

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

SÍNTESE DE FOTOCATALISADORES EM DIFERENTES
ESTRUTURAS ZEOLÍTICAS E MESOPOROSAS E SUAS
APLICAÇÕES NA FOTORREDUÇÃO CATALÍTICA DE CO₂

PATRICIA HISSAE YASSUE CORDEIRO

Maringá – PR
29 de junho de 2018

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

SÍNTESE DE FOTOCATALISADORES EM DIFERENTES
ESTRUTURAS ZEOLÍTICAS E MESOPOROSAS E SUAS
APLICAÇÕES NA FOTORREDUÇÃO CATALÍTICA DE CO₂

Patricia Hissae Yassue Cordeiro

Engenheira Química, UNIOESTE, 2011.

Mestre em Engenharia Química, UEM, 2014.

Orientadora: Prof^a. Dra. Nádia Regina Camargo
Fernandes

Co-orientador: Prof. PhD Marcelino Luiz
Gimenes

Tese de Doutorado, submetida à
Universidade Estadual de Maringá, como
parte integrante do Exame de
Qualificação ao Doutorado em
Engenharia Química, na área de
concentração de Desenvolvimento de
Processos.

Maringá – PR

29 de junho de 2018.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da Tese de Doutorado apresentada por Patrícia Hissae Yassue Cordeiro perante a Comissão Julgadora do Curso de Doutorado em Engenharia Química em 29 de junho de 2018.

COMISSÃO JULGADORA


Prof.ª Dr.ª Nádya Regina Camargo Fernandes
Presidente/Orientadora


Prof. Dr. Marcelino Luiz Gimenes
Coorientador


Prof. Dr. Classius Ferreira da Silva
Membro


Prof.ª Dr.ª Rubiane Ganascim Marques
Membro


Prof.ª Dr.ª Mara Heloisa Neves Olsen Scaliante
Membro


Dr. Valmir Calsavara
Membro

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá, PR, Brasil)

Y29s Yassue-Cordeiro, Patricia Hissae
Síntese de fotocatalisadores em diferentes estruturas zeolíticas e mesoporosas e suas aplicações na fotorredução catalítica de CO₂ / Patricia Hissae Yassue Cordeiro. -- Maringá, 2018. 154 f. : il. color., figs., tabs.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Nádia Regina Camargo Fernandes.
Coorientador: Prof. Dr. Marcelino Luiz Gimenes.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2018.

1. Catálise. 2. Fotorredução. 3. Titânio. 4. Peneira molecular. 5. Zeólitas. I. Fernandes, Nádia Regina Camargo, orient. II. Gimenes, Marcelino Luiz, coorient. III. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

CDD 21.ed. 660.2995

Mariza Nogami - CRB 9/1569

*No meio da confusão, encontre a simplicidade.
A partir da discórdia, encontre a harmonia.
No meio da dificuldade reside a oportunidade.
Alberth Einstein*

AGRADECIMENTOS

Ao meu querido marido Dilmer e por toda a minha família por estarem sempre ao meu lado nessa jornada, contribuindo com muito amor, carinho e muita paciência.

Meu muito obrigada ao programa do PEQ que me presenteou com mais uma mãe, minha querida orientadora Nádia e por mais dois pais, Marcelino e Valmir. Vocês são modelos de profissionais que eu vou sempre me espelhar e me inspirar. De coração, vocês fizeram muita diferença na minha vida!

Meu agradecimento também vai para meus irmãos de PEQ, principalmente Heveline e Cássio que sempre me apoiaram com ideias, incentivos e nunca me deixaram desistir por mais que imprevistos sempre surgissem.

Ao Donizete pela ajuda na montagem de todos os módulos reacionais.

Ao DEQ e à COMCAP-UEM pela infraestrutura para o desenvolvimento do trabalho principalmente pelas análises de DRX, MEV e MET.

Ao Departamento de Física da UEM pelas análises de espectroscopia fotoacústica e espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier, em especial à Camila e ao Vitor.

À CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro.

Agradeço a todos que de uma ou de outra forma contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

**SÍNTESE DE FOTOCATALISADORES EM DIFERENTES ESTRUTURAS
ZEOLÍTICAS E MESOPOROSAS E SUAS APLICAÇÕES NA
FOTORREDUÇÃO CATALÍTICA DE CO₂**

Autora: Patricia Hissae Yassue Cordeiro

Orientadora: Prof.^a Dra. Nádia Regina Camargo Fernandes

Coorientador: Prof. Marcelino Luiz Gimenes

Tese de Doutorado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo, 5790, Bloco E-46, Sala 09; CEP 87020-900 Maringá-PR-Brasil, defendida em 29 de junho de 2018.

RESUMO

A tecnologia de fotorredução do CO₂ é uma alternativa que busca consumir o excesso de CO₂ lançado na atmosfera diariamente e produzir combustíveis renováveis como o H₂, CO e CH₄ a partir da combinação de CO₂ e H₂O, catalisador e luz. Nesse sentido, essa tecnologia busca resolver dois problemas mundiais: escassez de energia química e aumento da concentração de CO₂. Assim, o objetivo deste trabalho foi sintetizar catalisadores de TiO₂ suportado em sistemas zeolíticos microporosos e peneiras moleculares mesoporosas a fim de contribuir para a tecnologia de redução fotocatalítica de CO₂ em produtos de alto valor energético. Dessa forma, a primeira etapa do trabalho foi projeto e montagem de um reator cilíndrico de aço inoxidável batelada equipado com um tubo de quartzo mergulhado no meio reacional, encamisado, com termopar para controle de temperatura, manômetro, sistemas de injeção de CO₂ e sistemas de amostragens líquidas e gasosas. Na segunda etapa do trabalho foram avaliadas três metodologias de incorporação de titânio (impregnação com refluxo de solvente, sol-gel e deposição de TiO₂ comercial). Verificou-se que apesar de características físico-químicas muito distintas, com exceção da energia de *band gap*, as metodologias de impregnação com refluxo de solvente e deposição de TiO₂ comercial apresentaram atividades de redução de molécula modelo semelhantes. Após escolhido o método de incorporação de titânio (impregnação com refluxo de solvente), foi avaliada a influência do tipo de suporte microporoso (NaY, NaA, NaX, USY e ZSM-5) e mesoporoso (MCM-41, SBA-15 e KIT-6) na síntese de fotocatalisadores. Para tanto, os fotocatalisadores foram avaliados frente à fotodescoloração *in situ* de molécula modelo (alaranjado de metila) utilizando como fonte de radiação um LED-UV (254 nm; 5 W). Os melhores resultados foram obtidos utilizando TiNaY, TiZSM-5 e TiMCM-41. Estes fotocatalisadores foram utilizados na reação de fotorredução catalítica do CO₂ para confirmação de sua atividade fotocatalítica. TiZSM-5 foi o catalisador que apresentou a maior atividade devido às suas características físico-químicas mais adequadas (eficiência na separação elétron-lacuna, baixa energia de *band gap* e elevada área superficial). Para avaliar a influência da incorporação de diferentes cocatalisadores metálicos (Co, Cu, Ag, Zr, Pd e Mg), estes foram incorporados em TiZSM-5. Verificou-se que o catalisador com paládio (PdTiZ) foi aquele que

apresentou a maior produção de H₂ e de CH₄ devido ao metal proporcionar uma boa separação elétron-lacuna, elevada área superficial e baixa energia de *band gap*. Por fim, os efeitos das variáveis operacionais foram avaliados simultaneamente utilizando um planejamento de experimentos completo a dois níveis para duas variáveis com réplicas no ponto central para obtenção de um modelo empírico, e, conseqüentemente, perfis de comportamento, da velocidade de produção de H₂, CO e CH₄ em função da concentração de bicarbonato de sódio (reagente de sacrifício) e temperatura do meio reacional. Os melhores resultados obtidos na fotorredução foram utilizando uma solução aquosa de 0,3 mol/L de bicarbonato de sódio e temperatura de reação de 50°C. Foi alcançada taxa de produção de 1,2747 μmol/g_{cat}.h de H₂, 0,0044 μmol/g_{cat}.h de CO e 0,0216 μmol/g_{cat}.h de CH₄ após 72 h de exposição do meio à radiação UV.

**SYNTHESIS OF PHOTOCATALYSTS IN DIFFERENT ZEOTIC AND
MESOPOROUS STRUCTURES AND ITS APPLICATION IN CATALYTIC
PHOTOREDUCTION OF CO₂**

Author: Patricia Hissae Yassue Cordeiro

Supervisor: Prof. Nádia Regina Camargo Fernandes

Supervisor: Prof. Marcelino Luiz Gimenes

Doctoral Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; State University of Maringá; Colombo Av., 5790, E-46-09; ZIP 87020-900 – Maringá-PR-Brazil, presented on June 29th, 2018.

ABSTRACT

CO₂ photoreduction technology is an alternative that seeks to consume the excess daily released CO₂ into the atmosphere and produce renewable fuels like H₂, CO and CH₄ from the combination of CO₂ and H₂O, catalyst and light. Thus, this technology seeks to solve two world problems: shortage of chemical energy and increase of CO₂ concentration in the atmosphere. Thus, the aim of this thesis is to contribute to the development of the technology of photocatalytic reduction of CO₂ in products with high energy value. Thus, the first step of the work was the design and assembly of a cylindrical batch reactor made of stainless steel equipped with a quartz tube immersed in the reaction medium, jacketed and with thermocouple for temperature control, manometer, and systems for CO₂ injection and liquid and gaseous sampling. In the second stage of the work three methodologies of titanium incorporation (impregnation with solvent reflux, sol-gel and deposition of TiO₂) were evaluated. It was found that, despite very different physicochemical characteristics, with the exception of band gap energy, the solvent reflux impregnation methodologies and deposition of commercial TiO₂ presented similar reduction activities of model molecule. The influence of the type of microporous support (NaY, NaA, NaX, USY and ZSM-5) and mesoporous support (MCM-41, SBA-15 and KIT-6) in the synthesis of photocatalysts were evaluated after the titanium incorporation (solvent reflux impregnation). In the model molecule (methyl orange) photodegradation the photocatalysts were evaluated using a UV-LED as radiation source. The best results were obtained using TiNaY, TiZSM-5 and TiMCM-41. These photocatalysts were used in the CO₂ catalytic photoreaction reaction to confirm its photocatalytic activity. TiZSM-5 catalyst presented the highest activity due to its most appropriate physical-chemical characteristics (efficiency in the electron-gap separation, low band gap energy, high surface area). In order to evaluate the influence of the incorporation of different metal doping agents (Co, Cu, Ag, Zr, Pd and Mg) these were incorporated into TiZSM-5. It was found that the palladium doped catalyst (PdTiZ) was the one with the highest H₂ and CH₄ production due to the palladium to provide a good electron-gap separation, high surface area and low band gap energy. Finally, the effects of the operational variables were evaluated simultaneously using a 2² factorial experiment planning to obtain an empirical model, and, consequently, behavioral profiles of the production rate of H₂, CO and CH₄ as a function of the sodium bicarbonate concentration (sacrifice reagent) and reactional medium temperature. The best results were obtained using an aqueous solution of 0.3

mol/L sodium bicarbonate and a reaction temperature of 50 °C. A production rate of 1.2747 $\mu\text{mol/gcat.h}$ of H_2 , 0.0044 $\mu\text{mol/gcat.h}$ of CO and 0.0216 $\mu\text{mol/gcat.h}$ of CH_4 were obtained after 72 h exposure to UV radiation.

