



INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO CEARÁ
IFCE *CAMPUS* MARACANAÚ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIAS RENOVÁVEIS

ERICK FRANÇA OLIVEIRA

**PERSPECTIVAS DA PRODUÇÃO DE H₂ EM ESCALA AMPLIADA ATRAVÉS DA
FOTOREFORMA DO GLICEROL UTILIZANDO CATALISADORES DE TiO₂@Pt**

MARACANAÚ

2026

ERICK FRANÇA OLIVEIRA

PERSPECTIVAS DA PRODUÇÃO DE H₂ EM ESCALA AMPLIADA ATRAVÉS DA
FOTOREFORMA DO GLICEROL UTILIZANDO CATALISADORES DE TiO₂@Pt

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Energias Renováveis do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE) – Campus Maracanaú, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Energias Renováveis.

Orientador: Prof. Dr. Bruno César Barroso Salgado.

MARACANAÚ

2026

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Instituto Federal do Ceará - IFCE
Sistema de Bibliotecas - SIBI
Ficha catalográfica elaborada pelo SIBI/IFCE, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

O48p Oliveira, Erick.
 Perspectivas da produção de h₂ em escala ampliada através da fotoreforma do glicerol utilizando catalisadores de tio₂@pt / Erick Oliveira. - 2026.
 52 f. : il. color.

 Dissertação (Mestrado) – Instituto Federal do Ceará, Mestrado em Energias Renováveis, Campus Maracanaú, 2026.
 Orientação: Prof. Dr. Bruno César Barroso Salgado.

 1. Fotocatálise heterogênea. 2. Hidrogênio. 3. Fotoreforma do glicerol. 4. Dióxido de titânio. 5. Placas fotocatalíticas. I. Título.

CDD 620.91

ERICK FRANÇA OLIVEIRA

**PERSPECTIVAS DA PRODUÇÃO DE H₂ EM ESCALA AMPLIADA ATRAVÉS DA
FOTOREFORMA DO GLICEROL UTILIZANDO CATALISADORES DE TiO₂@Pt**

Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós-graduação em Energias Renováveis do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Energias Renováveis, área de concentração Energias Renováveis.

Aprovada em 19/02/2026.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Bruno César Barroso Salgado – (Orientador)
Instituto Federal do de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará – IFCE

Prof. Dra. Erika da Justa Teixeira Rocha
Instituto Federal do de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará – IFCE

Prof. Dra. Caroline de Goes Sampaio
Instituto Federal do de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará – IFCE

RESUMO

O crescimento da demanda energética mundial reforça a necessidade de fontes sustentáveis capazes de mitigar os impactos climáticos e reduzir o uso de combustíveis fósseis. Nesse cenário, o hidrogênio surge como um vetor energético estratégico, sendo fundamental o desenvolvimento de rotas limpas e eficientes para sua produção. A fotocatalise heterogênea constitui uma abordagem ambientalmente favorável, baseada no uso de semicondutores ativados por radiação luminosa, permitindo a produção de hidrogênio a partir da água ou da reforma de compostos orgânicos renováveis, como resíduos de biomassa. Nesse contexto, este trabalho avalia as perspectivas de ampliação de escala da fotoreforma do glicerol utilizando catalisadores de TiO_2 dopados com platina, aplicado em sistemas com material disperso ou imobilizado em placas fotocatalíticas. Os catalisadores foram caracterizados por técnicas cristalográficas, texturais e espectroscópicas. As análises por difração de raios X indicaram a preservação da estrutura cristalina do TiO_2 após a fotodeposição de Pt, enquanto a microscopia eletrônica de varredura confirmou a elevada dispersão do metal na superfície do semicondutor. Os espectros de reflectância difusa evidenciaram a redução do *band-gap* do TiO_2 , associada à presença da platina. Os resultados de desempenho na produção de H_2 com catalisador em suspensão foi obtido em condições otimizadas para o material contendo 0,5% em massa de Pt, na concentração de $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, utilizando solução de glicerol 10%, alcançando uma taxa média de produção de hidrogênio de $12,06 \text{ mmol H}_2 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ após 3 horas de reação. Para o sistema com catalisador imobilizado, a massa otimizada de 75 mg depositada em placas resultou em uma taxa média de produção de hidrogênio de $398,88 \text{ mmol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$. Dessa forma, os resultados demonstram o elevado potencial da fotoreforma do glicerol como rota sustentável para a produção de hidrogênio, bem como a viabilidade do uso de placas fotocatalíticas como estratégia promissora para a ampliação de escala do processo.

Palavras-chave: Produção fotocatalítica de H_2 ; fotoreforma do glicerol; placas fotocatalíticas; TiO_2 .

ABSTRACT

The growing global energy demand highlights the need for sustainable energy sources capable of mitigating climate impacts and reducing reliance on fossil fuels. In this context, hydrogen emerges as a strategic energy carrier, making the development of clean and efficient production routes essential. Heterogeneous photocatalysis is an environmentally friendly approach based on the use of semiconductor materials activated by light irradiation, enabling hydrogen production from water or from the reforming of renewable organic compounds, such as biomass-derived residues. In this study, the prospects for scale-up of glycerol photoreforming are evaluated using platinum-doped TiO₂ catalysts applied in both dispersed systems and immobilized photocatalytic plates. The catalysts were characterized by crystallographic, textural, and spectroscopic techniques. X-ray diffraction analyses indicated the preservation of the TiO₂ crystalline structure after Pt photodeposition, while scanning electron microscopy confirmed the homogeneous dispersion of platinum on the semiconductor surface. Diffuse reflectance spectroscopy revealed a reduction in the TiO₂ *band-gap* associated with the presence of Pt. Photocatalytic hydrogen production using suspended catalysts reached optimal performance with 0,5 wt.% Pt at a catalyst concentration of 1 g.L⁻¹ in a 10% glycerol solution, achieving an average hydrogen production rate of 12,06 mmol H₂.g⁻¹.h⁻¹ after 3 hours of reaction. For the immobilized system, an optimized catalyst mass of 75 mg deposited on photocatalytic plates resulted in an average hydrogen production rate of 398,88 mmol.h⁻¹.m⁻² over the same reaction period. Overall, the results demonstrate the strong potential of glycerol photoreforming as a sustainable route for hydrogen production and highlight the feasibility of photocatalytic plates as a promising strategy for process scale-up.

Keywords: Photocatalytic hydrogen production; glycerol photoreforming; photocatalytic plates; TiO₂.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	8
2 OBJETIVOS.....	10
2.1 Objetivo Geral.....	10
2.2 Objetivos Específicos.....	10
3 REFERENCIAL TEÓRICO.....	11
3.1 Hidrogênio como vetor energético	11
3.2 Produção fotocatalítica de hidrogênio	14
3.3 Modificação do TiO ₂	17
3.4 Glicerol como agente de sacrifício	19
3.5 Placas fotocatalíticas e perspectivas de ampliação de escala	20
4 METODOLOGIA	22
4.1 Reagentes	22
4.2 Síntese dos catalisadores	22
4.3 Imobilização em placas fotocatalíticas.....	22
4.4 Reações fotocatalíticas para produção de H ₂	23
4.5 Ensaios de otimização	25
4.6 Ensaios cinéticos de produção fotocatalítica de H ₂	26
4.6.1 Cinética sob radiação artificial	26
4.6.2 Cinética sob radiação solar	26
4.7 Caracterização dos fotocatalisadores.....	27
4.7.1 Isotermas de Adsorção/Dessorção de N ₂	27
4.7.2 Difração de Raios-X (DRX)	27
4.7.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	28
4.7.4 Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS).....	28
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	29
5.1 Caracterização dos fotocatalisadores.....	29
5.1.1 Isotermas de Adsorção/Dessorção de N ₂	29
5.1.2 Difração de Raios-x (DRX).....	31
5.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	32
5.1.4 Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS).....	33

5.2 Avaliação dos parâmetros reacionais para produção de H₂ em suspensão...	35
5.2.1 Concentração do catalisador	35
5.2.2 Concentração Glicerol	36
5.2.3 Concentração de platina	38
5.3 Placas fotocatalíticas	41
5.3.1 Desempenho fotocatalítico na produção de H₂.....	41
5.3.2 Cinética de produção de H₂ sob luz artificial e solar.....	44
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	46
REFERÊNCIAS	48

1 INTRODUÇÃO

A crescente demanda energética mundial tem intensificado a dependência de fontes fósseis, como o petróleo, o gás natural e o carvão mineral. Além dos impactos ambientais associados, esse modelo energético apresenta elevada vulnerabilidade frente a instabilidades geopolíticas relacionados ao controle e a disponibilidade dessas fontes de energia (IEA, 2025).

O desenvolvimento de tecnologias voltadas à produção de energia limpa e sustentável tem se mostrado um grande desafio para contornar os impactos ambientais decorrentes da utilização de combustíveis fósseis e da crescente demanda energética global (Liu *et al.*, 2021; Zheng *et al.*, 2023). Nesse contexto o hidrogênio surge como uma alternativa extremamente promissora, com vasto potencial de aplicação em setores como a indústria, transportes e até mesmo para o uso doméstico (Sousa, 2024).

O hidrogênio (H_2) é considerado um dos vetores energéticos mais atrativos. Isso se deve ao fato de ser um gás livre de carbono, cuja combustão não resulta na emissão de gases de efeito estufa. Além disso, sua elevada densidade energética o destaca como excelente alternativa aos derivados do petróleo (Kumar *et al.*, 2024; Reddy *et al.*, 2021; Zheng *et al.*, 2023).

A produção de hidrogênio é predominantemente realizada por meio da reforma a vapor do metano e da gaseificação do carvão mineral, processos que dependem de fontes fósseis e que estão associados às elevadas emissões de gases poluentes. Em contrapartida, a eletrólise da água, quando alimentada por fontes renováveis como energia solar ou eólica, tem se consolidado como a principal rota para a obtenção do hidrogênio verde, sendo considerada uma tecnologia madura e amplamente empregada, embora economicamente ainda esteja distante dos custos de produção por rotas fósseis convencionais (Liang *et al.*, 2021; Reddy *et al.*, 2021; Zheng *et al.*, 2023).

Diversos estudos têm se dedicado à busca por métodos de produção de hidrogênio com o objetivo de torná-lo uma opção viável e ambientalmente sustentável. Dentre as rotas alternativas, destaca-se a fotocatalise heterogênea, uma técnica promissora que permite a geração de H_2 sem a dependência de combustíveis fósseis (Kumar *et al.*, 2024; Olabi *et al.*, 2021).

A fotocatalise heterogênea é baseada na utilização de materiais semicondutores suscetíveis a ativação por energia luminosa, que quando irradiados por fótons de energia igual ou superior ao seu *band-gap*, elétrons presentes na banda de valência (BV) são promovidos para a banda de condução (BC), deixando lacunas na BV e formando pares portadores de carga. Esse estado excitado modifica as propriedades superficiais do semicondutor em relação ao seu

estado fundamental, permitindo que as cargas geradas participem de reações de superfície que atuarão no processo de evolução do H_2 (Xu; Huang; Lu, 2024).

Utilizando-se de recursos abundantes e renováveis como substratos de biomassa, a fotocatalise heterogênea surge como uma promissora rota de conversão da energia luminosa em energia química utilizável (Fu *et al.*, 2019). O glicerol, subproduto da indústria de biocombustíveis, apresenta elevado potencial atuando como agente de sacrifício na produção fotocatalítica de H_2 . Sua abundância, baixo custo e elevada solubilidade em água, aliados ao alto rendimento teórico de H_2 obtido em sua oxidação, tornam a fotoreforma do glicerol uma excelente rota para a produção sustentável de hidrogênio. (Skillen *et al.*, 2020).

Fujishima e Honda (1972) foram pioneiros no estudo da fotocatalise heterogênea para produção de hidrogênio, ao demonstrarem que o dióxido de titânio (TiO_2), sob irradiação UV, promove a dissociação da molécula água, resultando na formação de H_2 . Desde então, essa técnica tem sido amplamente explorada, com diversos estudos voltados ao aprimoramento do desempenho fotocatalítico. Nesse contexto, Sousa *et al.*, (2025) avaliaram catalisadores de TiO_2 dopados com diferentes concentrações de Cu na fotoreforma do glicerol para a evolução de hidrogênio. De forma complementar, Oliveira *et al.* (2023) desenvolveram placas fotocatalíticas imobilizadas contendo catalisadores de TiO_2 dopados com Pt, aplicadas à fotoreforma do glicerol para a produção de H_2 .

Com base nesses avanços, o presente trabalho dá continuidade à proposta apresentada por Oliveira *et al.* (2023), ampliando a escala do sistema por meio da utilização de um reator fotocatalítico com capacidade reacional aproximadamente 16 vezes superior e placas fotocatalíticas com área superficial cerca de 11 vezes maior.

O desenvolvimento de tecnologias eficientes e economicamente viáveis é essencial para possibilitar a produção sustentável de H_2 em escala ampliada. Nesse contexto, o presente trabalho busca avaliar a produção fotocatalítica de H_2 a partir da fotoreforma do glicerol utilizando catalisadores de TiO_2 dopados com Pt, aplicados tanto na forma dispersa quanto imobilizados em placas fotocatalíticas. Além de investigar o desempenho do sistema em uma configuração de maior porte, o estudo visa contribuir para o desenvolvimento de reatores fotocatalíticos mais eficientes, com menor consumo de material catalítico, maior potencial de reutilização e melhores perspectivas de ampliação de escala.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar a produção fotocatalítica de H_2 a partir da reforma do glicerol, utilizando um reator desenvolvido para aplicações em escala ampliada, empregando catalisadores na forma dispersa e imobilizado em placas fotocatalíticas.

2.2 Objetivos Específicos

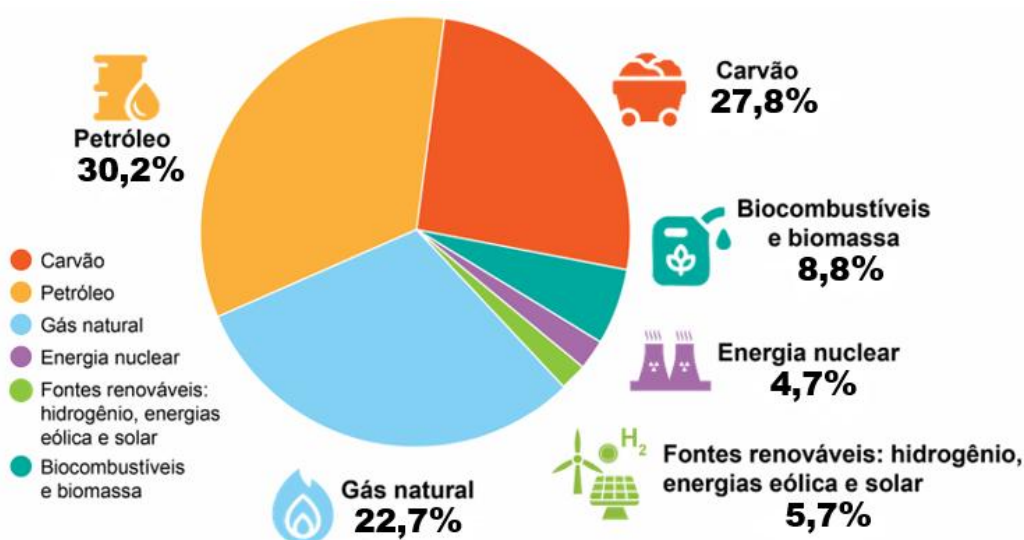
- Sintetizar fotocatalisadores de dióxido de titânio (TiO_2) dopados com diferentes quantidades de platina (Pt);
- Caracterizar os catalisadores quanto às propriedades estruturais, texturais e espectroscópicas.
- Determinar as condições ótimas para a produção de H_2 ;
- Imobilizar os catalisadores em placas fotocatalíticas;
- Avaliar composição, concentração, cinética e estabilidade fotocatalítica na produção de H_2 ;

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Hidrogênio como vetor energético

A produção de energia atualmente é a principal responsável pelas emissões globais de gases de efeito estufa. Aproximadamente 80% da matriz energética mundial ainda depende de combustíveis fósseis, evidenciando a forte dependência de fontes não renováveis, como carvão, petróleo e gás natural. Esses combustíveis contribuem significativamente para o aquecimento global e diversos impactos ambientais associados a emissão de óxidos de enxofre (SO_x), óxidos de nitrogênio (NO_x) e, sobretudo, dióxido de carbono (CO₂) (EPE, 2023; IEA,2024). Nesse contexto, a Figura 1 apresenta a distribuição percentual da matriz energética mundial em 2023, destacando a predominância das fontes fósseis na oferta global de energia.

