



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

JANILE QUARESMA LOPES

PRODUÇÃO FOTOCATALÍTICA DE HIDROGÊNIO UTILIZANDO DIFERENTES
CATALISADORES A BASE DE TITÂNIO

Maracanaú, Ceará

2021

Janile Quaresma Lopes

PRODUÇÃO FOTOCATALÍTICA DE HIDROGÊNIO UTILIZANDO DIFERENTES
CATALISADORES A BASE DE TITÂNIO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Energias Renováveis do Instituto Federal de Ciência e Tecnologia do Ceará como requisito parcial para a obtenção do título de mestre em energias renováveis. Área de concentração: Energias Renováveis.

Orientador: Prof. Dr. Bruno César Barroso Salgado

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)

L864p Lopes, Janile.

PRODUÇÃO FOTOCATALÍTICA DE HIDROGÊNIO UTILIZANDO DIFERENTES
CATALISADORES A BASE DE TITÂNIO / Janile Lopes. - 2021.
64 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado) - Instituto Federal do Ceará, Mestrado em Energias Renováveis,
Campus Maracanaú, 2021.

Orientação: Prof. Dr. Bruno César Barroso Salgado.

1. Fotocatálise. 2. Hidrogênio. 3. Dióxido de titânio. I. Título.

CDD 620.91

JANILE QUARESMA LOPES

PRODUÇÃO FOTOCATALÍTICA DE HIDROGÊNIO UTILIZANDO DIFERENTES
CATALISADORES A BASE DE TITÂNIO

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.

BANCA EXAMINADORA

Bruno César Barroso Salgado (Orientador)
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará - IFCE

Francisco de Assis Avelino de Figueredo Sobrinho
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará - IFCE

Antoninho Valentini
Universidade Federal do Ceará – UFC

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por me conceder saúde e sabedoria para seguir sempre em frente. Obrigada por ser a minha força e o meu guia em todos os momentos. A ti, Senhor, toda honra e toda a glória.

Aos meus pais, João e Jerusa, pelo apoio e incentivo em todos os momentos da minha vida. Por acreditarem em mim, e não medirem esforços para a concretização dos meus sonhos. Sem vocês, nada seria possível. Amo vocês com amor eterno!

Aos meus avós, vocês são inspiração, equilíbrio e porto seguro nos momentos de tribulação. Obrigada por ensinar à nossa família os valores mais preciosos de um ser humano: a humildade, o amor e o respeito ao próximo. Sem vocês nada teria graça. Meu amor por vocês é infinito!

Ao meu namorado, Alysson, pela compreensão e parceria durante essa jornada. Obrigada, sem seu apoio seria tudo mais difícil.

Aos meus amigos, e irmã, e anjos que Deus colocou em meu caminho. Mesmo com a distância, sempre se fizeram presentes na minha vida e estarão sempre em meu coração. Obrigada pelo companheirismo, apoio e amizade incondicional.

Agradeço ao meu orientador, professor dr. Bruno César, pelo cuidado na orientação, pelos incentivos, por todo o aprendizado proporcionado e, acima de tudo, pela confiança. Obrigada!

Resumo

Diante do contexto da escassez de combustíveis fósseis e o forte apelo ambiental para diminuição das emissões de CO₂, técnicas que visam a produção de gás hidrogênio (H₂) são cada vez mais incentivadas, principalmente no campo das energias renováveis e no âmbito da química verde. A fotocatalise heterogênea é uma técnica que agrega estas premissas, possibilitando reações em condições brandas e ambientalmente amigáveis, além de poder ser aplicada na produção de compostos de maior valor agregado a partir de resíduos orgânicos, como biomassa. Neste trabalho foram produzidos os fotocatalisadores Pt/TiO₂ e Ag/TiO₂ utilizando o método de fotodeposição sobre dióxido de titânio comercial (P25, Degussa), além do catalisador Ni(OH)₂/TiO₂ por um método de precipitação. As atividades fotocatalíticas desses catalisadores foram testadas na produção de hidrogênio com a presença de diferentes álcoois como agentes de sacrifício. Os álcoois testados foram: metanol, etilenoglicol e glicerol. A produção de hidrogênio foi analisada, por cromatografia gasosa, no tempo de 6 horas de reação, em solução alcóolica de 3% (v/v) e concentrações do catalisador de 0,25 e 0,5 g.L⁻¹. O melhor resultado foi obtido utilizando o glicerol como reagente de sacrifício na concentração de 0,5 g.L⁻¹ do Pt/TiO₂ (0,1%), produzindo uma taxa de 2.413 μmol.h⁻¹.g⁻¹ de hidrogênio. Em termos de produção de hidrogênio, o ordenamento dos agentes de sacrifício foi: glicerol > etilenoglicol > metanol. Além disso, diferentes percentuais de platina foram testados (0,1; 0,27; 0,45 e 0,57%), sendo obtida a maior taxa de produção de H₂ com 0,1%.

Abstract

Given the context of the scarcity of fossil fuels and the strong environmental appeal to reduce CO₂ emissions, techniques aimed at the production of hydrogen gas (H₂) are increasingly encouraged, especially in the field of renewable energies and in the field of green chemistry. Heterogeneous photocatalysis is a technique that adds these assumptions, enabling reactions under mild and environmentally friendly conditions, in addition to being applied in the production of compounds with higher added value from organic residues, such as biomass. In this work, Pt/TiO₂ and Ag/TiO₂ photocatalysts were produced using the photodeposition method on commercial titanium dioxide (P25, Degussa), in addition to the Ni(OH)₂/TiO₂ catalyst by a precipitation method. The photocatalytic activities of these catalysts were tested in hydrogen production with the presence of different alcohols as sacrificial agents. The alcohols tested were: methanol, ethylene glycol and glycerol. The hydrogen production was analyzed within 6 hours of reaction, in a 3% alcoholic solution and catalyst concentrations of 0.25 and 0.5 g.L⁻¹. The best result was obtained using glycerol as a sacrificial reagent at a concentration of 0.5 g.L⁻¹ of Pt/TiO₂ (0.1%), producing a rate of 2,413 μmol.h⁻¹.g⁻¹. In terms of hydrogen production, the ordering of the sacrificial agents was: glycerol > ethylene glycol > methanol. In addition, different percentages of platinum were tested (0.1, 0.27, 0.45 and 0.57%), obtaining the highest rate of production of H₂ with 0.1%.

Lista de ilustrações

Figura 1 - Funcionamento de uma célula a combustível	15
Figura 2 - Mecanismo fotocatalítico da produção de H ₂	16
Figura 3 - Estruturas cristalinas do TiO ₂	18
Figura 4 - Esquema de um semiconductor dopado.....	19
Figura 5 - Reator fotocatalítico.....	30
Figura 6- Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ sobre os catalisadores sintetizados e suas curvas de distribuição de poros.....	32
Figura 7 - DRX dos catalisadores TiO ₂ (preto), Pt/TiO ₂ 0,1% (vermelho), Pt/TiO ₂ 0,27% (verde), Pt/TiO ₂ 0,45% (azul), Pt/TiO ₂ 0,57% (rosa).....	36
Figura 8 - Imagens da MEV e mapeamento elementar por EDS das nanopartículas.....	37
Figura 9 - Espectro de reflectância difusa do TiO ₂ dopado com platina.....	38
Figura 10 - Band-gap dos fotocatalisadores de TiO ₂ dopados com Pt.	39
Figura 11 - Taxa de produção de H ₂ (TPH) utilizando metanol como reagente de sacrifício	40
Figura 12 - Taxa de produção de H ₂ (TPH) utilizando o etilenoglicol como reagente de sacrifício	40
Figura 13 - Taxa de produção de H ₂ (TPH) utilizando o glicerol como reagente de sacrifício ...	41
Figura 14 - Esquema do mecanismo reacional nos catalisadores	42
Figura 15 - Efeito do percentual de platina na superfície do TiO ₂	42
Figura 16 - TPH em diferentes concentrações de Pt/TiO ₂ 0,1%.....	43
Figura 17 - Taxa de produção de H ₂ (TPH) utilizando diferentes reagentes de sacrifício com Ni(OH) ₂ /TiO ₂ 0,1%.....	44
Figura 18 - Taxa de produção de H ₂ (TPH) utilizando diferentes reagentes de sacrifício com Ag/TiO ₂ 0,1%.....	45
Figura 19 - Taxa de produção de H ₂ (TPH) utilizando diferentes reagentes de sacrifício com Pt/TiO ₂ 0,1%.....	46
Figura 20 - Efeito do pH na produção fotocatalítica de hidrogênio.....	51
Figura 21 - Taxa de produção de hidrogênio ao longo do tempo	52
Figura 22 - Cristais de ferrioxalato de potássio	53
Figura 23 - Concentração do complexo de ferro formado utilizando lâmpada de Xênon.....	53
Figura 24 – Concentração do complexo de ferro formado utilizando a luz solar	54
Figura 25 - Ciclos de reúso do Pt/TiO ₂ (0,1%).....	55

Lista de tabelas

Tabela 1 - Estudos recentes da produção fotocatalítica de hidrogênio utilizando o metanol como reagente de sacrifício	21
Tabela 2 - Estudos recentes da produção fotocatalítica de hidrogênio utilizando o etilenoglicol como reagente de sacrifício	23
Tabela 3-Estudos recentes da produção fotocatalítica de hidrogênio utilizando o glicerol como reagente de sacrifício	24
Tabela 4 - Condições reacionais	28
Tabela 5 - Condições cromatográficas	30
Tabela 6 - Valores de área superficial e volume de poros dos catalisadores sintetizados.....	34
Tabela 7 - Trabalhos recentes utilizando o Pt/TiO ₂ e o metanol como reagente de sacrifício	48
Tabela 8-Trabalhos recentes utilizando o Pt/TiO ₂ e o etilenoglicol como reagente de sacrifício	48
Tabela 9 - Trabalhos recentes utilizando o Pt/TiO ₂ e o glicerol como reagente de sacrifício	50

Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	12
2. OBJETIVOS.....	13
2.1. Objetivo Geral.....	13
2.2. Objetivos Específicos.....	13
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	14
3.1. Hidrogênio como combustível.....	14
3.2. Produção fotocatalítica de hidrogênio.....	15
3.3. Modificação do titânio.....	17
3.4. Reagentes de sacrifício.....	20
3.4.1. Metanol.....	21
3.4.2. Etilenoglicol.....	22
3.4.3. Glicerol.....	23
3.5. Efeito do pH.....	25
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	25
4.1. Síntese dos materiais.....	25
4.1.1. Deposição de metais sobre o dióxido de titânio.....	25
4.1.2. Titânio modificado com hidróxido de níquel.....	26
4.2. Caracterização dos materiais.....	26
4.2.1. Isotermas de adsorção/desorção de N ₂	26
4.2.2. Difração de raios-x (DRX).....	26
4.2.3. Microscopia eletrônica de varredura.....	27
4.2.4. Espectroscopia de reflectância difusa (DRS).....	27
4.3. Teste fotocatalítico.....	27
4.3.1. Faixa de concentração do catalisador.....	27
4.3.2. Escolha do melhor catalisador.....	27
4.3.3. Reagentes de sacrifício.....	28
4.3.4. Efeito do percentual de dopante.....	28
4.3.5. Monitoramento da taxa de produção de hidrogênio.....	29
4.3.6. Efeito do pH.....	29
4.3.7. Reuso do catalisador.....	29
4.3.8. Reações fotocatalíticas.....	29
4.4. Identificação e quantificação de H ₂	30
4.4.1. Cromatografia em fase gasosa.....	30
4.4.2. Taxa de produção de hidrogênio.....	31

4.4.3. Actinometria química e eficiência fotônica	31
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	32
5.1. Caracterização dos catalisadores.....	32
5.1.1. N ₂ adsorção/dessorção	32
5.1.2. DRX	35
5.1.3. Microscopia eletrônica de varredura.....	36
5.1.4 Espectroscopia de reflectância difusa	37
5.2. Catalisadores	39
5.3. Efeito do percentual de dopante.....	42
5.4. Concentração do catalisador	43
5.5 Reagentes de sacrifício.....	43
5.6 Reações em diferentes valores de pH.....	50
5.7 Cinética de produção de hidrogênio.....	52
5.8 Eficiência fotônica	52
5.9 Reúso do catalisador.....	54
5 CONCLUSÕES	55
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	56

1. INTRODUÇÃO

O constante acúmulo de poluição derivada do uso de combustíveis fósseis justifica sua substituição por fontes renováveis. O hidrogênio, por exemplo, é um combustível limpo com grande potencial de utilização e sua produção pode ocorrer por diversas rotas, como eletrólise, gaseificação do carvão e reforma do gás natural (ARREGI et al., 2018)

Desde a descoberta de Fujishima e Honda (1972), que demonstram a produção de hidrogênio utilizando luz solar e eletrodos de TiO_2 sem aplicação de uma voltagem externa, os estudos relacionados à produção de hidrogênio por fotocatalise heterogênea vêm ganhando destaque (KARTHIK et al., 2020; RAVI et al., 2020; LAKSHMANAREDDY et al., 2019; MALDONADO et al., 2019). Nesse processo são utilizados semicondutores passíveis de ativação por energia luminosa, entrando em estado excitado com a promoção de um elétron de um orbital de menor energia (banda de valência, BV) para um orbital externo mais energético (banda de condução, BC), formando o par elétron/lacuna (h_{BV}^+/e_{BC}^-).

Diferentes semicondutores podem ser utilizados na produção fotocatalítica de hidrogênio, sendo geralmente materiais compósitos (mais de um catalisador) ou dopados com metais (KARTHIK et al., 2020; REDDY et al., 2017) a fim de reduzir a recombinação do par elétron-lacuna, aumentar a absorção do catalisador na região visível e, conseqüentemente, melhorar a atividade fotocatalítica, tais como $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, Cu/TiO_2 , Pd/TiO_2 e Pt/TiO_2 (ESTAHBANATI et al., 2017; LI et al., 2017; REDDY et al., 2017; RICO-OLLER et al., 2016).

A platina é o co-catalisador de metal nobre mais estudado devido à sua elevada performance fotocatalítica demonstrada para produção de H_2 (BARBA-NIETO et al., 2020). As excelentes propriedades funcionais obtidas da presença deste metal nobre são baseadas em um número significativo de aspectos físico-químicos, sendo considerado o mais relevante a sua alta função trabalho (a maior entre os metais nobres), favorecendo a transferência de elétrons dos semicondutores a qual ele está presente (BARBA-NIETO et al., 2020). Além da platina, outro metal utilizado na dopagem de semicondutores é a prata. Nanopartículas à base de prata também ganharam grande visibilidade devido ao seu uso em uma gama de aplicações, como microeletrônica, sensoriamento, catálise, além de não serem tóxicos aos seres humanos (KENNEDY et al., 2015). O Ag/TiO_2 normalmente é sintetizado por redução química, utilizando radiação micro-ondas e reagentes químicos. Além desses, recentemente, hidróxidos de metais de transição estão sendo utilizados como co-catalisadores na produção fotocatalítica de hidrogênio, em que o $\text{Ni}(\text{OH})_2$ tem

se mostrado bastante eficiente (LAKHERA; NEPPOLIAN, 2020), porém pouco explorado.

Outra forma de reduzir a recombinação do par elétron-lacuna é utilizando um reagente de sacrifício, em que este é oxidado pela lacuna, possibilitando que os elétrons da banda de condução permaneçam livres para as reações de redução. Existem diversos reagentes que cumprem esse papel, como o n-propanol (YANG et al., 2021), trietanolamina (HUANG et al., 2017) e sulfeto de sódio (MARKOVSKAYA et al., 2015). Porém, alguns álcoois com viés sustentável podem ser utilizados nesse processo, como o glicerol (ESTAHBANATI et al., 2017), o qual é um subproduto da produção de biodiesel, sendo esta uma linha de pesquisa que tem despertado interesse acadêmico e industrial. Além do glicerol, outros álcoois são utilizados como agentes de sacrifício na produção fotocatalítica de hidrogênio, como o metanol e etilenoglicol, entretanto os estudos comparativos entre os três álcoois apresentam divergência sobre a influência destas espécies na taxa de produção de H₂ (KENNEDY et al., 2018; WANG et al., 2017).

Outro parâmetro importante nas reações fotocatalíticas é o pH devido a sua influência na interação de fenômenos físico-químicos importantes para a adsorção dos substratos na superfície dos catalisadores. Além disso, o pH influencia nas posições de energia da banda do semicondutor, na carga superficial do fotocatalisador e na estabilização de produtos ou intermediários de reação ou agregação de partículas (PUGA, 2016).

Diante do exposto, a realização de um estudo aprofundado, utilizando diferentes parâmetros, como catalisadores, reagentes de sacrifício, diferentes valores de pH, é de fundamental importância para otimizar o processo de produção fotocatalítica de hidrogênio, propondo um processo sustentável a partir do uso de biomassa como agente de sacrifício. Além disso, poucos estudos relatam a eficiência fotônica (rendimento de produtos finais por número de fótons incidentes) desse processo de produção de H₂.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Promover a produção de hidrogênio por reações de reforma fotocatalítica de distintos reagentes de sacrifício utilizando TiO₂ modificado por dopagem com metais.

