports on catalytic activity and stability. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 52, p. 28065–28076, 2019.

Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.09.050>. Acesso em: 3 out. 2020.

RAZA, W.; AHMAD, K. Artificial photosynthesis system for the reduction of carbon dioxide to value-added fuels. *In: Handbook of Greener Synthesis of Nanomaterials and Compounds*. New Delhi: Elsevier, 2021. p. 917–938. *E-book*. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821938-6.00029-3>. Acesso em: 24 jul. 2022.

RÖSLER, S.; OBENAU, J.; KEMPE, R. A Highly Active and Easily Accessible Cobalt Catalyst for Selective Hydrogenation of C=O Bonds. *Journal of the American Chemical Society*, v. 137, n. 25, p. 7998–8001, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jacs.5b04349>

SARAHAN, M. C.; CARROLL, E. C.; ALLEN, M.; LARSEN, D. S.; BROWNING, N. D.; OSTERLOH, F. E. K₄Nb₆O₁₇-derived photocatalysts for hydrogen evolution from water: Nanoscrolls versus nanosheets. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 181, n. 7, p. 1678–1683, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2008.06.021>. Acesso em: 24 jul. 2022.

SAVOST'YANOV, A. P.; NAROCHNYI, G. B.; YAKOVENKO, R. E.; BAKUN, V. G.; ZEMLYAKOV, N. D. Synthesis of high-molecular-weight hydrocarbons from CO and H₂ over a cobalt catalyst. *Catalysis in Industry*, v. 6, n. 4, p. 292–297, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1134/S2070050414040151>

SHAN, J.; LI, M.; ALLARD, L. F.; LEE, S.; FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, M. Mild oxidation of methane to methanol or acetic acid on supported isolated rhodium catalysts. *Nature*, v. 551, n. 7682, p. 605–608, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/nature24640>. Acesso em: 3 out. 2020.

SHI, H.; WANG, T.; CHEN, J.; ZHU, C.; YE, J.; ZOU, Z. Photoreduction of Carbon Dioxide Over NaNbO₃ Nanostructured Photocatalysts. *Catalysis Letters* **2010** **141:4**, v. 141, n. 4, p. 525–530, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/S10562-010-0482-1>. Acesso em: 12 jun. 2022.

SHI, P.; YANG, Y.; LI, H.; ZOU, Z.; ZHU, B.; ZHANG, Y.; OU-YANG, J.; CHEN, S.; YANG, X. Study on the properties of Pb(Zr,Ti)O₃ thin films grown alternately by pulsed laser deposition and sol-gel method. *Physics Letters, Section A: General, Atomic and Solid State Physics*, v. 384, n. 11, p. 126232, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2019.126232>. Acesso em: 3 out. 2020.

SHOMRAT, N.; BALTIANSKI, S.; RANDALL, C. A.; TSUR, Y. Flash sintering of potassium-niobate. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 35, n. 7, p. 2209–2213, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.01.017>. Acesso em: 10 jul. 2022.

SILVA, I. F. B.; MARTINS, A. R.; KRAMBROCK, K.; ROSMANINHO, M. G.; BINATTI, I.; MOURA, F. C. C. Understanding photocatalytic activity and mechanism of nickel-modified niobium mesoporous nanomaterials. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 388, p. 112168, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.112168>. Acesso em: 3 out. 2020.

SINHA, I.; DE, A. K. An overview of synthesis techniques for preparing doped photocatalysts. *In: Nano-Materials as Photocatalysts for Degradation of Environmental Pollutants*. Varanasi: Elsevier, 2020. p. 1–13. *E-book*. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818598-8.00001-8>. Acesso em: 2 jan. 2021.

STEINLECHNER, C.; JUNGE, H. Renewable Methane Generation from Carbon Dioxide and Sunlight. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 57, n. 1, p. 44–45, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/anie.201709032>. Acesso em: 3 out. 2020.

SUBRAMANIAN, V.; CHENG, K.; WANG, Y. Fundamentally understanding fischer-tropsch synthesis. *In: Encyclopedia of Interfacial Chemistry: Surface Science and Electrochemistry*. [S. l.]: Elsevier, 2018. p. 107–114. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.13530-9>

TAHIR, M.; TAHIR, B.; AMIN, N. A. S.; MUHAMMAD, A. Photocatalytic CO₂ methanation over NiO/In₂O₃ promoted TiO₂ nanocatalysts using H₂O and/or H₂ reductants. *Energy Conversion and Management*, v. 119, p. 368–378, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.04.057>. Acesso em: 3 out. 2020.