Figura 1 - Matriz energética mundial 2023



Fonte: IEA, [s.d.].

A demanda por energia aumentou 15% na última década e 40% desse crescimento foi atendido por energia limpa. Embora esse avanço represente um progresso na transição energética, a expansão das fontes limpas ainda ocorre em ritmo insuficiente para compensar a dependência global dos combustíveis fósseis (IEA, 2024).

Esse cenário reforça a necessidade de alternativas energéticas mais limpas, entre as quais o H₂ tem ganhado destaque devido ao seu grande potencial como vetor energético sustentável. O H₂ não produz emissões de carbono em sua combustão e pode ser obtido a partir

de fontes renováveis, características que o colocam como uma alternativa viável em estratégias de transição energética e descarbonização. Além disso, sua elevada densidade energética mássica o torna um combustível de alta eficiência quando comparado a fontes convencionais, o que reforça seu papel como potencial substituto para o carvão, petróleo e gás natural (Bakarat *et al.*, 2025; Umair *et al.*, 2024; Xu; Huang; Lu, 2024).

Em sua forma molecular, o hidrogênio é estável em condições ambiente, além de ser incolor, inodoro, não tóxico e ambientalmente amigável. Embora seja o elemento mais abundante do universo, o H_2 livre é raro na Terra, encontrando-se majoritariamente associado a moléculas como água e hidrocarbonetos. Sua molécula apresenta geometria linear, caráter apolar e interações do tipo dipolo induzido, fatores que influenciam seu comportamento reacional e sua alta mobilidade (Lopes, 2021; Oliveira, 2023; Xu; Huang; Lu, 2024).

Entre suas propriedades físicas, o H_2 apresenta baixa densidade gasosa, alta difusividade e grande fluatuabilidade, características que o tornam altamente efusivo. Além disso, possui baixa energia de ignição e elevada velocidade de chama. Por não conter carbono, sua combustão gera apenas água, reforçando seu potencial como combustível limpo e ambientalmente favorável. Do ponto de vista energético, destaca-se pela alta densidade mássica de energia de aproximadamente $140,4 \text{ MJ.kg}^{-1}$, cerca de três vezes superior à da gasolina e de outros combustíveis convencionais como demonstrado na tabela 1. (Ferraren-de Cagalitan; Abundo, 2021; Lan *et al.*, 2021; Liang *et al.*, 2021; Silva, 2022).

Tabela 1 - Poder calorífico inferior dos combustíveis por unidade de massa (MJ/kg) de diversos combustíveis.

Combustível	Poder Calorífico (MJ/kg)
Hidrogênio	120
Gás Natural liquefeito	54,4
Propano	49,6
Gasolina de aviação	46,8
Gasolina automotiva	46,4
Diesel automotivo	45,6
Etanol	29,6
Metanol	19,7

Fonte: (Ni *et al.*, 2006)

Além disso, o H_2 pode ser convertido em outros vetores energéticos, como o metano, e também em compostos como amônia e metanol, facilitando seu armazenamento e transporte. Como combustível, pode ser usado em células combustíveis por meio de combustão direta em motores e turbinas (IRENA, 2020).

O H_2 pode ser obtido a partir de combustíveis fósseis, biomassa, água ou da combinação desses recursos (EPE, 2022; IEA, 2019). Embora seja um vetor energético limpo e de elevado potencial energético, sua produção ainda é predominantemente baseada em fontes não renováveis, cerca de 62% deriva do gás natural, 21% do carvão e 16% do petróleo e derivados (IEA, 2023). Esse cenário evidencia a urgência em avaliar tecnologias alternativas e ampliar o papel das rotas sustentáveis no processo de transição energética.

As rotas de produção de H_2 podem ser realizadas por meio de diferentes processos (termoquímicos, eletrolíticos, biológicos e fotolíticos). Cada rota é determinada pela tecnologia e pela fonte de energia utilizada, impactando diretamente nos custos de produção e nas emissões de CO_2 . No cenário atual, as rotas baseadas em fontes não renováveis são as mais viáveis economicamente e, também as menos sustentáveis (Bezerra, 2021).

As rotas termoquímicas são as mais utilizadas para a produção de hidrogênio e também as que mais contribuem para as emissões de CO_2 . Esses processos são realizados em plantas petroquímicas através da reforma a vapor do metano ou gaseificação do carvão, nas quais utiliza o metano do gás natural, ou carvão para reagir com vapor d'água em altas temperaturas e pressões para formar uma mistura de CO e H_2 chamada de syngas. Em seguida o syngas reage novamente para que todo o CO seja convertido em CO_2 , ampliando a produção de H_2 (IRENA, 2020; Oliveira *et al.*, 2023). As reações químicas envolvidas no processo são apresentadas nas equações 1, 2 e 3.



Essas rotas resultam na produção de H_2 marrom e cinza, ambos associados a elevadas emissões de CO_2 . Contudo, a incorporação de tecnologias de captura de carbono possibilita a redução de até 95% dessas emissões, caracterizando o H_2 azul (EPE, 2022; IRENA, 2020).

Em contraste com as rotas termoquímicas baseadas em combustíveis fósseis, a rota eletrolítica se destaca como a principal alternativa limpa para a produção de H_2 . Nesse processo, a molécula de água é dissociada em H_2 e O_2 por meio da eletrólise, uma reação não espontânea

que requer o fornecimento de energia elétrica (Oliveira; Porto; Salgado, 2024; Sousa, 2024). A reação química deste método é descrita na equação 4.



O H₂ verde é o produzido pela eletrólise da água, utilizando energia proveniente exclusivamente de fontes renováveis, como a solar ou a eólica. Essa rota altamente sustentável, produz H₂ de elevada pureza e não gera emissões de CO₂. No entanto, ainda enfrenta limitações relevantes devido ao elevado consumo energético e à necessidade de água de alta pureza, fatores que elevam substancialmente seus custos de produção e o tornam menos competitivo em comparação com as rotas termoquímicas baseadas em combustíveis fósseis (IRENA, 2021; Oliveira; Porto; Salgado, 2024; Sousa, 2024).

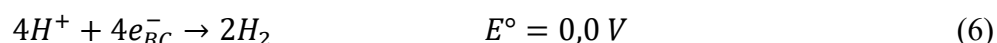
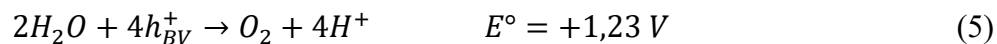
Além das rotas já consolidadas, alternativas emergentes buscam reduzir a dependência de combustíveis fósseis e ampliar a sustentabilidade da produção de H₂. Entre essas alternativas destacam-se rotas termoquímicas baseadas em biomassa, processos biológicos, como a fermentação, e as rotas fotoeletroquímicas com a fotocatalise heterogênea, que surgem como soluções complementares (Oliveira; Porto; Salgado, 2024).

3.2 Produção fotocatalítica de hidrogênio

A fotocatalise heterogênea se destaca como uma tecnologia promissora para a geração de H₂, utilizando semicondutores que tem suas propriedades catalíticas ativadas pela absorção de luz, permitindo promover a divisão da água. Nesse processo, o catalisador é irradiado com luz de energia igual ou superior ao seu *band-gap*, o que provoca a excitação de elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) formando o par elétron/lacuna, responsável pelas reações de redução e oxidação na superfície do material (Oliveira, 2023; Sousa, 2024).

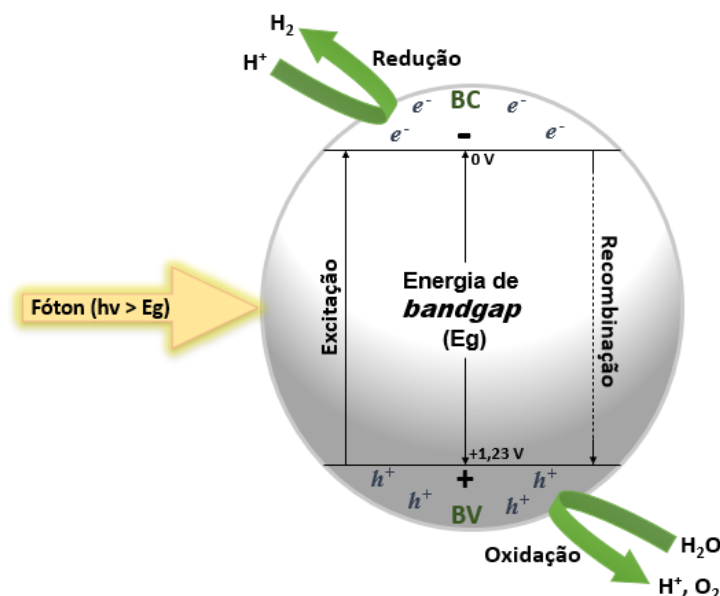
A produção fotocatalítica de hidrogênio ocorre a partir da adsorção de espécies reativas na superfície do catalisador. Na BV, as lacunas promovem a oxidação da água, de substratos orgânicos e de espécies reativas de oxigênio ($OH^\bullet$; O_2^- ; H_2O_2) geradas no próprio meio. Simultaneamente, os elétrons excitados na BC reduzem os íons H^+ , resultando na formação de H₂ (Oliveira, 2024).

As Equações 5 - 7 representam, respectivamente, as reações de oxidação da água, redução do H^+ e a reação global do sistema.



A Figura 2 ilustra o processo fotocatalítico o qual se desenvolve em três etapas principais. Inicialmente, o semiconductor é excitado pela incidência de fótons com energia igual ou superior à sua energia de *band-gap*, promovendo a geração de pares elétron/lacuna. Em seguida, ocorre a separação dessas cargas e o transporte dos portadores fotogerados até os sítios ativos localizados na superfície do material. Por fim, os elétrons acumulados na banda de condução participam das reações de redução responsáveis pela formação de H_2 , enquanto as lacunas na banda de valência estão associadas às reações de oxidação que levam à evolução de O_2 (Kudo; Miseki, 2009).

Figura 2 – Esquema do processo fotocatalítico de produção de H_2 .



Fonte: Elaborado pelo autor.

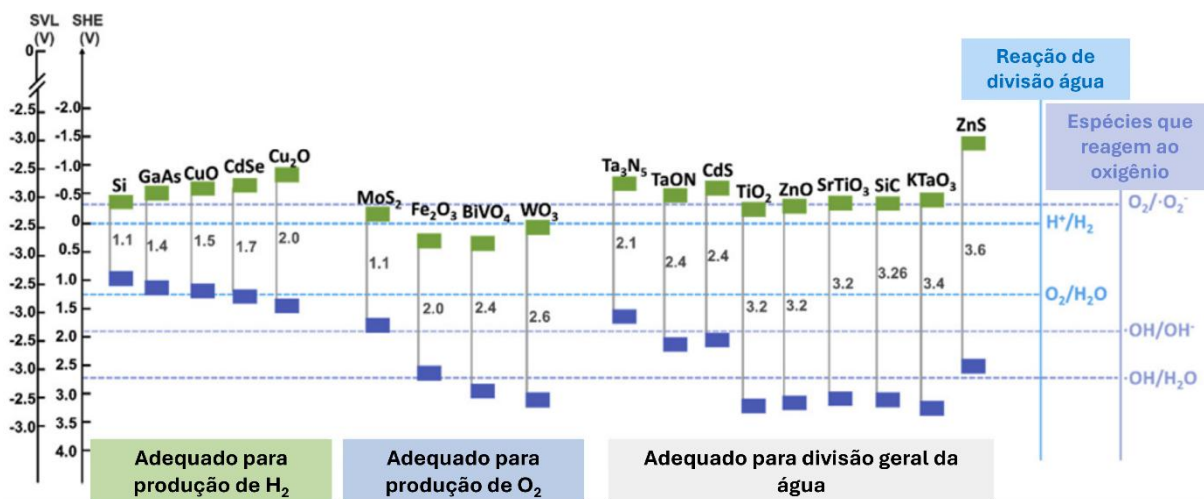
A fotocatalise é um processo não espontâneo, e termodinamicamente as reações na superfície do catalisador só ocorrem quando o potencial redox das espécies reagentes se encontra entre os potenciais da BC e da BV do semiconductor. Em geral, uma BC mais negativa favorece reações de redução, enquanto uma BV mais positiva favorece reações de oxidação (Sousa, 2024).

O *band-gap*, valor do intervalo de energia entre as bandas de valência e de condução, determina a faixa de luz que o semicondutor consegue absorver. Materiais com *band-gap* largo ($E_g > 3,0$ eV) são ativados apenas por radiação ultravioleta, que corresponde a cerca de 5% da luz solar. Já semicondutores com *band-gap* mais estreito ($E_g < 3,0$ eV) podem ser excitados por luz visível, faixa que representa aproximadamente 43% do espectro solar (Arora *et al.*, 2022; Kumar, 2024).

Além do *band-gap*, é fundamental que os potenciais redox da BC e da BV sejam compatíveis com as reações que se deseja promover. De modo geral, a BC precisa apresentar potencial mais negativo que o potencial de redução do reagente, enquanto a BV deve ser mais positiva que o potencial de oxidação correspondente. (Huang *et al.*, 2020; Lopes, 2021; Oliveira, 2024).

Dessa forma, a escolha do fotocatalisador deve considerar a aplicação desejada. Para a divisão da água, o semicondutor deve apresentar *band-gap* mínimo de 1,23 eV. A literatura aponta vários semicondutores que podem ser empregados em fotocatalise, conforme ilustrado na Figura 3.

Figura 3 – Estrutura da banda de semicondutores e os potenciais redox de divisão de água.



Fonte: (Adaptado de Huang *et al.*, 2020).

Entre os semicondutores utilizados em sistemas fotocatalíticos, o TiO₂ se destaca por reunir propriedades favoráveis, como elevada estabilidade química, baixa solubilidade e toxicidade, baixo custo e *band-gap* compatível com a radiação solar. Esses atributos justificam

sua ampla aplicação em estudos envolvendo degradação de contaminantes, divisão da água e reforma de compostos orgânicos (Baccaro *et al.*, 2019; Chu *et al.*, 2020; Umair *et al.*, 2024).