2.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar catalisador à base de TiO_2 modificado com platina, prata e hidróxido de níquel;
- Avaliar o catalisador com melhor performance de taxa de produção de hidrogênio (TPH);
- Comparar o uso de metanol, etilenoglicol e glicerol como reagentes de sacrifício na produção de hidrogênio;
- Avaliar a produção de hidrogênio utilizando diferentes percentuais de dopante;
- Avaliar o efeito do pH nas reações;
- Realizar a cinética de produção de hidrogênio;
- Determinar a eficiência fotônica;
- Caracterizar os catalisadores em função de suas propriedades cristalinas, texturais e espectroscópicas.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

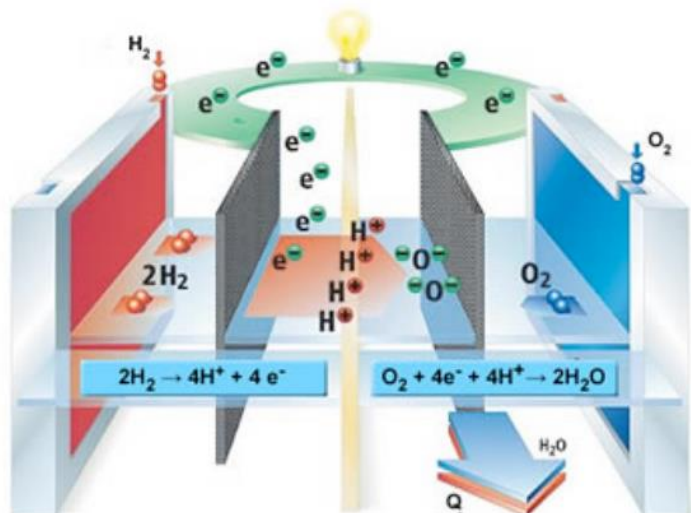
3.1. Hidrogênio como combustível

O átomo de hidrogênio é composto por um próton em seu núcleo e um elétron em seu nível eletrônico. Ele fica posicionado na família dos metais alcalinos, apesar de não fazer parte desta, por se assemelhar em relação ao seu subnível mais externo (s^1). O hidrogênio molecular (H_2) é encontrado como gás em temperatura ambiente, é inflamável, seu ponto de ebulição é de $-252,9\text{ }^\circ\text{C}$, com geometria molecular linear, moléculas apolares e com interações entre elas do tipo dipolo induzido. A quantidade de energia por unidade de massa que ele possui é de 120 kJ.g^{-1} , sendo superior a qualquer outro combustível conhecido (ESTEVÃO, 2008).

Diante disso, o hidrogênio (H_2) é um gás promissor para ser utilizado como combustível, tornando-se fundamental para o futuro da produção de energia limpa. Ele pode ser queimado diretamente, produzindo calor, ou em células a combustível, gerando eletricidade. As células a combustível são as técnicas mais promissoras para aproveitamento do H_2 , já que os automóveis podem carregar suas próprias células para produzir eletricidade. Nessas células, o hidrogênio se oxida no ânodo, produzindo elétrons e prótons. Os prótons migram em direção ao cátodo, através do eletrólito, enquanto que os elétrons circulam por um circuito externo em direção ao cátodo. Os

prótons e elétrons, juntamente com o O_2 , formam água no cátodo. A Figura 1 esquematiza esse processo.

Figura 1 - Funcionamento de uma célula a combustível



Fonte: Pinto (2014).

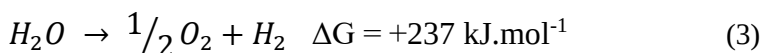
Porém, atualmente, o hidrogênio é predominantemente produzido a partir de combustíveis fósseis, com cerca de 90% provenientes da reforma a vapor de hidrocarbonetos, sendo uma maneira não sustentável, especialmente porque o CO_2 também é produzido por este processo. Existem algumas desvantagens potenciais com o uso de H_2 como combustível, sendo o armazenamento e o transporte questões práticas que precisam ser superadas, demandando pesquisas para reduzir esse problema. Além disso, a produção de hidrogênio por uma rota mais limpa deve ser realizada, contemplando uma temática em tempos atuais relativa à rota de produção de hidrogênio verde, sendo este um mecanismo de produção de H_2 a partir de fontes renováveis, como o aproveitamento de biomassa e radiação solar.

3.2. Produção fotocatalítica de hidrogênio

A divisão direta da água usando um fotocatalisador particulado é uma boa maneira de produzir H_2 limpo e reciclável em grande escala (COLÓN, 2016). Vários fotocatalisadores foram propostos e alcançaram altas eficiências quânticas sob iluminação UV. No momento, há uma falta de materiais adequados com valores da banda

de lacuna suficientes para a divisão geral da água e a estabilidade necessária para aplicações práticas.

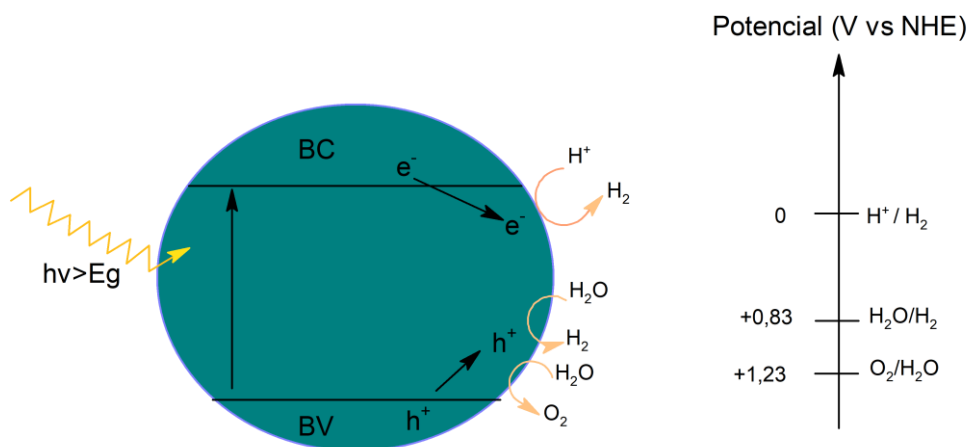
No processo de fotocatalise heterogênea o catalisador, semicondutor, ao absorver fótons de energia superior ao seu “gap” de energia, transfere elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC). Com as lacunas geradas na banda de valência é possível oxidar a água e produzir O₂, enquanto que os elétrons da banda de condução reduzem o H⁺ em gás hidrogênio (H₂). As Equações abaixo demonstram as reações de oxidação da água, redução do H⁺ e a reação global, respectivamente.



A energia de Gibbs para a produção de H₂ pela divisão da água é positiva, demonstrando que esse é um processo não espontâneo. Porém, para que isso ocorra é necessário que a banda de valência seja mais positiva do que o potencial de oxidação da água e a banda de condução seja mais negativa do que o potencial de redução do H⁺. A

Figura 2 mostra um esquema da geração de hidrogênio utilizando um semicondutor. Os potenciais padrão das semi-reações H⁺/H₂ e O₂/H₂O são iguais a 0,00 e 1,23 V vs Eletrodo Normal de Hidrogênio (ENH), respectivamente.

Figura 2 - Mecanismo fotocatalítico da produção de H₂



Fonte: Elaborado pelo autor.

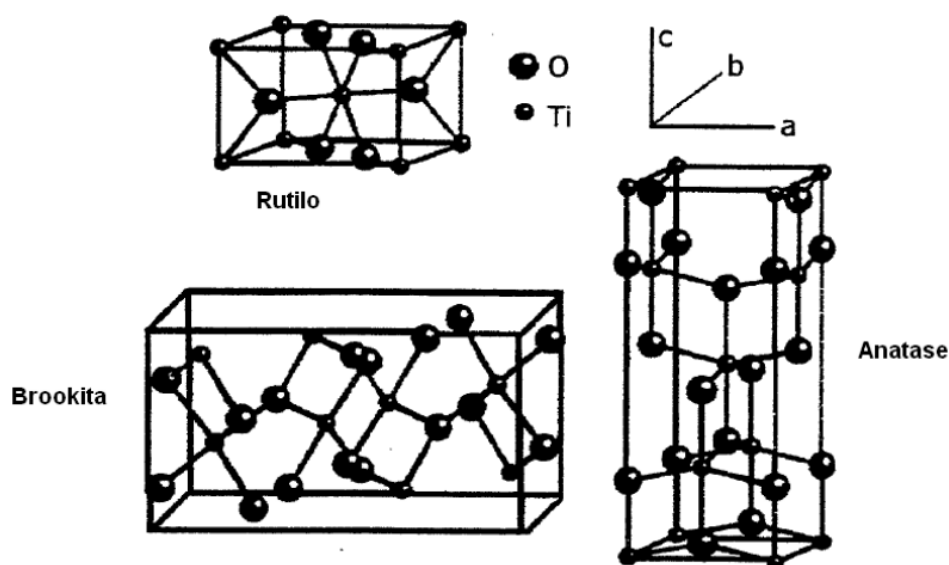
A fotocatalise envolve três etapas principais: (I) absorção de fótons com energia maior que a *bandgap* do semicondutor, produzindo lacunas (h^+) e elétrons (e^-); (II) separação das cargas pela migração desses portadores fotogerados e (III) reações químicas na superfície do semicondutor. A estrutura de um fotocatalisador deve ter dois requisitos importantes para a produção de H_2 : (I) o *gap* deve ser de 1,23 eV a 3,26 eV; (II) a banda de condução deve ser mais negativa que o potencial redox de H^+/H_2 (0,00 V vs ENH), e a banda de valência deve ser mais positiva que o potencial redox de O_2/H_2O (1,23 V vs ENH).

Existem alguns desafios a serem enfrentados quando se trata da produção de hidrogênio via fotocatalise. Os elétrons e as lacunas fotogerados, por exemplo, podem se recombinar e reduzir a atividade fotocatalítica do semicondutor, o hidrogênio e oxigênio podem se recombinar em água facilmente, e é preferível que os catalisadores sejam ativos na região do visível para a utilização da luz solar. Para evitar a recombinação do par elétron-lacuna o semicondutor pode ser dopado com metais ou óxidos metálicos, e reagentes de sacrifício podem ser utilizados para serem oxidados pela lacuna, minimizando a recombinação (LIANG et al., 2018; LI et al., 2017; WANG et al., 2017). Além disso, o uso de resíduos de biomassa como reagentes de sacrifício é justificável do ponto de vista sustentável, possibilitando a agregação de valor a estes rejeitos, seja pela produção de H_2 , seja pela conversão a co-produtos mais valiosos.

3.3. Modificação do titânio

Os semicondutores mais utilizados nos estudos fotocatalíticos são o TiO_2 , ZnO , WO_3 , $BiVO_4$ e CdS , tendo estes materiais características correspondentes a uma larga *band gap*, valores de potenciais de redução próximos aos necessários para degradar diversos compostos orgânicos e resultados de degradação satisfatórios (KISCH, 2013). O dióxido de titânio (TiO_2) é utilizado em estudos de fotodegradação, com baixa ou nenhuma formação de produtos tóxicos nas reações, apresentando alta atividade fotocatalítica e de fácil acesso comercial. Ele foi o primeiro material descrito como um catalisador de divisão fotoquímica da água. Sua estrutura cristalina está disponível em três fases distintas: rutilo, anatase e brookita (Figura 3).

Figura 3 - Estruturas cristalinas do TiO_2



Fonte: Mo; Ching (1995)

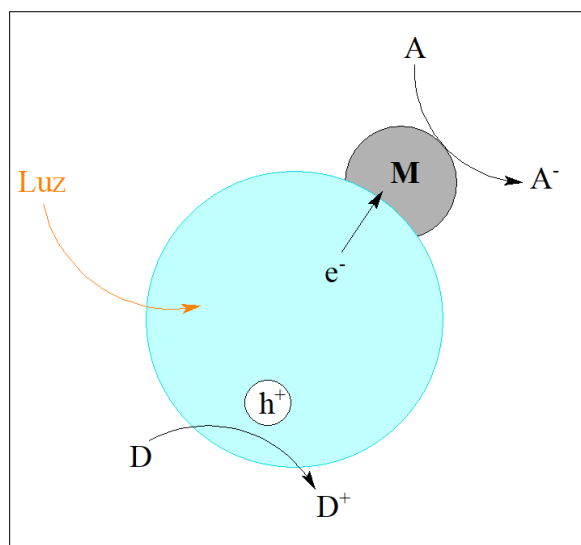
A fase brookita é bastante complexa e difícil de ser sintetizada. Tanto a anatase quanto o rutilo absorvem apenas raios ultravioletas, sendo o valor de *band gap* de 3,2 e 3,0 eV, respectivamente. A fase rutilo pode absorver raios que estão próximos da região visível, e, por isso, seria o catalisador mais adequado. Porém, ele apresenta tendência de recombinar suas cargas mais rapidamente. A fase anatase possui uma atividade fotocatalítica superior devido à superior área superficial, alta densidade de sítios ativos de adsorção e uma recombinação de cargas mais lenta (FELTRIN et al., 2013). Essas características foram suficientes para a produção do TiO_2 comercial mais utilizado nos estudos, composto por 75% de anatase e 25% rutilo, chamado de P25, fornecido pela empresa Evonik.

Porém, as reações envolvendo o TiO_2 apresentam uma alta formação de radicais hidroxila, que apesar de serem muito reativos, possuem uma baixa seletividade, o que não favorece a produção direcionada de compostos desejados. Além disso, ele é ativado predominantemente na região ultravioleta, limitando a operação com a utilização de lâmpadas que emitam essa radiação. Para possibilitar uma maior absorção de luz na região do visível pelo catalisador, a dopagem deste por metais é uma possível alternativa. Variados metais podem ser utilizados na dopagem de semicondutores, sendo os que apresentaram extensa aplicação em reações fotocatalíticas de produção de hidrogênio foram a prata (Ag), a platina (Pt) e o paládio (Pd) (VAIANO et al., 2018; SEADIRA et

al., 2018; DASKALAKI;; LÓPEZ-TENLLADO et al., 2017; PANAGIOTOPOULOU; KARAMEROU; KONNDARIDES, 2013; KONNDARIDES, 2009).

A dopagem com metais na composição do semicondutor tem como função capturar os elétrons e, com isso, evitar a recombinação do par elétron/lacuna, deixando as lacunas livres para oxidar o substrato, aumentando o seu percentual de conversão. Além disso, essa dopagem reduz a energia de *band gap* devido à transferência de cargas dos estados eletrônicos, surgidos em níveis intermediários, para a banda de condução, aumentando, assim, a sua atividade fotocatalítica na região do visível (SILVA; LANSARIN; MORO, 2013). Quando o metal é carregado na superfície do catalisador, os elétrons gerados que migram para a superfície do semicondutor são presos por esse metal, porque a energia de Fermi do metal é menor do que a do semicondutor. A Figura 4 representa um esquema de um semicondutor dopado com metal (M).

Figura 4 - Esquema de um semicondutor dopado



Fonte: Elaborado pelo autor

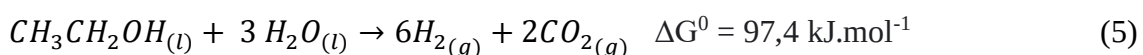
A adição de metais na superfície do catalisador pode ser realizada através da fotodeposição, impregnação úmida ou por precipitação, sendo a fotodeposição a técnica mais favorável na produção de H_2 através da oxidação do glicerol (LÓPEZ-TENLLADO et al., 2017). Esse método consiste em reduzir os íons metálicos pelos elétrons na banda de condução, formando aglomerados metálicos de valência zero na superfície do catalisador. Estudos utilizando a fotodeposição de metais demonstraram uma eficiência fotocatalítica superior à dos semicondutores na ausência de dopantes (YURDAKAL et al., 2017; QAMAR et al., 2015).

Além da dopagem com metais, co-catalisadores podem ser utilizados para aumentar a produção de hidrogênio em conjunto ao TiO₂. Neste sentido, o Ni(OH)₂ é utilizado para tal finalidade, aumentando a disponibilidade de sítios ativos quando presente na composição da superfície do TiO₂. Nesse material os elétrons que foram excitados na banda de valência para a banda de condução do TiO₂ migram para os aglomerados de Ni(OH)₂, impedindo a recombinação do par elétron-lacuna.

3.4. Reagentes de sacrifício

A utilização de reagentes de sacrifício é uma estratégia fundamental para evitar a recombinação do par elétron/lacuna e, conseqüentemente, obter resultados mais satisfatórios nas reações fotocatalíticas. Diversos estudos analisam o efeito dos reagentes de sacrifício na produção de hidrogênio, a fim de determinar qual possui mais vantagens e maiores taxas de produção desse gás (CHEN et al., 2015; LÓPEZ et al., 2015; VELÁZQUEZ et al., 2017). Utilizando os álcoois como reagentes de sacrifício, é possível produzir H⁺ como resultado da oxidação destes, potencializando a produção de H₂. Além disso, elétrons são produzidos durante a oxidação, o que também aumenta a eficiência da produção desse gás.

Apesar da gama de trabalhos avaliando a performance dos reagentes de sacrifício, existem divergências quanto ao reagente mais eficiente para a produção de hidrogênio. Huang et al. (2020), por exemplo, avalia que álcoois de cadeia mais curta são mais eficientes para a produção de hidrogênio devido a reação de produção desse gás ser menos endergônica do que nas reações com álcoois de cadeia mais longa. As Equações 4 e 5 exemplificam essa diferença entre o metanol e o etanol.



Huang et al. (2020) também cita que álcoois que contém mais de um grupo hidroxila apresentam resultados de produção fotocatalítica de hidrogênio mais satisfatórios do que em outros álcoois. O etilenoglicol, por exemplo, possui dois grupamentos hidroxila, enquanto que o metanol apenas 1, favorecendo, assim, a produção de hidrogênio com a utilização do etilenoglicol. Porém, no estudo de Wang et al. (2017) esse aspecto não é relevante já que o potencial de oxidação do etilenoglicol é maior do

que o do metanol, e portanto, o metanol apresentou resultado mais satisfatório. Portanto, é de suma importância realizar mais estudos a fim de avaliar qual reagente de sacrifício é mais favorável na produção fotocatalítica de hidrogênio.

3.4.1. Metanol

O metanol é um álcool bastante utilizado na produção fotocatalítica de hidrogênio por ser simples e de cadeia curta, reduzindo os intermediários que podem ser formados nessas reações. O desenvolvimento de tecnologias para obtenção de hidrogênio a partir do metanol com baixo gasto de energia pode valer a pena ao se considerar este álcool como um carreador de hidrogênio para alimentação de células a combustível. Diversos estudos utilizam a mistura de metanol/água para produção fotocatalítica de H₂ (LÓPEZ et al., 2015; YU et al., 2011; ZHANG et al., 2013). Na Equação 6 é possível observar que 3 mols de H₂ são formados a partir de um mol de metanol em água.



Alguns estudos avaliam a formação de intermediários nas produções fotocatalíticas de hidrogênio envolvendo o metanol. No estudo de Nomikos et al. (2014), por exemplo, utilizando o metanol como reagente de sacrifício na produção de H₂, intermediários, como formaldeído e ácido fórmico, não foram identificados na fase líquida, indicando que os intermediários permanecem adsorvidos na superfície do catalisador até que sejam completamente oxidados. Enquanto que no trabalho de Wang et al. (2015) foram identificados metanodiol e metoximetanol como intermediários, mas nenhum ácido ou acetato. Na Tabela 1, são citados alguns estudos utilizando o metanol como reagente de sacrifício e importantes parâmetros envolvidos.