SUMÁRIO

CAPÍTULO I	16
INTRODUÇÃO	16
CAPÍTULO II.....	18
FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1 O Problema das emissões de CO ₂ e sua redução	18
2.2 Processo fotocatalítico para a redução do CO ₂	21
2.3 Fotocatalisadores	25
2.3.1 Catalisadores empregados na fotorredução do CO ₂	25
2.3.2 Fotocatalisadores suportados	28
2.4 Sistemas reacionais.....	37
2.4.1 Reator descontínuo.....	37
2.4.2 Reator de leito fixo e outras configurações	40
2.4.3 Influência dos parâmetros operacionais na redução do CO ₂	43
2.5 Considerações da revisão bibliográfica	47
CAPÍTULO III.....	49
MATERIAIS E MÉTODOS	49
3.1 Preparo dos catalisadores.....	51
3.1.1 Síntese dos suportes zeolíticos e mesoporosos.....	51
3.1.2 Incorporação da fase ativa- TiO ₂	53
3.1.3 Incorporação de cocatalisadores.....	54
3.2 Metodologias de caracterização dos catalisadores	55
3.2.1 Difração de raios X (DRX)	55
3.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS)	55
3.2.3 Análise textural.....	56
3.2.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	56
3.2.5 Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	57
3.2.6 Espectroscopia fotoacústica.....	57
3.2.7 Ponto de carga zero (<i>pHPCZ</i>).....	58
3.2.8 Análise de fotoluminescência.....	58
3.2.9 Análise de fluorescência de raios X (FRX).....	58
3.3 Descoloração fotocatalítica com leitura in situ de molécula modelo	59
3.4 Avaliação fotocatalítica.....	61
3.5 Planejamento de experimentos: Variáveis operacionais.....	63

3.6 Metodologia de identificação dos produtos.....	64
CAPÍTULO IV.....	65
Resultados e Discussão.....	65
4.1 Síntese e caracterização dos catalisadores	65
4.1.1 Variação do método de incorporação de titânio	65
4.1.2 Variação do suporte zeolítico ou mesoporoso	71
4.1.3 Variação do cocatalisador ou agente dopante	93
4.2 Seleção de catalisadores por descoloraçãofotocatalítica de molécula modelo	100
4.2.1 Avaliação das melhores condições de pH e concentração inicial de corante e de catalisador	100
4.2.2 Seleção do melhor método de incorporação de titânio no suporte zeolítico por reação modelo	104
4.2.3 Avaliação dos melhores suportes zeolíticos e/ou mesoporosos	107
4.3 Fotorredução catalítica de CO₂.....	111
4.3.1 Avaliação dos melhores suportes	113
4.3.2 Avaliação dos metais como cocatalisadores/agentes dopantes	118
4.3.3 Avaliação das variáveis operacionais: temperatura e concentração de reagente de sacrifício	123
CAPÍTULO V.....	132
Conclusão	132
CAPÍTULO VI.....	134
Referências bibliográficas	134
Anexo A.....	149

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -Mecanismos e trajetórias do processo de oxidação e redução fotocatalítica na superfície de um fotocatalisador heterogêneo. (+) lacuna e (-) elétron	22
Figura 2 -Potenciais da banda de condução e valência do semicondutor vs. nível de energia dos pares redox.....	23
Figura 3 -Mecanismo da fotorredução do CO ₂ utilizando a técnica de dopagem em TiO ₂	26
Figura 4 -Proposta de transferência de cargas entre TiO ₂ e dopantes de óxido de metais seletivos.....	27
Figura 5 -Esquema de um reator batelada com iluminação interna.....	38
Figura 6 -Desenho esquemático de um reator batelada com iluminação externa.....	38
Figura 7 -Desenho esquemático de um reator de leito fixo.....	40
Figura 8 -Desenho esquemático de um reator de fibra óptica.....	41
Figura 9 -Desenho esquemático de um reator de microcanais.....	42
Figura 10 -Fluxograma as etapas do trabalho	49
Figura 11 -Preparação dos catalisadores.....	53
Figura 12 -Fórmula estrutural do alaranjado de metila.....	59
Figura 13 -Sistema do fotorreator composto de LED-UV sobre cubeta (a), Peltier (b), bomba de circulação de água (c) e espectrofotômetro (d).....	60
Figura 14 -Unidade reacional de fotorredução de CO ₂	61
Figura 15 -Reator de fotorredução de CO ₂ com (a) termopar, (b) manômetro, (c) entrada de gás, (d) ponto de amostragem e (e) agitador mecânico.....	63
Figura 16 -Difratogramas de raios X das amostras sintetizadas (*fase anatase do TiO ₂).....	65
Figura 17 -Análise de MET dos catalisadores sintetizados.....	67
Figura 18 - Análise de MEV da zeólita ZSM-5 pura e com titânio.....	68
Figura 19 -Isotermas de adsorção de N ₂	69
Figura 20 - Fotoacústica dos catalisadores com Titânio.....	70
Figura 21 -Difratogramas de DRX das zeólitas puras e com titânio.....	73
Figura 22 -Difratograma de raios X das amostras: (a) SBA-15 e TISBA, b) MCM-41 e TiMCM e c) KIT-6 e TiKIT.....	75
Figura 23 -Difratogramas de raios X: a) SBA-15 e TISBA; (b) MCM-41 e TiMCM e c) KIT-6 e TiKIT (* é o pico de titânio anatase).....	76
Figura 24 -Espectros de absorção dos catalisadores suportados em zeólita e peneira molecular.....	77
Figura 25 -Isotermas de adsorção de N ₂ dos catalisadores suportados em zeólitas.....	78
Figura 26 -Isotermas de adsorção de N ₂ e distribuição de volume de poros dos catalisadores suportados em peneiras moleculares.....	80
Figura 27 -Espectros de infravermelho dos catalisadores de Ti suportados em zeólitas.....	83
Figura 28 -Espectros de infravermelho dos catalisadores de Ti suportados peneiras moleculares.....	85
Figura 29 -Micrografias das zeólitas ZSM-5, NaY, NaA e USY puras e com titânio (aumento de 10.000x).....	86
Figura 30 -Micrografias das zeólitas NaX pura e com titânio (aumento de 10.000x).....	87
Figura 31 -Micrografia da peneira molecular KIT-6 pura e com titânio (aumento de 10.000x).....	87
Figura 32 -Micrografia das peneiras moleculares SBA-15 e MCM-41 pura e com titânio (aumento de 10.000x).....	88
Figura 33 -Análise de MET das zeólitas NaY, USY e NaA puras e com titânio (aumento de 120.000 x).....	89
Figura 34 -Análise de MET das zeólitas NaX e ZSM-5 puras e com titânio (aumento de 120.000 x).....	90
Figura 35 -Análise de MET das peneiras moleculares com e sem Ti (aumento de 200 000 X).....	91
Figura 36 -Espectros de fotoluminescência (PL) das amostras puras e com Ti.....	93
Figura 37 -Difratograma de DRX das amostras com cocatalisadores.....	94
Figura 38 -Isoterma de adsorção de N ₂ dos cocatalisadores metálicos.....	94
Figura 39 -Espectro de absorção dos cocatalisadores metálicos.....	95
Figura 40 -Espectros de infravermelho das amostras com cocatalisadores.....	96
Figura 41 - Análise de MEV dos cocatalisadores metálicos.....	97
Figura 42 - Análise de MET dos cocatalisadores Co, Cu e Ag.....	98
Figura 43 -Análise de MET dos cocatalisadores Co, Cu e Ag.....	99
Figura 44 - Espectro de fotoluminescência das amostras com cocatalisadores metálicos.....	100
Figura 45 - Avaliação fotocatalítica do melhor pH, com concentração de catalisador de 0,5 g.L ⁻¹ e 5 ppm de corante.....	101

Figura 46- Avaliação fotocatalítica da melhor concentração do corante com pH 3 e concentração de catalisador de 0,2 g.L ⁻¹	102
Figura 47- Avaliação fotocatalítica da melhor concentração de catalisador com pH 3 e concentração de corante 3 ppm.	103
Figura 48- Testes fotocatalíticos de descoloração de molécula modelo avaliando os métodos de incorporação de Ti.	105
Figura 49- Comparação entre os espectros do LED-UV, corante alaranjado de metila e dos catalisadores normalizados.	106
Figura 50- Descoloração de AM com catalisadores com zeólitas como suporte.	108
Figura 51- Descoloração de AL com catalisadores com peneiras moleculares como suporte.	111
Figura 52- Testes controle de fotorredução do CO ₂	113
Figura 53- Produção de hidrogênio a partir da fotorredução do CO ₂	114
Figura 54- Produção de CO a partir da fotorredução do CO ₂	115
Figura 55- Produção de CH ₄ a partir da fotorredução do CO ₂	115
Figura 56- Fotorredução do CO ₂ utilizando cocatalisadores metálicos.....	119
Figura 57- Comparação entre os espectros de emissão da lâmpada de 18W e os espectros de absorção dos catalisadores.	121
Figura 58- Produção e taxa de produção de H ₂ , CO e CH ₄ referentes ao testes do planejamento experimental.....	124
Figura 59- Gráfico de pareto dos dados experimentais para a produção de H ₂	126
Figura 60- Ajuste dos dados experimentais da produção de H ₂	127
Figura 61- Efeito da temperatura na produção de hidrogênio de acordo com modelo empírico obtido (B = concentração de bicarbonato de sódio em mol.L ⁻¹).....	127
Figura 62- Efeito da concentração de bicarbonato na produção de hidrogênio de acordo com modelo empírico obtido (T = temperatura de reação em °C).....	128
Figura 63- Ajuste dos dados experimentais da produção de CO.	129
Figura 64- Ajuste dos dados experimentais do CH ₄	129
Figura 65- Efeito da temperatura na produção de metano de acordo com modelo empírico obtido (B = concentração de bicarbonato de sódio em mol.L ⁻¹).....	130
Figura 66- Efeito da concentração de bicarbonato na produção de metano de acordo com modelo empírico obtido (T = temperatura em °C).	130

LISTAS DE TABELAS

Tabela 1- Resumo dos potenciais de redução para as reações das meias-células, a pH 7, em solução aquosa em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio.	24
Tabela 2- Fotocatalisadores suportados em zeólitas na reação de redução fotocatalítica de CO ₂	30
Tabela 3- Suportes mesoporosos	32
Tabela 4- Principais temperaturas e pressões utilizadas na fotorredução catalítica do CO ₂	44
Tabela 5- Principais agentes redutores utilizados.	47
Tabela 6- Nomenclatura dos catalisadores sintetizados.	50
Tabela 7- Condições experimentais para a fotorredução de CO ₂ e níveis correspondentes	64
Tabela 8- Análise de composição superficial das amostras com titânio.	68
Tabela 9- Análise textural dos catalisadores com titânio incorporado por diferentes métodos.	69
Tabela 10- Band gap (Eg) e comprimento de onda máximo dos catalisadores sintetizados.	71
Tabela 11- Análise de composição por FRX dos catalisadores microporosos A, X e Y.	72
Tabela 12- Análise de composição superficial por FRX dos catalisadores microporosos ZSM-5 e USY.	72
Tabela 13- Análise de composição superficial por FRX dos catalisadores mesoporosos.	72
Tabela 14- Energia de band gap (Eg) dos catalisadores sintetizados.	77
Tabela 15- Propriedades texturais dos suportes e catalisadores Ti-zeólita	79
Tabela 16- Propriedades texturais dos suportes e catalisadores Ti-peneira molecular.	81
Tabela 17- Bandas características das zeólitas NaA, NaX e NaY com e sem titânio.	82
Tabela 18- Bandas características das zeólitas ZSM-5 e USY.	82
Tabela 19- Bandas características das peneiras moleculares MCM-41 e SBA-15.	84
Tabela 20- Bandas características das peneiras moleculares KIT-6 e TIKIT	84
Tabela 21- Ponto de carga zero dos catalisadores sintetizados.	92
Tabela 22- Análise de composição superficial por FRX dos catalisadores com metais.	93
Tabela 23- Análise textural dos cocatalisadores metálicos.	95
Tabela 24- Energia de band gap (Eg) dos cocatalisadores metálicos.	96
Tabela 25- Avaliação do efeito do pH, concentração inicial do corante e concentração de catalisador- Parâmetros cinéticos	104
Tabela 26- Avaliação do método de incorporação de titânio - parâmetros cinéticos.	106
Tabela 27- Valor de pH final do meio após o teste de degradação fotocatalítica de AM.	108
Tabela 28- Análise cinética da degradação in situ de AL utilizando zeólitas como suportes	110
Tabela 29- Análise cinética da descoloração de AM	111
Tabela 30- Ajustes cinéticos-Ordem zero para produção de H ₂ e CO.	117
Tabela 31- Ajustes cinéticos-Ordem zero para produção de CH ₄	117
Tabela 32- Ajustes cinéticos-Ordem zero para produção de H ₂ e CO dos catalisadores com metais.	123
Tabela 33- Ajustes cinéticos-Ordem zero para produção de CH ₄ dos catalisadores com metais.	123
Tabela 34- Média aritmética da taxa de produção de H ₂ , CO e CH ₄	125