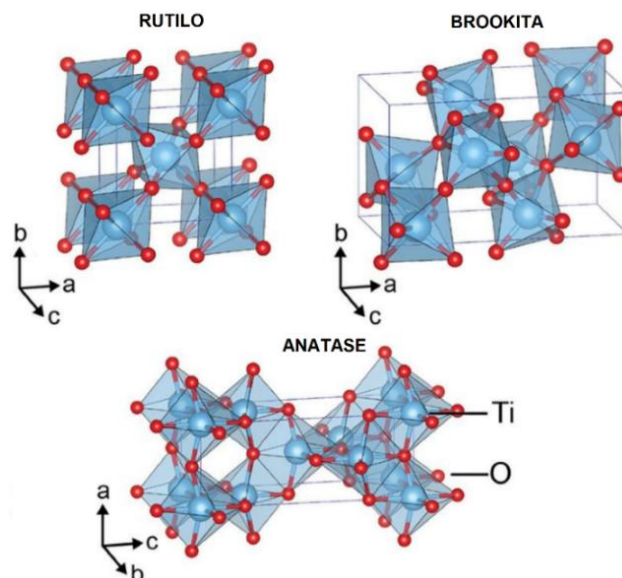
No entanto, o TiO_2 apresenta limitações importantes. Devido sua elevada energia de banda, faz com que a faixa de absorção de radiação eletromagnética se localize, em sua grande parte, na região UV, o que reduz o seu rendimento na região da luz visível. Além disso, a rápida taxa de recombinação dos pares elétron/lacuna fotoexcitados torna seu uso pouco eficaz (Baccaro *et al.*, 2019; Umair *et al.*, 2024).

Para minimizar tais limitações, a superfície do semicondutor pode ser modificada com a incorporação de cocatalisadores. A dopagem desses materiais age como armadilha de elétrons, reduzindo a taxa de recombinação dos pares elétron/lacuna, promovendo maior fotoestabilidade, área superficial e quantidade de sítios ativos. Além disso, amplia a faixa de absorção de luz, tornando o catalisador ativo na região do visível. Outro recurso complementar é a utilização de reagentes de sacrifício que ajudam a reduzir a recombinação dos pares elétron/lacuna e, conseqüentemente, aumentam a atividade fotocatalítica. (Mancuso *et al.*, 2021; Oliveira, 2024).

3.3 Modificação do TiO_2

O TiO_2 é um óxido metálico semicondutor empregado em diversos setores industriais, como pigmento branco em tintas e cosméticos, além de aplicações em baterias de íon-lítio, dispositivos fotovoltaicos e processos fotocatalíticos (Reghunath; Pinheiro; KR, 2021). Estruturalmente, apresenta três fases cristalinas distintas: rutilo e anatase, ambas de estrutura tetragonal, e brookita, de estrutura ortorrômbica, conforme ilustra a Figura 4.

Figura 4 – Estruturas cristalinas do TiO_2 .



Fonte: (Eidsvåg *et al.*, 2021).

A fase anatase é a mais fotoativa, sendo geralmente empregada em aplicações catalíticas por apresentar uma estrutura tetragonal com maior mobilidade eletrônica e menor taxa de recombinação. O rutilo, por outro lado, possui melhor estabilidade térmica, mas menor atividade fotocatalítica. Já a brookita é menos comum, porém pode contribuir para a formação de heteroestruturas com sinergismo entre fases (Lan *et al.*, 2021; Reghunath; Pinheiro; KR, 2021).

A presença simultânea das fases estáveis anatase e rutilo confere vantagens ao processo fotocatalítico, uma vez que a interação entre as fases favorece uma maior dispersão de espécies fotogeradas para a superfície, contribuindo para uma maior eficiência do processo. O TiO_2 P25 é o catalisador comercial mais empregado nos estudos, constituído por anatase (75–80%) e rutila (20–25%) (Oliveira, 2024; Sousa, 2024).

Embora a combinação das fases anatase e rutilo resulte em melhorias no desempenho fotocatalítico, isso não é o suficiente para garantir uma atividade eficiente do catalisador na produção de H_2 . O TiO_2 ainda apresenta limitações relevantes, como o elevado *band-gap*, que limita a absorção da radiação principalmente à região do UV, reduzindo o aproveitamento da luz visível. Além disso, a elevada taxa de recombinação dos pares elétron/lacuna gerados por fotoexcitação compromete a eficiência do processo (Baccaro *et al.*, 2019; Umair *et al.*, 2024).

Uma técnica bastante empregada para minimizar as limitações do catalisador consiste na adição de cocatalisadores, que modificam a superfície do material para melhorar sua atividade fotocatalítica. Dopagens metálicas em TiO_2 têm demonstrado grande melhoria na produção fotocatalítica de H_2 . Metais dopados atuam eficientemente na separação de cargas e

criação de sítios ativos ao formar a barreira Schottky com o semicondutor. Nessa interface, os elétrons foto gerados na banda de condução do TiO_2 são transferidos para o metal, onde ficam retidos, favorecendo a separação dos pares elétron/lacuna por meio da formação de um campo elétrico interno (Herrera-Beurnio, 2023; Mancuso *et al.*, 2021; Sousa, 2024).

Metais nobres são amplamente empregados como cocatalisadores em sistemas fotocatalíticos, apresentando elevado desempenho tanto na degradação de compostos orgânicos quanto na produção de H_2 . Entre eles, a platina (Pt) se destaca pela sua alta condutividade elétrica e baixa energia de ativação (Herrera-Beurnio *et al.*, 2023).

A Pt é o cocatalisador mais comumente empregado na produção de H_2 , embora outros metais não nobres também tem sido explorados como alternativa para reduzir os custos do processo. Nesse contexto, Sousa *et al.*, (2025) emprega catalisadores de TiO_2 dopados com cobre, Rao Pala; Peela, (2021) empregam catalisadores de TiO_2 dopados com prata e Jin; Jo, (2018) emprega catalisadores de TiO_2 dopados com ferro e cobalto.

3.4 Glicerol como agente de sacrifício

A produção fotocatalítica de H_2 a partir da água ainda apresenta desafios significativos, associados ao caráter termodinamicamente desfavorável da reação, à elevada taxa de recombinação e à limitada absorção da radiação eletromagnética pelos fotocatalisadores. Nesse contexto, a adição de agentes de sacrifício tem sido amplamente empregada como estratégia para superar essas limitações, uma vez que esses compostos atuam como doadores de elétrons, consumindo as lacunas foto geradas e reduzindo a recombinação de cargas. Além disso, os agentes de sacrifício favorecem as reações de oxidação, tornando o processo global mais termodinamicamente favorável e resultando em um aumento significativo na eficiência da produção de H_2 (Huang *et al.*, 2020; Oliveira *et al.*, 2023).

Diversos substratos orgânicos podem ser utilizados como agentes de sacrifício. Dentre os materiais a literatura se concentra principalmente no uso de substâncias oxigenadas, incluindo álcoois (metanol, etanol, glicerol e outros polióis), aldeídos (formalina, acetaldeído), ácidos carboxílicos (ácido fórmico, ácido acético, ácido láctico) e sacarídeos (monossacarídeos, dissacarídeos, polissacarídeos) (Huang *et al.*, 2020).

O glicerol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$) é um poliálcool constituído por três grupos hidroxila ($-\text{OH}$) e amplamente empregado nos setores alimentício, farmacêutico, cosmético, têxtil e oleoquímico, onde é o principal subproduto da reação de transesterificação de triglicerídeos na produção de biodiesel. Contudo, a expansão da indústria de biocombustíveis resultou em um aumento

expressivo de sua oferta, impactando negativamente seu valor comercial. O glicerol corresponde a cerca de 10% em massa do biodiesel produzido e, devido a isso, passou a ser gerado em grandes volumes, tornando-se um resíduo que pode acarretar impactos ambientais quando descartado de forma inadequada (Chilakamarry *et al.*, 2021; Kaur *et al.*, 2020).

Por se tratar de um resíduo de biomassa e diante da necessidade de uma destinação adequada, o glicerol destaca-se como um agente de sacrifício promissor na produção fotocatalítica de H_2 . Além de não ser tóxico, apresenta boa solubilidade, elevada temperatura de ebulição ($\sim 290^\circ C$) e baixo custo, em função de sua ampla disponibilidade como subproduto da produção de biodiesel. Nesse contexto, a fotoreforma do glicerol surge como uma alternativa vantajosa sob os aspectos ambientais e econômicos. (Oliveira, 2024).

A taxa de produção de hidrogênio a partir da fotoreforma do glicerol tende a superar a observada para outros álcoois, geralmente seguindo a ordem glicerol, etilenoglicol, metanol e etanol. Essa superioridade está relacionada às características estruturais do glicerol que favorecem sua oxidação. Por ser um poliálcool contendo três grupamentos hidroxila que atuam como sítios de ancoragem, o glicerol apresenta elevada afinidade de adsorção à superfície do catalisador, favorecendo a interação com lacunas (h^+) por meio de espécies oxigenadas na interface sólido-líquido. Esse comportamento intensifica a interação com os sítios oxidantes e favorece a clivagem seletiva e facilita a quebra seletiva das ligações C–H e O–H, gerando radicais intermediários que evoluem para espécies oxigenadas e prótons, favorecendo a produção de H_2 (Panagiotopoulou; Karamerou; Kondarides, 2013; Xu; Huang; Lu, 2024).

Além de desempenhar papel fundamental como agente de sacrifício na produção fotocatalítica de H_2 , o glicerol também se destaca por promover, a partir de sua conversão, compostos químicos de alto valor agregado como dihidroxiacetona, ácido fórmico, ácido glicólico e gliceraldeído, que podem ser utilizados como surfactantes, adesivos, revestimentos e aditivos (Huang; Vo; Chiang, 2019; Maslova *et al.*, 2021; Sakurai *et al.*, 2016).

3.5 Placas fotocatalíticas e perspectivas de ampliação de escala

Nos sistemas de reforma fotocatalítica, o desempenho do processo depende não apenas das propriedades do material catalítico, mas também da configuração física do reator e da forma como o catalisador é aplicado no meio reacional. As duas abordagens mais comuns são os sistemas de catalisador disperso em suspensão e os sistemas com catalisador imobilizado em placas fotocatalíticas. Cada configuração apresenta vantagens e limitações específicas,

influenciando a eficiência de conversão, a facilidade de recuperação do material e a viabilidade de escalonamento do processo (Kumar *et al.*, 2024; Olabi *et al.*, 2021; Xu; Huang; Lu, 2024).

Nos sistemas de suspensão, o catalisador, geralmente em forma de nanopartículas, é disperso diretamente na solução aquosa contendo o reagente orgânico. Essa configuração proporciona grande área superficial ativa, promovendo contato íntimo entre o catalisador, a luz incidente e as moléculas reagentes. Por essa razão, o rendimento inicial de hidrogênio costuma ser elevado. Porém, a recuperação e reutilização do catalisador após a reação tornam-se etapas complexas e onerosas, exigindo processos de filtração, centrifugação ou sedimentação, que nem sempre garantem a integridade estrutural do material (Liang *et al.*, 2021; Oliveira, 2024).

Além disso, em sistemas suspensos, a dispersão não uniforme das partículas pode causar sombreamento óptico e heterogeneidade na distribuição de luz, reduzindo a eficiência fotônica em regiões mais profundas do reator. A instabilidade coloidal e a possível aglomeração das partículas também contribuem para a perda de atividade catalítica ao longo do tempo. Embora o uso de catalisadores dispersos seja adequado em estudos de bancada e testes preliminares, ele apresenta essas limitações práticas para aplicações em escala maior (Sousa *et al.*, 2025; Velazquez *et al.*, 2017).

Por outro lado, a imobilização do catalisador em placas fotocatalíticas tem sido uma estratégia cada vez mais explorada para contornar esses desafios. Nesse tipo de configuração, o material fotocatalítico é fixado sobre um suporte sólido, geralmente de vidro, aço inoxidável, cerâmica ou acrílico. A camada catalítica pode ser aplicada por métodos como *dip-coating*, *doctor-blade*, sol-gel, ou deposição fotoassistida, de modo a formar um filme homogêneo e aderente sobre o substrato (Xu; Huang; Lu, 2024).

A imobilização oferece vantagens operacionais como: facilidade de recuperação e reuso do catalisador, eliminando etapas de separação complexas; Maior estabilidade mecânica e química durante sucessivos ciclos de reação; Melhor controle geométrico da área ativa, possibilitando correlações diretas entre massa catalítica, área iluminada e rendimento; potencial de aplicação em reatores contínuos, com fluxo controlado de reagente e irradiação constante. E tem como principal limitação a redução da área de contato entre catalisador e solução, o que pode diminuir a taxa de reação em comparação aos sistemas de suspensão (Porto *et al.*, 2025; Xu; Huang; Lu, 2024).

A espessura e a uniformidade do filme catalítico são parâmetros críticos: camadas muito espessas dificultam a penetração da luz e o transporte de massa, enquanto camadas muito finas podem se desprender com o tempo ou apresentar baixa densidade de sítios ativos. Assim, o

processo de imobilização deve buscar o equilíbrio entre aderência, porosidade e espessura da camada fotocatalítica (Reddy *et al.*, 2021; Roebuck *et al.*, 2024).

Do ponto de vista da engenharia de processos, a configuração em placa representa um avanço importante rumo ao aumento de escala das reações fotocatalíticas. Essa abordagem permite a construção de reatores modulares com múltiplas superfícies iluminadas, facilitando a ampliação controlada da área reacional sem perda significativa de eficiência. Além disso, os sistemas imobilizados possibilitam operações contínuas e automatizadas, com menor consumo energético e menor perda de material catalítico (Nishiyama *et al.*, 2021; Porto *et al.*, 2025).

4 METODOLOGIA

4.1 Reagentes

O catalisador utilizado, dióxido de titânio (TiO_2) foi adquirido da Evonik® (Degussa, P25 – 80% anatase e 20% rutilo), ácido hexacloroplatínico (IV) hexahidratado ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e Tetraetil ortossilicato (TEOS) 98%, da Sigma-Aldrich®, o glicerol foi adquirido da ACS Científica® e o álcool etílico PA e metílico PA, da Êxodo Científica.

4.2 Síntese dos catalisadores

Os fotocatalisadores foram sintetizados a partir de dióxido de titânio modificado com platina sob diferentes quantidades do dopante (0,05%; 0,075%; 0,1%; 0,3%, 0,5% e 0,7%). A deposição de Pt na superfície do TiO_2 foi realizada pelo método de fotodeposição descrito por Yoshida *et al.* (2016). Desse modo, uma massa de ácido hexacloroplatínico (IV) hexahidratado ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), empregado como precursor de Pt, foi dissolvido em 240 mL de solução aquosa de metanol (20% v/v) juntamente com a adição de 5,0 g de uma amostra de TiO_2 P25, conforme a concentração de metal em relação a massa de TiO_2 (m/m). A suspensão foi mantida sob agitação e irradiada por 3h com lâmpada de xênon de 300W, sendo posteriormente submetida à centrifugação, seguida de lavagens sucessivas com água destilada e secagem em estufa a 80 °C.