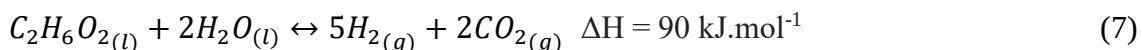
Tabela 1 - Estudos recentes da produção fotocatalítica de hidrogênio utilizando o metanol como reagente de sacrifício

Catalisador	Concentração do catalisador	Fonte luminosa	Faixa espectral absorvida pelo catalisador	Tempo reacional (h)	Hidrogênio produzido	Referência
Pt/TiO ₂	1,3 g.L ⁻¹	LED	350 – 400 nm	50 h	500 μmol.h ⁻¹ .g ⁻¹	Nomikos <i>et al.</i> (2014)
Au-Pt/TiO ₂	0,5 g.L ⁻¹	Xe (300 W)	400 – 500 nm	3 h	3500 μmol	Wang <i>et al.</i> (2015)

Pd/TiO ₂	2 g.L ⁻¹	Xe (400 W)	400 – 550 nm	5 h	1,79 ml	Rico-Oller <i>et al.</i> (2016)
Pt/TiO ₂	0,4 g.L ⁻¹	Xe (300 W)	350 – 400 nm	-	220 mmol.h ⁻¹ .g ⁻¹	Jiang et al. (2016)
Pt/TiO ₂	0,2 g.L ⁻¹	Hg (300 W)	350 – 400 nm	1 h	16000 μmol.h ⁻¹ .g ⁻¹	Velázquez et al. (2017b)
Ag/TiO ₂	0,5 g.L ⁻¹	Xe (300 W)	400 – 450 nm	4 h	100 mmol.g ⁻¹	Liang <i>et al.</i> (2018)

3.4.2. Etilenoglicol

O etilenoglicol é um álcool de pequena cadeia, alta densidade energética e de baixa toxicidade. A partir da Equação 7, representativa da reforma do etilenoglicol, é possível observar que são produzidos 5 mols de H₂ a partir de um mol do álcool.



Li et al. (2017) realizaram um estudo mecanístico da produção de H₂ a partir do etilenoglicol utilizando o Pt/TiO₂ como catalisador. Foram analisados os diversos intermediários formados e proposto um mecanismo reacional para a produção do H₂. Além disso, foi possível observar que o etilenoglicol é um reagente de sacrifício relevante para a produção desse gás, já que os diversos intermediários, que são facilmente formados, podem aumentar a produção de H⁺ e, conseqüentemente, de H₂.

O estudo de Kennedy et al. (2018) mostrou que a produção de hidrogênio é diretamente proporcional a quantidade de hidroxilas do álcool, o que confirma a atratividade do etilenoglicol para a geração de H₂, já que ele possui duas hidroxilas em sua estrutura. Porém, López et al. (2015b) conclui que o número de hidroxilas não pode ser considerado um fator decisivo na comparação de atividade de álcoois com o mesmo número de átomos de carbono, já que a produção de H₂ foi menor utilizando etilenoglicol (C₂H₆O₂) do que etanol (C₂H₆O).

Diferente dos outros trabalhos, os quais realizaram as reações na ausência de oxigênio, Wahab et al. (2019) procedeu seu estudo na presença deste. Observou-se que em baixa pressão parcial, cerca de 0,01 atm, o O₂ foi rapidamente consumido na reação de oxidação do etilenoglicol e dos seus intermediários, cerca de 95% em 1,7 minutos de reação. Além disso, maiores taxas de H₂ foram produzidas quando comparadas às reações utilizando pressões parciais de O₂ maiores, já que recombinações do H₂ com o O₂ podem

ocorrer, reduzindo a produção de hidrogênio. A Tabela 2 mostra alguns estudos utilizando o etilenoglicol como reagente de sacrifício.

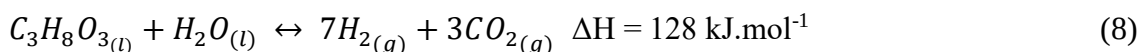
Tabela 2 - Estudos recentes da produção fotocatalítica de hidrogênio utilizando o etilenoglicol como reagente de sacrifício

Catalisador	Concentração do catalisador	Fonte luminosa	Faixa espectral absorvida pelo catalisador	Tempo reacional	Hidrogênio produzido	Referência
Pd/TiO ₂	2g.L ⁻¹	Xe (400 W)	400 – 500 nm	3 h	10 mL	Kennedy <i>et al.</i> (2018)
Ag-Pd/TiO ₂	-	UV (100 W)	400 – 600 nm	-	0,6 mmol.g ⁻¹ .min ⁻¹	Wahab <i>et al.</i> (2019)
Pt/TiO ₂	0,3 g.L ⁻¹	Hg (125 W)	400 – 500 nm	10 h	10 mmol	Li <i>et al.</i> (2017)
Pt/TiO ₂	1g.L ⁻¹	3 Lâmpadas Philips Solarium	365 – 420 nm	3,5 h	7564 μmol.h ⁻¹ .g ⁻¹	López <i>et al.</i> (2015b)

3.4.3. Glicerol

A quantidade de glicerol gerada como subproduto na produção de biodiesel é de aproximadamente 10% (STELMACHOWSKI *et al.*, 2014). Esse percentual é de grande relevância, já que no Brasil, em 2018, foram produzidos aproximadamente 6430 milhões de litros de biodiesel (ANP, 2021). Portanto, é de suma importância viabilizar a destinação final do glicerol, tendo-se como alternativa sua aplicação na produção de H₂. Além disso, o glicerol não é tóxico, possui temperatura de ebulição de 290°C e de baixo custo devido à sua elevada oferta decorrente do processo de produção de biodiesel, atualmente sendo considerado um resíduo. Portanto, a reforma líquida do glicerol torna-se atrativa do ponto de vista ambiental e econômico.

A Equação 8 apresenta a reforma estequiométrica do glicerol, mostrando que o máximo de hidrogênio que pode ser produzido é de 7 mols de H₂ por mol de glicerol, o que é maior do que comparado ao metanol e etilenoglicol. Porém, a quantidade de energia necessária para que ocorra a reação é maior, podendo dificultar o processo.



Uma gama de catalisadores é utilizada na produção de H₂ com o glicerol como reagente de sacrifício. A Tabela 3 apresenta alguns trabalhos realizados e descreve a

concentração do catalisador utilizado, o tempo reacional, a fonte luminosa, a faixa espectral absorvida pelo catalisador e a taxa de produção de hidrogênio.

Tabela 3-Estudos recentes da produção fotocatalítica de hidrogênio utilizando o glicerol como reagente de sacrifício

Catalisador	Concentração do catalisador	Fonte luminosa	Faixa espectral absorvida pelo catalisador	Tempo reacional	Hidrogênio produzido	Referência
Er ³⁺ :Y ₃ Al ₅ O ₁₂ /Pt-TiO ₂ membrana	-	Xe (300 W)	400 - 700 nm	5 h	140 µmol	Zhang <i>et al.</i> (2015)
CuZn-TiO ₂	5 mg	Luz solar	200 - 426 nm	4 h	14.521 µmol.h ⁻¹ .g ⁻¹	Subha <i>et al.</i> (2018)
ZrO ₂ -TiO ₂ /rGO	5 mg	Luz solar	200 - 420 nm	4 h	7.442 µmol.h ⁻¹ .g ⁻¹	Subha <i>et al.</i> (2017)
CuO/TiO ₂	0,4 g.L ⁻¹	LED	300 – 580 nm	-	5.400 µmol.h ⁻¹ .g ⁻¹	Wang <i>et al.</i> (2017)
Pt-TiO ₂	1.5 g.L ⁻¹	4 Lâmpadas UV (8 W)	200 – 400 nm	4 h	13000µmol.L ⁻¹	Vaiano <i>et al.</i> (2018)
TiO ₂	2 g.L ⁻¹	Luz solar	200 – 450 nm	4 h	693,9 µmol.h ⁻¹ .g ⁻¹	Seadira <i>et al.</i> (2017)
Zn ₂ TiO ₄	5 mg	Luz solar	200 – 413 nm	1 h	529 µmol.h ⁻¹ .g ⁻¹	Manchala e Reddy (2018)
CuO+TiO ₂	0,2 g.L ⁻¹	Luz solar	200 – 400 nm	6 h	2.500 µmol.L ⁻¹	Maldonado <i>et al.</i> (2019)
Pt/TiO ₂	2 g.L ⁻¹	Luz solar	200 – 450 nm	5 h	173.000 µmol.h ⁻¹ .g ⁻¹	Lakshmanareddy <i>et al.</i> (2019)

Apesar da produção de H₂ utilizando a luz solar ser limitada pela posição geográfica e horário, os estudos que empregaram essa fonte energética foram bem satisfatórios. A maior taxa de produção desse combustível utilizando a luz solar como fonte luminosa foi alcançada no trabalho de Lakshmanareddy *et al.* (2019), utilizando o Pt/TiO₂ (173.000 µmol.h⁻¹.g⁻¹). Nesse estudo foi realizado um comparativo, quanto a deposição da platina no TiO₂, entre o método de fotodeposição e redução química, em que ambos apresentaram quantidade semelhante de produção de H₂.

A geração de H₂ em relação ao volume da solução atingiu o máximo de 2.500 µmol.L⁻¹ (MALDONADO *et al.*, 2019) utilizando o CuO+TiO₂ com a luz solar e 13.000 µmol.L⁻¹ (Pt/TiO₂) utilizando uma fonte luminosa artificial (quatro lâmpadas UV de 8 W cada) (VAIANO *et al.*, 2018). Ambos os trabalhos adotaram concentração de glicerol correspondente a 5% em fase aquosa.

Outro parâmetro importante na avaliação fotocatalítica é o tempo reacional, já que reações muito longas desfavorecem a visibilidade para esse tipo de processo. No estudo de Lakshmanareddy et al. (2019), o qual atingiu a maior taxa de produção de H_2 , o tempo utilizado foi de cinco horas de reação, enquanto que no trabalho de Manchala e Reddy (2018) foi alcançada uma taxa de produção de $529 \mu\text{mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$ em uma hora de reação. O estudo realizado por Seadira et al. (2017) alcançou $693,9 \mu\text{mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$ em 10 horas de reação, o que torna essa metodologia inviável, já que existem trabalhos que produziram uma taxa de hidrogênio próxima a essa com um tempo mais reduzido.

3.5. Efeito do pH

O pH afeta a interação eletrostática entre o catalisador e moléculas orgânicas, consequentemente impactando a adsorção entre estes elementos (HAROUNE et al., 2014). A adsorção é um processo fundamental na fotocatalise, já que as reações de oxidação e redução ocorrem na superfície do catalisador. O ZnO, por exemplo, tem seu ponto de carga zero em pH 9, então abaixo desse pH a superfície do catalisador estará carregada positivamente, enquanto que acima de 9 estará carregada negativamente (ELMOLLA; CHAUDHURI, 2010). Além disso, dependendo da estrutura molecular do substrato de interesse, a adsorção entre este e o catalisador pode ser favorecida em meio ácido ou básico. Então, é de fundamental importância que seja avaliado esse parâmetro nas reações fotocatalíticas.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Síntese dos materiais

Os catalisadores utilizados, dióxido de titânio (TiO_2) e óxido de cobre (CuO), foram adquiridos comercialmente pela Evonik® (Degussa, P25) e Dinâmica®, respectivamente. O nitrato de prata (AgNO_3), o ácido hexacloroplatínico (IV) hexahidratado ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), o nitrato de níquel hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e o hidróxido de sódio (NaOH), foram obtidos pela Synth®, Sigma-Aldrich®, Dinâmica® e Dinâmica®, respectivamente.

4.1.1. Deposição de metais sobre o dióxido de titânio

A deposição de metais (prata e platina) na superfície do dióxido de titânio foi realizada através do método de fotodeposição proposto por Yoshida et al. (2016). Desse modo, foram adicionadas diferentes massas do $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ou AgNO_3 em béqueres

contendo 50 mL de água ultrapura, 10 mL de metanol e 2g de TiO₂ P25, correspondendo a uma concentração de 0,1% de dopante em relação à massa de TiO₂ (g/g). Posteriormente, estes foram submetidos à agitação magnética por 30 minutos sob fluxo de N₂ e, em seguida, a solução permaneceu sob irradiação de uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão de 125 W por 4 horas.

4.1.2. Titânio modificado com hidróxido de níquel

A dopagem do dióxido de titânio com o níquel foi baseada no método convencional de precipitação utilizada por Yu et al. (2011). Dessa maneira, 1 g de TiO₂ P25 comercial foi disperso em 50 mL de uma solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) na concentração de 1 mol.L⁻¹. Posteriormente, foram adicionados 2 mL de uma solução de nitrato de níquel, equivalente a 0,1% de níquel em relação a massa de titânio (g/g). A mistura foi mantida em agitação por 24 horas em temperatura ambiente, em seguida foi filtrada e lavada diversas vezes com água destilada e etanol. Posteriormente, o material filtrado [Ni(OH)₂/TiO₂] foi mantido por 24 horas em temperatura de 80°C.

4.2. Caracterização dos materiais

4.2.1. Isotermas de adsorção/desorção de N₂

A caracterização textural é de fundamental importância para a compreensão das propriedades difusionais do catalisador. Características como área superficial específica, volume de poros e distribuição do tamanho de poros podem ser determinadas via adsorção de um gás inerte (N₂) na superfície do catalisador sob temperatura constante. As medidas de área superficial específica e porosidades foram determinadas a partir de experimentos de adsorção/dessorção de N₂ a 77 K, em um equipamento Autosorb-1C, Quantachrome Instruments, com as amostras sendo previamente degaseificadas sob pressão reduzida a 200°C por 2 horas e adotando-se os modelos propostos por BET (Brunauer – Emmett – Teller) e BJH (Barret–Joyner–Halenda).

4.2.2. Difração de raios-x (DRX)

A difração de raios-x é uma técnica utilizada para explorar as propriedades das estruturas cristalinas do catalisador. Tendo em vista que a fase cristalina é determinante nas propriedades do catalisador, essa análise fornece informações importantes para compreensão de como o material se porta no processo de fotocatalise. As análises de DRX foram executadas em um difratômetro PANalytical XPert Pro MPD. As medidas foram

obtidas em um intervalo angular de 10-90° (2 θ) usando fonte radiante de Cu K α (40 kV e 45 mA).

4.2.3. Microscopia eletrônica de varredura

A fim de avaliar a morfologia do material sintetizado, os catalisadores foram analisados por microscopia eletrônica de varredura. Essa análise permite a visualização de imagem com elevada ampliação (até 300.000x) e resolução. A utilização desta ferramenta acoplada a um detector de difração de elétrons retroespalhados (EBDS) possibilita a determinação de qualquer plano ou direção cristalográfica, fornecendo dados importantes quanto a composição e distribuição dos átomos na região analisada. As medidas de MEV foram realizadas em um equipamento FEG modelo Quanta 450 com EDS/EBDS operando a 10 kV e 2,27 x 10⁻⁷ Pa. As amostras foram dispostas em fita de carbono dupla face sobre suporte de alumínio e metalizadas com ouro em atmosfera de argônio a baixa pressão.

4.2.4. Espectroscopia de reflectância difusa (DRS)

A espectroscopia de reflectância difusa é um método de análise que permite a obtenção do espectro do material sintetizado na região do UV-visível. Os dados obtidos podem então serem aplicados na função matemática Kubelka-Munk, a partir da qual obtém-se a energia de band-gap do catalisador. Deste modo, a determinação da band-gap auxilia na previsão da energia necessária para excitação do semicondutor, o que facilita a escolha da fonte de radiação que será utilizada no processo fotocatalítico. O espectro de reflectância difusa dos materiais sintetizados foi obtido com a utilização de um equipamento Thermo Evolution 300, realizando-se varredura espectral de 300 a 800 nm.

4.3. Teste fotocatalítico

4.3.1. Faixa de concentração do catalisador

Testes preliminares foram realizados para determinar quais concentrações de catalisador devem ser utilizadas para continuidade do trabalho, sendo realizadas reações utilizando 0,1% de Pt/TiO₂ nas concentrações de 0,25; 0,5; 1 e 1,5 g.L⁻¹.

4.3.2. Escolha do melhor catalisador

Testes preliminares foram realizados a fim de avaliar o catalisador de melhor performance em termos de taxa de produção de hidrogênio. Primeiramente, foram

realizadas reações com diferentes reagentes de sacrifício, em que as concentrações dos catalisadores sintetizados foram de 0,25 e 0,5 g.L⁻¹. Para essa avaliação os catalisadores Pt/TiO₂, Ag/TiO₂ e NiOH/TiO₂ foram sintetizados na concentração de 0,1% de dopante no TiO₂. Além disso, foi realizado experimento com o TiO₂ (P25, Degussa), a fim de comparações com os catalisadores sintetizados.

4.3.3. Reagentes de sacrifício

Os reagentes de sacrifício utilizados na produção fotocatalítica de hidrogênio foram o metanol, etilenoglicol e glicerol, adquiridos na Êxodo Científica®, Synth® e Greentec®, respectivamente. Todos os álcoois foram utilizados em solução aquosa na concentração de 3% (v/v), correspondendo a A influência dos reagentes de sacrifício foi avaliada nas reações com os diferentes catalisadores sintetizados, nas condições mencionadas anteriormente.

4.3.4. Efeito do percentual de dopante

A determinação de qual dopante e avaliação do seu efeito foi realizada analisando as etapas anteriores, em que o experimento que obtivesse a maior taxa de produção de hidrogênio seria utilizado como referência para determinar a condição reacional na avaliação do percentual de dopante. Os percentuais de dopagem escolhidos foram: 0,1%; 0,27%; 0,45% e 0,57%. A Tabela 4 demonstra as condições de cada experimento realizado.