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

O mundo inteiro está cada vez mais dependente da eletricidade gerada, de diferentes fontes, para aplicações variadas como: computadores pessoais, telefones móveis, televisores, geladeiras, etc. A maior parte dos recursos energéticos é baseada em carbono fóssil, como carvão, petróleo e gás natural. A utilização de carros, caminhões e aviões, juntamente com os trens movidos a motores e embarcações, criaram um novo mundo que se tornou cada vez mais dependente de queima de combustíveis de hidrocarbonetos, tais como gasolina e óleo diesel. Os combustíveis fósseis são responsáveis por 80-85% do uso total de energia do mundo de hoje, que está fortemente correlacionado com as crescentes concentrações de CO₂ (cerca de 40% do total das emissões antropogênicas de carbono em todo o mundo) na atmosfera da Terra, que podem levar a mudanças significativas no clima com graves efeitos econômicos e sociais (SPIGARELLI e KAWATRA, 2013). CO₂ também é produzido em larga escala pela indústria química, como por exemplo, na produção de amônia, produção de óxido de etileno e em biorefinarias.

São inevitáveis a exploração e o estudo de novas fontes de energia devido a questões ambientais, escassez de combustíveis fósseis e aumento contínuo na demanda de energia mundial. Entre as diversas possibilidades de produção de energia se destaca a fotorredução catalítica do CO₂ que associa a própria diminuição de CO₂ na atmosfera à geração de combustíveis, fechando o ciclo, não aumentando a concentração de CO₂ na atmosfera. Este pode ser utilizado como matéria-prima, pois é barato, não tóxico e abundante.

A técnica de fotorredução catalítica do CO₂ tem como princípio simular a fotossíntese natural realizada pelas plantas. Nestas, a clorofila é um típico fotocatalisador natural, transformando energia luminosa solar em energia química (CO₂ em glicose), enquanto que no processo de fotorredução catalítica, o fotocatalisador sintético transforma CO₂ em compostos de alto teor energético (por exemplo, metano, metanol e etanol) que podem ser utilizados como combustíveis (SINGH *et al.*, 2014).

Apesar da técnica de fotorredução catalítica do CO₂ ser ambientalmente correta, e ainda, não gerar mais CO₂ como subprodutos, esta técnica ainda necessita de maior desenvolvimento do processo para melhorar a sua eficiência. Assim, faz-se extremamente

necessário o estudo e o desenvolvimento de novos fotocatalisadores por meio de diferentes técnicas de síntese e diferentes materiais, que podem ser combinados a fim de extrair as melhores características de cada componente presente no fotocatalisador, permitindo tanto a excitação do fotocatalisador com luz UV como VIS, abrangendo todo o espectro solar. Além disso, a avaliação das melhores condições de reação deve ser estudada para que maiores produções de compostos com alto teor energético possam ser obtidas. Dessa maneira, a técnica de fotorredução catalítica do CO₂ pode ser utilizada para remediar dois problemas mundiais simultâneos: redução do uso de combustíveis fósseis e poluição atmosférica com CO₂.

Assim, o objetivo geral desta tese de doutorado foi contribuir para desenvolvimento da tecnologia de redução fotocatalítica de CO₂ em produtos com alto valor energético. Dessa forma foram sintetizados e avaliados fotocatalisadores zeolíticos e mesoporosos na reação de fotorredução do CO₂, uma vez que a demanda mundial de combustíveis possui tendência a se tornar cada vez maior, e também pela necessidade de reduzir a quantidade excessiva de CO₂ lançado na atmosfera anualmente.

CAPÍTULO II

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O Problema das emissões de CO₂ e sua redução

As emissões de poluentes provenientes da queima de combustíveis fósseis e emissões de fábricas geraram problemas ambientais alarmantes devido às notáveis quantidades de poluentes na atmosfera. Estes poluentes não são apenas NO_x, SO_x e materiais particulados, mas também gases como o dióxido de carbono (CO₂) e metano (CH₄) (JENSEN *et al.*, 2011).

Para cada grama de carbono queimado a partir dos combustíveis fósseis, libera-se mais de 3,5 g de CO₂. Atualmente, há cerca de um tera tonelada (10¹⁵ kg) de excesso de dióxido de carbono na atmosfera que é decorrente, principalmente, da queima de combustíveis fósseis pelo homem. A emissão anual pela ação do homem equivale a vinte e quatro gigatoneladas (2,4x10¹⁰ kg) (MIKKELSEN *et al.*, 2010). Não entrando no mérito do CO₂ ser, ou não, o grande vilão do Efeito Estufa devido às divergências existentes entre os inúmeros pesquisadores da área, existe um consenso mundial em reduzir as emissões de CO₂.

Há, a princípio, pelo menos três maneiras de reduzir a quantidade de CO₂ na atmosfera, sendo elas (HURST *et al.*, 2012; JENSEN *et al.*, 2011; RICHTER *et al.*, 2013; RAZALI *et al.*, 2012):

- Redução direta de emissões de CO₂ melhorando a eficiência;
- Captura e armazenamento (CCS);
- Captura e reuso (CCR) - sua utilização como fonte de matéria-prima para a produção de outros compostos.

Apesar do aumento da eficiência na utilização de combustíveis fósseis, a diminuição drástica da emissão de CO₂ parece pouco provável, segundo Li *et al.* (2014a), devido ao aumento da população e da crescente necessidade de alta qualidade de vida.

O processo de captura e armazenamento (CCS) abrange uma série de tecnologias e técnicas que sustentam a promessa de recuperar até 90% das emissões de CO₂ futuras de centrais elétricas e instalações industriais. Inicialmente o método consiste na coleta de CO₂, na sua purificação para gerar um vapor altamente concentrado e posterior compressão para ser transportado até seu destino final. Pode então ser enterrado no mar

(RIDGWELL *et al.*, 2011) ou em alguma formação geológica adequada para o sequestro (aquíferos salinos profundos ou depósito de carvão em desuso, por exemplo) (ORR, 2009). O CO₂ coletado também muitas vezes é destinado à recuperação avançada de petróleo - que consiste em bombear CO₂ em um campo de petróleo para ajudar a extrair mais combustíveis (HURST *et al.*, 2012; RICHTER *et al.*, 2013).

A principal desvantagem de CCS é o consumo de energia causado pelo processo de separação de CO₂ dos outros gases, compressão e transporte, impondo caros encargos financeiros (RICHTER *et al.*, 2013; AZAR *et al.*, 2006; RUBIN *et al.*, 2007; NAJAFABADI, 2015). O fator custo é crítico, pois pode elevar-se de 35-40% dos custos totais de CCS quando o local de captura está localizado a mais de 100-150 km de distância do local de armazenamento (uma situação muito comum em países europeus) (CENTI e PERATHONER, 2009). O armazenamento de CO₂ em algum lugar diferente da atmosfera, em longo prazo, pode gerar impactos ecológicos e ambientais futuros, que até hoje não são bem compreendidos (NAJAFABADI, 2015).

A maneira mais eficiente e viável para a recuperação de dióxido de carbono é capturá-lo onde ele está presente em grande volume e pureza, como por exemplo, a partir da produção de amônia, produção de óxido de etileno, processamento de gás, produção de H₂, gás natural liquefeito, síntese de Fischer-Tropsch, queima de carvão, biorefinarias e centrais elétricas (CENTI e PERATHONER, 2013; JENSEN *et al.*, 2011), pois, nestas fontes pontuais os problemas relacionados com purificação de contaminantes são menores do que quando se deseja recuperar CO₂ dos gases de processos de combustão (CENTI *et al.*, 2013; JENSEN *et al.*, 2011).

Outro fator que confirma a captura em fontes pontuais é que estas contribuem com 58% das emissões de CO₂, enquanto que o setor de transporte e setores residencial e comercial com 23 e 10%, respectivamente (HUFSCHMIDT *et al.*, 2004 *apud* JENSEN *et al.*, 2011). Com relação aos custos, pesquisadores da *American Physical Society* (APS) verificaram que o custo em se capturar CO₂ a partir do ar ambiente (300 vezes mais diluído do que em uma fonte pontual) irá custar pelo menos US\$ 600/tg de CO₂ capturada enquanto que a captura em uma planta de carvão (pontual) custaria US\$ 80/tg CO₂ (YANG *et al.*, 2010 *apud* JENSEN *et al.*, 2011).

As tecnologias disponíveis para a captura de CO₂ do gás de combustão, incluem, absorção de gás por solventes químicos, permeação através de membranas, destilação criogênica e adsorção de gás por adsorventes sólidos, porém, nenhum destes métodos se mostrou economicamente viável (USUBHARATANA *et al.*, 2006).

O método de Captura e Reuso (CCR) difere do método CCS no fato de que o CO₂ capturado passa a ser utilizado como fonte de matéria-prima para a produção de outros compostos. Muitos produtos químicos podem ser produzidos a partir do CO₂ como carbonatos cíclicos, carbonato de polipropileno, policarbonato (processo *Asahi Kasei*), ureia, ácido acetilsalicílico, ácido salicílico e metanol. Destacando entre esses, a ureia produzida mundialmente em maior quantidade em 2010 (157 milhões de toneladas) (OMAE, 2012). CO₂ pode ainda ser utilizado como solvente, por exemplo, na extração supercrítica (ARAKAWA *et al.*, 2001; GANESH, 2014).

Uma proposta interessante para o reuso do CO₂ é a metodologia de redução fotocatalítica para a produção de compostos energeticamente favoráveis e que venha a substituir o uso, pelo menos em parte, de combustíveis fósseis, já que estes podem se esgotar e ainda produzir mais CO₂. Essa técnica resolve tanto o problema dos efeitos negativos do excesso de carbono na atmosfera como também da crescente demanda de energia.

A redução fotocatalítica do CO₂ tem como produtos principais o metano e metanol. Estes obtidos a partir de fontes renováveis podem ser utilizados como sendo uma molécula armazenadora de hidrogênio, de onde o hidrogênio possa ser libertado por reforma catalítica e/ou como um produto de síntese (matéria-prima) para a produção de alcanos, alcenos, aromáticos sobre catalisadores zeolíticos (CENTI *et al.*, 2013; JENSEN *et al.*, 2011). Além disso, o metanol é uma excelente matéria-prima para as células a combustível, o que permite a substituição gradual de motores de combustão por motores elétricos alimentados por pilhas de combustível com base na utilização de metanol. Outra possibilidade de uso foi encontrada por Ola e Maroto-Valer (2014) que conseguiram produzir etanol a partir dessa técnica mostrando que o produto final pode ser prontamente utilizado como combustível veicular, sem a necessidade de alteração dos motores atuais.