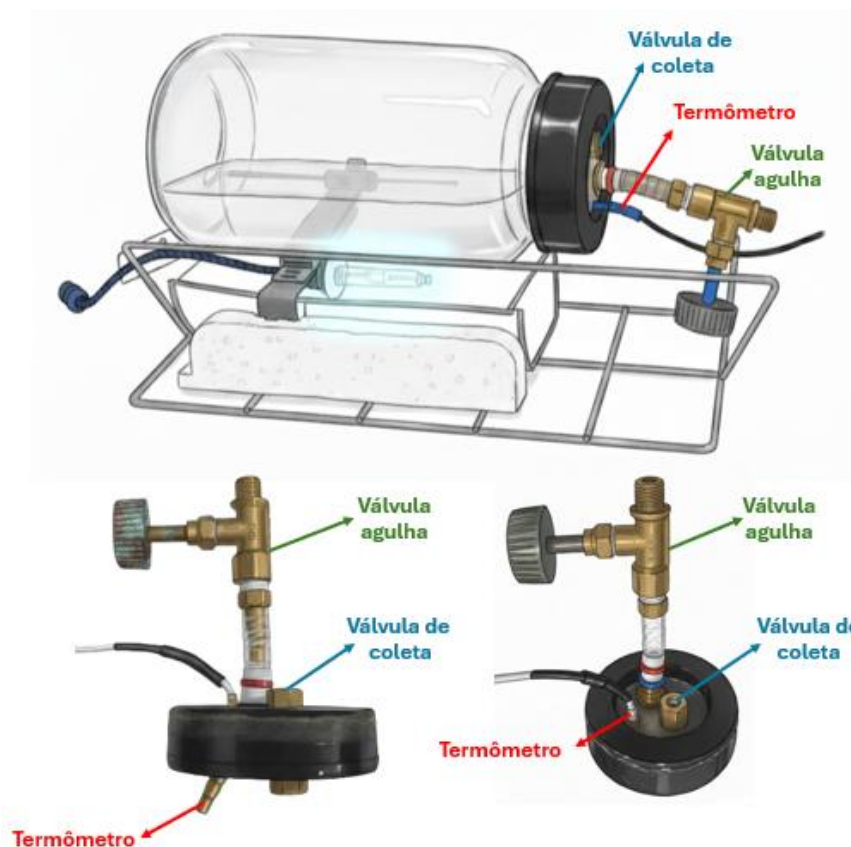
4.3 Imobilização em placas fotocatalíticas

As placas foram feitas em vidro com dimensões 12 x 4,5 cm. Para imobilização foram preparadas soluções de catalisador com TEOS e álcool etílico PA, sendo disperso utilizando um sonificador de ponteira ultrassônico. Posteriormente a solução foi jateada na placa através de um aerógrafo e levada a uma estufa a 40°C por 1 hora para secagem do material.

4.4 Reações fotocatalíticas para produção de H₂

Os experimentos foram conduzidos em um sistema reacional de borossilicato com volume de 650 ml, equipado em sua tampa com um termômetro e duas válvulas, conforme ilustrado na Figura 5. Uma válvula agulha, utilizada para realizar vácuo no interior do reator, enquanto a outra, acoplada a um septo de silicone para realizar a coleta dos gases produzidos durante as reações. O sistema reacional foi posicionado horizontalmente em um suporte, sobre uma fonte luminosa de modo a maximizar a área exposta à radiação emitida pela mesma. O sistema opera com 150 ml de uma solução aquosa de glicerol (1%; 5%; 10%; 20% e 30%, m/v) podendo ser utilizado com o catalisador disperso na solução (0,1; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 g.L⁻¹) ou com uma placa fotocatalítica mergulhada na mesma. Antes do início da reação, o sistema reacional foi submetido a um processo de evacuação, a fim de remover os gases presentes em seu interior e eliminar o ar atmosférico. As reações foram conduzidas durante 3h de exposição à radiação.

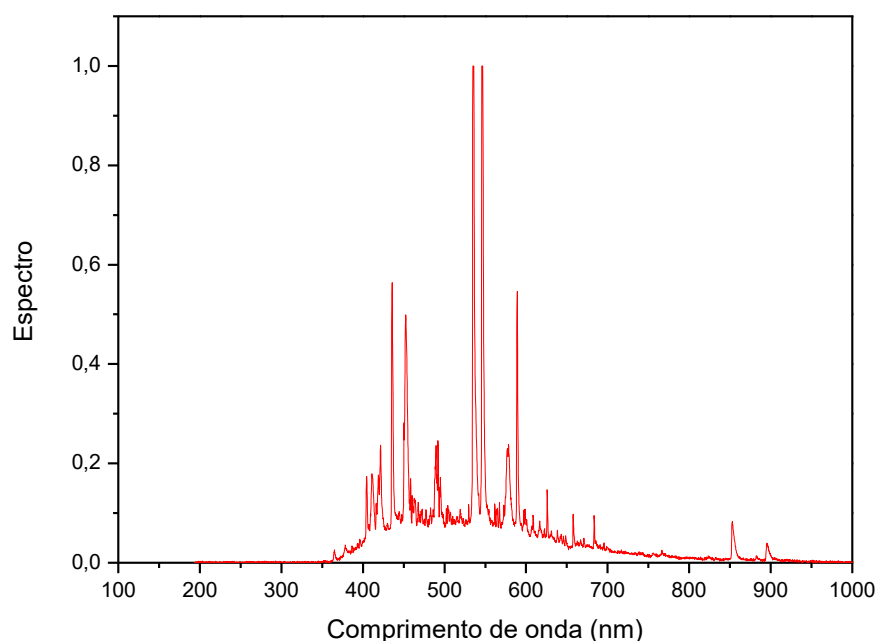
Figura 5 — Reator fotocatalítico



Fonte: Elaborado pelo autor.

A fonte luminosa empregada no sistema foi uma lâmpada de xênon de 300 W, cujo espectro de emissão é apresentado na Figura 6. Os comprimentos de onda emitidos foram analisados utilizando um espectrômetro CCS200 (ThorLabs), capaz de operar na faixa espectral de 200 a 1000 nm. A intensidade no intervalo de ondas foi quantificada em uma escala de amplitude variando de 0 a 1.

Figura 6 – Espectro de lâmpada xênon (300 W) utilizada em reações fotocatalíticas de produção de H₂.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O espectro apresenta picos de absorção bem definidos nas regiões de 431, 448, 534, 547 e 589 nm, indicando predominância na região do visível. A irradiação de luz ultravioleta, abaixo de 400 nm, é limitada, evidenciada pela baixa intensidade nessa faixa espectral. Além disso, observa-se a presença de irradiação na proximidade da região infravermelha, com picos localizados em 856 e 895 nm.

A quantificação de H_2 foi realizada em um cromatógrafo gasoso da Thermo Scientific, modelo TRACE 1310, equipado com um detector de condutividade térmica (TCD) operando em polaridade negativa. O equipamento utilizou uma coluna da Sigma Aldrich, modelo Carboxen® 1010 Plot (30 m $\times$ 0,53 mm), empregando nitrogênio (N_2) como gás de arraste a um fluxo de 20 mL.min⁻¹. As análises foram conduzidas com tempo de corrida de 3 minutos, sendo a coluna mantida a 50°C. As temperaturas do injetor e do detector foram fixadas em 200°C e 230°C, respectivamente. A determinação quantitativa do H_2 foi obtida por meio de curva de calibração.

4.5 Ensaios de otimização

Foram conduzidos testes preliminares com o objetivo de determinar as condições experimentais mais adequadas para a produção de H_2 . Foram avaliados três parâmetros principais: a concentração do catalisador em suspensão, a concentração da solução de glicerol

utilizada como agente de sacrifício e a concentração de platina empregada como dopante no catalisador.

4.6 Ensaios cinéticos de produção fotocatalítica de H₂

A cinética de produção fotocatalítica de hidrogênio foi avaliada utilizando placas fotocatalíticas preparadas conforme descrito na Seção 4.3. As reações foram conduzidas empregando solução aquosa de glicerol nas mesmas condições operacionais estabelecidas para os ensaios fotocatalíticos descritos anteriormente, mantendo-se volume reacional de 150 mL e tempo total de reação de 180 min.

Durante os experimentos, amostras gasosas foram coletadas periodicamente, em intervalos de 30 min, utilizando seringa através do septo do reator, para monitoramento da evolução de hidrogênio ao longo do tempo.

4.6.1 Cinética sob radiação artificial

Os ensaios cinéticos sob radiação artificial foram conduzidos utilizando o mesmo reator fotocatalítico descrito na Seção 4.4, equipado com lâmpada de xenônio de 300W como fonte de irradiação. O sistema reacional foi posicionado sobre a fonte luminosa de modo a maximizar a área irradiada da placa fotocatalítica.

Antes do início de cada experimento, o sistema foi submetido à evacuação para remoção do ar presente no interior do reator. A produção de hidrogênio foi monitorada ao longo de 180 min, com coletas periódicas do gás produzido para determinação da evolução de H₂ em função do tempo.

4.6.2 Cinética sob radiação solar

Os ensaios cinéticos sob radiação solar foram conduzidos em condições externas no município de Maracanaú (CE). O reator fotocatalítico foi posicionado de modo a receber incidência direta de radiação solar ao longo do período experimental. As reações foram realizadas durante o intervalo de maior intensidade de radiação solar ao longo do dia, visando avaliar o desempenho do sistema fotocatalítico sob fonte luminosa natural.

Durante os experimentos, foram registradas as condições climáticas locais e a irradiância solar para acompanhamento das condições de irradiação. Assim como nos ensaios

realizados sob radiação artificial, o reator foi previamente evacuado para remoção do ar presente no interior do reator. A produção de hidrogênio foi monitorada ao longo de 180 min, com coletas periódicas do gás produzido para determinação da evolução de H_2 em função do tempo.

4.7 Caracterização dos fotocatalisadores

4.7.1 Isotermas de Adsorção/Dessorção de N_2

As isotermas de adsorção e dessorção de N_2 constituem uma metodologia amplamente empregada na caracterização textural de materiais porosos. O formato dessas isotermas está diretamente relacionado às características físicas do sólido, como área superficial específica e estrutura porosa. A interpretação dos dados obtidos permite estimar parâmetros como o tamanho médio e a distribuição dos poros, por meio da aplicação de modelos teóricos consagrados. Nesse contexto, o método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) é utilizado para a determinação da área superficial específica, enquanto o modelo de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) é empregado para a análise da distribuição de tamanho de poros.

A área superficial específica e as propriedades de porosidade dos materiais foram avaliadas por meio de ensaios de adsorção e dessorção de N_2 realizados a 77 K, utilizando um analisador Autosorb-1C (Quantachrome Instruments). Antes das análises, as amostras foram submetidas a um tratamento de degaseificação sob vácuo, a 200 °C por 2 h, a fim de remover espécies fisicamente adsorvidas. Os dados experimentais obtidos foram tratados segundo os modelos de Brunauer-Emmett-Teller (BET) para determinação da área superficial específica e de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) para a avaliação da distribuição de tamanho de poros.

4.7.2 Difração de Raios-X (DRX)

A difração de raios X (DRX) é uma ferramenta fundamental na caracterização de catalisadores, pois possibilita a investigação de sua organização cristalina e das fases presentes no material. A partir dos difratogramas obtidos, é possível identificar as fases cristalinas constituintes, estimar o tamanho médio dos cristalitos, verificar a ocorrência de fases secundárias, bem como avaliar o grau de cristalinidade e a presença de defeitos estruturais. Essas informações são essenciais para correlacionar as propriedades estruturais do catalisador

com seu desempenho catalítico, especialmente no que se refere à eficiência na conversão de energia luminosa em energia química.

As análises de DRX foram realizadas em um difratômetro PANalytical XPert Pro MPD, operando com radiação Cu K α (40 kV e 45 mA). Os difratogramas foram registrados na faixa angular de 10 a 90° (2 θ).

4.7.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é amplamente empregada na caracterização de catalisadores por permitir a análise detalhada da morfologia e da topografia superficial dos materiais. Essa técnica possibilita a obtenção de imagens com elevada resolução espacial, fornecendo informações sobre a forma, a textura e a distribuição do tamanho das partículas, aspectos que influenciam diretamente o desempenho catalítico. Além disso, a MEV pode ser associada a técnicas complementares, como a espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS), permitindo a identificação qualitativa e semi-quantitativa dos elementos químicos presentes no catalisador.

As análises de MEV foram conduzidas em um microscópio FEG Quanta 450, equipado com sistemas EDS/EBSD, operando a uma tensão de aceleração de 10 kV e sob pressão de $2,27 \times 10^{-7}$ Pa.

4.7.4 Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS)

A espectroscopia de reflectância difusa (DRS) é uma técnica óptica empregada para investigar o comportamento de absorção da radiação eletromagnética por materiais sólidos, a partir da análise da luz refletida de forma difusa pela amostra. Para a interpretação quantitativa dos espectros de DRS, é comumente aplicada a função de Kubelka-Munk, que permite correlacionar os dados experimentais com propriedades eletrônicas do fotocatalisador, como a transição eletrônica e a estimativa da energia de *band-gap*. Esse parâmetro é fundamental em processos fotocatalíticos, pois define a faixa espectral de radiação capaz de promover a excitação eletrônica do material.

Os espectros de reflectância difusa dos materiais sintetizados foram adquiridos em um espectrofotômetro Thermo Evolution 300, utilizando varredura na região espectral de 300 a 800 nm.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização dos fotocatalisadores

5.1.1 Isotermas de Adsorção/Dessorção de N₂

A Tabela 2 apresenta os parâmetros texturais dos catalisadores obtidos a partir das análises de adsorção/dessorção de N₂, empregando os modelos BET e BJH. As amostras apresentam isotermas classificadas como do tipo IV, associadas à presença de histerese H3 na faixa de pressão relativa entre 0,4 e 1,0, característica de materiais com estrutura mesoporosa. Observa-se, de maneira geral, uma discreta diminuição da área superficial específica após a incorporação de Pt, seguida de um novo incremento para determinadas concentrações do dopante. O aumento acentuado do diâmetro médio de poros indica que a platina tende inicialmente a se alojar nos poros preexistentes do TiO₂ e, com o aumento da carga metálica, promove a formação de novas estruturas porosas na superfície, possivelmente em decorrência da sobreposição de camadas, o que se reflete no acréscimo do volume de poros.

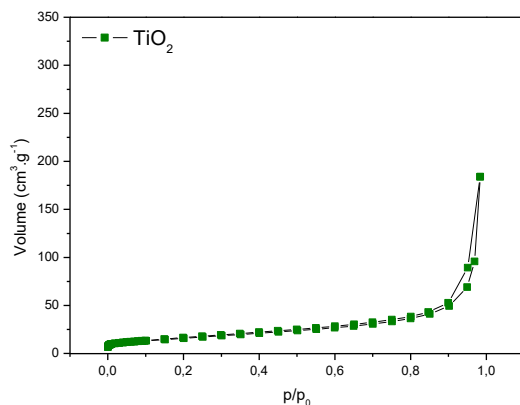
Tabela 2 - Caracterização BET e BJH para catalisadores TiO₂@Pt.