Tabela 4 - Condições reacionais

Concentração do catalisador	Reagente de sacrifício	Catalisador
0,25	Metanol	Pt/TiO ₂ (0,1 %)
0,25	Glicerol	Pt/TiO ₂ (0,1 %)
0,25	Etilenoglicol	Pt/TiO ₂ (0,1 %)
0,5	Metanol	Pt/TiO ₂ (0,1 %)
0,5	Glicerol	Pt/TiO ₂ (0,1 %)
0,5	Etilenoglicol	Pt/TiO ₂ (0,1 %)
0,25	Metanol	Ag/TiO ₂ (0,1 %)
0,25	Glicerol	Ag/TiO ₂ (0,1 %)
0,25	Etilenoglicol	Ag/TiO ₂ (0,1 %)
0,5	Metanol	Ag/TiO ₂ (0,1 %)
0,5	Glicerol	Ag/TiO ₂ (0,1 %)
0,5	Etilenoglicol	Ag/TiO ₂ (0,1 %)
0,25	Metanol	NiOH/TiO ₂ (0,1 %)
0,25	Glicerol	NiOH/TiO ₂ (0,1 %)
0,25	Etilenoglicol	NiOH/TiO ₂ (0,1 %)

0,5	Metanol	NiOH/TiO ₂ (0,1 %)
0,5	Glicerol	NiOH/TiO ₂ (0,1 %)
0,5	Etilenoglicol	NiOH/TiO ₂ (0,1 %)

4.3.5. Monitoramento da taxa de produção de hidrogênio

A produção de hidrogênio foi monitorada no período de seis horas, alíquotas da fase gasosa foram retiradas em tempos preestabelecidos: 10, 20, 30, 45, 60, 75, 90, 120, 150, 180, 210, 300 e 360 minutos.

4.3.6. Efeito do pH

Após determinar o catalisador e reagente de sacrifício que apresentaram maior taxa de produção de hidrogênio, reações fotocatalíticas foram realizadas em diferentes valores de pH (2, 6 e 10) a fim de se avaliar a influência desse parâmetro. As soluções foram ajustadas utilizando HCl (0,01 mol.L⁻¹) e NaOH (0,01 mol.L⁻¹).

4.3.7. Reuso do catalisador

O catalisador que apresentou resultados mais satisfatórios foi reutilizado três vezes, a fim de se avaliar sua eficiência após sucessivos usos nas reações fotocatalíticas. Após as seis horas de reação, o hidrogênio foi quantificado, a solução com o catalisador foi filtrada e lavada diversas vezes. Posteriormente, o catalisador foi mantido na estufa por um período de 16 horas, na temperatura de 80°C, para ser novamente utilizado.

4.3.8. Reações fotocatalíticas

As reações fotocatalíticas foram realizadas em um reator em batelada feito de vidro em formato cilíndrico, o qual possui em sua parte central um tubo de vidro borossilicato para acomodação de uma lâmpada de Xênon de 35 W (350 a 800 nm), sendo dotado de uma camisa termostatizada com circulação de água para o controle da temperatura. A Figura 5 apresenta imagem do reator fotocatalítico, sendo este composto por três saídas para coleta de gás, vedadas com septos.

Figura 5 - Reator fotocatalítico



Primeiramente, a solução foi saturada com N_2 , por 30 minutos, a fim de remover o oxigênio dissolvido. Em seguida, a lâmpada foi acionada e as reações iniciadas, permanecendo sob agitação magnética durante seis horas. Em seguida, alíquotas foram retiradas e injetadas no cromatógrafo gasoso.

4.4. Identificação e quantificação de H_2

4.4.1. Cromatografia em fase gasosa

Diferentes volumes de hidrogênio foram adicionados no reator hermeticamente fechado para realização da curva de calibração, relacionando os volumes com a área do pico cromatográfico. O volume de injeção foi padronizado em 200 μL . O cromatógrafo utilizado foi o modelo *Trace 1310* (Thermo Scientific®) equipado com uma coluna *Carboxen® 1010 PLOT* (30m x 0,53mm x 30 μm) e com detector de condutividade térmica (DCT). As condições cromatográficas estão dispostas na Tabela 5.

Tabela 5 - Condições cromatográficas

Parâmetro cromatográfico	Valor
Tempo de corrida	8 min
Temperatura do injetor	200 °C
Pressão de gás de arraste (N_2)	30 kPa
Temperatura do forno (constante)	50 °C
Temperatura do detector	230 °C
Polaridade	Negativa
Temperatura do filamento	380 °C
Fluxo do gás de referência (N_2)	1 mL.min ⁻¹

4.4.2. Taxa de produção de hidrogênio

Com os estudos disponíveis na literatura, percebe-se uma falta de padronização na forma como é apresentada a produção de hidrogênio, em que esta pode ser expressa pelo número de mol (ZHANG et al., 2013), pelo volume (LI et al., 2014), ou, na maioria dos estudos, pelas taxas (RAVI et al., 2020; LAKSHMANAREDDY et al., 2019; JOSÈ et al., 2016; KUBACKA et al., 2015). O cálculo da taxa de produção de hidrogênio (TPH) é mostrado na

(9).

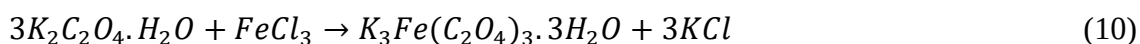
$$TPH = \frac{n}{t.m} \quad (9)$$

Em que n é o número de mols de H_2 , t o tempo decorrido da reação e m a massa do catalisador.

4.4.3. Actinometria química e eficiência fotônica

A actinometria química é um método de medida da intensidade de radiação eletromagnética pela quantificação do número de fótons incidentes e transmitidos dentro de um reator. A técnica consiste em utilizar substâncias actinométricas, cujo rendimento quântico, para o comprimento de onda de interesse, é conhecido. Além disso, a partir da quantidade de reagente consumido ou do produto formado, durante o tempo de irradiação, é possível calcular o fluxo fotônico.

O ferrioxalato de potássio ($K_3Fe(C_2O_4)_3 \cdot H_2O$) é o reagente mais empregado para essa finalidade. A síntese desse actinômetro é realizada pela reação entre o oxalato de potássio ($K_2C_2O_4$) e o cloreto de ferro III ($FeCl_3$), conforme Kuhn et al. (2004):



Para a síntese do actinômetro, 30 mL de $K_2C_2O_4$ ($1,5 \text{ mol.L}^{-1}$) foram misturados com 10 mL de $FeCl_3$ (1 mol.L^{-1}), sendo recristalizado 3 vezes a 45°C e, posteriormente, seco na mesma temperatura. Essa reação foi realizada no escuro.

O fluxo fotônico foi determinado a partir do preparo de uma solução $0,006 \text{ mol.L}^{-1}$ de ferrioxalato de potássio, dissolvendo-se seus cristais em 100 mL de H_2SO_4 ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$). No reator fotocatalítico foram adicionados 25 mL (V_1) dessa solução, sendo uma

alíquota inicial retirada e a lâmpada de Xênon acionada. Alíquotas de 1 mL (V_2) da solução irradiada foram coletadas em intervalos de 30 segundos, durante 5 minutos. Estas foram transferidas para balões de 10 mL (V_3), revestido com papel alumínio, contendo uma mistura de 4 mL de 1,10-fenantrolina (0,1%) e 0,5 mL de tampão (solução estoque: 82 g de $\text{NaC}_2\text{H}_5\text{CO}_2$, 10 mL de H_2SO_4 , diluído para 1 litro com água destilada), completados com água destilada. Para completo desenvolvimento da cor, amostras foram mantidas em repouso por 1 hora, na ausência de luz. Após esse período, mediu-se a absorvância do complexo formado tris(1,10-fenantrolina)- Fe^{2+} em 510 nm. Como referência o mesmo procedimento foi realizado sem a presença de luz. A quantificação do complexo tris(1,10-fenantrolina)- Fe^{2+} foi determinado a partir de uma curva de calibração com diferentes concentrações de ferro (0,05 a 0,50 mmol.L⁻¹), sendo esta realizada em um espectrofotômetro UV-vis (Thermo). A Equação 11 mostra a quantificação do fluxo fotônico (FF) (einsten.s⁻¹).

$$FF = \frac{\Delta A V_1 V_3}{\Phi(\lambda) \varepsilon(510 \text{ nm}) V_2 l t} \quad (11)$$

Em que ΔA é a diferença de absorvância, t o tempo de irradiação (s), l é o percurso óptico (1 cm), $\varepsilon(510 \text{ nm}) = 11100 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$. O $\Phi(\lambda)$ de 1,11 foi escolhido devido ao fluxo radiante da lâmpada de Xênon para ativação do Pt/TiO₂ ser de 436 nm. O tempo de irradiação escolhido foi aquele em que a produção de ferro atingiu 5%.

A partir do fluxo fotônico foi possível determinar a eficiência fotônica, a Equação 12 demonstra essa relação:

$$\text{Eficiência fotônica (\%)} = \frac{2 \cdot \text{moléculas} \cdot \text{s}^{-1}}{FF \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} \cdot 100 \quad (12)$$

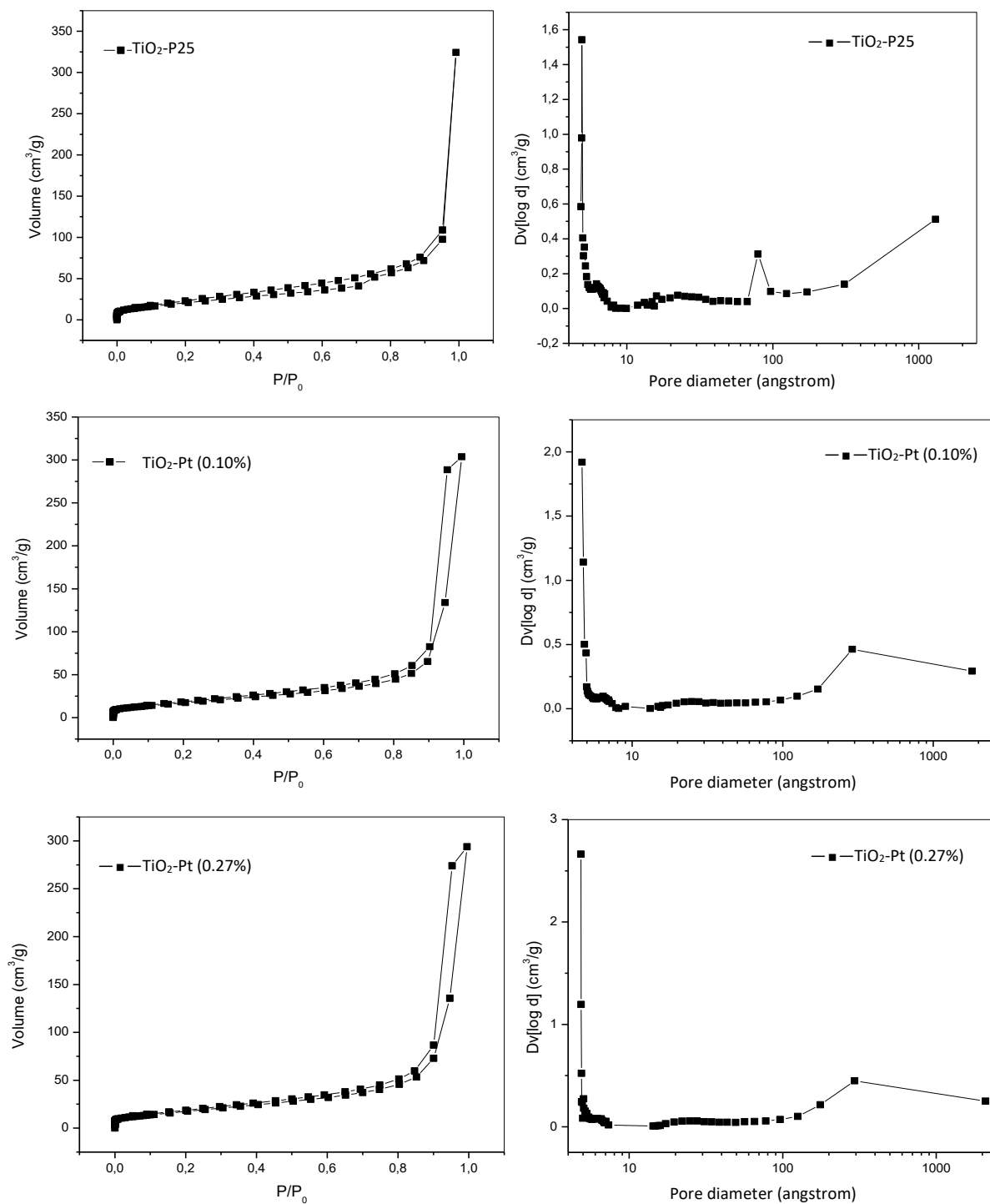
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

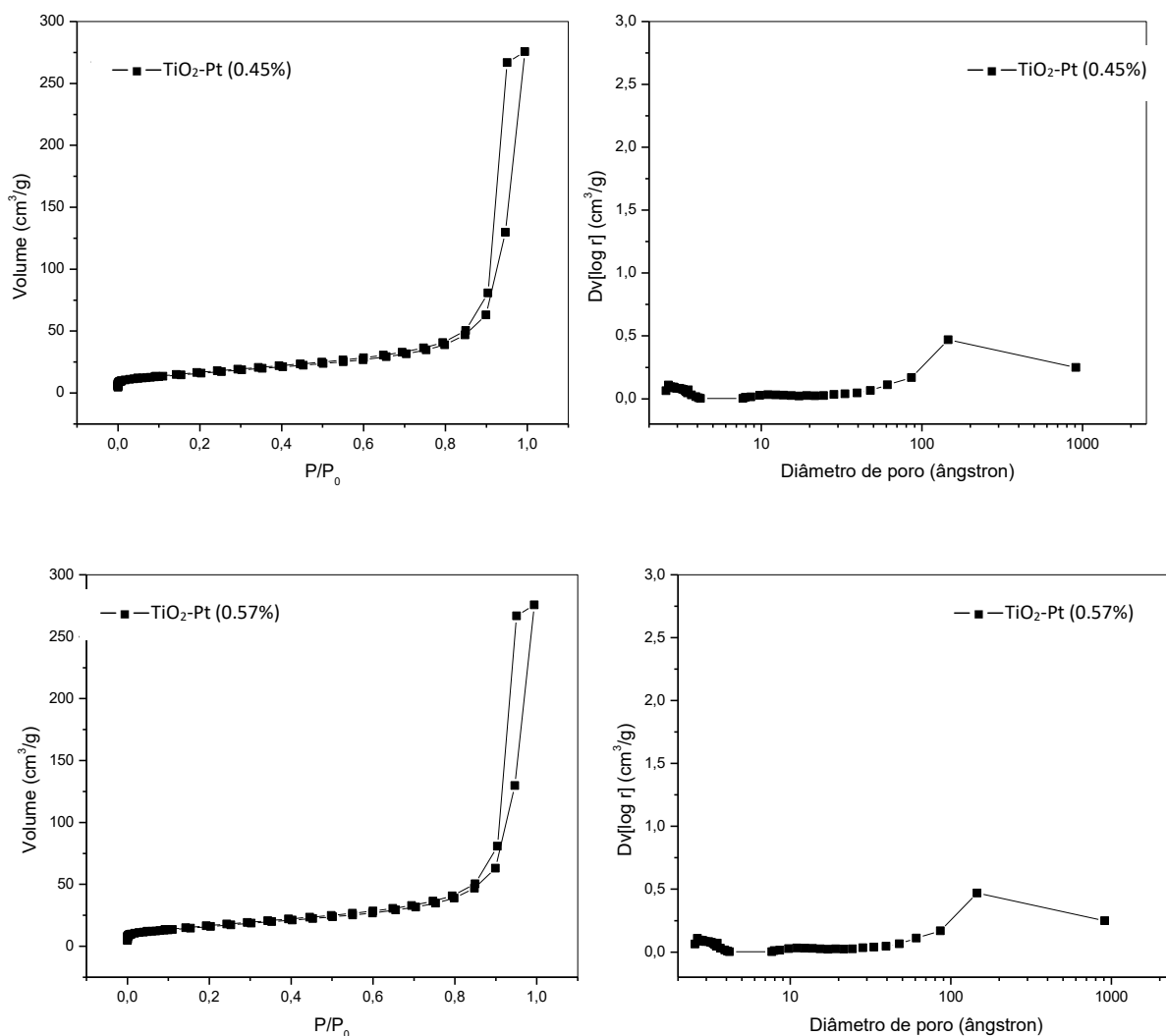
5.1. Caracterização dos catalisadores

5.1.1. N₂ adsorção/dessorção

A Figura 6 apresenta as isotermas de adsorção/dessorção de N₂ sobre os catalisadores compostos por Pt/TiO₂, bem como a distribuição dos seus tamanhos de poros. Os dados da Tabela 6 resumem a análise das isotermas.

Figura 6- Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ sobre os catalisadores sintetizados e suas curvas de distribuição de poros.





Fonte: Elaborado pelo autor

Os perfis das isotermas apresentados na Figura 6 e os dados da Tabela 6 denotam pouca influência do dopante (Pt) nas propriedades texturais dos materiais sintetizados, observando-se uma redução dos valores de área superficial e volume de poros. Este fato indica que a platina foi fotodepositada preferencialmente nos poros do TiO₂.