2.2 Processo fotocatalítico para a redução do CO₂

A energia consumida na Terra em 1 h em 2001 ($4,7 \times 10^{16} \text{ J h}^{-1}$) foi 9 200 vezes menor do que a energia do Sol que atinge a Terra em um período equivalente ($4,3 \times 10^{20} \text{ J h}^{-1}$). Ou seja, toda a energia consumida na Terra em um ano pode ser fornecida a partir de energia solar em apenas 1 h (LEWIS e NOCERA, 2006; CHUEH *et al.*, 2010). Aproveitar esta energia solar pode contribuir significativamente para as nossas necessidades elétricas e químicas. Assim, a aplicação de alguma tecnologia, como a fotorredução catalítica do CO₂, para utilizar essa energia abundante e segura é muito desejada e vital para sustentar o ciclo de vida (MATSUOKA *et al.*, 2007).

A fotorredução catalítica de CO₂ é também conhecida como “fotossíntese artificial” devido à sua similaridade com o processo de fotossíntese realizada pelas plantas. A utilização de fotocatalisadores é análoga à clorofila das plantas. A diferença entre os dois processos é que a clorofila transforma energia luminosa solar em energia química, processando H₂O e CO₂ para geração de O₂ e glicose; enquanto que um fotocatalisador transforma H₂O e CO₂ em outros compostos orgânicos (SINGH *et al.*, 2014), como, por exemplo, monóxido de carbono (ZHAO *et al.*, 2012a), hidrogênio (OLA e MAROTO-VALER, 2014), metano (ZHAO *et al.*, 2012a), metanol (HWANG, *et al.*, 2004; WANG *et al.*, 2015a; GUI *et al.*, 2014a), ácido fórmico (INOUE *et al.*, 1979 *apud* TAHIR e AMIN, 2013a), formaldeído (INOUE *et al.*, 1979 *apud* TAHIR e AMIN, 2013a), etanol (ASI *et al.*, 2013), etileno (YANG *et al.*, 2011a) e etano (YANG *et al.*, 2011a).

Inoue *et al.* (1979 *apud* TAHIR e AMIN, 2013a) demonstraram pela primeira vez a reação de redução fotoeletrocatalítica do CO₂ para componentes orgânicos utilizando uma variedade de semicondutores ativados por uma lâmpada de Xe. Os semicondutores utilizados foram TiO₂, ZnO, CdS, SiC e WO₃ e como produtos foram obtidos ácido fórmico, metanol e formaldeído. Desde então, a grande demanda por novas fontes de energias renováveis e o agravamento da poluição ambiental gerada pelo excesso de CO₂ na atmosfera tem impulsionado a síntese e estudo de novos semicondutores para aumentar a eficiência e a seletividade da reação fotocatalítica para a geração de componentes energéticos de grande valor agregado (ANPO, 2013; TAHIR e AMIN, 2013a, IZUMI, 2013).

No processo de redução fotocatalítica de CO₂, o fotocatalisador é composto de dois níveis de energia periféricos, chamados de banda de valência (BV) e banda de condução (BC), os quais são responsáveis pelas propriedades de condutividade e

reatividade. A BV é caracterizada como a banda de maior energia na qual todos os níveis são ocupados por elétrons, enquanto que a BC é a de menor energia sem a presença de elétrons. O intervalo de energia (ΔE_g) ou diferença de potencial entre as duas bandas é chamado de *band gap* (largura da banda proibida). A reação fotocatalítica inicia-se quando o fotocatalisador absorve um fóton com energia igual ou superior à sua *band gap*. O elétron excitado (e^-) é transferido para a banda de condução, gerando uma lacuna (h^+) com carga positiva na banda de valência (OHTANI, 2010; ZHANG *et al.*, 2012; TAHIR e AMIN, 2013a).

Uma vez gerado o par elétron/lacuna, essas espécies carregadas podem seguir as seguintes trajetórias Figura 1) (KABRA *et al.*, 2004; CENTI e PERATHONER, 2013a; OHTANI, 2010). Os elétrons e as lacunas podem se recombinar na superfície do catalisador- Recombinação Superficial (Trajetória A) ou no seu interior, denominada Recombinação Volumétrica (Trajetória B). Ambos os casos não são desejados, pois haverá dissipação de energia e, conseqüentemente diminuição do rendimento. Em contrapartida, após a ativação do fotocatalisador os elétrons foto gerados podem reagir com o CO_2 e H^+ para a geração dos produtos de interesse (Trajetória C) e as lacunas fotoexcitadas podem reagir com a H_2O para produzir O_2 e H^+ (Trajetória D).

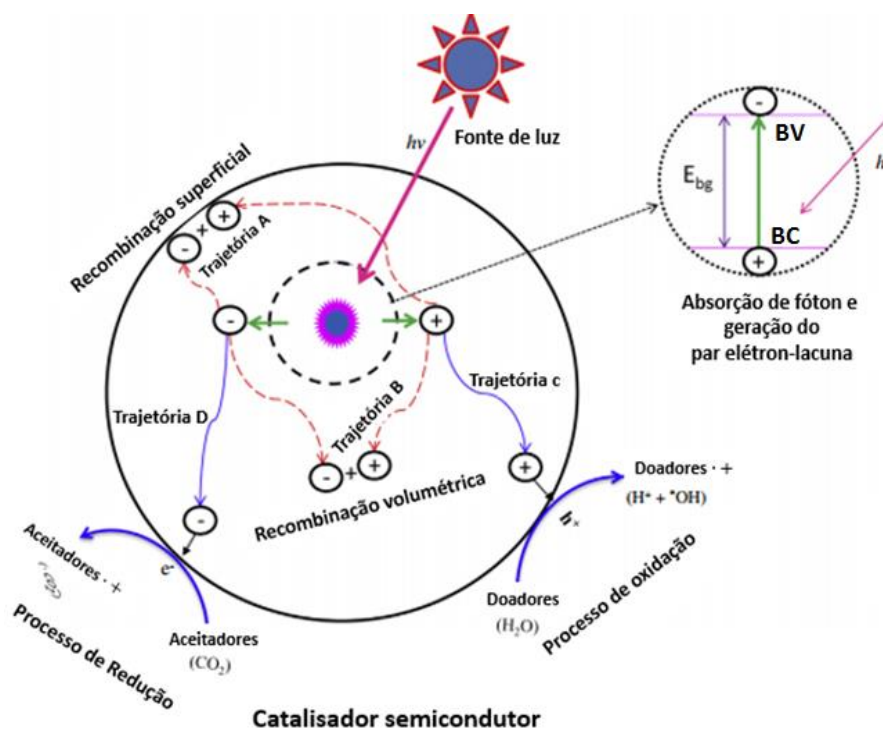


Figura 1-Mecanismos e trajetórias do processo de oxidação e redução fotocatalítica na superfície de um fotocatalisador heterogêneo. (+) lacuna e (-) elétron

Fonte: Adaptado de TAHIR e AMIN (2013a)

Para que as reações aconteçam, a posição da *band edge* (limite da banda) do fotocatalisador e o potencial redox das espécies químicas envolvidas devem ser compatíveis. A Figura 02 ilustra as posições da *band edge* para diferentes tipos de semicondutores.

Para que ocorra a redução do CO_2 e a separação da água, a banda de condução deve estar em uma posição mais alta (mais negativa) do que o potencial de redução das reações $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$, CH_4/CO_2 ($\text{CH}_3\text{OH}/\text{CO}_2$, HCHO/CO , HCOOH/CO_2 ou CO/CO_2), enquanto que a posição da banda de valência deve ser menor (mais positiva) do que a do potencial redox do $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (CENTI e PERATHONER, 2013a).

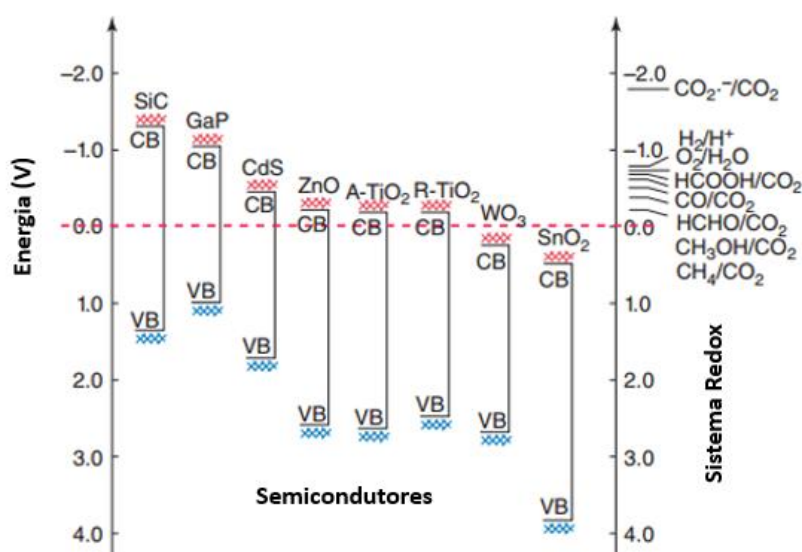


Figura 2-Potenciais da banda de condução e valência do semicondutor vs. nível de energia dos pares redox.

Fonte: Adaptado de Centi e Perathoner (2013a)

Como o CO_2 é um composto termodinamicamente inerte e muito estável, nem todos os elétrons fotoexcitados gerados que atingem a superfície do fotocatalisador, conseguem reduzi-lo (LI *et al.*, 2014a). De uma maneira geral, os elétrons fotogerados em um nível de potencial de redução mais elevado podem oferecer uma força motriz (ou sobre potencial) para realizar as reações químicas esperadas. O potencial de redução mede a capacidade de uma espécie química para ganhar elétrons. Espécies com um menor potencial de redução (mais positivo) vão ganhar elétrons (ou seja, serão reduzidos) e aqueles com maior potencial de redução (mais negativo) vão perder elétrons (ou seja, serão oxidados) (LI *et al.*, 2013a; LI *et al.*, 2014a). Assim, para a redução do CO_2 , os elétrons no semicondutor devem apresentar obrigatoriamente um potencial químico mais negativo, enquanto que para a oxidação da água, as lacunas devem estar no nível de

potencial mais positivo. As Equações 1 a 8 (Tabela 1) ilustram as principais reações envolvidas no processo e seus respectivos potenciais de redução padrão em pH=7 (LI *et al.*, 2014a; CENTI e PERATHONER, 2013a).

A transferência de um elétron ao CO₂ é altamente endergônica (Equação 1), devido à afinidade eletrônica adiabática negativa do CO₂. Após esta transferência a estrutura linear do CO₂ altera-se para uma estrutura angular entre os átomos O-C-O resultando em uma redução irreversível (SCIBIOH e VISWANATHAN, 2004).

Se a reação de redução de CO₂ for realizada com H₂O, observa-se que a reação com H₂ (Equação 7) é mais favorável do que a reação com CO₂ (Equação 1), pois a primeira apresenta um potencial de redução padrão mais baixo (ou mais positivo +0,81 V) do que o potencial de redução do CO₂ para gerar CO₂⁻. Observando os potenciais de redução da reação de formação do CH₄ e CH₃OH (Equações 5 e 6) observa-se que há uma maior facilidade em se produzir CH₄ do que CH₃OH (CENTI e PERATHONER, 2013a; LI *et al.*, 2014a). No entanto, a desvantagem cinética faz com que a formação de metano ou de metanol seja mais difícil do que o monóxido de carbono, formaldeído e ácido fórmico, porque mais elétrons são requeridos para as reações de metano e metanol (LI *et al.*, 2014a).