TJANDRA, A. D.; HUANG, J. Photocatalytic carbon dioxide reduction by photocatalyst innovation. *Chinese Chemical Letters*, v. 29, n. 6, p. 734–746, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2018.03.017>. Acesso em: 3 out. 2020.

ULMER, U.; DINGLE, T.; DUCHESNE, P. N.; MORRIS, R. H.; TAVASOLI, A.; WOOD, T.; OZIN, G. A. Fundamentals and applications of photocatalytic CO₂ methanation. *Nature Communications*, v. 10, n. 1, p. 3169, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41467-019-10996-2>. Acesso em: 3 out. 2020.

VAIANO, V.; SANNINO, D.; SACCO, O. Heterogeneous photocatalysis. *In: Nanomaterials for the Detection and Removal of Wastewater Pollutants*. Salerno: Elsevier, 2020. p. 285–301. *E-book*. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818489-9.00010-4>. Acesso em: 2 jan. 2021.

VASCONCELOS, B. R. de; PHAM MINH, D.; LYCZKO, N.; PHAN, T. S.; SHARROCK, P.; NZIHO, A. Upgrading greenhouse gases (methane and carbon dioxide) into syngas using nickel-based catalysts. *Fuel*, v. 226, p. 195–203, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.04.017>. Acesso em: 3 out. 2020.

VLAZAN, P.; SFIRLOAGA, P.; POIENAR, M.; STOIA, M. Structure and properties of nanocrystalline Bi³⁺ doped KNbO₃ ceramics obtained by hydrothermal method. *Materials Today: Proceedings*, v. 4, n. 7, p. 7018–7024, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2017.07.032>. Acesso em: 15 jun. 2022.

WANG, C.; WANG, Q.; LIU, K.; LIU, J.; WANG, Y.; YANG, Y.; CHANG, Q. Synthesis, characterization and application of submicron ZrSiO₄ powder via sol-gel-microemulsion-hydrothermal method. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 828, p. 154332, 2020 a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154332>. Acesso em: 3 out. 2020.

WANG, F. *et al.* Performance enhancement of methane dry reforming reaction for syngas production over Ir/Ce_{0.9}La_{0.1}O₂-nanorods catalysts. **Catalysis Today**, v. 355, p. 502–511, 2020 b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.06.067>. Acesso em: 3 out. 2020.

WENCHAO, L.; YIHUI, Y.; LIXIN, T. Spatial spillover effects of industrial carbon emissions in China. *In*: 2018, **Energy Procedia**. : Elsevier Ltd, 2018. p. 679–684. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2018.09.230>. Acesso em: 3 out. 2020.

WERMUTH, T. B.; VENTURINI, J.; GUAGLIANONI, W. C.; TONELLI, A. M.; CHAVARRIAGA, Edgar. A.; ARCARO, S.; BAIBICH, M. N.; BERGMANN, C. P. Enhancement of magnetic and dielectric properties of KNbO₃–CoFe₂O₄ multiferroic composites via thermal treatment. **Ceramics International**, v. 47, n. 4, p. 4874–4883, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.10.060>. Acesso em: 5 jun. 2022.

WITHANAGE, W. I. U.; YANAGIDA, S.; TAKEI, T.; KUMADA, N. Hydrothermal doping of Ag into three types of potassium niobates. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 126, n. 10, p. 784–788, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.2109/JCERSJ2.18065>. Acesso em: 10 jun. 2022.

XIE, S.; LIU, C.; BAI, H.; FU, T.; SHEN, B.; ZHAI, J. Crystallization-temperature controlled alkali-free niobate glass-ceramics with high energy storage density and actual discharge energy density. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 910, p. 164923, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2022.164923>. Acesso em: 15 jun. 2022.

YAMAMURA, M.; TSUZUKI, N.; OKADO, H.; WAKATSUKI, T.; OTSUKA, K. Oxidative coupling of methane over alkali halide- promoted perovskite oxide catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 115, n. 2, p. 269–283, 1994. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(94\)80358-7](https://doi.org/10.1016/0926-860X(94)80358-7). Acesso em: 24 jul. 2022.