Tabela 6 - Valores de área superficial e volume de poros dos catalisadores sintetizados

Catalisador	Área superficial (m ² .g ⁻¹)	Volume do poro (cm ³ .g ⁻¹)
TiO ₂	78,7	0,502
TiO ₂ -Pt (0,1%)	65,2	0,470
TiO ₂ -Pt(0,27%)	66,8	0,454
TiO ₂ -Pt(0,45%)	58,3	0,426
TiO ₂ -Pt(0,57%)	55,1	0,418

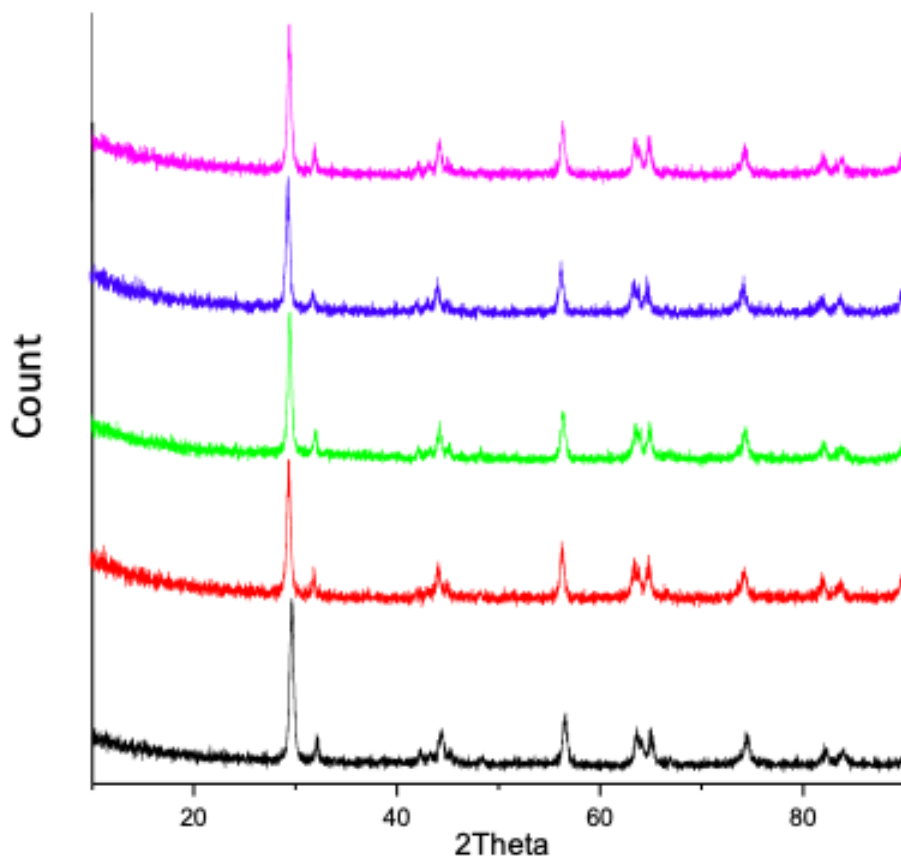
Além disso, pode-se inferir uma característica mesoporosa (20 Å < diâmetro < 500 Å) dos catalisadores, conforme presença da histerese em todos os casos. Os perfis ainda

indicam isotermas do tipo IV, característica de sólidos mesoposoros, com histerese modificando de H4 no TiO_2 , indicando poros em formato de fendas incluindo poros na região dos microporos, para histerese do tipo H3 quando da fotodeposição da Pt, indicando agregados não-rígidos no formato de placas (poros em formato de fenda). Além disto, percebe-se um leve deslocamento do diâmetro dos poros para região de valor superior, porém que não foi suficiente para incrementar a porosidade do material.

5.1.2. DRX

Os perfis dos difratogramas apresentados na Figura 7 mostram que os materiais constituídos de Pt/TiO_2 possuem cristalinidade bem definida, com picos estreitos indicando tamanho de partícula elevado. A dopagem com Pt nos níveis empregados não levou a alterações da cristalinidade do TiO_2 , não sendo detectado nenhum pico referente à presença de Pt. Como era de se esperar, os perfis indicam a presença das fases cristalinas anatase (80%) e rutilo (20%) do TiO_2 , representadas pelos picos majoritários em 2Theta de 29° e 32° , respectivamente.

Figura 7 - DRX dos catalisadores TiO_2 (preto), Pt/TiO_2 0,1% (vermelho), Pt/TiO_2 0,27% (verde), Pt/TiO_2 0,45% (azul), Pt/TiO_2 0,57% (rosa).

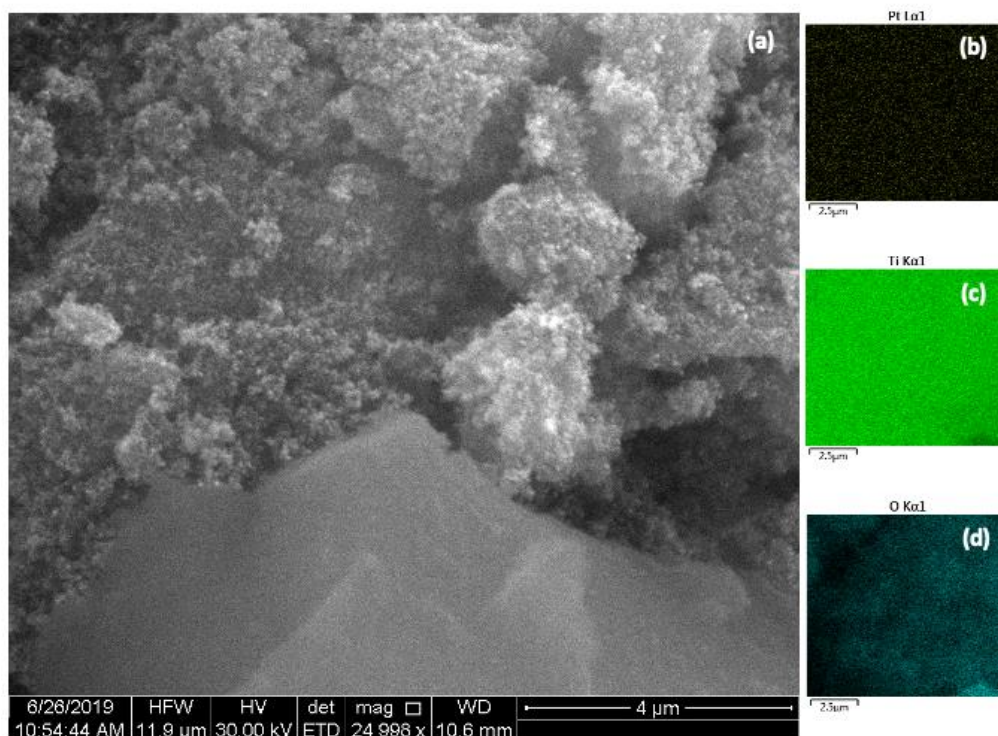


Fonte: Elaborado pelo autor

5.1.3. Microscopia eletrônica de varredura

A Figura 8 apresenta o mapeamento elemental do Ti, O e Pt que constituem o catalisador Pt/TiO_2 (0,57%). Os resultados do mapeamento elemental por EDS mostram que a platina foi fotodepositada de forma homogênea na superfície do catalisador. Os resultados corroboram com os dados das isotermas de adsorção/dessorção de N_2 , que indicaram que a platina não alterou as características texturais dos catalisadores. A Figura 8 (a) é uma imagem MEV da superfície do TiO_2 e as imagens 4(b – d) apresentam o mapeamento elemental.

Figura 8 - Imagens da MEV e mapeamento elemental por EDS das nanopartículas

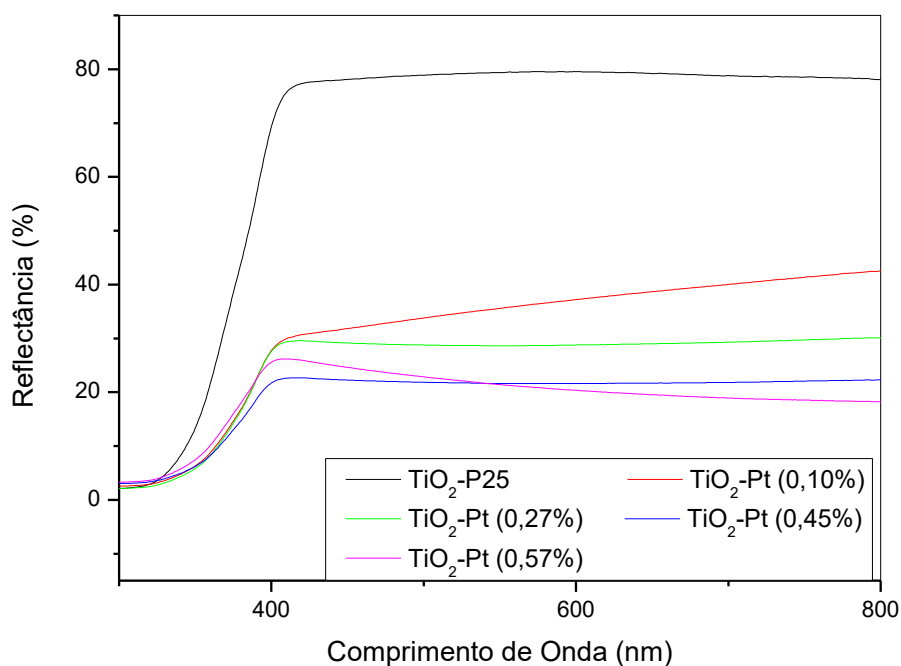


Fonte: Elaborado pelo autor

5.1.4 Espectroscopia de reflectância difusa

A Figura 9 apresenta o perfil espectral de reflectância difusa dos catalisadores de Pt/TiO₂. Observa-se que a dopagem do TiO₂ com Pt acarreta em mudança significativa da característica espectroscópica, levando a diminuição da reflectância e o consequente aumento da absorção de luz na região do visível. Essa característica corrobora com a aparência do material, o qual apresenta coloração branca no TiO₂ e aspecto acinzentado com a presença de Pt.

Figura 9 - Espectro de reflectância difusa do TiO₂ dopado com platina.



Fonte: Elaborado pelo autor

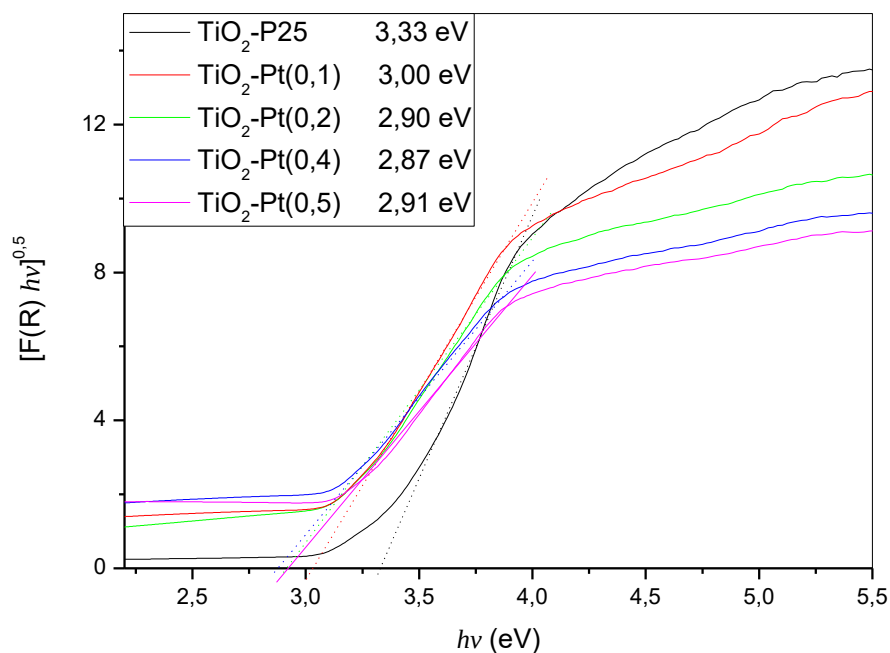
A função matemática de Kumbelka-Munk [$F(R)$] permite a obtenção do valor da band-gap de um semiconductor através dos dados espectrais de reflectância do material. Tal função está apresentada na equação abaixo:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (13)$$

Onde $F(R)$ é uma função da reflectância (R) do material.

Aplicando-se a relação $[F(R) \cdot h\nu]^2$ vs. $h\nu$ é possível obter o valor da band-gap, sendo h a constante de Planck e ν a frequência da irradiação. O intercepto da tangente do gráfico gerado corresponde ao valor de band-gap. Conforme apresentado na Figura 10, o TiO₂ apresenta uma band-gap de 3,33 eV, sendo este valor próximo ao encontrado nos materiais compostos por titânio em sua fase anatase (JAROENWORALUCK et al., 2012; MAHESH et al., 2015), enquanto que os catalisadores dopados com Pt possuem band-gap inferior, corroborando com seu aspecto de coloração mais intensa e denotando sua atividade sob radiação menos energética. A band-gap é atribuída como a diferença energética entre as bandas de valência e condução, sendo que quanto maior seu valor maior será a energia necessária para promover o salto quântico do elétron.

Figura 10 - Band-gap dos fotocatalisadores de TiO₂ dopados com Pt.

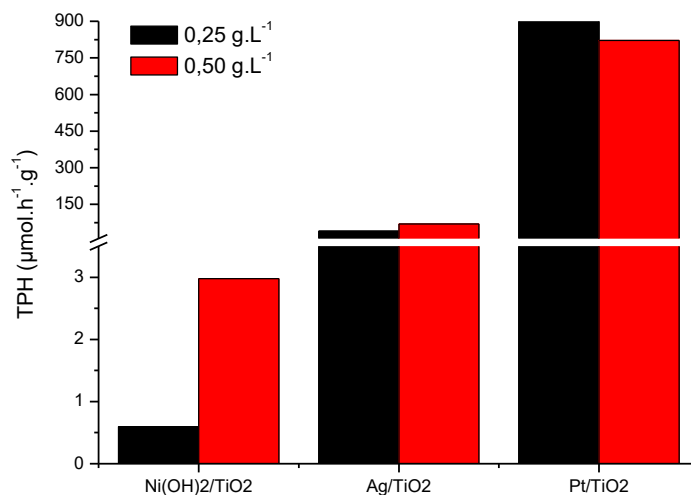


Fonte: Elaborado pelo autor

5.2. Catalisadores

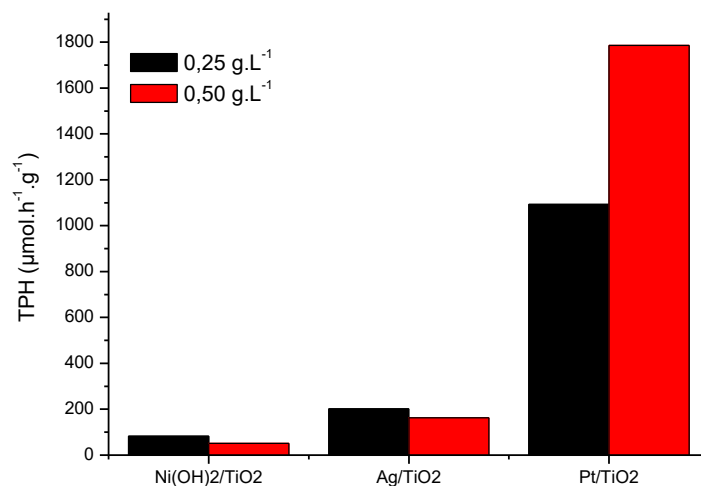
As reações fotocatalíticas demonstraram a grande superioridade do Pt/TiO₂ em relação ao Ag/TiO₂ e ao Ni(OH)₂/TiO₂ independente do reagente de sacrifício utilizado. Nas Figuras 11, 12 e 13 é possível observar essa superioridade. Utilizando o metanol, por exemplo, a taxa de produção de hidrogênio foi de aproximadamente 1, 40 e 928 $\mu\text{mol.h}^{-1}\text{.g}^{-1}$ para o Ni(OH)₂/TiO₂, Ag/TiO₂ e Pt/TiO₂, respectivamente.

Figura 11 - Taxa de produção de H₂ (TPH) utilizando metanol como reagente de sacrifício



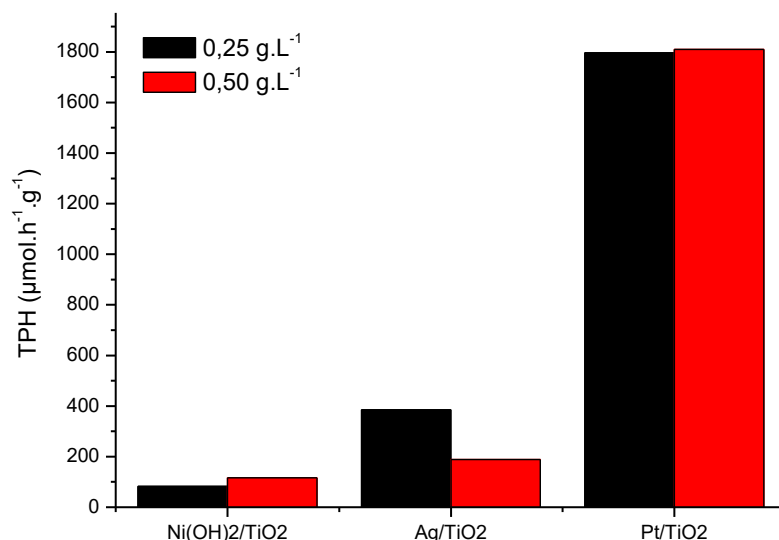
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 12 - Taxa de produção de H₂ (TPH) utilizando o etilenoglicol como reagente de sacrifício



Fonte: Elaborado pelo autor

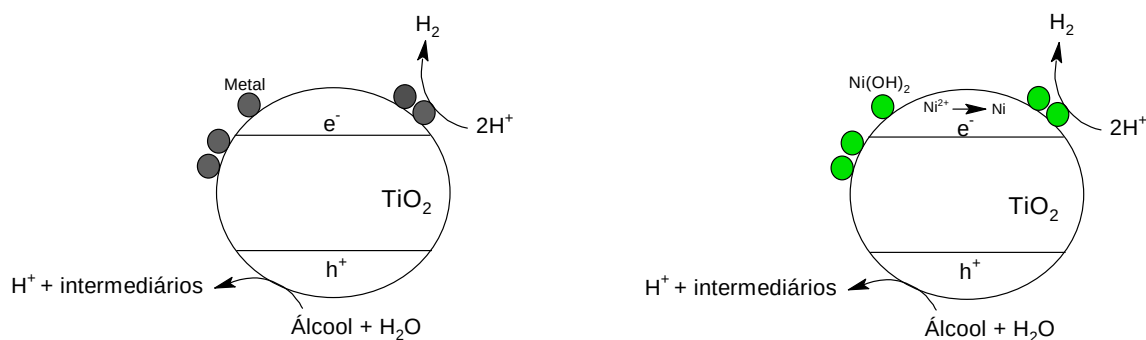
Figura 13 - Taxa de produção de H₂ (TPH) utilizando o glicerol como reagente de sacrifício



Fonte: Elaborado pelo autor

No estudo de Pan e Xu (2013) foi observada uma superioridade do titânio dopado com platina do que utilizando a prata devido a uma maior separação de cargas, sendo essa verificação realizada por espectroscopia de fotoluminescência. Quanto ao Ni(OH)₂/TiO₂, Yu et al. (2011) propôs um mecanismo em que os elétrons produzidos na superfície do titânio reduzem o Ni²⁺ a Ni, porém o potencial da banda de condução (-0,26 V) é um pouco maior do que o potencial de redução do Ni²⁺/Ni (-0,23 V) o que pode não ser tão efetivo para a redução do Ni²⁺. Posteriormente, os aglomerados de níquel funcionariam como co-catalisadores para a redução do H⁺ em H₂. Portanto, seriam necessárias duas etapas para que a produção do hidrogênio ocorresse nesse material. A Figura 14, mostra os mecanismos reacionais utilizando os metais e o Ni(OH)₂.