Tabela 1- Resumo dos potenciais de redução para as reações das meias-células, a pH 7, em solução aquosa em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio.

Reação	$E^0(V \text{ vs } NHE)$	
$CO_2 + e^- \rightarrow CO_2^-$	-1,90	(01)
$CO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow HCOOH$	-0,61	(02)
$CO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow CO + H_2O$	-0,53	(03)
$CO_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow HCHO + H_2O$	-0,48	(04)
$CO_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow CH_3OH + H_2O$	-0,38	(05)
$CO_2 + 8H^+ + 8e^- \rightarrow CH_4 + 2H_2O$	-0,24	(06)
$2H_2O + 4h^+ \rightarrow O_2 + 4H^+$	+0,81	(07)
$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	-0,42	(08)

Fonte: LI *et al.* (2014a); CENTI e PERATHONER (2013a).

Embora a fotorredução de CO₂ apresente um potencial elétrico negativo (JEYALAKSHMI *et al.*, 2013; LI *et al.*, 2014a), atualmente uma das maiores desvantagens é a baixa eficiência e seletividade na conversão dos produtos desejados.

Muitos pesquisadores atribuem essa baixa eficiência a (CENTI e PERATHONER, 2013a; LI *et al.*, 2014a; DAS e WAN-DAUD, 2014):

- Desacoplamento entre a capacidade de absorção de semicondutor e do espectro solar;
- Rápida recombinação elétron-lacuna (Pares de elétrons/lacunas fotogerados possuem um tempo de recombinação na ordem de 10^{-9} s, enquanto que a interação química com espécies adsorvidas possui um tempo de 10^{-8} - 10^{-3} s);
- Baixa solubilidade da molécula de CO_2 na água (33 μmol em 1 mL de água a 100 kPa e temperatura ambiente);
- Presença de competição entre a reação de redução da água a hidrogênio com a redução de CO_2 .
- Reações inversas durante a redução de CO_2 ;

Assim, o objetivo principal dos pesquisadores é vencer essas limitações, buscando alterar a morfologia/cristalinidade dos fotocatalisadores conhecidos, sintetizar novos fotocatalisadores que adsorvam CO_2 com facilidade, e que liberem rapidamente os produtos formados dos seus sítios ativos, determinar as melhores condições reacionais e reatores, bem como descrever os mecanismos reacionais que descrevem o processo.

2.3 Fotocatalisadores

2.3.1 Catalisadores empregados na fotorredução do CO_2

Com o objetivo de melhorar a eficiência e a seletividade dos produtos de alto valor econômico, a procura por um catalisador eficiente para ser utilizado no processo de redução fotocatalítica de CO_2 resultou em uma lista de possibilidades de fotocatalisadores quase infinita.

Dentre os catalisadores sintetizados, o dióxido de titânio é amplamente empregado por reunir as seguintes características: não tóxico, baixo custo, insolubilidade em água, fotoestabilidade, estabilidade química em ampla faixa de pH, possibilidade de imobilização em sólidos, alta atividade catalítica e bons potenciais de transferência de carga (KITANO *et al.*, 2007; KHO *et al.*, 2010; CENTI e PERATHONER, 2014; BUMAJDAD e MADKOUR, 2014).

A energia necessária para ativar o TiO_2 é de cerca de 3,2 eV (fase anatase), o que corresponde à radiação UV de comprimento de onda menor do que 387 nm (CENTI e PERATHONER, 2014; GUAN *et al.*, 2003; XIA *et al.*, 2007). Isto dificulta a utilização

do TiO_2 como fotocatalisador ativado à luz solar como fonte de radiação, uma vez que comprimentos de onda nesta faixa representam apenas 5% do espectro solar que atinge a superfície terrestre, resultando em um pequeno rendimento quando a luz solar é utilizada para ativar este semiconductor (CENTI e PERATHONER, 2014). Como a região de luz visível (comprimentos de onda entre 400 e 750 nm) corresponde a 43% do espectro solar, é evidente que, quando se deseja um fotocatalisador que aproveite essa energia, é necessário modificar TiO_2 (GUAN *et al.*, 2003; XIA *et al.*, 2007). A modificação mais utilizada nos últimos anos é a metodologia de dopagem utilizando metais ou não-metais.

Na dopagem do TiO_2 (Figura 03), elétrons foto-excitados são transferidos a partir da banda de condução do TiO_2 para as partículas de metais (Fe, Zn, W, Ag, Au, Rh, Pt, Cu, Sn, Ni) ou não metais (C, N, S, B, F, I, etc.), e as lacunas permanecem na superfície do TiO_2 , ocorrendo assim, a separação eficiente do par elétron-lacuna. Se não ocorrer essa separação, os elétrons e lacunas formados que poderiam ser utilizados para a geração dos produtos de interesse, são perdidos através de dissipação de energia improdutivo, prejudicando dessa forma, a atividade fotocatalítica do semiconductor. A dopagem pode ainda introduzir estados de defeito (estados *interband*). Assim, ocorre o estreitamento da *band gap* do fotocatalisador e alterações em suas propriedades eletrônicas e óticas (PARK *et al.*, 2013; CENTI e PERATHONER, 2014; BUMAJDAD e MADKOUR, 2014).

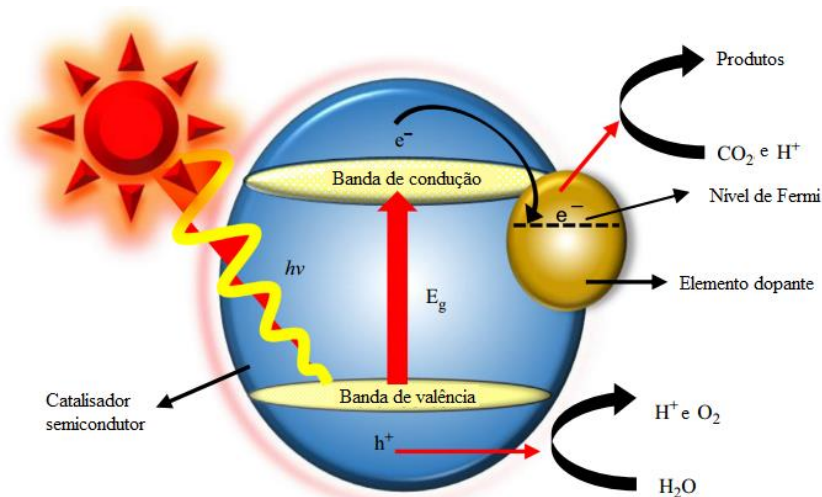


Figura 3-Mecanismo da fotorredução do CO_2 utilizando a técnica de dopagem em TiO_2 .

Fonte: Adaptado de DAS e WAN DAUD (2014)

Pan *et al.* (2010) doparam diversos metais (V, Fe, Ce, Cu e Cr) em TiO_2 e verificaram que íons de ferro bem dispersos na superfície de TiO_2 apresentam um potencial de elevar a atividade fotocatalítica.

O trabalho realizado por Gui *et al.* (2014b) mostra claramente o efeito de metais de transição comuns utilizados como dopantes em MWCNT@TiO₂, sendo MWCNT nanotubos de carbono do tipo núcleo-casca. Neste trabalho observou-se que CuO, Fe₂O₃ e CoO possuem valores da banda de valência (E_{BV}) e banda de condução (E_{BC}) dentro da *band gap* do TiO₂, o que permite a transferência de elétrons do TiO₂ para estes metais óxidos através dos caminhos ilustrados na Figura 4a. CuO e Fe₂O₃ apresentaram os melhores resultados entre todos os óxidos testados devido à transferência efetiva de elétrons, resultando em supressão da recombinação elétron-lacuna, aumentando assim, o rendimento fotocatalítico. Pela maior E_{BC} do NiO quando comparado com o TiO₂, a transferência de elétrons de TiO₂ para NiO não é possível, ocorrendo, no sentido oposto, ou seja, a partir do NiO para TiO₂ (Figura 4b). A E_{BC} do ZnO-MWCNT@TiO₂ e do TiO₂ são iguais (Figura 4c), resultando na não ativação deste fotocatalisador sob luz solar.

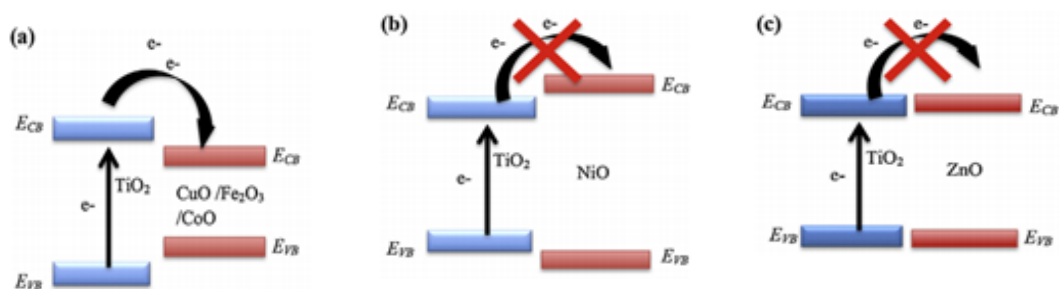


Figura 4-Proposta de transferência de cargas entre TiO₂ e dopantes de óxido de metais seletivos.

Fonte: Adaptado de Gui *et al.* (2014b)

Os princípios da técnica de dopagem se enquadram também na utilização de metais na superfície de TiO₂, a fim de evitar a recombinação das espécies geradas fotoexcitadas, para a geração dos produtos de interesse sem que ocorra um estreitamento significativo da *band gap*, ou seja, o fotocatalisador será ativado principalmente por luz UV, porém com grande atividade fotocatalítica. Cu-TiO₂ foi sintetizado por Tseng *et al.* (2002) por um método sol-gel modificado. A redução fotocatalítica foi conduzida em um reator de quartzo com a lâmpada de UV no centro. O rendimento de metanol para este fotocatalisador foi de 250 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ após 20 h de irradiação. A adição de cobre aumentou a eficiência catalítica devido ao metal agir como aprisionador de elétrons reduzindo a probabilidade da recombinação elétron-lacuna.

A adição de sítios básicos sobre a superfície do fotocatalisador pode ser uma estratégia que pode promover eficazmente a redução fotocatalítica. Sendo assim, Li *et al.* (2014b) adicionaram sítios básicos na superfície de nanotubos de titânio (TNTs) com a

introdução de MgO e ativaram o fotocatalisador com irradiação UV. MgO desempenha um papel crítico, pois apresenta forte capacidade de adsorção de CO₂ e inicia a reação por meio da ligação de Mg com a molécula de CO₂ formando um carbonato de magnésio, que é um intermediário importante na reação de produção de metano e, apresenta uma maior reatividade quando comparada com a molécula de dióxido de carbono linear. A partir da molécula de água, hidrogênio atômico reage com o carbonato de magnésio para formar metano. A incorporação de Pt em MgO/TNTs aumentou a taxa de produção de metano de 15 ppm.h⁻¹.cm⁻² para 100,22 ppm.h⁻¹.cm⁻² devido ao efeito sinérgico entre a rápida taxa de transferência de elétrons em MgO/TNTs e a eficiente separação elétron-lacuna promovida por Pt.