Catalisador	Área superficial (m ² .g ⁻¹)	Diâmetro de poro (nm)	Volume de poro (cm ³ .g ⁻¹)
TiO ₂	64,96	2,19	0,286
TiO ₂ @Pt0,1	61,68	30,94	0,481
TiO ₂ @Pt0,3	63,45	31,06	0,465
TiO ₂ @Pt0,5	65,18	31,22	0,456
TiO ₂ @Pt0,7	65,90	31,41	0,452

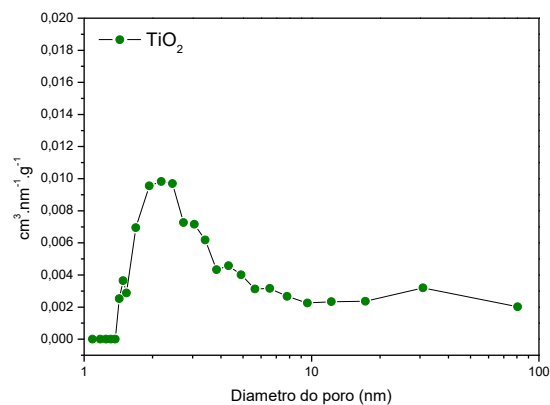
Fonte: Elaborado pelo autor.

Embora os resultados indiquem que a incorporação de platina promoveu um aumento significativo no diâmetro médio e no volume de poros, a distribuição do metal sobre o suporte mostrou-se homogênea, aspecto posteriormente confirmado pelas análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

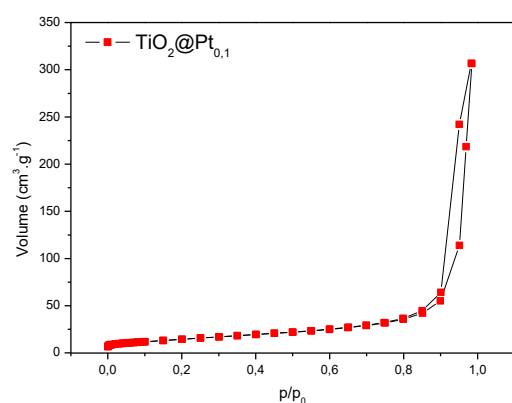
Figura 7 – Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ sobre os catalisadores sintetizados e suas curvas de distribuição de poros.



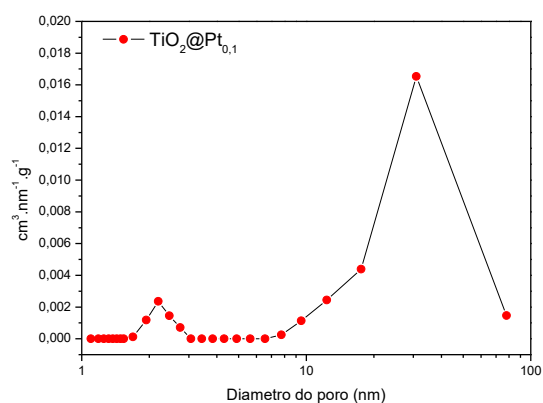
(a)



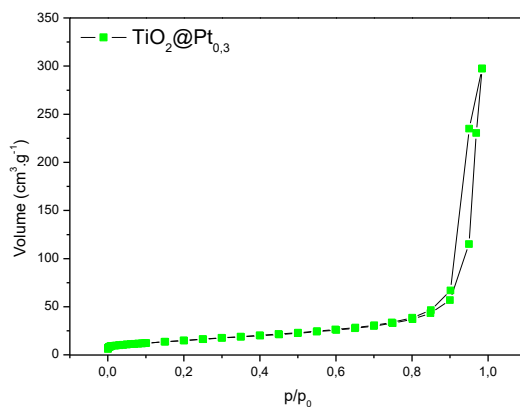
(b)



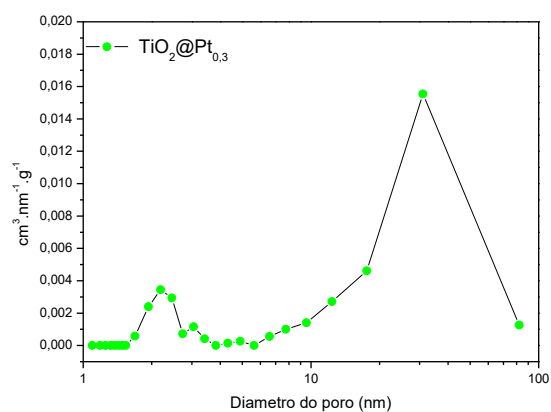
(c)



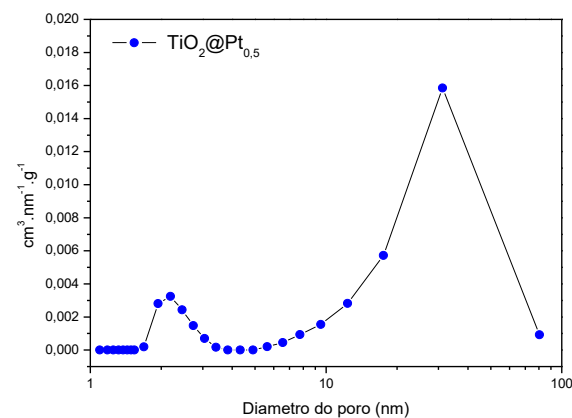
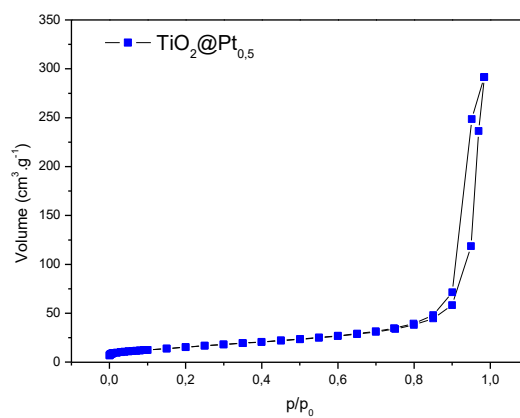
(d)

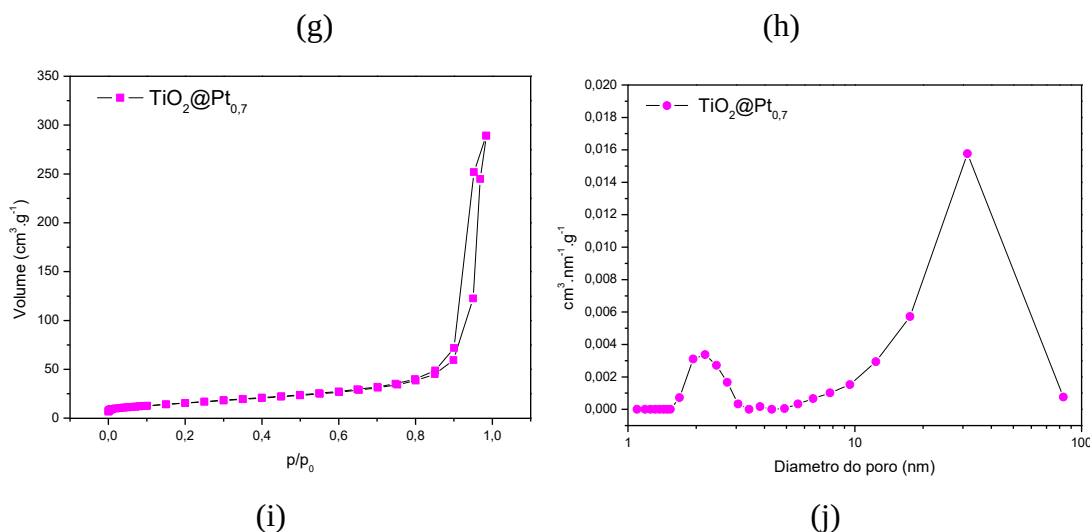


(e)



(f)



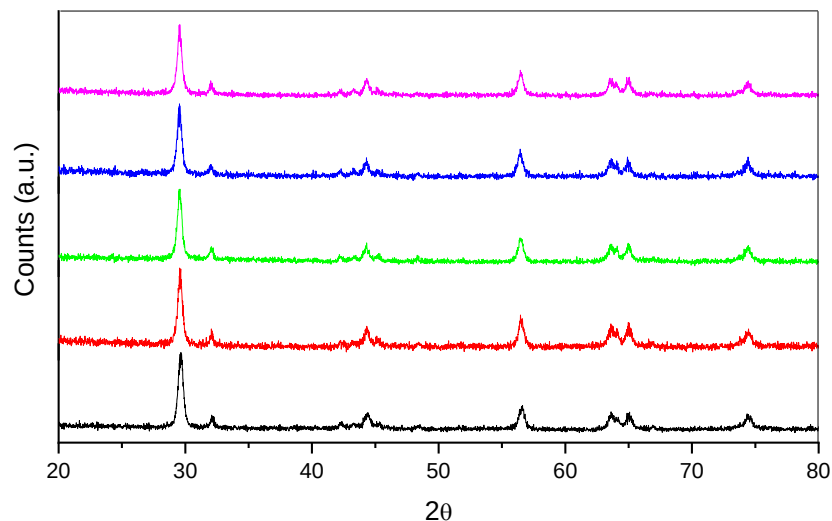


Fonte: Elaborado pelo autor.

5.1.2 Difração de Raios-x (DRX)

Os perfis de difração apresentados na Figura 8 evidenciam que os materiais estudados apresentam elevada cristalinidade, caracterizada por picos estreitos e de alta intensidade, indicando elevado tamanho de partícula. A incorporação de Pt nas concentrações avaliadas não promoveu modificações significativas na estrutura cristalina do TiO_2 . Além disso, não foram observados picos atribuídos à platina, o que pode ser explicado pela baixa concentração do metal e por sua elevada dispersão na superfície do semiconductor. Os padrões obtidos confirmam a coexistência das fases anatase e rutilo, em proporções aproximadas de 80% e 20%, respectivamente, associadas aos principais picos localizados em torno de 2θ de 29° e 32° , respectivamente.

Figura 8 - DRX dos catalisadores TiO_2 (preto), $\text{TiO}_2@\text{Pt}0,1\%$ (vermelho), $\text{TiO}_2@\text{Pt}0,3\%$ (verde), $\text{TiO}_2@\text{Pt}0,5\%$ (azul), $\text{TiO}_2@\text{Pt}0,7\%$ (rosa).

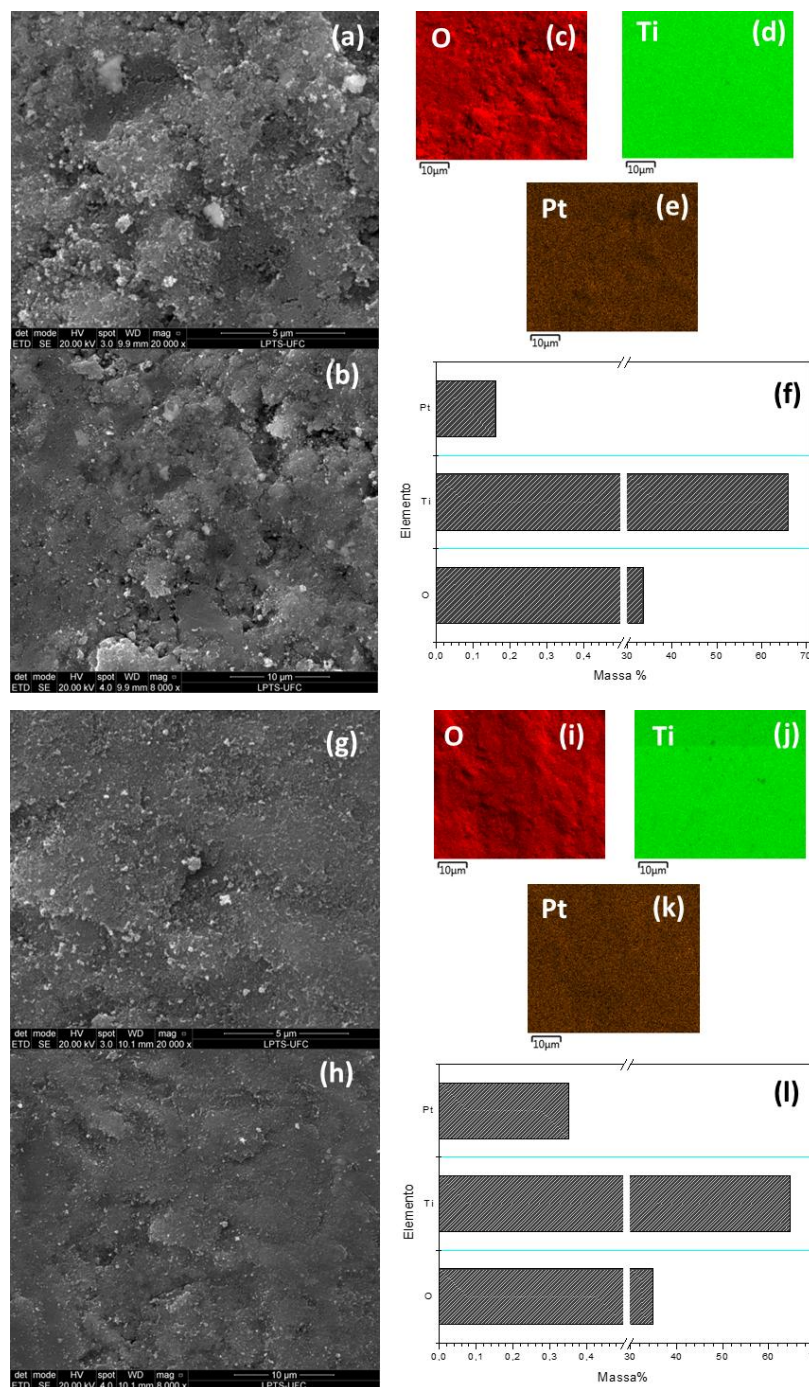


Fonte: Elaborado pelo autor.

5.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 9 apresenta a micrografia obtida por MEV do material TiO₂@Pt, bem como os respectivos mapas elementares de Ti, O e Pt. A análise por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) indica que a platina se encontra distribuída de maneira uniforme sobre a superfície do fotocatalisador, evidenciando a eficiência do processo de fotodeposição empregado.

Figura 9 - Imagens da MEV (a - b) e mapeamento elementar por EDS (c - f) das nanopartículas de TiO₂@Pt0,1%; Imagens da MEV (g - h) e mapeamento elementar por EDS (i - l) das nanopartículas de TiO₂@Pt0,3%.