Figura 14 - Esquema do mecanismo reacional nos catalisadores

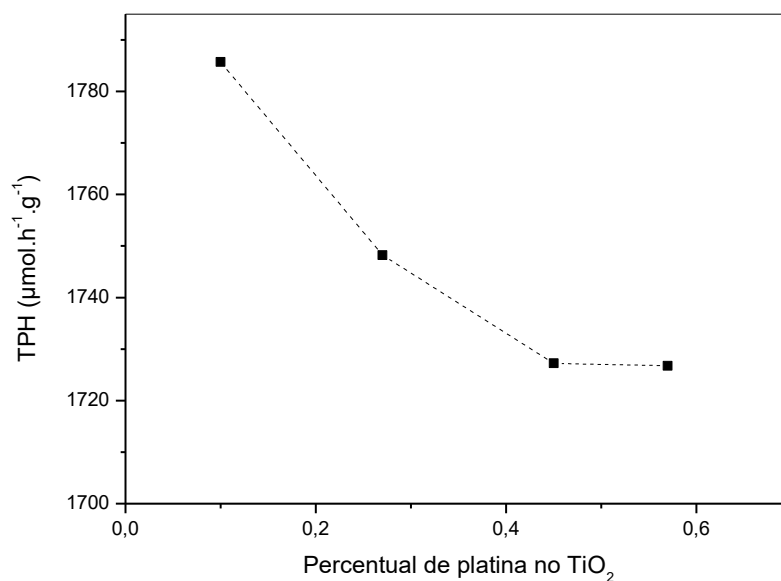


Fonte: Elaborado pelo autor

5.3. Efeito do percentual de dopante

Após os testes realizados, foi possível observar a superioridade do Pt/TiO_2 frente aos outros catalisadores. Sendo assim, este foi escolhido para a avaliação do percentual de dopante no TiO_2 . Utilizando o P25 sem dopagem foi possível observar uma taxa de apenas $15 \mu\text{mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$. A partir da Figura 15 é possível observar que com aumento da dosagem de platina houve uma pequena redução da taxa de produção de hidrogênio, sendo este fato possivelmente atribuído ao aumento do centro de recombinação. O mesmo foi observado no trabalho de Chen et al. (2007).

Figura 15 - Efeito do percentual de platina na superfície do TiO_2

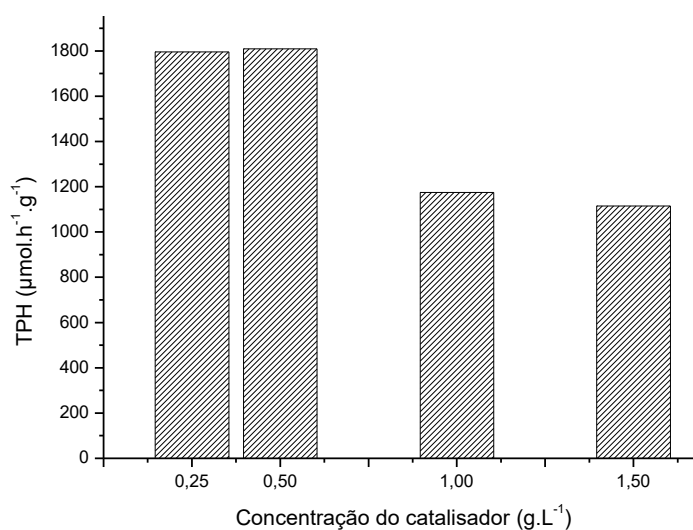


Fonte: Elaborado pelo autor

5.4. Concentração do catalisador

Testes preliminares foram realizados para determinar quais concentrações seriam utilizadas para melhor avaliar a produção de H_2 . Com os resultados obtidos foi possível verificar que utilizando 0,25 e 0,5 $g.L^{-1}$ a taxa de produção de hidrogênio (TPH) foi maior do que usando concentrações maiores de catalisadores (Figura 16). Apesar do volume de hidrogênio produzido ser superior com maiores valores de massa de catalisador, a taxa dessa produção é inferior (Equação 9), até um certo limite, que nesse estudo foi de 0,5 $g.L^{-1}$. Dessa maneira, a avaliação da produção de hidrogênio é mais eficaz, já que é possível determinar a produção de hidrogênio em termos de catalisador utilizado. O mesmo foi observado no trabalho de Vaiano et al. (2018), em que a TPH cresceu até uma certa concentração e depois reduziu, obtendo-se aproximadamente 7, 8 e 6 $mmol.g^{-1}$ nas concentrações de 0,75, 1,5 e 3 $g.L^{-1}$, respectivamente.

Figura 16 - TPH em diferentes concentrações de Pt/TiO₂ 0,1%



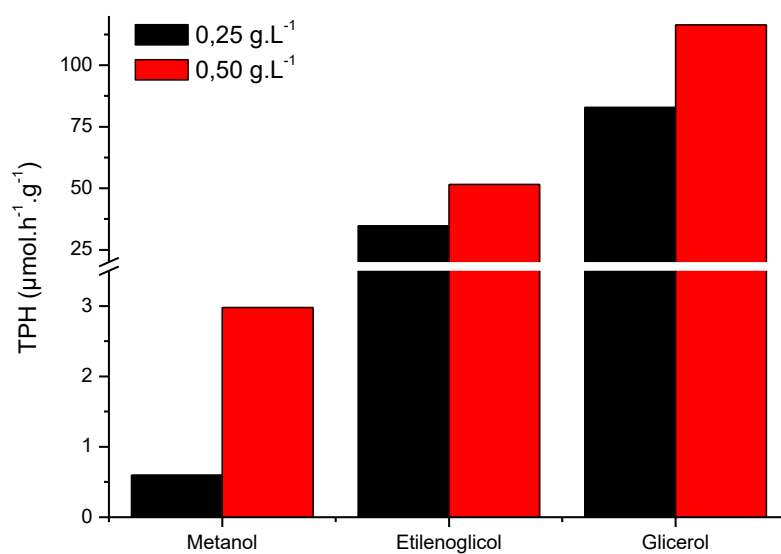
Fonte: Elaborado pelo autor

5.5 Reagentes de sacrifício

Os resultados experimentais demonstraram que a utilização do titânio dopado com platina obteve maiores produções de hidrogênio, quando comparados aos outros materiais sintetizados. Portanto, para aprofundar no estudo sobre os diferentes reagentes de

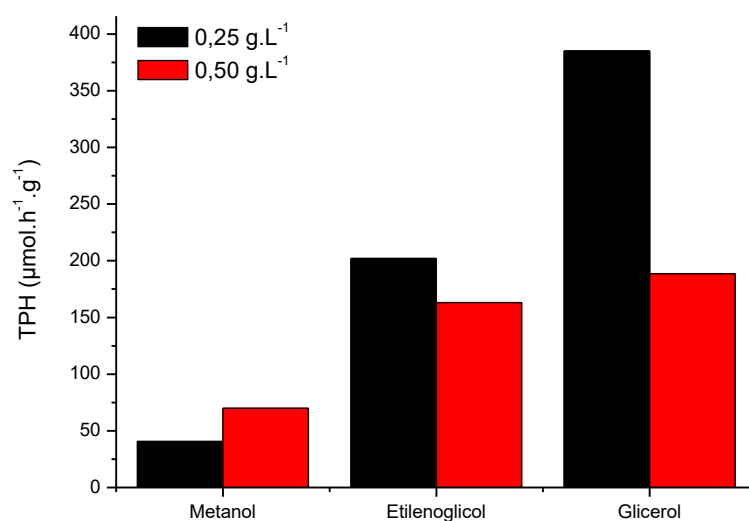
sacrifício, os resultados utilizando o Pt/TiO_2 0,1% foram adotados como parâmetro, apesar de que em todos os outros catalisadores estudados foi possível observar o mesmo comportamento no aumento de produção de H_2 utilizando reagentes distintos. As Figuras 17 e 18 demonstram esse comportamento.

Figura 17 - Taxa de produção de H_2 (TPH) utilizando diferentes reagentes de sacrifício com $\text{Ni(OH)}_2/\text{TiO}_2$ 0,1%.



Fonte: Elaborado pelo autor

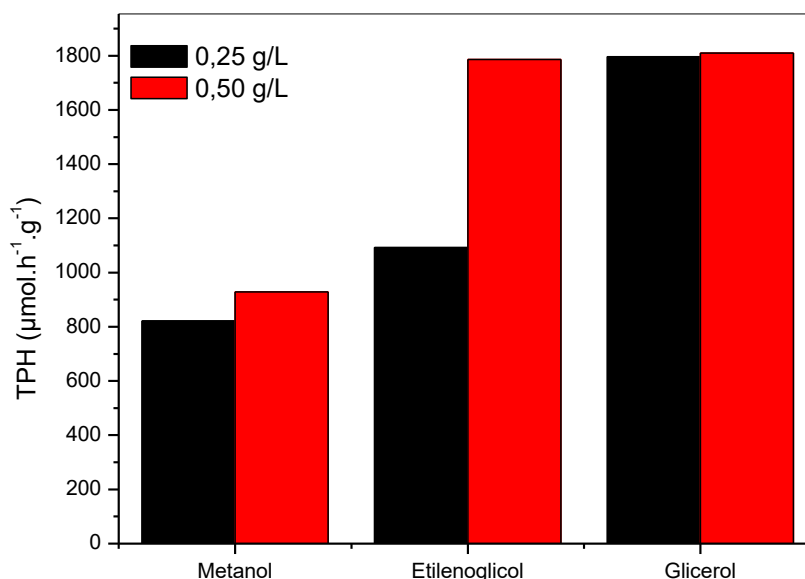
Figura 18 - Taxa de produção de H₂ (TPH) utilizando diferentes reagentes de sacrifício com Ag/TiO₂ 0,1%.



Fonte: Elaborado pelo autor

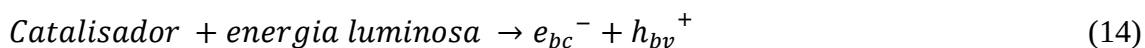
Os resultados obtidos nas reações demonstram que o uso do glicerol foi superior ao metanol e ao etilenoglicol quanto à produção fotocatalítica de H₂, conforme apresentado na Figura 19. Utilizando a concentração de 0,25 g.L⁻¹ de Pt/TiO₂ foram produzidos 929, 1093 e 1796 μmol.h⁻¹.g⁻¹ de H₂ a partir do metanol, etilenoglicol e glicerol, respectivamente, enquanto que para 0,5 g.L⁻¹ de catalisador a taxa de produção de hidrogênio foi de 821, 1786 e 2413 μmol.h⁻¹.g⁻¹ a partir do metanol, etilenoglicol e glicerol, respectivamente. Além disso, o experimento utilizando apenas o TiO₂, na concentração de 1,5 g.L⁻¹ e glicerol nas mesmas condições reacionais produziu apenas 15,87 μmol.h⁻¹.g⁻¹.

Figura 19 - Taxa de produção de H₂ (TPH) utilizando diferentes reagentes de sacrifício com Pt/TiO₂ 0,1%.



Fonte: Elaborado pelo autor

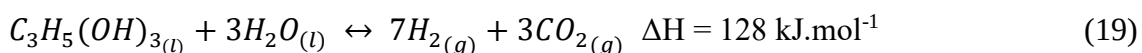
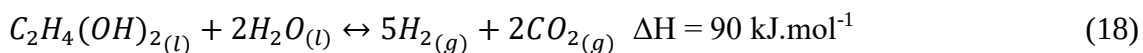
Apesar de Huang et al. (2020) observarem que o tamanho da cadeia do composto orgânico é diretamente proporcional à produção de hidrogênio, os autores também citam que álcoois que contêm mais de um grupo hidroxila apresentam resultados de produção fotocatalítica de hidrogênio mais satisfatórios, o que explica a superioridade do glicerol. Em solução aquosa, a foto-oxidação do álcool prossegue através da formação de radicais alfa hidroxila (CHEN et al., 2015), tornando a presença de átomos de hidrogênio alfa (α -H) no álcool crítica para atingir altas taxas de produção de H₂. Por exemplo, durante o processo de divisão da água, o radical hidroxila ($\cdot$ OH) abstrai o hidrogênio alfa do metanol para criar o radical $\cdot$ CH₂OH, que é posteriormente oxidado, o que é demonstrado nas Equações 14, 15 e 16. O glicerol, etilenoglicol e o metanol possuem 5, 4 e 3 hidrogênios alfa, respectivamente.



Como o percentual de álcool utilizado foi de 3%, então a água, que está em abundância, é a espécie que será mais utilizada nos processos de oxidação e redução.

Portanto, o álcool é, primordialmente, um sequestrador de radicais hidroxilas e de lacuna, ocorrendo a sua oxidação. Então, o glicerol, além de ter sua cadeia maior que a do metanol e do etilenoglicol, possui mais radicais hidroxila e hidrogênios alfa do que estes, favorecendo, assim, a produção de hidrogênio. O mesmo foi observado no estudo de Velázquez et al. (2017), em que o metanol foi superior ao etanol e álcool isopropílico na produção de H₂. Apesar do tamanho da cadeia do metanol ser inferior, o número de hidrogênios alfa é superior ao etanol e ao álcool isopropílico. Portanto, o número de hidrogênios alfa é uma variável mais significativa na produção de H₂ do que o tamanho da cadeia.

Além disso, nas Equações 17, 18 e 19, as quais representam a fotorreforma dos reagentes de sacrifício estudados, o glicerol é superior aos outros dois quanto à produção de hidrogênio devido à estequiometria da reação. Porém, é possível observar, nas mesmas equações, que o valor da entalpia das reações desfavorece a produção de hidrogênio utilizando o glicerol, já que seu valor é superior aos demais, sendo, assim, necessária uma maior energia para a produção de H₂ do que com os outros reagentes. Isso pode ser evidenciado nas taxas próximas de produção de hidrogênio entre o etilenoglicol e o glicerol.



As reações utilizando o metanol como reagente de sacrifício tiveram resultados bem inferiores aos encontrados na literatura, o que possivelmente está atrelado ao percentual de platina utilizado. No trabalho de Nomikos et al. (2014) o efeito da concentração inicial de metanol, a massa do catalisador em suspensão e a intensidade de irradiação da luz foram investigadas. Em seu estudo, observa-se que taxa de reação depende fortemente da concentração inicial de metanol em solução, além disso, a taxa de produção de hidrogênio aumenta com o aumento da massa do fotocatalisador e tende a se estabilizar em 3 g.L⁻¹ devido ao aumento da opacidade da suspensão.

Por fim, López et al. (2015) realizaram um estudo comparativo entre o metanol, etanol, etilenoglicol e glicerol, em que o metanol foi superior aos demais. Segundo o autor, a oxidação do metanol envolve uma série de etapas nas quais diferentes

intermediários de oxidação são produzidos, em que cada um contribui para a redução de H^+ em H_2 . O alto percentual dos álcoois no trabalho (75%) explica a superioridade do metanol, já que ele está em maior abundância do que a água, então existe uma facilidade em oxidá-lo em detrimento aos outros compostos, devido ao tamanho reduzido da sua cadeia. Além disso, o tempo reacional foi de apenas 3,5 horas, o que pode ter influenciado nessa produção maior de H_2 na presença de metanol do que na dos outros álcoois. A Tabela 7 mostra alguns trabalhos utilizando o metanol como reagente de sacrifício.

Tabela 7 - Trabalhos recentes utilizando o Pt/TiO₂ e o metanol como reagente de sacrifício

Massa do catalisador	Percentual de metanol	Percentual de Pt	Fonte luminosa	Tempo reacional	H ₂ produzido	Referência
1,33 g.L ⁻¹	0,04 %	0,5 %	LED (365 nm)	50 h	500 $\mu\text{mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$	Nomikos <i>et al.</i> (2014)
0,5 g.L ⁻¹	10 %	1 %	Xe (300 W)	3 h	13.953 $\mu\text{mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$	Wang <i>et al.</i> (2015)
1 g.L ⁻¹	75 %	2,1 %	3 Lâmpadas Solarium	3,5 h	15.120 $\mu\text{mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$	López <i>et al.</i> (2015b)
0,2 g.L ⁻¹	25 %	2 %	Hg UV (300 W)	1 h	16.000 $\mu\text{mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$	Velázquez <i>et al.</i> (2017b)
0,25 g.L ⁻¹	3 %	0,1 %	Xe (35 W)	6 h	929 $\mu\text{mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$	Este trabalho (2021)

Os experimentos realizados utilizando o etilenoglicol como reagente de sacrifício foram mais satisfatórios quando comparado ao metanol (Figura 12). Poucos estudos utilizam esse álcool nas reações de produção fotocatalítica de hidrogênio.

No trabalho de Li *et al.* (2017) o TiO₂ (anatase) foi fotodepositado com platina em sua superfície. Além da produção de hidrogênio foi identificada a produção de outros gases: CO, CO₂ e CH₄. A Tabela 8 dispõe estudos utilizando o Pt/TiO₂ como catalisador e o etilenoglicol como reagente de sacrifício, comparando alguns parâmetros de cada trabalho.