2.3.2 Fotocatalisadores suportados

As zeólitas são materiais microporosos que geralmente apresentam uma alta área superficial (maiores que 350 m².g⁻¹), diâmetro de microporos variável (na faixa de 2 a 12Å), alta estabilidade térmica (desde 200°C a 1000°C) e alta estabilidade química (BRECK, 1974; GIANNETTO PACE *et al.*, 2000). São frequentemente utilizados como suportes para diversas aplicações fotocatalíticas, como degradação de corantes (NEZAMZADEH-EJHIEH e HUSHMANDRAD, 2010), decomposição de poluentes (ANPO, 1997a), produção de H₂ (NAJAFABADI e TAGHIPOUR, 2014; WHITE e DUTTA, 2011; RYU *et al.*, 2007) e muitas outras aplicações. Assim, percebendo as vantagens da utilização dos suportes zeolíticos em outros processos fotocatalíticos, Anpo e colaboradores na década de 1990 utilizaram pela primeira vez, zeólitas microporosas como suportes de fase ativa na reação de redução fotocatalítica de CO₂ em produtos de alto valor energético, como CH₄ e CH₃OH (ANPO, 2013). Os principais trabalhos utilizando zeólitas são apresentados na Tabela 02.

Anpo *et al.* (1997b) sintetizaram partículas de óxidos de titânio com coordenação tetraédrica extremamente pequenas e bem dispersas dentro de cavidades zeolíticas Y. A utilização de zeólita melhorou acentuadamente a formação dos produtos (CH₄, CH₃OH) em comparação com o uso de TiO₂ *bulk* em pó. A presença de óxido de titânio tetraédrico resultou em bandas de absorção em menores comprimentos de ondas (270-330 nm) quando comparado com o TiO₂ *bulk* e também, aumentou o tempo de vida do estado excitado dos portadores de transferência de carga para 54 μs, sendo muito maior do que para o TiO₂ *bulk*, da ordem de nano segundos.

Assim como discutido, o dióxido de titânio é muito utilizado como fase ativa nos trabalhos com zeólitas. A técnica de dopagem com metais também é utilizada em fotocatalisadores suportados com o objetivo de aumentar a atividade fotocatalítica. Anpo *et al.* (1997b) utilizaram platina como agente dopante de Ti-zeólita Y e constataram um aumento da produção de metano e uma diminuição significativa da produção de metanol. Srinivas *et al.* (2011) avaliaram a adição de Cu em TiO₂/zeólita A em uma reação em fase líquida utilizando uma solução aquosa de NaOH como agente redutor, sob irradiação UV, e verificaram apenas a formação de ácido oxálico (65,6 $\mu\text{g. g}_{\text{cat}}^{-1}$). Já, mais recentemente, Wang *et al.* (2015a) verificaram que a adição de Cu ou Co em TiO₂/ZSM-5 aumentou significativamente a taxa de produção de metanol para 50,05 e 35,12 $\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$, respectivamente, quando comparado com a taxa de metanol gerada utilizando TiO₂ bulk (17,7 $\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$) e com o fotocatalisador composto apenas de TiO₂/ZSM-5 (26,53 $\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$). Cu-TiO₂/ZSM-5 e Co-TiO₂/ZSM-5 apresentaram as melhores atividades fotocatalíticas devido ao fato de que Cu e Co inibem a recombinação de cargas por aprisionamento de elétrons (*trapping electrons*), pela melhor dispersão de TiO₂ e pela maior adsorção de CO₂ sobre a elevada área superficial de ZSM-5. No entanto, quando não havia o suporte ZSM-5, a atividade fotocatalítica do TiO₂, Cu-TiO₂ e Co-TiO₂ obtidos foram muito menores, o que indica que o suporte ZSM-5 e que a dopagem de Cu ou Co trabalharam sinergicamente.

As zeólitas provaram-se efetivas no aumento da atividade fotocatalítica. Os pequenos canais ordenados podem transferir moléculas interpartículas rapidamente, enquanto que a sua grande área superficial pode aumentar o aproveitamento da luz e ainda, facilitar a adsorção de moléculas de reagentes. Observa-se que a reação pode ser realizada tanto em meio gasoso como líquido e que a ativação por luz ultravioleta é preferível nestes sistemas justamente porque o suporte zeolítico desloca o *band gap* do catalisador para menores comprimentos de onda quando comparado com o TiO₂ *bulk*.

Tabela 2-Fotocatalisadores suportados em zeólitas na reação de redução fotocatalítica de CO₂.

Catalisadores	Reagentes	Fonte de radiação*/ intensidade da luz	Variáveis operacionais (T/P/t/m)**	Principais produtos obtidos para o melhor catalisador***	Referência
TiO ₂ TiO ₂ /ZSM-5 Cu- TiO ₂ /ZSM-5 Co- TiO ₂ /ZSM-5 (40 % de TiO ₂ e 2% de Co ou Cu)	0,5 g de catalisador 500 mL NaHCO ₃ 0,1 M CO ₂ Ultra pureza	14 W (254 nm)/ 0,97 mW/cm ²	25°C/PA/12h/ meio líquido	Com Cu-TiO ₂ /ZSM-5 CH ₃ OH: 50,05 μmol.g ⁻¹ .h ⁻¹	Wang <i>et al.</i> (2015a)
Cu/TiO ₂ /zeólita A (0-5,0 % de Cu)	0,3 g de catalisador 100 mL de H ₂ O ou NaOH 0,2 mol/L	250 W/-	-/-/20h/meio líquido	Com 2% de Cu/TiO ₂ /A Ácido oxálico: 65,6 μg.g _{cat} ⁻¹ . h ⁻¹	Srinivas <i>et al.</i> (2011)
Ti-β hidrofílica (Si/Ti=60) Ti-β hidrofóbica (Si/Ti=60) Ti-FSM-16 (1.0 % de TiO ₂)	0,05 g de catalisador CO ₂ (36 μmol), H ₂ O (180 μmol),	100W (λ>250 nm)/-	50°C/-/fase gasosa	Com Ti-FSM-16 CH ₃ OH ≈ 24 μmol.g _{Ti} ⁻¹ .h ⁻¹ CH ₄ ≈ 2 μmol.g _{Ti} ⁻¹ .h ⁻¹	Ikeue <i>et al.</i> (2001a)
Pt-Ti/Y (1,0 % as Pt)	0,15 g de catalisador, CO ₂ (24 μmol) H ₂ O (120 μmol)	75W (λ >280 nm)/-	55°C/-/fase gasosa	CH ₃ OH ≈ 2 μmol.g _{Ti} ⁻¹ .h ⁻¹ CH ₄ ≈ 13 μmol.g _{Ti} ⁻¹ .h ⁻¹	Anpo <i>et al.</i> , (1997b)
Ti-PVG (glass vycor) Ti-ZSM-5 Ti-Y	-	75W/-	50°C/PA/fase gasosa	Com Ti-ZSM-5: CO ≈ 0,3 μmol.g ⁻¹	Yamashita <i>et al.</i> (1995)

*Todas as lâmpadas utilizadas foram de mercúrio.

**t/T/P/m indicam: Tempo de irradiação/temperatura/pressão/modo (fase gasosa ou líquida).

TA e PA indicam, temperatura ambiente e pressão atmosférica, respectivamente.

‘-’ não mencionado no trabalho original.

***As unidades originais apresentadas nos artigos foram mantidas.

Os efeitos do tamanho de poro e da geometria das cavidades dos suportes na eficiência fotocatalítica foram estudados comparando suportes mesoporosos (Ti-MCM-41 e Ti-MCM-48) com zeólitas microporosas (TS-1 com estrutura MFI), ambas contendo titânio, pela primeira vez por Anpo *et al.* (1998a) e Yamashita *et al.* (1998). Todas as amostras suportadas produziram quantidade considerável de CH₃OH, enquanto que a formação de CH₄ foi o principal produto quando se utilizou o TiO₂ *bulk*, afirmando que o produto a ser obtido depende fortemente da natureza do fotocatalisador. Os catalisadores testados apresentavam as seguintes características estruturais: TS-1 apresentava um pequeno tamanho de poro (aproximadamente 5,7 Å) e uma estrutura de canal tridimensional; Ti-MCM-41 apresentava um tamanho de poro grande (> 20Å), mas uma estrutura de canal unidimensional e Ti-MCM-48 apresentava tanto um grande tamanho do poro (> 20 Å) como canais tridimensionais. Assim, a maior reatividade e seletividade para a formação de CH₃OH foi obtida utilizando Ti-MCM-48, pois, combinou-se um elevado estado de dispersão das espécies de óxido de titânio e o grande tamanho dos poros tendo uma estrutura de canal tridimensional, além de apresentar um elevado teor de óxido de titânio altamente disperso coordenados tetraedricamente no interior de suas cavidades.

Muitos pesquisadores verificaram que a adição de titânio em peneiras moleculares aumentava significativamente a taxa de produção de metanol quando comparado com fotocatalisadores suportados em zeólitas microporosas e em TiO₂ *bulk*. Assim, muitas outras peneiras moleculares foram testadas como Ti-SBA-15 (HWANG *et al.*, 2005), Ti/FSM-16 (IKEUE *et al.*, 2001b) e Ti-HMS (YAMASHITA *et al.*, 2004), Ti-KIT-6 (HUSSAIN *et al.*, 2015a) e Ti-TUD-1 (HAMDY *et al.*, 2014) (Tabela 03).

Hwang *et al.* (2005) avaliaram a influência do suporte na redução fotocatalítica comparando os mesmos fotocatalisadores utilizados por Anpo *et al.* (1998a) e Yamashita *et al.* (1998) com Ti-SBA-15 (Si/Ti= 270). Com radiação UV, Ti-SBA-15 apresentou atividade fotocatalítica 20 vezes mais elevada do que Ti-MCM-48 e Ti-MCM-41. A maior atividade de Ti-SBA-15 (69 Å) pode ser devido ao seu maior tamanho de poro quando comparado com Ti-MCM-41 (27-29 Å) e Ti-MCM-48 (27-29 Å). Em particular, o rendimento da reação fotocatalítica utilizando Ti-SBA-15 foi 240 vezes maior para a produção de CH₄ e 4 000 vezes maior para a produção de CH₃OH quando comparada com o TiO₂ *bulk* (HWANG *et al.*, 2004).