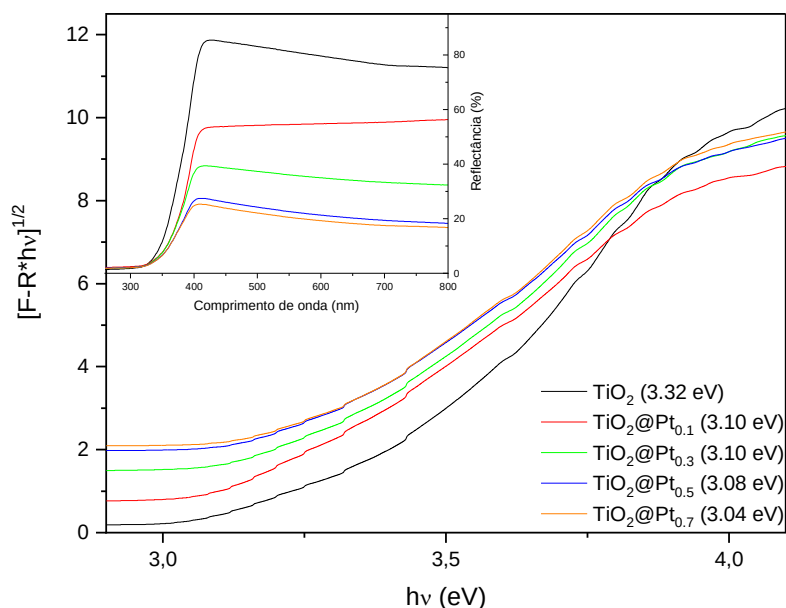
Fonte: Elaborado pelo autor.

5.1.4 Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS)

As propriedades ópticas dos fotocatalisadores foram avaliadas por espectroscopia de reflectância difusa (DRS), conforme apresentado na Figura 10. A estimativa da energia do *band-gap* foi realizada a partir dos espectros de reflectância, utilizando-se a função de Kubelka-Munk, $F(R)$, que permite correlacionar a reflectância difusa com a absorção óptica do material.

Considerando que o TiO_2 apresenta transição eletrônica indireta (G. *et al.*, 2019), o valor do *band-gap* foi determinado por meio da extrapolação linear da região de absorção no gráfico de $[F(R) \cdot hv]^{1/2}$ em função da energia do fóton (hv).

Figura 10 – DRS e *band-gap* do $\text{TiO}_2@\text{Pt}$



Fonte: Elaborado pelo autor.

A fotodeposição de Pt sobre o TiO_2 promoveu uma redução da reflectância óptica dos catalisadores, conforme observado na Figura 10, acompanhada por um deslocamento da energia de *band-gap* para valores menos energéticos. Esse deslocamento para a região de menor energia está associado à introdução de níveis eletrônicos intermediários no semiconductor, decorrentes da presença da platina, o que resulta em um efeito batocrômico no processo de excitação eletrônica. Tal comportamento é confirmado pela intensificação da coloração acinzentada característica da Pt, conforme ilustrado na Figura 11.

Figura 11 – Imagens dos catalisadores em função da quantidade de Pt



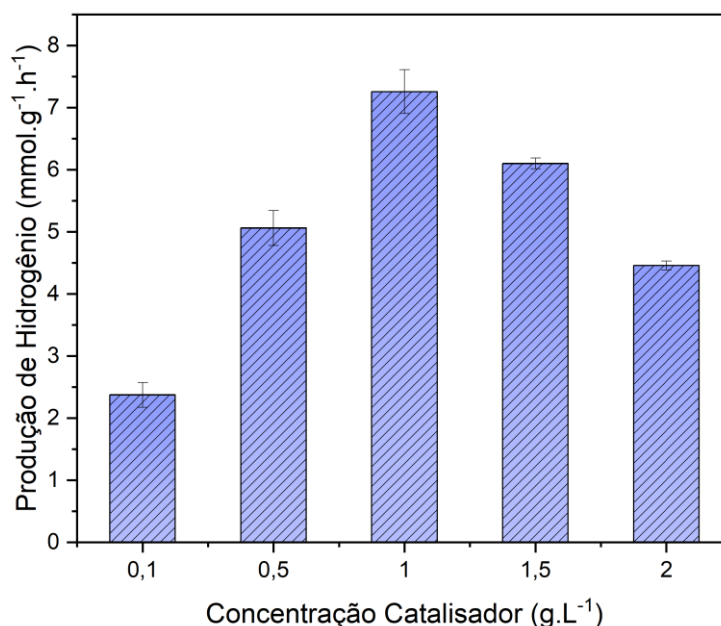
Fonte: Elaborado pelo autor.

5.2 Avaliação dos parâmetros reacionais para produção de H₂ em suspensão

5.2.1 Concentração do catalisador

A influência da concentração de catalisador na produção de H₂ foi avaliada variando-se a massa de catalisador dispersa na solução entre 0,1 e 2 g.L⁻¹. A taxa de produção de hidrogênio (mmol.g⁻¹.h⁻¹) obtida nesses ensaios está apresentada na Figura 12. Nos ensaios, a concentração de Pt foi mantida em 0,1% (m/m) e a de glicerol em 10% (v/v).

Figura 12 – Produção fotocatalítica de H₂ em função da concentração de catalisador (TiO₂@Pt 0,1%; 10% de glicerol; 3 horas).



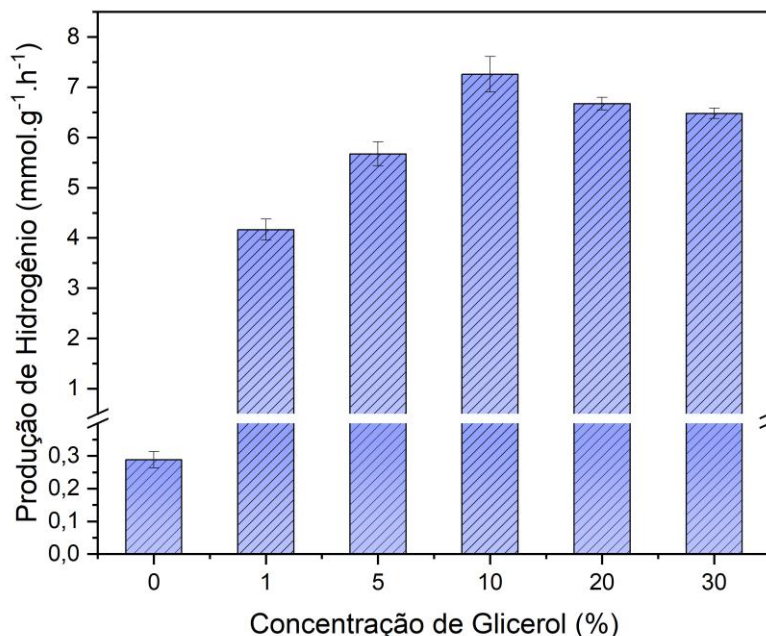
Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se que a taxa de produção de H₂ aumenta progressivamente com o incremento da concentração de catalisador disperso na solução, atingindo um platô em 1 g.L⁻¹, considerada a concentração ideal, uma vez que as concentrações superiores apresentaram taxas de produção menores. Esse comportamento pode ser compreendido ao considerar que o aumento da concentração de catalisador na solução resulta em uma maior área superficial disponível para a absorção da luz e para a adsorção na superfície do fotocatalisador. No entanto, acima de um determinado limite de concentração de fotocatalisador, a turbidez da solução aumenta, ocasionando o bloqueio parcial da radiação incidente. Esse efeito reduz a penetração da luz e promove o sombreamento das partículas, diminuindo a eficiência do processo fotocatalítico (Daskalaki; Kondarides, 2009; Vaiano *et al.*, 2018).

5.2.2 Concentração Glicerol

A Figura 13 apresenta o efeito da concentração de glicerol sobre a taxa de produção de H₂ (mmol.g⁻¹.h⁻¹), destacando sua influência como agente de sacrifício no processo fotocatalítico.

Figura 13 – Produção de hidrogênio avaliando a concentração de glicerol (150 mg de TiO₂@Pt 0,1%; 3 horas).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se que, na ausência de glicerol, a produção de H₂ é bastante limitada, enquanto a adição do agente de sacrifício à solução, mesmo em baixa concentração, promove um aumento significativo na taxa de produção. Na ausência do agente de sacrifício, a taxa de produção foi de 0,29 mmol.g⁻¹.h⁻¹, enquanto a introdução de apenas 1% (v/v) de glicerol resultou em uma taxa de 4,16 mmol.g⁻¹.h⁻¹, um incremento aproximadamente 14 vezes superior. Esse comportamento pode ser atribuído à estrutura do glicerol, que, por conter três grupos hidroxila, atua de forma eficiente como doador de elétrons, favorecendo a produção fotocatalítica de hidrogênio (Eder *et al.*, 2022; Huang *et al.*, 2020).

O melhor desempenho foi obtido para a concentração de 10% (v/v), alcançando uma taxa de produção de 7,26 mmol.g⁻¹.h⁻¹. Entretanto, para concentrações superiores a 10%, nota-se uma tendência de estabilização e posterior decréscimo na taxa de produção de H₂. O efeito negativo observado para concentrações de glicerol acima do valor ótimo pode ser atribuído à saturação da superfície do catalisador, ocasionando o bloqueio dos sítios ativos responsáveis pela adsorção dos cátions H⁺. Esse bloqueio decorre do excesso de moléculas do agente de sacrifício adsorvidas na superfície do fotocatalisador, enquanto a taxa de geração de lacunas

fotogeradas permanece constante para uma mesma intensidade luminosa e quantidade de catalisador (Slamet *et al.*, 2012; Vaiano *et al.*, 2018).

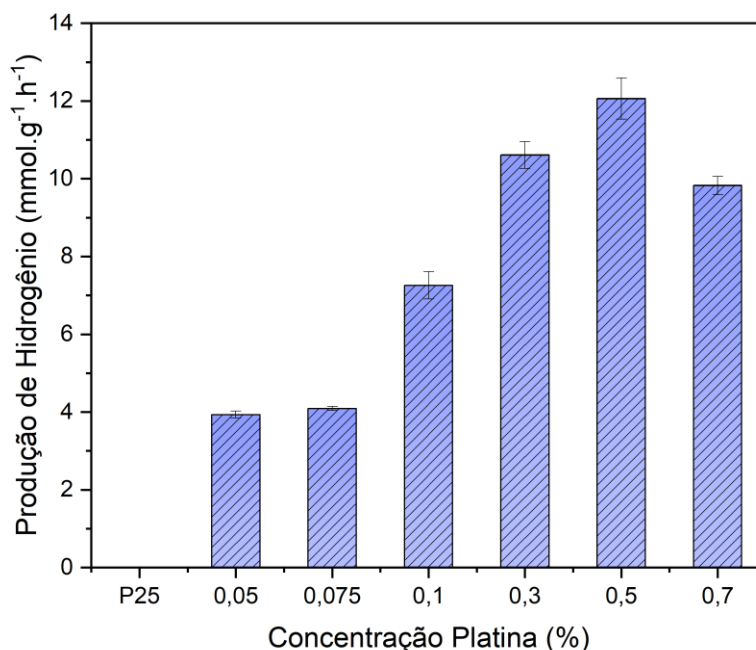
Além disso, esse comportamento também pode estar associado a própria natureza do glicerol, que em altas concentrações pode interagir com íons e radicais formados durante o processo fotocatalítico, reduzindo a disponibilidade dessas espécies reativas para a formação de H₂. Assim, concentrações acima de 10% (v/v) resultam em menor eficiência na evolução de hidrogênio. (Slamet *et al.*, 2012).

5.2.3 Concentração de platina

A Figura 14 apresenta a influência da concentração de Pt na composição do fotocatalisador sobre a taxa de produção de H₂ (mmol.g⁻¹.h⁻¹). A presença de platina sobre o TiO₂, promove um expressivo aumento na atividade fotocatalítica, uma vez que as espécies de Pt atuam como armadilhas de elétrons, promovendo a separação de cargas foto-geradas e, assim, melhorando a atividade fotocatalítica (Lan *et al.*, 2020). Esse efeito pode estar relacionado à formação de uma barreira de Schottky originada da diferença nos níveis de Fermi entre as nanopartículas metálicas e o semiconductor (Díaz *et al.*, 2021).

Nota-se um expressivo aumento na atividade fotocatalítica com a introdução do cocatalisador, uma vez que o TiO₂ puro não apresentou qualquer geração detectável de hidrogênio. Em contrapartida a dopagem com micro dosagens de Pt (0,05% e 0,075%) resultou em taxas de produção de 3,93 e 4,09 mmol.g⁻¹.h⁻¹, respectivamente. Resultados semelhantes foram observados por Gao, Xu e Zhao (2021), que também relataram um aumento significativo na eficiência fotocatalítica com o uso de microdosagens de platina, confirmando o impacto relevante desse metal mesmo em proporções reduzidas. Esse comportamento reforça o papel essencial da platina como sítio ativo para a captura e transferência de elétrons, favorecendo a separação dos pares elétron/lacuna e reduzindo os processos de recombinação (Gao; Xu; Zhao, 2021).

Figura 14 – Produção de hidrogênio em função da concentração de Pt% (150 mg TiO₂@Pt; 10% de glicerol; 3 horas).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Conforme observado na Figura 14, o aumento gradual da concentração de Pt até 0,5% resulta em um incremento contínuo na produção de H₂, atingindo a taxa máxima de 12,06 mmol.g⁻¹.h⁻¹. Esse comportamento indica que, nessa faixa, a quantidade de cocatalisador ainda contribui positivamente para a separação de cargas fotogeradas melhorando a produção de H₂ (Rocha *et al.*, 2020). Entretanto, concentrações elevadas de Pt podem reduzir a atividade fotocatalítica, uma vez que o excesso de metal impregnado pode dificultar a penetração da radiação nas partículas de TiO₂ e favorecer a recombinação de pares elétron/lacuna (Daskalaki; Kondarides, 2009).

Dessa forma, observa-se uma redução no desempenho fotocatalítico na concentração de 0,7% de Pt, que pode ser atribuída à saturação da superfície ativa e à formação de aglomerados metálicos, que reduzem a área efetiva de reação e comprometem a transferência eficiente de elétrons (Lan *et al.*, 2020). Assim, a concentração de 0,5% é considerada a mais eficiente para o sistema em estudo. Ademais, o uso de menores concentrações de Pt torna o processo mais economicamente viável, considerando o elevado custo do metal nobre empregado na dopagem.

A literatura aponta diversos estudos que empregam a platina como cocatalisador associado ao TiO₂ na produção fotocatalítica de H₂. López *et al.* (2015) estudaram um fotocatalisador de TiO₂ obtido por sol-gel e modificado com 2,1% de Pt por fotodeposição, avaliando sua eficiência na produção de H₂ na presença de diferentes álcoois como agentes

sacrificiais. Entre os reagentes o metanol apresentou o melhor desempenho, com uma taxa de produção de $15,12 \mu\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$, seguido do etanol, etilenoglicol e glicerol. O catalisador demonstrou boa estabilidade após ciclos de reuso e desempenho superior aos fotocatalisadores comerciais Pt/TiO₂ (P25) e Pt/Hombikat UV-100, evidenciando o potencial do material sintetizado.

Velázquez *et al.* (2017) investigaram fotocatalisadores de TiO₂ modificados com diferentes teores de platina fotodepositada, avaliando o efeito da temperatura e do reagente de sacrifício na produção de H₂. O catalisador com 2% de Pt apresentou o melhor desempenho, alcançando $16,0 \text{ mmol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ a 25°C com metanol, cerca de 30 vezes superior ao TiO₂ P25. O aumento da temperatura até 60°C elevou a produção para $38,0 \text{ mmol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$, demonstrando que tanto a concentração de Pt quanto as condições reacionais influenciam diretamente a eficiência fotocatalítica.