YAO, T. *et al.* The antibacterial effect of potassium-sodium niobate ceramics based on controlling piezoelectric properties. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 175, p. 463–468, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2018.12.022>. Acesso em: 10 jul. 2022.

YOU, J.; LI, G.; ZHANG, S.; ZHANG, X.; LUO, J.; RAO, M.; PENG, Z. Synthesis, characterization and thermodynamic properties of KNbO₃. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 882, p. 160641, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2021.160641>. Acesso em: 15 jun. 2022.

YU, Y.; MOTTAGHI-TABAR, S.; IQBAL, M. W.; YU, A.; SIMAKOV, D. S. A. CO₂ Methanation over Alumina-Supported Cobalt Oxide and Carbide Synthesized by Reverse Microemulsion Method. **Catalysis Today**, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.08.017>

ZABRANSKA, J.; POKORNA, D. Bioconversion of carbon dioxide to methane using hydrogen and hydrogenotrophic methanogens. **Biotechnology Advances**, v. 36, n.

3, p. 707–720, 2018. Disponível em:
<https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2017.12.003>. Acesso em: 3 out. 2020.

ZALESKA, A.; NISCHK, M.; CYBULA, A. Photocatalysts for Solar Energy Conversion. *In: New and Future Developments in Catalysis*. Gdansk: Elsevier, 2013. p. 63–102. *E-book*. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53872-7.00004-2>. Acesso em: 3 out. 2020.

ZHANG, G.; SU, A.; DU, Y.; QU, J.; XU, Y. Catalytic performance of activated carbon supported cobalt catalyst for CO₂ reforming of CH₄. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 433, p. 149–155, 2014. Disponível em:
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.06.038>

ZHANG, W.; HU, Y.; MA, L.; ZHU, G.; WANG, Y.; XUE, X.; CHEN, R.; YANG, S.; JIN, Z. Progress and Perspective of Electrocatalytic CO₂ Reduction for Renewable Carbonaceous Fuels and Chemicals. **Advanced Science**, v. 5, n. 1, p. 1700275, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/advs.201700275>. Acesso em: 3 out. 2020.

ZHANG, X.; QI, R.; YANG, S.; PENG, H.; SUN, L.; XIANG, P.; YANG, P.; YUE, F.; CHU, J. Bandgap narrowing and ferroic modulation in KNbO₃ ceramics composited by spinel AFe₂O₄ (A = Mg, Zn, Ni, Co). **Journal of Alloys and Compounds**, v. 918, p. 165624, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2022.165624>. Acesso em: 15 jun. 2022.

ZHAO, L.; GAO, J.; LIU, Q.; ZHANG, S.; LI, J. F. Silver Niobate Lead-Free Antiferroelectric Ceramics: Enhancing Energy Storage Density by B-Site Doping. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 10, n. 1, p. 819–826, 2018. Disponível em: https://doi.org/10.1021/ACSAMI.7B17382/ASSET/IMAGES/MEDIUM/AM-2017-173829_0006.GIF. Acesso em: 11 jun. 2022.

ZHENG, X.; STREIMIKIENE, D.; BALEZENTIS, T.; MARDANI, A.; CAVALLARO, F.; LIAO, H. A review of greenhouse gas emission profiles, dynamics, and climate change mitigation efforts across the key climate change players. **Journal of Cleaner Production**, v. 234, p. 1113–1133, 2019. Disponível em:
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.06.140>. Acesso em: 3 out. 2020.

ZHOU, M.; HU, X.; XU, X.; JING, Y.; LAI, Y.; SU, S.; MAHMUD, S.; ZHANG, X.; ZHU, J. Controlled synthesis of silver/silver chloride composite crystals from [AgCl₂]-complex and its photocatalysis properties on organic pollutants. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 647, p. 128984, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.128984>. Acesso em: 27 jul. 2022.

ZIELIŃSKA, B.; BOROWIAK-PALEN, E.; KALENCZUK, R. J. Preparation, characterization and photocatalytic activity of metal-loaded NaNbO₃. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 72, n. 2, p. 117–123, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.JPCS.2010.11.007>. Acesso em: 11 jun. 2022.