Tabela 3-Suportes mesoporosos

Catalisador	Reagentes	Fonte de radiação/ intensidade da luz*	Variáveis operacionais (T/P/t/m)**	Principais produtos obtidos para o melhor catalisador***	Referência
TiO ₂ /KIT-6 (1-90% de TiO ₂ em KIT-6)	0,2 g de catalisador, H ₂ O/CO ₂ = 0,1	300 W/-	TA/PA/5h/ fase gasosa	Com TiO ₂ (20%)/KIT-6 CH ₄ : 44,5568 μmol.g ⁻¹ CH ₃ OH: 1,0871 μmol.g ⁻¹ CO: 120,5447 μmol.g ⁻¹	Hussain <i>et al.</i> (2015a)
Ti-SBA-15 Ti-KIT-6 (Si/Ti=200, 100 e 50)	0,2 g ou 0,5 g de catalisador, CO ₂ H ₂ O	300W/-	TA/PA/-/ fase gasosa	Com Ti-KIT-6 (Si/Ti = 100) CH ₄ : 4,15 μmol.g ⁻¹ .h ⁻¹	Hussain <i>et al.</i> (2015b)
Ti-KIT-6 (Si/Ti=200, 100 e 50)	0,5 g de catalisador, CO ₂ , H ₂ O	300 W/-	-/-/3h/ fase gasosa	Ti-KIT-6 (Si/Ti=100) CH ₄ : 450 μmol.g ⁻¹ .h ⁻¹	Hussain <i>et al.</i> (2013)
Ti-TUD-1 (Si/Ti = 1000-10)					
ZnO-Ti-TUD-1 (Si/Ti = 100; Si/Zn = 10)	0,1 g de catalisador, CO ₂ H ₂ O	120 W (280<λ<650 nm) /-	-/-/8h/ fase gasosa	Para Ti-TUD-1 (Si/Ti=112) CH ₄ ≈11,5 ppm C ₂ H ₄ ≈2 ppm C ₂ H ₆ ≈ 5 ppm	Hamdy <i>et al.</i> (2014)
Cr-Ti-TUD-1 (Si/Ti = 100 e Si/Cr = 100)					
Ti-MCM-41 (Si/Ti =200, 100 e 50)	0,1 g de catalisador 300 mL de 0,2 mol/L de NaOH, H ₂ O ou 0,2 mol/L de MEA	9W (254 nm)/ 32 μW/cm ²	40°C/-/8h/ fase líquida	Para Ti-MCM-41(Si/Ti=50) CH ₄ : 62,42 μmol.g ⁻¹ .h ⁻¹ com MEA como agente redutor	Wu <i>et al.</i> (2014)
Ti-MCM-41 (Si/Ti=100) Ti-MCM-48 (Si/Ti=80) Pt- Ti-MCM-48	150 mg de catalisador, CO ₂ (24 μmol) H ₂ O (120 μmol)	-/(λ>280 nm)	55°C/-/fase gasosa	Com 1 %Pt-Ti-MCM-48 CH ₃ OH ≈ 14 μmol.g _{Ti} ⁻¹ .h ⁻¹	Yamashita <i>et al.</i> (1998)

Tabela 03- continuação

Ti-MCM-41 (Si/Ti=100) Ti-MCM-48 (Si/Ti=80) TS-1 (Si/Ti=85) Ti-SBA -15 (Si/Ti= 270)	0,05 g de catalisador CO ₂ (36 μmol), H ₂ O (180 μmol),	Hg 100 W (λ>250 nm) ou Xe 300W (λ >350 nm)	50°C/-/-fase gasosa	Com Ti-SBA -15 CH ₃ OH = 27,7 μmol.g _{Ti} ⁻¹ .h ⁻¹ CH ₄ =106 μmol.g _{Ti} ⁻¹ .h ⁻¹	Hwang <i>et al.</i> (2005)
Ce-TiO ₂ -SBA-15 (1-3% de Ce e Ti/Si: 1 a 4)	0,2 g de catalisador, CO ₂ H ₂ O	Xe 450 W/ 400 mW/cm ²	TA/PA/1h/ fase gasosa	CH ₄ : 7,9 μmol.g _{cat} ⁻¹ CO: 7,5 μmol.g _{cat} ⁻¹	Zhao <i>et al.</i> (2012a)
Ti-SBA-15 (0,05% de Ti)	0,05 g de catalisador CO ou CO ₂ , H ₂ ou H ₂ O	120 W/ 1,5.10 ⁵ μW/cm ²	40°C/0,1 MPa/7h / fase gasosa	Com Ti-SBA-15 e CO + H ₂ O: CH ₄ : 49,75 μmol.g _{Ti} ⁻¹ .h ⁻¹ C ₂ H ₄ : 28,93 μmol.g _{Ti} ⁻¹ .h ⁻¹ C ₂ H ₆ : 42,81 μmol.g _{Ti} ⁻¹ .h ⁻¹	Yang <i>et al.</i> (2011a)
TiO ₂ /SBA-15 (10 a 65 % de TiO ₂) Cu/TiO ₂ /SBA-15 (2 % de Cu e 45% de TiO ₂)	0,05 g de catalisador 550 mL de NaOH 0,1 mol/L, CO ₂	halogeneto 400W (365 nm)	42°C/ -/ fase líquido	Com 2 % Cu/45 % TiO ₂ /SBA- 15 CH ₃ OH : 627 μmol.g ⁻¹	Yang <i>et al.</i> (2009)
Ti-SBA-15	CO ₂ (36 μmol), H ₂ O (180 μmol)	-	55°C/-/-/ fase gasosa	CH ₃ OH: 6400 μmol.mol _{TiO₂} ⁻¹ .h ⁻¹ CH ₄ : 1664 μmol.mol _{TiO₂} ⁻¹ .h ⁻¹	Hwang <i>et al.</i> (2004)
Ti/FSM-16 (1% de Ti) por vários métodos de preparação	0,05 g de catalisador CO ₂ (36 μmol) H ₂ O (180 μmol),	100W/-	50°C/-/-/fase gasosa	Ti-FSM-16 (por ancoramento) CH ₃ OH≈ 50 μmol.g _{cat} ⁻¹ .h ⁻¹ CH ₄ ≈ 290 μmol.g _{cat} ⁻¹ .h ⁻¹	Ikeue <i>et al.</i> (2001b)
Ti-HMS (1,1 a 28 % de TiO ₂)	0,05 g de catalisador, CO ₂ (36 μmol) H ₂ O (180 μmol)	75W (λ>250 nm)/-	55°C/-/ fase gasosa	Com 1,1 % de Ti-HSM CH ₃ OH≈0,05 μmol.g _{Ti} ⁻¹ .h ⁻¹ CH ₄ ≈0,6 μmol.g _{Ti} ⁻¹ .h ⁻¹	Yamashita <i>et al.</i> (2004)

*Todas as lâmpadas utilizadas foram de mercúrio, exceto quando indicadas.

**t/T/P/m indicam: Tempo de irradiação/temperatura/pressão/mo (fase gasosa ou líquida).

TA e PA indicam, temperatura ambiente e pressão atmosférica, respectivamente. ‘-’ não mencionado no trabalho original.

***As unidades originais apresentadas nos artigos foram mantidas

Outras peneiras moleculares, FSM-16 (IKEUE *et al.*, 2001b) e HMS (YAMASHITA *et al.*, 2004), foram utilizadas como suportes para a incorporação de titânio no processo de fotorredução do CO₂. A utilização do fotocatalisador Ti/FSM-16 na presença de CO₂ e H₂O, levou à formação de CH₃OH e CH₄ como produtos principais. Embora o catalisador Ti-HMS catalise a formação dos produtos de interesse, este catalisador exibiu a menor seletividade para a formação de CH₃OH quando comparado com outros catalisadores que apresentam espécies de óxido de titânio com coordenação tetraédrica em sua estrutura (IKEUE *et al.*, 2001a; ANPO *et al.*, 1998a; YAMASHITA *et al.*, 1998; ANPO *et al.*, 1998b).

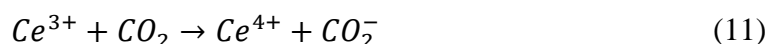
Hussain *et al.* (2015a) sintetizaram peneiras moleculares mesoporosas TiO₂/KIT-6. Observou-se que o teor de TiO₂ adicionado ao suporte influencia diretamente na seletividade para a formação dos produtos. Com o fotocatalisador composto de 20% de TiO₂ em KIT-6 foram obtidos CH₄, CH₃OH e CO (44,56; 1,09 e 120,55 μmol.g⁻¹, respectivamente), enquanto que, o fotocatalisador com 90% de TiO₂/KIT-6 apresentou somente produção de H₂ (154,53 μmol.g⁻¹). O fotocatalisador 20% TiO₂/KIT-6 apresentou um bom desempenho devido à contribuição combinada do elevado estado de dispersão das espécies de óxido de titânio com fase anatase e a menor formação de aglomerados de TiO₂ (HUSSAIN *et al.*, 2015b; HUSSAIN *et al.*, 2013). Este catalisador, por apresentar mais sítios ativos e uma maior área específica, apresentou uma maior adsorção de dióxido de carbono, o que geralmente significa maior seletividade na produção de CH₄, CH₃OH e CO. No entanto, o fotocatalisador sintetizado com grande quantidade de titânio apresentou maior adsorção de H₂O, resultando em maior seletividade para a produção de H₂.

A dopagem apresenta-se também como uma estratégia eficaz no aumento da atividade fotocatalítica em sistemas zeolíticos. Alguns pesquisadores estudaram a dopagem de platina (ANPO *et al.*, 1998b), cério (ZHAO *et al.*, 2012a), ouro (MEI *et al.*, 2013) e cobre (YANG *et al.*, 2009) em peneiras moleculares.

Anpo *et al.* (1998b) verificaram que a adição de Pt sobre o Ti-MCM-48 é eficaz no aumento da atividade e seletividade fotocatalítica, na qual apenas a formação de CH₄ é promovida, acompanhado por uma diminuição dos rendimentos de CH₃OH. Jo *et al.* (2015) verificaram que o aumento do teor de CaO de 5 para 10% em massa sobre Ti-Si-MCM-41 resultou em um fotocatalisador mais eficiente, devido ao fato do óxido de cálcio aumentar a adsorção de CO₂ na superfície do fotocatalisador e por suprimir a recombinação elétron-lacuna.

Yang *et al.* (2009) estudaram a dopagem de 2% em massa de Cu em Ti-SBA-15. Em todos os catalisadores TiO₂/SBA-15 foram observados apenas a presença de fase anatase e menor tamanho de cristalito quando comparado com TiO₂ não-suportado, indicando que SBA-15 controla o tamanho do cristalito da fase ativa. A adição de 2 % de Cu em TiO₂/SBA-15 foi eficaz em promover a redução de CO₂, onde os aglomerados de cobre serviram como uma armadilha de elétrons para reduzir a taxa de recombinação elétron-lacuna. O fotocatalisador 2%Cu/TiO₂/SBA-15 apresentou a maior atividade fotocatalítica, que foi cerca de 1,2 vezes maior do que o catalisador não suportado 2%Cu/TiO₂, e cerca de 1,1 vezes maior do que 45%TiO₂/SBA-15. Cabe ressaltar que neste trabalho a porcentagem de cobre adicionada foi estipulada de acordo com a literatura, na qual 2% de Cu era o adicionado apenas sobre TiO₂, não sendo realizados testes para a verificação do melhor teor de cobre adicionado sobre TiO₂/SBA-15. Mei *et al.* (2013) avaliaram a influência de ouro no mesmo suporte. O rendimento de CH₄ foi significativamente mais elevado para a amostra de Au/Ti/SBA-15 quando comparado com Ti/SBA-15, reforçando a importância da adição de agente dopante no fotocatalisador.

Cério dopado em óxido de titânio foi disperso em SBA-15 (Ce-TiO₂-SBA-15) por Zhao *et al.* (2012a). A adição de Ce em TiO₂ aumentou em até quatro vezes a taxa de produção de monóxido de carbono quando comparado com TiO₂ *bulk*. O aumento da atividade com o uso de cério está relacionado com o par redox Ce⁺³/Ce⁺⁴ que facilita a separação elétron-lacuna. É conhecido que íons Ce⁺⁴ podem aprisionar elétrons foto-excitados nas interfaces CeO₂/TiO₂ através da equação 09. Os íons Ce⁺³ podem reagir como O₂ na fase gasosa, se for o caso (equação 10), para regenerar Ce⁺⁴ ou reagir com CO₂ (equação 11), para formar CO₂⁻ adsorvido na superfície que pode ser ainda mais facilmente reduzido até CO (equação 12).



Confirmando o mecanismo de aprisionamento de elétrons proposto por Zhao *et al.* (2012a), Wang *et al.* (2013) verificaram através da análise de XPS, que a adição CeO₂ pode aumentar consideravelmente as espécies de oxigênio quimissorvido

superficialmente e conjuntamente com as espécies de Ce^{3+} , estas podem interagir com as lacunas e evitar a combinação dos pares elétron-lacuna fotogerados (equação 13), resultando em um maior rendimento dos produtos de interesse.