Gao, Xu e Zhao (2021) investigaram o efeito de microdosagens de Pt, variando de 0,025% a 0,5%, sobre o TiO₂ na produção fotocatalítica de H₂, utilizando a pirólise via spray de chama (FSP) para a síntese dos catalisadores. O material contendo 0,1% de Pt apresentou o melhor desempenho, com taxa de produção de $550 \mu\text{mol.h}^{-1}$, enquanto concentrações superiores resultaram em menor atividade fotocatalítica.

Herrera-Beurnio *et al.* (2023) estudaram o sistema heteroestruturado Pt/TiO₂-g-C₃N₄ com 0,5% de platina para produção fotocatalítica de H₂ sob luz visível, utilizando trietanolamina como agente de sacrifício. O catalisador apresentou alta eficiência, alcançando $5100 \mu\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$, resultado atribuído a platina e a heterojunção TiO₂-g-C₃N₄, que favoreceu a separação de cargas fotogeradas.

Roebuck *et al.* (2024) investigaram o efeito das diferentes fases cristalinas do TiO₂ dopado com platina na produção de H₂ utilizando etilenoglicol como agente de sacrifício. Os autores concluíram que a fase do semicondutor exerce influência significativa na atividade fotocatalítica, observando-se que o sistema Pt/TiO₂ (anatase) apresentou o melhor desempenho, em comparação aos catalisadores Pt/TiO₂ (P25) e Pt/TiO₂ (rutilo), com uma evolução de H₂ de $1543 \mu\text{mol}$.

De forma semelhante, Lan *et al.* (2021) avaliaram o efeito das fases cristalinas do TiO₂ dopado com diferentes concentrações de platina (0,16%, 0,5% e 1,0%) na produção de H₂. Verificou-se que o aumento da concentração de Pt reduziu a atividade fotocatalítica para todas as fases estudadas, sendo o TiO₂ (P25) dopado com 0,16% de Pt o mais eficiente, com taxa de produção de $13,8 \mu\text{mol.h}^{-1}$.

Na Tabela 3 são apresentados estudos que empregam $\text{TiO}_2@\text{Pt}$ como fotocatalisador, comparando diferentes concentrações de Pt, bem como diferentes reagentes de sacrifício e fontes de irradiação.

Tabela 3 – Estudos recentes da produção fotocatalítica de H_2 utilizando TiO_2/Pt

Fotocatalisador	Pt (%)	Reagente Sacrifício	%	Fonte de luz	TPH ($\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$)	Referência
TiO_2/Pt	0,2	Etilenoglicol	1,67	UV	9643,75	(Roebuck <i>et al.</i> , 2024)
TiO_2/Pt	0,16	Celulose	0,1	UV	184	(Lan <i>et al.</i> , 2021)
$\text{Pt}/\text{TiO}_2\text{-g-C}_3\text{N}_4$	0,5	TEOA	10	Visível	5100	(Herrera-Beurnio <i>et al.</i> 2023)
Pt/TiO_2	2	Metanol	25	UV	38000	(Velázquez <i>et al.</i> , 2017)
Pt/TiO_2	2,1	Metanol	70	UV	15,12	(Lopez <i>et al.</i> , 2015)
$\text{TiO}_2@\text{Pt}$	0,5	Glicerol	10	UV-Visível	12060	Este trabalho

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados apresentados permitem comparar o desempenho do $\text{TiO}_2@\text{Pt}$ em diferentes condições reacionais, revelando ampla variação nas taxas de produção de hidrogênio. Essas diferenças decorrem, sobretudo, das condições reacionais, reagente de sacrifício e reator empregado, da fonte luminosa utilizada e do método de síntese do catalisador. Observa-se que sistemas operando com metanol, tendem a apresentar elevadas taxas de produção, porém exigem concentrações maiores do reagente sacrificial e Pt dopada no catalisador. Em contrapartida, este trabalho evidencia o elevado potencial do sistema $\text{TiO}_2@\text{Pt}$ na fotoreforma do glicerol, alcançando $12,06 \text{ mmol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ com apenas 0,5% de Pt. Esse desempenho expressivo, associado ao baixo teor de metal nobre, destaca a eficiência do catalisador e contribui para a redução dos custos de produção.

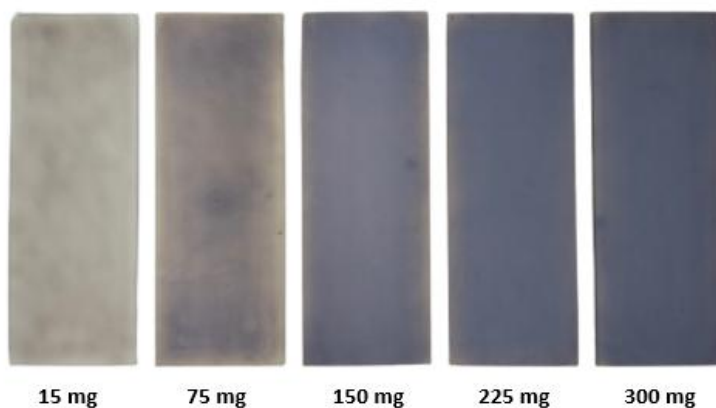
5.3 Placas fotocatalíticas

5.3.1 Desempenho fotocatalítico na produção de H_2

A partir dos resultados obtidos nos testes com o catalisador disperso, foram preparadas placas fotocatalíticas utilizando as condições otimizadas. A Figura 15 apresenta as placas de

TiO₂@Pt produzidas com diferentes massas de catalisador, variando entre 15 e 300 mg, mantendo constante a concentração de platina em 0,5% (m/m).

Figura 15 – Placas fotocatalíticas.

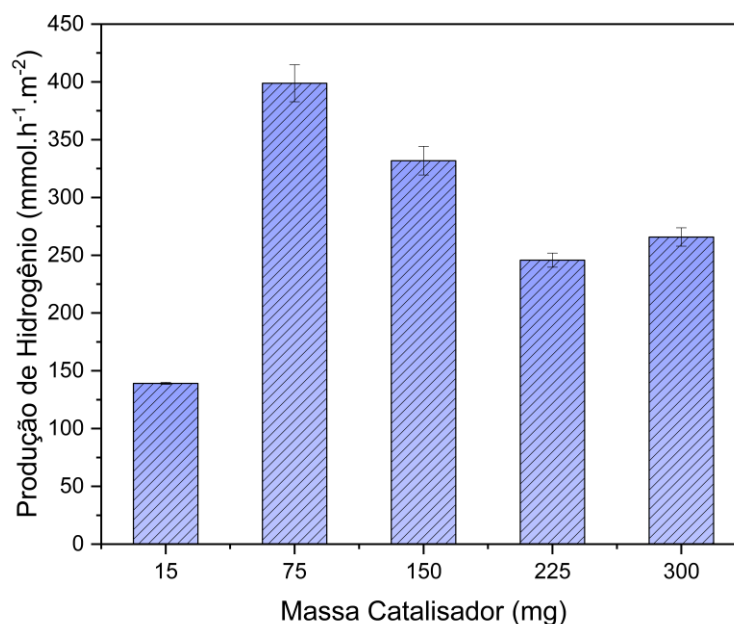


Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se uma variação gradativa na coloração das placas, diretamente relacionada à quantidade de material imobilizado na superfície, indicando um aumento na densidade de partículas de TiO₂@Pt à medida que a massa do catalisador é incrementada.

A Figura 16 apresenta o efeito da variação da massa do catalisador TiO₂@Pt sobre a taxa de produção de H₂ (mmol.h⁻¹.m⁻²) nas placas fotocatalíticas, utilizando solução contendo 10% (v/v) de glicerol como agente de sacrifício.

Figura 16 – Produção fotocatalítica de H₂ em função da massa de catalisador em placa (TiO₂@Pt 0,5%; 10% de glicerol; 3 horas).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se que a taxa de produção de H₂ aumenta significativamente com o incremento da massa de catalisador até 75 mg, atingindo o valor máximo de 398,88 mmol.h⁻¹.m⁻². Esse comportamento pode ser atribuído à maior transparência da placa nessa faixa de carga, o que favorece a penetração da radiação incidente e, consequentemente, uma melhor interação entre a luz e as partículas do catalisador impregnado na superfície fotocatalítica. Dessa forma, há uma maior geração de pares elétron/lacuna e, portanto, um aumento na eficiência global do processo fotocatalítico (Rocha *et al.*, 2020).

Entretanto, a partir de 75 mg, nota-se uma tendência de redução na taxa de produção de hidrogênio com o aumento da massa do catalisador. Esse decréscimo pode estar relacionado ao aumento da opacidade da placa, que limita a penetração da radiação e reduz a quantidade de fótons efetivamente absorvido pelo catalisador.

Esse resultado é bastante relevante, pois demonstra que, no sistema em placas, é possível alcançar elevadas taxas de produção de hidrogênio utilizando quantidades significativamente menores de catalisador do que a utilizada nas reações em suspensão, o que reduz o consumo de material e, consequentemente, o custo global do processo.

A literatura apresenta alguns estudos que empregam catalisadores imobilizados em placas. Oliveira *et al.* (2023) construíram placas fotocatalíticas de vidro (5 cm²) imobilizadas com TiO₂ dopado com Pt para a fotoreforma do glicerol, alcançando uma taxa de produção de

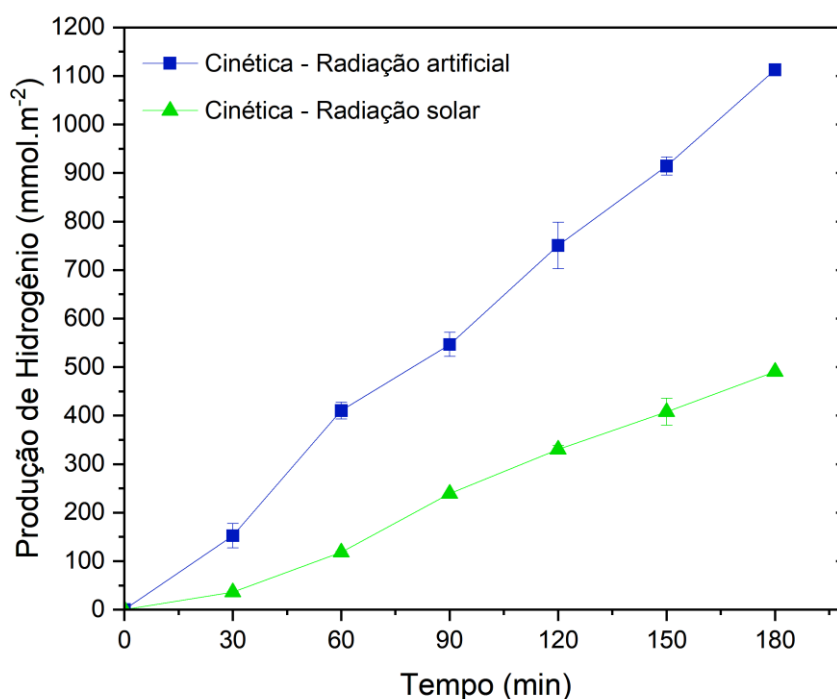
316 mmol.h⁻¹.m⁻² ao aplicar 5 mg de catalisador por cm² com catalisador contendo 0,3% de Pt. Resultados comparáveis foram observados no presente trabalho, que alcançou 398,88 mmol.h⁻¹.m⁻² utilizando 0,5% de Pt, porém com menor massa de catalisador imobilizada, aplicando 1,4 mg de catalisador por cm². Esse desempenho sugere que, em escala ampliada, pode ser necessário aumentar os teores de Pt, mas, em compensação, se torna possível reduzir as quantidades de catalisador imobilizado.

5.3.2 Cinética de produção de H₂ sob luz artificial e solar

A cinética de produção fotocatalítica de H₂ foi avaliada utilizando a placa contendo 75 mg de catalisador, sob irradiação artificial (lâmpada de xênon) e sob radiação solar natural.

Os ensaios realizados sob radiação solar foram conduzidos em Maracanaú (CE), em período de elevada intensidade de radiação, com irradiância máxima de 1225 W.m⁻². Durante esse período, registraram-se céu limpo, temperatura média de 32 °C, sensação térmica de 35 °C e índice UV 11 (extremo), condições que asseguraram elevada incidência de radiação e estabilidade operacional, permitindo a comparação do desempenho fotocatalítico sob fontes natural e artificial, conforme apresentado na Figura 17.

Figura 17 – Cinética de produção fotocatalítica de H₂ em radiação artificial e solar



Fonte: Elaborado pelo autor.

A maior atividade sob irradiação artificial pode ser atribuída, principalmente, ao próprio desenho do reator, que pode favorecer mais esse tipo de reação. O reator sob luz artificial tem a radiação sendo incidida por baixo da placa, passando pela solução de glicerol, que permanece limpa e transparente por toda a reação, não limitando a passagem da luz, enquanto nos testes sob radiação solar, a luz é incidida pela parte superior do reator e, associada ao aumento da temperatura durante a reação promove a condensação da solução de glicerol nas paredes do recipiente limitando a passagem da radiação. Além disso, a formação de bolhas na superfície da solução gera sombreamento parcial da placa, limitando a absorção de radiação, conforme ilustrado na Figura 18.

A cinética de produção de H_2 apresentou comportamento tendendo a linearidade ao longo do tempo para ambos os sistemas de irradiação, indicando regime cinético estável mantendo a atividade durante toda a reação. Esse comportamento sugere que o equilíbrio de produção é atingido logo nos primeiros minutos de reação, mantendo taxa de produção praticamente constante. Mesmo sob radiação solar, observa-se tendência cinética semelhante, evidenciando que o catalisador imobilizado apresenta fotoatividade na região do UV e visível.

Em termos de desempenho, o sistema irradiado com lâmpada de xenônio foi significativamente superior ao sistema sob radiação solar. Após 180 min de reação, a produção de hidrogênio sob radiação solar foi de $490,62 \text{ mmol.m}^{-2}$, enquanto sob radiação artificial atingiu $1112,85 \text{ mmol.m}^{-2}$, correspondendo a valores superiores a duas vezes os obtidos com luz natural.

Essa diferença pode ser atribuída, principalmente, às características operacionais do reator. No sistema com irradiação artificial, a luz incide por baixo da placa, passando pela solução de glicerol, que permanece límpida ao longo da reação, que permanece limpa e transparente durante toda a reação, favorecendo a incidência uniforme de radiação sobre a placa fotocatalítica. Por outro lado, nos ensaios sob radiação solar, a incidência ocorre pela parte superior do reator e, associada ao aumento de temperatura, promove a condensação de glicerol nas paredes internas, limitando a passagem de luz. Além disso, a formação de bolhas na superfície da solução gera sombreamento parcial da placa, limitando a absorção de radiação, conforme ilustrado na Figura 18.

Figura 18 – Reação sob radiação solar



Fonte: Elaborado pelo autor.

Oliveira *et al.* (2023) conduziram estudos cinéticos com $\text{TiO}_2\text{@Pt}$ utilizando o glicerol como reagente de sacrifício, comparando o desempenho do material na forma dispersa com sua aplicação em placas fotocatalíticas. Os resultados obtidos foram semelhantes para ambas as configurações, evidenciando a viabilidade do uso de placas fotocatalíticas.