Tabela 8-Trabalhos recentes utilizando o Pt/TiO₂ e o etilenoglicol como reagente de sacrifício

Massa do catalisador	Percentual de etilenoglicol	Percentual de Pt	Fonte luminosa	Tempo reacional	H ₂ produzido	Referência
1 g.L ⁻¹	41 %	2,1 %	3 Lâmpadas Philips	3,5 h	7.564 $\mu\text{mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$	López <i>et al.</i> (2015b)

			Solarium (365 nm)			
0,3 g.L ⁻¹	3 %	1 %	Hg (125 W)	10 h	19.400 $\mu\text{mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$	Li <i>et al.</i> (2017)
0,5 g.L ⁻¹	3 %	0,1 %	Xe (35 W)	6 h	1785 $\mu\text{mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$	Este trabalho (2021)

O glicerol foi o álcool que obteve maiores taxas de produção de H₂ (2.413 $\mu\text{mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$). Diversos estudos utilizam o glicerol como reagente de sacrifício para produção fotocatalítica de H₂. Kozlova et al. (2021) realizaram a dopagem da platina (H₂PtCl₆·6H₂O) no P25 por redução química utilizando o NaBH₄ e o comparou ao CuO_x/TiO₂, constatando-se que o Pt/TiO₂ apresentou superioridade. Seu estudo obteve uma taxa de produção de H₂ inferior à deste trabalho, apesar de ter sido realizado em tempo reacional superior (10 horas). Além disso, o percentual de platina utilizado em seu estudo foi 10 vezes maior do que deste trabalho, demonstrando a relevância do presente trabalho.

López-Tenllado et al. (2019) realizaram a dopagem da platina no P25 pelo método de deposição por precipitação, comparando sua aplicação no glicerol e em outros álcoois, os quais revelaram que o isopropanol apresentou maior TPH, sendo este fato atribuído à oxidação deste álcool, levando a produção de mais intermediários que contribuíam para a redução do H⁺ em H₂ do que nos outros álcoois estudados. Mohan et al. (2020) investigaram os efeitos do óxido de grafeno reduzido (rGO) e platina sobre o TiO₂ para a produção de H₂ na luz visível, em que o Pt/TiO₂ superou os catalisadores dopados com platina, rGO e TiO₂ combinados, elucidando que o rGO e Pt não funcionam bem juntos na produção de hidrogênio, apesar de reduzir a taxa de recombinação do par elétron/lacuna do TiO₂ significativamente. Reforçando, assim, a superioridade do Pt/TiO₂.

Apesar dos recentes trabalhos apresentarem uma TPH superior ao presente estudo, a quantidade produzida foi bastante significativa, levando em consideração o reduzido percentual de platina (0,1%), o que reduz o custo na produção do catalisador, já que um grama do precursor da platina (H₂PtCl₆·6H₂O) custa em média R\$ 525,00 (SIGMA ALDRICH). Outro ponto importante é a fonte luminosa utilizada, que neste trabalho foi a lâmpada de xênon, a qual tem um custo mais reduzido do que as principais fontes utilizadas (UV-A), além de simular a radiação solar. Na Tabela 9 estão dispostos

estudos recentes utilizando o Pt/TiO₂ como catalisador e o glicerol como reagente de sacrifício, comparando alguns parâmetros de cada trabalho.

Tabela 9 - Trabalhos recentes utilizando o Pt/TiO₂ e o glicerol como reagente de sacrifício

Massa do catalisador	Percentual de glicerol	Percentual de Pt	Fonte luminosa	Tempo reacional	H ₂ produzido	Referência
0,5 g.L ⁻¹	5 %	1 %	LED 30 W (250 - 700 nm)	10 h	1.350 µmol.h ⁻¹ .g ⁻¹	Kozlova et al. (2021)
1,5 g.L ⁻¹	5 %	0,5 %	4 Lâmpadas UV 8W (365 nm)	4 h	2.000 µmol.h ⁻¹ .g ⁻¹	Vaiano et al. (2018)
1 g.L ⁻¹	10 %	0,5 %	UV (365 nm)	6 h	3.333 µmol.h ⁻¹ .g ⁻¹	López-Tenllado et al. (2019)
0,05 g.L ⁻¹	5 %	1%	Lâmpada Philips 27 W (435 nm)	6 h	13.300 µmol.h ⁻¹ .g ⁻¹	Mohan et al. (2020)
2 g.L ⁻¹	5 %	0,5 %	Luz solar	5 h	173.000 µmol.h ⁻¹ .g ⁻¹	Lakshmanar eddy et al. (2019)
0,5 g.L ⁻¹	3%	0,1%	Xe (35 W)	6 h	2.413 µmol.h ⁻¹ .g ⁻¹	Este trabalho (2021)

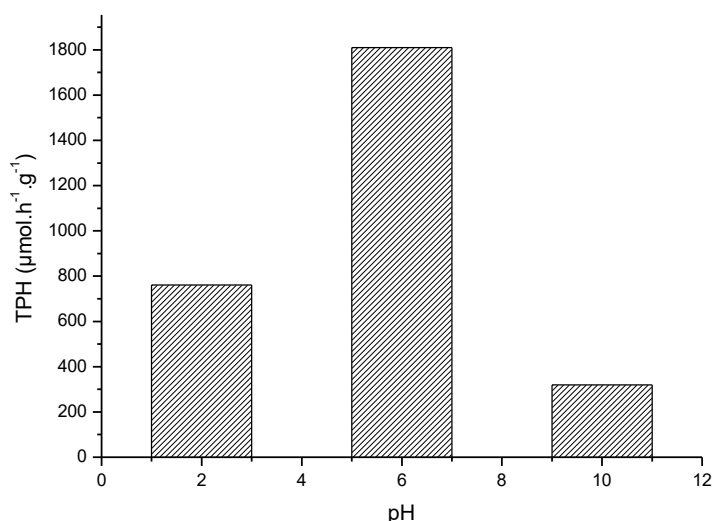
Na reação de fotólise (apenas o glicerol, sem catalisador) foi observada a produção de 216 µmol.h⁻¹.g⁻¹ de H₂, enquanto que na ausência de reagente de sacrifício (apenas água e o Pt/TiO₂) não foi detectada produção. As próximas reações e estudos realizados foram feitos apenas com o glicerol e o Pt/TiO₂ (0,1%), já que estes foram os que obtiveram maior taxa de produção de hidrogênio.

5.6 Reações em diferentes valores de pH

A taxa de produção de hidrogênio foi maior em pH neutro. A partir da Figura 20 é possível observar o seguinte ordenamento: pH 6 > pH 2 > pH 10. O valor do ponto de carga zero (pcz) do Pt/TiO₂ é 7 (JAFFREZIC-RENAULT et al., 1986), levando à presença de cargas superficiais positivas (TiOH₂⁺) ou negativas (TiO⁻) em pH do meio inferior ou superior ao seu pcz, respectivamente. O valor de pKa do glicerol é de 14,15 (KETCHIE et al., 2007), indicando sua baixa ionização e predominância em estado molecular em ampla faixa de pH. Em solução aquosa, existem muitos grupos hidroxila de superfície no TiO₂. Assim, em pH próximo ao valor do pcz os grupos hidroxila de

superfície no TiO_2 existem principalmente na forma de TiOH . Então, o glicerol pode interagir com os locais da superfície do TiO_2 por meio de ligações de hidrogênio, sendo adsorvido na superfície do catalisador. Em condição de pH fora da neutralidade o catalisador assume carga superficial, influenciando sobre a interação adsorvente/adsorvato. Em pH 2,0 o catalisador está positivamente carregado em sua superfície, enquanto que em pH 10,0 ele se apresenta negativamente carregado. Mesmo que a ionização do glicerol será reduzida, em elevados valores de pH sua forma iônica coexistirá com sua forma molecular em maior extensão do que em pH ácido, tornando menos favorecido o fenômeno de adsorção devido à repulsão eletrostática. Este fato justifica a menor performance do catalisador em meio alcalino em comparação ao pH ácido.

Figura 20 - Efeito do pH na produção fotocatalítica de hidrogênio

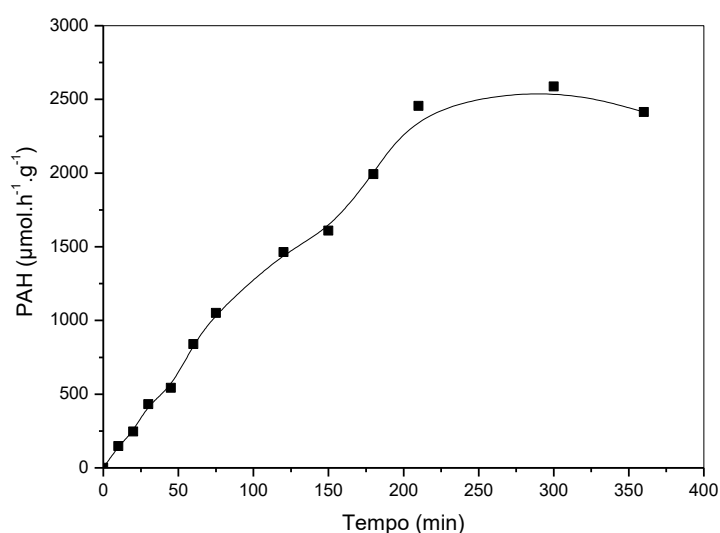


No estudo de Estahbanati et al. (2017) a produção de H_2 aumentou até o pH 6, após esse valor ocorreu um decaimento da taxa de produção, o mesmo observado neste estudo. O glicerol foi adsorvido na superfície do TiO_2 pelo grupo hidroxila na forma de TiOH . Diante disso, em pH neutro ocorre um favorecimento da formação de H_2 utilizando o glicerol como substrato. O mesmo foi observado no trabalho de Fujita et al. (2016) em que os autores supõem que a quantidade de grupos hidroxila na superfície, que pode promover a adsorção de moléculas de glicerol através da ligação de hidrogênio, seja maximizada nesse valor de pH, gerando a taxa máxima de produção de H_2 .

5.7 Cinética de produção de hidrogênio

A taxa de produção de hidrogênio ao longo do tempo está disponível na Figura 21. Esses valores de hidrogênio são cumulativos durante toda a reação. É possível observar que em 3,5 horas de reação a quantidade de hidrogênio acumulada se estabiliza. Diferente do que ocorre no trabalho de Mohan et al. (2020), em que a taxa é máxima no início da reação e diminui gradualmente ao longo do tempo e é independente do catalisador escolhido. Ele atribuiu essa redução ao possível envenenamento superficial do catalisador pelos produtos intermediários formados como resultado da oxidação parcial do glicerol.

Figura 21 - Produção acumulada de hidrogênio (PAH)



5.8 Eficiência fotônica

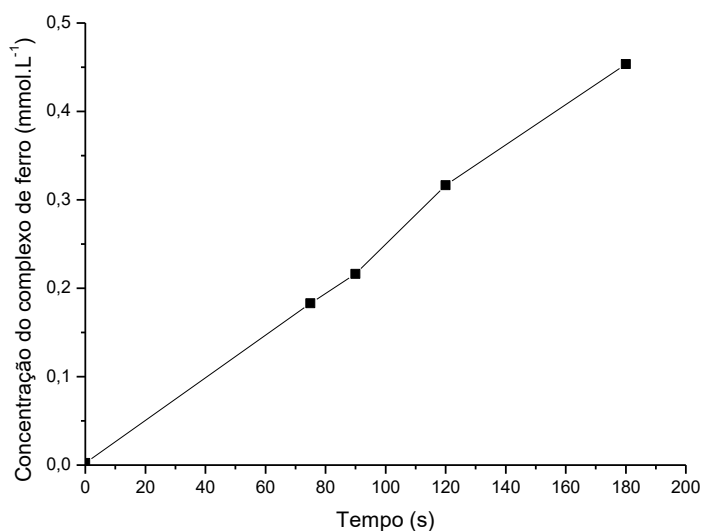
Os cristais de ferrioxalato de potássio produzidos podem ser observados na Figura 22.

Figura 22 - Cristais de ferrioxalato de potássio



A concentração do ferro produzido durante a reação de decomposição do ferrioxalato de potássio, utilizando a lâmpada de Xênon, está exposta na Figura 23. A partir da curva produzida foi possível determinar o tempo para aplicar na Equação 11. Para atingir a concentração de $0,3 \text{ mmol.L}^{-1}$ (5% de $6,0 \text{ mmol.L}^{-1}$) o tempo foi de 120,64 segundos.

Figura 23 - Concentração do complexo de ferro formado utilizando lâmpada de Xênon

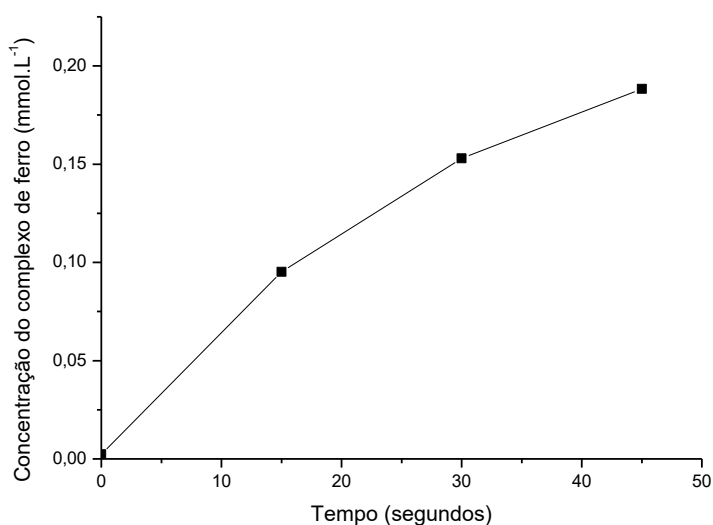


Aplicando a Equação 11, o fluxo fotônico foi de $2,982 \cdot 10^{-6} \text{ einten.s}^{-1}$ ou $1,795 \cdot 10^{18} \text{ fótons.s}^{-1}$. Ao utilizar a Equação 12, foi possível determinar a eficiência fotônica: 0,42%. No estudo de (SARKAR; BHATTACHARYYA, 2012) a eficiência foi de 37% bem

superior ao encontrado. Porém, a lâmpada era de vapor de mercúrio (250 W) e o reator fotoquímico do tipo anular, condições diferentes da realizada no trabalho.

Além da reação utilizando a lâmpada de Xênon (35 W), foi realizada com os mesmos parâmetros outra reação na luz solar. A curva da produção do complexo de ferro está disposta na Figura 24.

Figura 24 – Concentração do complexo de ferro formado utilizando a luz solar



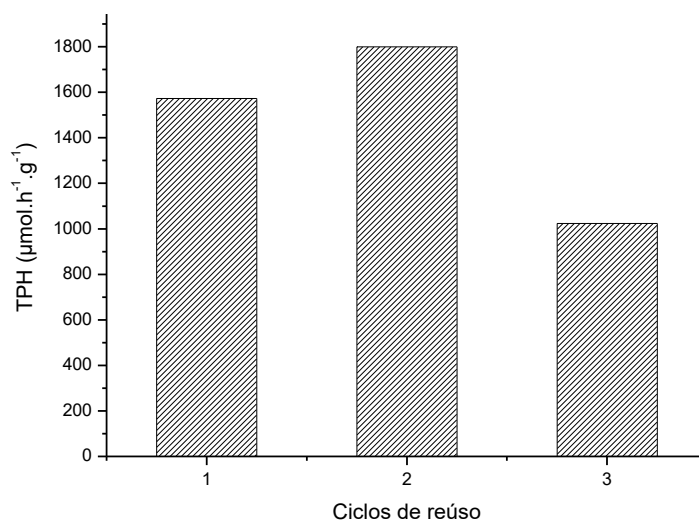
Para atingir a concentração de $0,3 \text{ mmol.L}^{-1}$ (5% de $6,0 \text{ mmol.L}^{-1}$) o tempo foi de 68,93 segundos, tempo esse menor do que utilizando a lâmpada de Xênon. Aplicando a Equação 11, o fluxo fotônico foi de $5,144 \cdot 10^{-6} \text{ einten.s}^{-1}$ ou $3,097 \cdot 10^{18} \text{ fótons.s}^{-1}$. Ao utilizar a Equação 12, foi possível determinar a eficiência fotônica: 0,57%. Portanto, novos estudos com reatores diferentes devem ser realizados, a fim de aumentar essa eficiência fotônica. Além disso, a taxa de produção de H_2 na luz solar foi bem superior à da lâmpada de Xênon, $4.217 \mu\text{mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$, demonstrando que novos estudos focados na utilização da luz solar devem ser realizados.

5.9 Reúso do catalisador

A reciclabilidade é um dos aspectos mais importantes para ser considerado na formulação de um novo material fotocatalítico. No estudo realizado é possível observar a quantidade de H_2 produzida foi próxima nos dois primeiros ciclos, estando na faixa de $1.800 - 1.600 \mu\text{mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$ (Figura 25). Durante as filtrações do catalisador, muito

material foi perdido, o que afeta negativamente a viabilidade do processo, uma vez que a TPH é dependente da massa de catalisador adotada. Portanto, métodos de aproveitamento mais eficazes são necessários para otimizar o processo fotocatalítico.

Figura 25 - Ciclos de reúso do Pt/TiO₂ (0,1%)



5 CONCLUSÕES

O fotocatalisador Pt/TiO₂ foi o mais eficiente na produção fotocatalítica de hidrogênio em comparação ao Ag/TiO₂ e Ni(OH)₂/TiO₂. Além disso, o percentual de platina utilizado foi de 5 a 20 vezes menor do que nos trabalhos mais recentes utilizando esse catalisador e os álcoois estudados, obtendo-se, mesmo assim, resultados promissores em comparação a demais estudos. Ademais, com a utilização do glicerol como reagente de sacrifício a taxa de produção de hidrogênio foi superior à dos outros álcoois estudados. O estudo possui relevância no campo das energias renováveis, podendo ser utilizado como base para aprofundamentos nos estudos de produção de H₂ utilizando a fotocatalise heterogênea em escala piloto e industrial.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANP. Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2021. Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/anuario-estatistico/anuario-estatistico-2021#Secao4>>.
- ARREGI, A.; AMUTIO, M.; LOPEZ, G.; BILBAO, J.; OLAZAR, M. Evaluation of thermochemical routes for hydrogen production from biomass: A review. **Energy Conversion and Management**, v. 165, p. 696–719, 2018. Elsevier. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.03.089>>.
- BARBA-NIETO, I.; CAUDILLO-FLORES, U.; GÓMEZ-CEREZO, M. N.; KUBACKA, A.; FERNÁNDEZ-GARCÍA, M. Boosting Pt/TiO₂ hydrogen photoproduction through Zr doping of the anatase structure: A spectroscopic and mechanistic study. **Chemical Engineering Journal**, v. 398, p. 125665, 2020. Elsevier B.V. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125665>>.
- CHEN, H. W.; KU, Y.; KUO, Y. L. Effect of Pt/TiO₂ characteristics on temporal behavior of o-cresol decomposition by visible light-induced photocatalysis. **Water Research**, v. 41, n. 10, p. 2069–2078, 2007.
- CHEN, W. T.; CHAN, A.; AL-AZRI, Z. H. N.; et al. Effect of TiO₂ polymorph and alcohol sacrificial agent on the activity of Au/TiO₂ photocatalysts for H₂ production in alcohol-water mixtures. **Journal of Catalysis**, v. 329, p. 499–513, 2015.
- COLÓN, G. Towards the hydrogen production by photocatalysis. **Applied Catalysis A: General**, v. 518, p. 48–59, 2016. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2015.11.042>>.
- DASKALAKI, V. M.; KONDARIDES, 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, 2009.
- ELMOLLA, E. S.; CHAUDHURI, M. Degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution by the UV/ZnO photocatalytic process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 173, n. 1–3, p. 445–449, 2010.
- ESTAHBANATI, M. R. K.; FEILIZADEH, M.; ILIUTA, M. C. Photocatalytic valorization of glycerol to hydrogen: Optimization of operating parameters by artificial neural network. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 209, p. 483–492, 2017.

Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.03.016>>. .

ESTÊVÃO, T. E. R. **O Hidrogênio como combustível**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. 2008.

FELTRIN, J.; SARTOR, M. N.; BERNARDIN, A. M.; et al. Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos. Parte I: Síntese, estrutura e fotoatividade (Photocatalytic. **Cerâmica**, v. 59, p. 620–632, 2013.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. . Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. **Nature**, v. 238, n. 5358, p. 37–38, 1972.

FUJITA, S. ICHIRO; KAWAMORI, H.; HONDA, D.; YOSHIDA, H.; ARAI, M. Photocatalytic hydrogen production from aqueous glycerol solution using NiO/TiO₂ catalysts: Effects of preparation and reaction conditions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 181, p. 818–824, 2016. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.08.048>>. .

HAROUNE, L.; SALAUN, M.; MÉNARD, A.; LEGAULT, C. Y.; BELLENGER, J. P. Photocatalytic degradation of carbamazepine and three derivatives using TiO₂ and ZnO: Effect of pH, ionic strength, and natural organic matter. **Science of the Total Environment**, v. 475, p. 16–22, 2014. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.104>>. .

HUANG, C. W.; NGUYEN, B. S.; WU, J. C. S.; NGUYEN, V. H. 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, 2020. Elsevier Ltd. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.08.121>>. .

HUANG, Z. F.; SONG, J.; WANG, X.; et al. Switching charge transfer of C₃N₄/W₁₈O₄₉ from type-II to Z-scheme by interfacial band bending for highly efficient photocatalytic hydrogen evolution. **Nano Energy**, v. 40, n. May, p. 308–316, 2017.

JAFFREZIC-RENAULT, N.; PICHAT, P.; FOISSY, A.; MERCIER, R. Effect of deposited Pt particles on the surface charge of TiO₂ aqueous suspensions by potentiometry, electrophoresis, and labeled ion adsorption. **Journal of Physical Chemistry**, v. 90, n. 12, p. 2733–2738, 1986.

JIANG, Z.; ZHANG, Z. Y.; SHANGGUAN, W.; et al. Photodeposition as a facile route to tunable Pt photocatalysts for hydrogen production: On the role of methanol.

Catalysis Science and Technology, v. 6, n. 1, p. 81–88, 2016. Royal Society of Chemistry.

JOSÉ, J.; JAEN, D.; MONTINI, T.; et al. Photocatalytic valorization of ethanol and glycerol over TiO₂ 2 polymorphs for sustainable hydrogen production. **Applied Catalysis A: General**, v. 518, p. 167–175, 2016.

KARTHIK, P.; NAVEEN KUMAR, T. R.; NEPPOLIAN, B. Redox couple mediated charge carrier separation in g-C₃N₄/CuO photocatalyst for enhanced photocatalytic H₂ production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 13, p. 7541–7551, 2020. Elsevier Ltd. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.06.045>>. .

KENNEDY, J.; BAHRUJI, H.; BOWKER, M.; et al. Hydrogen generation by photocatalytic reforming of potential biofuels: Polyols, cyclic alcohols, and saccharides. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 2018.

KENNEDY, J.; JONES, W.; MORGAN, D. J.; et al. Photocatalytic hydrogen production by reforming of methanol using Au/TiO₂, Ag/TiO₂ and Au-Ag/TiO₂ catalysts. **Catalysis, Structure and Reactivity**, v. 1, n. 1, p. 35–43, 2015.

KETCHIE, W. C.; MURAYAMA, M.; DAVIS, R. J. Promotional effect of hydroxyl on the aqueous phase oxidation of carbon monoxide and glycerol over supported Au catalysts. **Topics in Catalysis**, v. 44, n. 1–2, p. 307–317, 2007.

KISCH, H. Semiconductor Photocatalysis — Mechanistic and Synthetic Aspects. **Angewandte chemie**, v. 52, p. 812–847, 2013.

KOZLOVA, E. A.; KURENKOVA, A. Y.; GERASIMOV, E. Y.; et al. Comparative study of photoreforming of glycerol on Pt/TiO₂ and CuOx/TiO₂ photocatalysts under UV light. **Materials Letters**, v. 283, 2021.

KUBACKA, A.; MUÑOZ-BATISTA, M. J.; FERNÁNDEZ-GARCÍA, M.; OBREGÓN, S.; COLÓN, G. Evolution of H₂ photoproduction with Cu content on CuOx-TiO₂ composite catalysts prepared by a microemulsion method. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 163, p. 214–222, 2015. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.08.005>>. .

KUHN, H. J.; BRASLAVSKY, S. E.; SCHMIDT, R. INTERNATIONAL UNION OF

PURE AND APPLIED CHEMISTRY ORGANIC AND BIOMOLECULAR
CHEMISTRY DIVISION. **Pure Applied Chemistry**, v. 76, n. 12, p. 2105–2146, 2004.

LAKHERA, S. K.; NEPPOLIAN, B. Role of molecular oxygen on the synthesis of
Ni(OH)₂/TiO₂ photocatalysts and its effect on solar hydrogen production activity.

International Journal of Hydrogen Energy, v. 45, n. 13, p. 7627–7640, 2020.

Elsevier Ltd. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.10.142>>. .

LAKSHMANAREDDY, N.; NAVAKOTESWARA RAO, V.; CHERALATHAN, K.

K.; SUBRAMANIAM, E. P.; SHANKAR, M. V. Pt/TiO₂ nanotube photocatalyst –

Effect of synthesis methods on valence state of Pt and its influence on hydrogen

production and dye degradation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 538, p.

83–98, 2019. Elsevier Inc. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.11.077>>.

.

LI, F.; GU, Q.; NIU, Y.; et al. Hydrogen evolution from aqueous-phase photocatalytic
reforming of ethylene glycol over Pt/TiO₂ catalysts: Role of Pt and product

distribution. **Applied Surface Science**, v. 391, p. 251–258, 2017. Elsevier B.V.

Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.06.046>>. .

LI, YANG; JIANG, S.; XIAO, J.; LI, YONGDAN. Photocatalytic overall water

splitting under visible light over an In-Ni-Ta-O-N solid solution without an additional

cocatalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 2, p. 731–735, 2014.

Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.10.092>>. .

LIANG, H.; MENG, Q.; WANG, X.; ZHANG, H.; WANG, J. Nanoplasmonically

Engineered Interfaces on Amorphous TiO₂ for Highly Efficient Photocatalysis in

Hydrogen Evolution. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 10, n. 16, p. 14145–

14152, 2018.

LÓPEZ-TENLLADO, F. J.; HIDALGO-CARRILLO, J.; MONTES-JIMÉNEZ, V.; et

al. Photocatalytic production of hydrogen from binary mixtures of C-3 alcohols on

Pt/TiO₂: Influence of alcohol structure. **Catalysis Today**, 2019.

LÓPEZ-TENLLADO, F. J.; HIDALGO-CARRILLO, J.; MONTES, V.; et al. A

comparative study of hydrogen photocatalytic production from glycerol and propan-2-ol

on M/TiO₂ systems (M=Au, Pt, Pd). **Catalysis Today**, v. 280, p. 58–64, 2017. Elsevier

B.V.

LÓPEZ-TENLLADO, F. J.; HIDALGO-CARRILLO, J.; MONTES, V.; MARINAS, A.; URBANO, F. J. A comparative study of hydrogen photocatalytic production from glycerol and propan-2-ol on M / TiO₂ systems (M = Au , Pt , Pd). **Catalysis Today**, v. 280, p. 58–64, 2017. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2016.05.009>>. .

LÓPEZ, C. R.; MELIÁN, E. P.; ORTEGA MÉNDEZ, J. A.; 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, 2015a.

LÓPEZ, C. R.; MELIÁN, E. P.; ORTEGA MÉNDEZ, J. A.; 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, 2015b. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2015.07.005>>. .

MALDONADO, M. I.; SAGGIORO, E.; PERAL, J.; et al. Hydrogen generation by irradiation of commercial CuO + TiO₂ mixtures at solar pilot plant scale and in presence of organic electron donors. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 257, 2019.

MANCHALA, S.; REDDY, L. Facile synthesis of noble-metal free polygonal Zn₂TiO₄ nanostructures for highly efficient photocatalytic hydrogen evolution under solar light irradiation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 29, p. 13145–13157, 2018. Elsevier Ltd.

MARKOVSKAYA, D. V.; CHEREPANOVA, S. V.; SARAIEV, A. A.; GERASIMOV, E. Y.; KOZLOVA, E. A. Photocatalytic hydrogen evolution from aqueous solutions of Na₂S/Na₂SO₃ under visible light irradiation on CuS/Cd_{0.3}Zn_{0.7}S and Ni₃Cd_{0.3}Zn_{0.7}S_{1+z}. **Chemical Engineering Journal**, v. 262, p. 146–155, 2015. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.09.090>>. .

MO, S. DI; CHING, W. Y. Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite. **Physical Review B**, v. 51, n. 19, p. 13023–13032, 1995.

MOHAN, S. P.; PURKAIT, M. K.; CHANG, C. T. Experimental evaluation of Pt/TiO₂/rGO as an efficient HER catalyst via artificial photosynthesis under UVB &

visible irradiation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 35, p. 17174–17190, 2020. Elsevier Ltd. Disponível em:

<<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.04.072>>. .

NOMIKOS, G. N.; PANAGIOTOPOULOU, P.; KONDARIDES, D. I.; VERYKIOS, X. E. Kinetic and mechanistic study of the photocatalytic reforming of methanol over Pt/TiO₂ catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 146, p. 249–257, 2014. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.03.018>>. .

PAN, X.; XU, Y. J. Defect-mediated growth of noble-metal (Ag, Pt, and Pd) nanoparticles on TiO₂ with oxygen vacancies for photocatalytic redox reactions under visible light. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 35, p. 17996–18005, 2013.

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, 2013. Elsevier B.V.

PINTO, C. F. **Estudo sobre o uso de célula a combustível movida a hidrogênio solar em residências**. Tese (Doutorado em arquitetura e urbanismo), Universidade de São Paulo, 2014.

PUGA, A. V. Photocatalytic production of hydrogen from biomass-derived feedstocks. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 315, p. 1–66, 2016. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2015.12.009>>. .

QAMAR, M.; ELSAYED, R. B.; ALHOOSHANI, K. R.; AHMED, M. I.; BAHNEMANN, D. W. Highly Efficient and Selective Oxidation of Aromatic Alcohols Photocatalyzed by Nanoporous Hierarchical Pt/Bi₂WO₆ in Organic Solvent-Free Environment. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 7, n. 2, p. 1257–1269, 2015. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/10.1021/am507428r>>. .

RAVI, P.; NAVAKOTESWARA RAO, V.; SHANKAR, M. V.; SATHISH, M. CuO@NiO core-shell nanoparticles decorated anatase TiO₂ nanospheres for enhanced photocatalytic hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 13, p. 7517–7529, 2020. Elsevier Ltd. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.05.020>>. .

REDDY, N. L.; EMIN, S.; VALANT, M.; SHANKAR, M. V. Nanostructured Bi₂O₃@TiO₂ photocatalyst for enhanced hydrogen production. **International Journal**

of Hydrogen Energy, v. 42, n. 10, p. 6627–6636, 2017. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.12.154>>. .

RICO-OLLER, B.; BOUDJEMAA, A.; BAHRUJI, H.; et al. Photodegradation of organic pollutants in water and green hydrogen production via methanol photoreforming of doped titanium oxide nanoparticles. **Science of the Total Environment**, v. 563–564, p. 921–932, 2016. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.10.101>>. .

SARKAR, J.; BHATTACHARYYA, S. Photocatalytic hydrogen production from glycerol–water mixture over Pt-N-TiO₂ nanotube photocatalyst. **Archives of Thermodynamics**, v. 33, n. 4, p. 23–40, 2012.

SEADIRA, T. W. P.; SADANANDAM, G.; NTHO, T.; MASUKU, C. M.; SCURRELL, M. S. Preparation and characterization of metals supported on nanostructured TiO₂ hollow spheres for production of hydrogen via photocatalytic reforming of glycerol. **Applied Catalysis B: Environmental**, 2018.

SILVA, W. L. DA; LANSARIN, M. A.; MORO, C. C. Síntese, caracterização e atividade fotocatalítica de catalisadores nanoestruturados de TiO₂ dopados com metais. **Química Nova**, v. 36, n. 3, p. 382–386, 2013.

STELMACHOWSKI, M.; MARCHWICKA, M.; GRABOWSKA, E.; DIAK, M.; ZALESKA, A. The photocatalytic conversion of (biodiesel derived) glycerol to hydrogen - A short review and preliminary experimental results part 2: Photocatalytic conversion of glycerol to hydrogen in batch and semi-batch laboratory reactors. **Journal of Advanced Oxidation Technologies**, v. 17, n. 2, p. 179–186, 2014.

SUBHA, N.; MAHALAKSHMI, M.; MYILSAMY, M.; et al. Effective excitons separation on graphene supported ZrO₂ e TiO₂ heterojunction for enhanced H₂ production under solar light. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 8, p. 3905–3919, 2017. Elsevier Ltd.

SUBHA, N.; MAHALAKSHMI, M.; MYILSAMY, M.; NEPPOLIAN, B.; MURUGESAN, V. Direct Z-scheme heterojunction nanocomposite for the enhanced solar H₂ production. **Applied Catalysis A, General**, v. 553, p. 43–51, 2018. Elsevier.

VAIANO, V.; LARA, M. A.; IERVOLINO, G.; et al. Photocatalytic H₂ production from glycerol aqueous solutions over fluorinated Pt-TiO₂ with high {001} facet

exposure. **Journal of Photochemistry & Photobiology A : Chemistry**, v. 365, n. May, p. 52–59, 2018.

VALEEVA, A. A.; DOROSHEVA, I. B.; KOZLOVA, E. A.; et al. Solar photocatalysts based on titanium dioxide nanotubes for hydrogen evolution from aqueous solutions of ethanol. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2021.

VELÁZQUEZ, J. J.; FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, R.; DÍAZ, L.; 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, 2017a.

VELÁZQUEZ, J. J.; FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, R.; DÍAZ, L.; 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, 2017b. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.05.314>>. .

WAHAB, A. K.; NADEEM, M. A.; IDRIS, H. Hydrogen Production During Ethylene Glycol Photoreactions Over Ag-Pd/TiO₂ at Different Partial Pressures of Oxygen. **Frontiers in Chemistry**, v. 7, n. November, p. 1–16, 2019.

WANG, F.; JIANG, Y.; LAWES, D. J.; et al. Analysis of the Promoted Activity and Molecular Mechanism of Hydrogen Production over Fine Au-Pt Alloyed TiO₂ Photocatalysts. **ACS Catalysis**, v. 5, n. 7, p. 3924–3931, 2015.

WANG, M.; SHEN, S.; LI, L.; TANG, Z.; YANG, J. Effects of sacrificial reagents on photocatalytic hydrogen evolution over different photocatalysts. **Journal of Materials Science**, v. 52, n. 9, p. 5155–5164, 2017. Springer US.

WANG, X.; KANG, C.; PEH, N.; WANG, X.; HO, G. W. Increased photocatalytic activity of CuO/TiO₂ through broadband solar absorption heating under natural sunlight. **Procedia Engineering**, v. 215, p. 171–179, 2017. Elsevier B.V.

YANG, Y.; QIU, M.; CHEN, F.; et al. Charge-transfer-mediated photocatalysis of W₁₈O₄₉@CdS nanotubes to boost photocatalytic hydrogen production. **Applied Surface Science**, v. 541, n. 1, p. 1–6, 2021.

YOSHIDA, T.; MINOURA, Y.; NAKANO, Y.; et al. XAFS study on a photodeposition process of Pt nanoparticles on TiO₂ photocatalyst. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 712, p. 012076, 2016. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/1742-6596/712/i=1/a=012076?key=crossref.be92db7575ab8e7f28bd71c39358699e>>. .

YU, J.; HAI, Y.; CHENG, B. Enhanced photocatalytic H₂-production activity of TiO₂ by Ni(OH)₂ cluster modification. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 11, p. 4953–4958, 2011.

YURDAKAL, S.; TEK, B. S.; DEĞİRMENCI, Ç.; PALMISANO, G. Selective photocatalytic oxidation of aromatic alcohols in solar-irradiated aqueous suspensions of Pt, Au, Pd and Ag loaded TiO₂ catalysts. **Catalysis Today**, v. 281, p. 53–59, 2017.

ZHANG, H.; MA, C.; LI, Y.; et al. Sol – gel-hydrothermal synthesis of Er³⁺:Y₃Al₅O₁₂/Pt – TiO₂ membrane and visible-light driving photocatalytic hydrogen evolution from pollutants. **Applied Catalysis A, General**, v. 503, p. 209–217, 2015. Elsevier B.V.

ZHANG, X.; YANG, M.; ZHAO, J.; GUO, L. Photocatalytic hydrogen evolution with simultaneous degradation of organics over (CuIn)_{0.2}Zn_{1.6}S₂ solid solution.

International Journal of Hydrogen Energy, v. 38, n. 36, p. 15985–15991, 2013. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.10.014>>. .