Embora o sistema sob radiação solar apresente limitações, a atividade fotocatalítica observada confirma seu potencial para aplicação em condições reais. Esses resultados reforçam a viabilidade do emprego de placas fotocatalíticas para a produção de H_2 utilizando luz solar como fonte luminosa, indicando perspectivas promissoras para processos em maior escala.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho investigou a produção fotocatalítica de hidrogênio por meio da fotoreforma do glicerol, empregando catalisadores de TiO_2 dopados com platina, avaliados tanto na forma dispersa quanto imobilizada em placas fotocatalíticas, com foco nas perspectivas de ampliação de escala do processo. Os resultados obtidos reforçam o potencial da fotocatalise heterogênea como uma rota sustentável para a produção de H_2 , aliando o aproveitamento de energia solar à valorização de um resíduo abundante da indústria do biodiesel.

As caracterizações cristalográficas, texturais e espectroscópicas demonstraram que o método de fotodeposição foi eficiente na incorporação da platina, preservando a estrutura cristalina do TiO_2 e promovendo elevada dispersão do metal sobre a superfície do semicondutor.

A presença da Pt contribuiu para a redução do *band-gap* do TiO_2 , ampliando sua resposta à radiação visível e favorecendo a atividade fotocatalítica.

Nos ensaios com catalisador em suspensão, observou-se que o material contendo 0,5% em massa de Pt apresentou o melhor desempenho, alcançando elevadas taxas de produção de hidrogênio em solução de glicerol a 10%, evidenciando a eficiência do sistema em condições otimizadas. Nos testes com catalisador imobilizado em placas fotocatalíticas, observou-se que essa configuração apresentou taxas de produção comparáveis ou, em alguns casos, superiores às obtidas com o material disperso, além de valores superiores aos reportados na literatura. Além disso, o sistema imobilizado apresenta vantagens operacionais significativas, como maior estabilidade, maior aplicabilidade em ciclos de reuso do catalisador e melhor adequação para aplicações em escala ampliada.

O método empregado para a preparação das placas fotocatalíticas mostrou-se simples, reprodutível e tecnicamente viável, apresentando potencial para adaptação a sistemas de maior escala sem a necessidade de etapas complexas ou elevado custo operacional. Além disso, a utilização do glicerol como agente de sacrifício contribui de forma significativa para o aumento da eficiência do processo fotocatalítico na produção de hidrogênio, ao mesmo tempo em que promove a valorização desse subproduto da indústria do biodiesel.

Os ensaios cinéticos apresentaram tendência de comportamento linear ao longo de toda a reação, com maior desempenho do sistema sob irradiação artificial em comparação aos testes sob radiação solar, resultado atribuído principalmente às limitações do desenho do reator nas condições solares. Ainda assim, a atividade fotocatalítica obtida sob radiação natural confirma o potencial do sistema para operação em condições reais.

Dessa forma, os resultados indicam que a fotoreforma do glicerol utilizando TiO_2 dopado com Pt é uma alternativa promissora tanto do ponto de vista ambiental quanto energético, contribuindo simultaneamente para a produção de hidrogênio e para a valorização de resíduos de biomassa. Além disso, o uso de placas fotocatalíticas mostrou-se uma estratégia tecnicamente viável para a ampliação de escala do processo, indicando potencial para o desenvolvimento de reatores fotocatalíticos mais eficientes e compatíveis com aplicações futuras em escala industrial com uso de radiação solar.

REFERÊNCIAS

- BACCARO, A. *et al.* Fotocatálise mediada por TiO₂ no estado nanoparticulado: revisão da reatividade pelo conceito de Traps e algumas aplicações em química analítica. *Química Nova*, v. 42, n. 3, p. 329–345, 2019.
- BEZERRA, F. D. Hidrogênio verde: nasce um gigante no setor de energia. *Banco do Nordeste do Brasil (Caderno Setorial ETENE)*, ano 6, n.212, dez. 2021.
- CHILAKAMARRY, C. R. *et al.* Technological perspectives for utilisation of waste glycerol for the production of biofuels: A review. *Environmental Technology & Innovation*, v. 24, p. 101902, 2021.
- CHU, Z. *et al.* TiO₂-loaded carbon fiber: Microwave hydrothermal synthesis and photocatalytic activity under UV light irradiation. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 136, n. August 2019, p. 109138, 2020.
- DASKALAKI, V. M.; KONNDARIDES, D. I. Efficient production of hydrogen by photo-induced reforming of glycerol at ambient conditions. **Catalysis Today**, v. 144, n. 1-2, p. 75–80, 15 jun. 2009.
- DÍAZ, L. *et al.* M/TiO₂ (M = Fe, Co, Ni, Cu, Zn) catalysts for photocatalytic hydrogen production under UV and visible light irradiation. **Inorganic Chemistry Frontiers**, v. 8, n. 14, p. 3491–3500, 14 jul. 2021.
- EDER, M. *et al.* Size and Coverage Effects of Ni and Pt Co-Catalysts in the Photocatalytic Hydrogen Evolution from Methanol on TiO₂ (110). *ACS Catalysis*, v. 12, n. 15, p. 9579–9588, 5 ago. 2022.
- EIDSVÅG, H. *et al.* TiO₂ as a Photocatalyst for Water Splitting—An Experimental and Theoretical Review. *Molecules* 2021, Vol. 26, Page 1687, v. 26, n. 6, p. 1687, 17 mar. 2021.
- EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA – EPE. Hidrogênio Azul: Produção a partir da reforma do gás natural com CCUS. Brasília, 2022.
- FERRAREN-DE CAGALITAN, D. D. T.; ABUNDO, M. L. S. A review of biohydrogen production technology for application towards hydrogen fuel cells. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 151, n. C, 2021.
- G., N. *et al.* Tuning the optical band Gap of pure TiO₂ via photon induced method. *Optik*, v. 179, p. 889–894, 1 fev. 2019.
- GAO, F.; XU, Z.; ZHAO, H. Flame spray pyrolysis made Pt/TiO₂ photocatalysts with ultralow platinum loading and high hydrogen production activity. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 38, n. 4, p. 6503–6511, 2021.
- HERRERA-BEURNIO, M. Carmen *et al.* Controlled photodeposition of Pt onto TiO₂-g-C₃N₄ systems for photocatalytic hydrogen production. **Catalysis Today**, v. 413, p. 113967, 2023.
- HUANG, C.-W. *et al.* A current perspective for photocatalysis towards the hydrogen production from biomass-derived organic substances and water. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 36, p. 18144–18159, 17 jul. 2020.
- HUANG, L. W.; VO, T. G.; CHIANG, C. Y. Converting glycerol aqueous solution to hydrogen energy and dihydroxyacetone by the BiVO₄ photoelectrochemical cell. *Electrochimica Acta*, v. 322, p. 134725, 1 nov. 2019.

IEA (2025), *Petróleo 2025*, AIE, Paris <https://www.iea.org/reports/oil-2025>, Licença: CC BY 4.0

IEA (2024), *World Energy Outlook 2024*, IEA, Paris <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2024>, Licence: CC BY 4.0 (report); CC BY NC SA 4.0 (Annex A)

IEA (2023), *Global Hydrogen Review 2023*, IEA, Paris <https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2023>, Licence: CC BY 4.0

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). **World Energy Mix**. [S. l.], [s.d.]. Disponível em: <https://www.iea.org/world/energy-mix>.

IRENA (2021), *Green hydrogen supply: A guide to policy making*, International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi.

IRENA (2020), *Green Hydrogen Cost Reduction: Scaling up Electrolysers to Meet the 1.5°C Climate Goal*, International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi.

JIN, Y.-J.; JO, W.-K. Upgraded organic vapor treatment and hydrogen generation using low-cost metal/1D black titania nanocomposites under simulated solar irradiation. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 66, p. 318–324, out. 2018.

KAUR, J. *et al.* Valorisation of crude glycerol to value-added products: Perspectives of process technology, economics and environmental issues. *Biotechnology Reports*, v. 27, p. e00487, 2020.

KUDO, A.; MISEKI, Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. *Chem. Soc. Rev.*, Londres, v. 38, n. 1, p. 253–278, 2009.

KUMAR, M. *et al.* Production of Green Hydrogen through Photocatalysis. **ACS symposium series**, p. 1–24, 15 maio 2024.

LAN, L. *et al.* Comparative study of the effect of TiO₂ support composition and Pt loading on the performance of Pt/TiO₂ photocatalysts for catalytic photoreforming of cellulose. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 60, p. 31054–31066, set. 2021.

LAN, L. *et al.* Systematic study of H₂ production from catalytic photoreforming of cellulose over Pt catalysts supported on TiO₂. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 28, n. 8, p. 2084–2091, 1 ago. 2020.

LIANG, J. *et al.* A review on g-C₃N₄ incorporated with organics for enhanced photocatalytic water splitting. **Journal of materials chemistry. A, Materials for energy and sustainability**, v. 9, n. 22, p. 12898–12922, 2021.

LIU, Y. *et al.* The application of Zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs) and their derivatives based materials for photocatalytic hydrogen evolution and pollutants treatment. **Chemical engineering journal (Lausanne, Switzerland: 1996)**, v. 417, n. 127914, p. 127914, 2021.

LOPES, J. Q. **Produção fotocatalítica de hidrogênio utilizando diferentes catalisadores a base de titânio**. 2021, 64 f. Dissertação (Programa de Pósgraduação em Energias Renováveis). Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Ceará, Maracanaú.

LOPEZ, C. *et al.* Comparative study of alcohols as sacrificial agents in H₂ production by heterogeneous photocatalysis using Pt/TiO₂ catalysts. **Journal of Photochemistry and Photobiology A-chemistry**, v. 312, p. 45–54, 1 nov. 2015.

MANCUSO, A. *et al.* Visible light active Fe-Pr co-doped TiO₂ for water pollutants degradation. *Catalysis Today*, n. December 2020, 2021.

MASLOVA, V. *et al.* Solar-driven valorization of glycerol towards production of chemicals and hydrogen. *Catalysis Today*, v. 380, 2021.

NISHIYAMA, Hiroshi *et al.* Photocatalytic solar hydrogen production from water on a 100-m² scale. **Nature**, v. 598, n. 7880, p. 304-307, 2021.

NI, M. *et al.* Potential of renewable hydrogen production for energy supply in Hong Kong. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 31, n. 10, p. 1401–1412, ago. 2006.

OLABI, A. G. *et al.* Large-scale hydrogen production and storage technologies: Current status and future directions. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 46, n. 45, p. 23498–23528, 1 jul. 2021.

OLIVEIRA, E. F; PORTO, M. F; SALGADO, B. C. B. Hidrogênio Verde – Um Combustível Limpo para o Futuro. In: Oliveira, A. N de *et al.*, (org.). **Avanços em Energias Renováveis**. São Paulo: LF Editorial, 2024. p. 30-43. E-book.

OLIVEIRA, M. M. R de. **Construção de placas fotocatalíticas para produção de hidrogênio a partir da reforma do glicerol**. 2024, 53 f. Dissertação de mestrado (Programa de Pósgraduação em Energias Renováveis). Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Ceará, Maracanaú.

OLIVEIRA, M. M. R. DE *et al.* Construction of photocatalytic plates for hydrogen production from photoreforming of glycerol. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 48, n. 74, p. 28792–28802, 26 abr. 2023.

PANAGIOTOPOULOU, P.; KARAMEROU, E. E.; KONDARIDES, D. I. Kinetics and mechanism of glycerol photo-oxidation and photo-reforming reactions in aqueous TiO₂ and Pt/TiO₂ suspensions. **Catalysis Today**, v. 209, p. 91–98, jun. 2013.

PORTO, M. F. *et al.* Produção fotocatalítica de hidrogênio a partir da reforma do glicerol empregando TiO₂ dopado com ródio em baixas concentrações adicionadas de grafeno. **23º CBCAT–Congresso Brasileiro de Catalise**. 2025.

RAO PALA, L. P.; PEELA, N. R. Green Hydrogen Production in an Optofluidic Planar Microreactor via Photocatalytic Water Splitting under Visible/Simulated Sunlight Irradiation. **Energy & Fuels**, v. 35, n. 23, p. 19737–19747, 16 nov. 2021.

REDDY, D. A. *et al.* Recent advances in metal–organic framework-based photocatalysts for hydrogen production. **Sustainable Energy & Fuels**, v. 5, n. 6, p. 1597–1618, 2021.

REGHUNATH, S.; PINHEIRO, D.; KR, S. D. A review of hierarchical nanostructures of TiO₂: Advances and applications. *Applied Surface Science Advances*, v. 3, p. 100063, 1 mar. 2021.

ROCHA, A. G. *et al.* Modificação superficial em óxidos de nióbio para a produção de hidrogênio. *Revista Tecnologia e Tendências*, Novo Hamburgo, v. 11, n. 1, p. 112, 15 set. 2020.

ROEBUCK, L. *et al.* H₂ production from the photocatalytic reforming of ethylene glycol: Effect of TiO₂ crystalline phase on photo-oxidation mechanism. **Journal of Catalysis**, p. 115876–115876, 1 nov. 2024.

SAKURAI, Hiroaki *et al.* Hydrogen evolution from glycerol aqueous solution under aerobic conditions over Pt/TiO₂ and Au/TiO₂ granular photocatalysts. **Chemical Communications**, v. 52, n. 93, p. 13612-13615, 2016.

SKILLEN, N. *et al.* Photocatalytic reforming of glycerol to H₂ in a thin film Pt-TiO₂ recirculating photoreactor. 2020.

SLAMET *et al.* Photocatalytic hydrogen production from glycerol-water mixture over Pt-N-TiO₂ nanotube photocatalyst. **International Journal of Energy Research**, v. 37, n. 11, p. 1372–1381, 24 jul. 2012.

SILVA, A. M. P. DA. **Reatores fotocatalíticos de múltiplas reações simultâneas: estudo das variáveis operacionais na produção de hidrogênio (H₂)**. 2022, 77 f. Monografia (Engenharia Ambiental e Sanitária). Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Ceará, Maracanaú.

SOUSA, R. *et al.* Thermally Assisted Photocatalytic Hydrogen Production Using TiO₂/Cu: Evaluation of Performance and Stability. **ChemCatChem**, 26 maio 2025.

SOUSA, E. J. R. **Produção de H₂ via reforma fotocatalítica do glicerol sobre catalisadores de TiO₂ e Cu**. 2024, 62f. Dissertação de mestrado (Programa de Pósgraduação em Energias Renováveis). Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Ceará, Maracanaú.

UMAIR, Muhammad *et al.* Investigating the activity of modified TiO₂ photocatalysts used for the photoreforming of biomass derivatives. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 453, p. 115654, 2024.

VAIANO, V. *et al.* Photocatalytic H₂ production from glycerol aqueous solutions over fluorinated Pt-TiO₂ with high {001} facet exposure. **Journal of Photochemistry and Photobiology A Chemistry**, v. 365, p. 52–59, 22 jul. 2018.

VELÁZQUEZ, J. J. *et al.* Effect of reaction temperature and sacrificial agent on the photocatalytic H₂-production of Pt-TiO₂. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 721, p. 405–410, out. 2017.

XU, S.; HUANG, X.; LU, H. Photocatalytic reforming of biomass for hydrogen production: A comprehensive overview. **Fuel Processing Technology**, v. 255, p. 108057–108057, 1 maio 2024.

ZHENG, D. *et al.* Nanocatalysts in photocatalytic water splitting for green hydrogen generation: Challenges and opportunities. **Journal of cleaner production**, v. 414, n. 137700, p. 137700, 2023.