Em comparação com a amostra Ce-TiO₂, a dispersão de nanopartículas de Ce-TiO₂ na matriz SBA-15 resultou em um aumento significativo no rendimento da produção de CO e CH₄. Esta maior atividade de Ce-TiO₂-SBA-15 pode ser atribuída principalmente à área superficial superior e uma melhor dispersão das nanopartículas de Ce-TiO₂. Além disso, SBA-15 como suporte pode aumentar a estabilidade da fase TiO₂ anatase e impedir o crescimento de grãos de nanocristais de TiO₂, resultado também observado por Yang *et al.* (2009). A sílica mesoporosa também é um adsorvente de CO₂ bem conhecido que pode aumentar a concentração de CO₂ localizado perto da superfície de TiO₂ e, assim, melhorar a adsorção de CO₂ em TiO₂ e subsequentemente a sua redução.

Com relação ao suporte, este pode influenciar na atividade fotocatalítica para a redução de CO₂. Outro importante resultado do estudo de Zhao *et al.* (2012a), foi que Ce-TiO₂ suportado em SBA-15 foi muito mais ativo do que os suportados em sílica amorfa. Uma razão possível é que os poros ordenados de SBA-15 são mais acessíveis aos precursores de TiO₂ durante o processo de preparação, o que conduz a uma melhor dispersão deste, diferentemente do obtido pelo suporte de sílica amorfa que apresenta poros irregulares inacessíveis para as espécies incorporadas. A segunda razão possível poderia ser as interações fortes entre a SBA-15 e as nanopartículas de TiO₂ confinadas no interior dos poros ordenados, que favorecem a formação de sítios ativos interfaciais.

Titânio foi incorporado em peneira molecular mesoporosa TUD-1 e observou-se um aumento de 30% na produção de hidrocarbonetos, quando comparado com Ti-SBA-15 (HAMDY *et al.*, 2014). A vantagem de utilizar o TDU-1 como suporte encontra-se na grande quantidade de átomos de titânio tetraedricamente coordenados que podem ser adicionados nos canais mesoporosos.

De uma maneira geral, a adição de agentes dopantes mostrou-se como uma alternativa muito eficaz no aumento da atividade fotocatalítica. Os melhores resultados foram obtidos utilizando peneiras moleculares mesoporosas com grande organização estrutural, como TUD-1, KIT-6 e SBA-15. Observa-se que o tamanho do poro, sua configuração (1D, 2D ou 3D) e sua organização estrutural influenciam diretamente na

atividade e seletividade da reação, provando que a utilização de fotocatalisadores suportados em zeólitas microporosas ou peneiras moleculares mesoporosas são uma opção com elevadíssimo potencial de produção de produtos de alto valor agregado a partir da reação de fotorredução do CO₂.

2.4 Sistemas reacionais

A eficiência de um sistema fotocatalítico depende não apenas da utilização de um bom fotocatalisador, mas também do fotorreator a ser utilizado. Este constitui uma parte bastante importante, pois nele será avaliado o desempenho dos fotocatalisadores, que pode ser alterado em função do mesmo. Por isso, o projeto de uma unidade reacional precisa ser bem elaborado (LI *et al.*, 2014a; TAHIR e AMIN, 2013a).

Fotorreatores são equipamentos que promovem o contato íntimo entre reagentes e fótons para que a reação aconteça. No processo de fotorredução catalítica do CO₂ os dois parâmetros principais que classificam os tipos de fotorreatores são as fases envolvidas e o modo de operação. As fases envolvidas podem ser gás-sólido ou gás-líquido-sólido. Já o modo de operação pode ser batelada, semi-batelada ou contínua (OLA e MAROTO-VALER, 2015).

Dentre os reatores mais empregados na fotocatalise estão os reatores batelada ou descontínuos (chamado de leito fluidizado descontínuo por alguns autores) e reatores de leito fixo (TAHIR e AMIN, 2013a; OLA e MAROTO-VALER, 2015).

2.4.1 Reator descontínuo

No reator descontínuo (Figura 5) sua operação é realizada em batelada e composto de um sistema heterogêneo de duas fases. Os fotocatalisadores são suspensos no fluido e uma alta agitação é promovida com o auxílio de um agitador magnético, mecânico ou com gás para prevenir a sedimentação. Usualmente nesse tipo de configuração, antes da irradiação, CO₂ ultrapuro é borbulhado na suspensão por um tempo pré-determinado a fim de garantir que todo o oxigênio dissolvido seja eliminado (LI *et al.*, 2014a), ou pode-se utilizar um sistema de vácuo convencional para melhorar a pureza do meio (ANPO *et al.*, 1998a; IKEUE *et al.*, 2001a; HWANG *et al.*, 2005). Em seguida, irradia-se luz no sistema para se iniciar a redução fotocatalítica. Alíquotas são retiradas em intervalos de tempo pré-determinados.

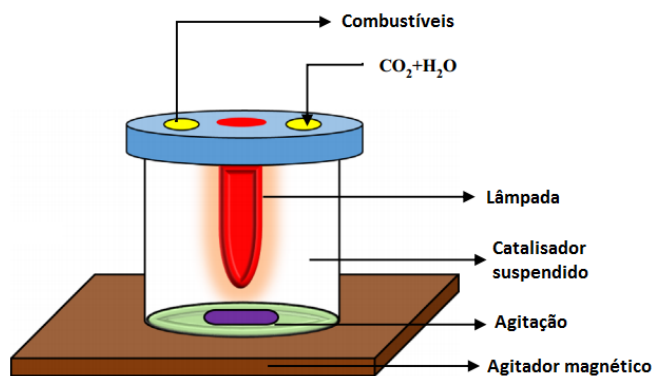


Figura 5-Esquema de um reator batelada com iluminação interna.

Fonte: Adaptado de Das e Wan-Daud, (2014).

Nesse tipo de configuração a distribuição de intensidade de luz pode ser totalmente diferente se a lâmpada é colocada sobre o topo do reator (Figura 6) ou colocada no seu interior (Figura 5). A vantagem da utilização do reator apresentado na Figura 6 é que o sistema fotocatalítico utilizando uma lâmpada de Xe pode ilustrar mais fielmente um sistema com irradiação solar já no reator da Figura 5 a perda de luz por reflexão é minimizada (LI *et al.*, 2014a). De modo geral, tanto o fotorreator com a iluminação no topo ou interna são igualmente muito utilizados (LI *et al.*, 2014a).

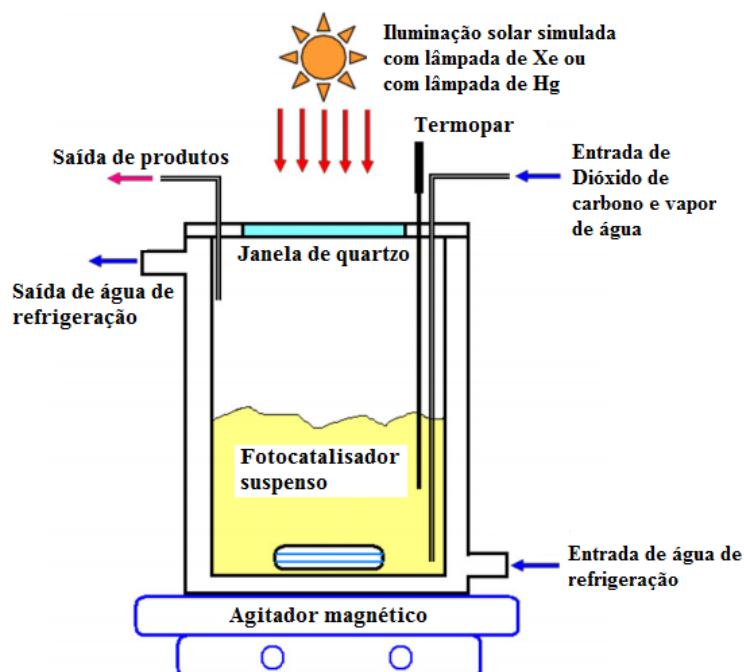


Figura 6-Desenho esquemático de um reator batelada com iluminação externa.

Fonte: Adaptado de Huang *et al.* (2011).

A escolha dos materiais para a construção do fotorreator deve ser cuidadosamente analisada, pois algumas configurações e materiais podem favorecer ou não, a absorção da luz, e conseqüentemente, facilitar ou dificultar a reação fotocatalítica (XING *et al.*, 2013).

O tanque do fotocatalisador pode ser feito de vários materiais, como o quartzo, aço inox, pyrex ou sílica fundida. O quartzo é o material ideal devido às suas propriedades de transmitância, porém, apresenta um custo muito elevado se comparado com os demais materiais. O Pyrex é um tipo de vidro de borossilicato que apresenta baixos coeficiente de expansão térmica e índice de refração, e por apresentar um custo relativamente mais baixo quando comparado com a sílica fundida, é extensivamente utilizado em ensaios laboratoriais. Sílica fundida (SiO_2) é um material sintético feito de vidro de quartzo amorfo, com transmissão óptica muito elevada para a luz UV (HUANG *et al.*, 2011; LI *et al.*, 2014a). O inconveniente da utilização do pyrex, do quartzo e da sílica fundida é que luz difusa do ambiente circundante pode adentrar no meio reacional interferindo no sistema fotocatalítico. O aço inox não apresenta este inconveniente controlando a área de iluminação mais precisamente (LI *et al.*, 2014a). Outra parte do reator que depende do material é a janela. Esta deve ser feita de um material com alta transmissão de fótons. Podem ser utilizados vidro pyrex, sílica fundida e quartzo, sendo o último o mais utilizado (XING *et al.*, 2013).

O reator pode ser composto de um sistema de arrefecimento, utilizando uma camisa com reciclagem de água, a fim de manter uma temperatura constante durante a reação fotocatalítica (WANG e WANG, 2015b; ZHANG *et al.*, 2009; ZHAO *et al.*, 2012a). Além do sistema de arrefecimento, alguns pesquisadores utilizaram um filtro para bloquear os comprimentos de onda menores que 400 nm (ZHANG *et al.*, 2011a, ZHANG *et al.*, 2011b; WANG, e WANG, 2015b; LI *et al.*, 2010; ASI *et al.*, 2011), quando o objetivo é utilizar apenas luz visível. Este filtro pode ser de uma solução de nitrito de sódio 2,0 mol/L (LI *et al.*, 2013b; BEIGI *et al.*, 2014), ou até mesmo uma coluna de água com espessura de 10 cm (CYBULA *et al.*, 2015).

Para controlar e acompanhar alguns parâmetros importantes na fotorredução catalítica, pode-se acoplar no fotorreator eletrodos de temperatura e pH (PAULINO, 2011), bem como sensores de oxigênio para controlar a concentração de O_2 dissolvido durante a foto-redução e sondas UVC ligadas à parede do reator para medir o fluxo de energia ($\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$), indicada por um medidor de luz (TSENG *et al.*, 2002).

Este tipo de reator atrai muita atenção nos estudos iniciais, devido à sua elevada área superficial ativa e condições de transferência de massa benéficas. No entanto, para recuperar o fotocatalisador após a reação, fazem-se necessárias algumas etapas de separação, como filtração, centrifugação e floculação. Na utilização deste reator, problemas como aglomeração e condensação de nanopartículas e a redução da penetração

da luz na suspensão são problemas adicionais que podem ocasionalmente acontecer (LIU *et al.*, 2012). Mesmo com estas desvantagens, este fotorreator por apresentar uma geometria simples, baixo custo e fácil operação, é o mais utilizado em escala laboratorial (DAS e WAN-DAUD, 2014; LI *et al.*, 2014a), e pode proporcionar um ambiente simples para estudar e comparar diferentes fotocatalisadores na prática (LI *et al.*, 2014a).

2.4.2 Reator de leito fixo e outras configurações

Após a reação em um reator batelada, o fotocatalisador deve ser recuperado por meio de etapas de separação. Esta etapa pode ser evitada pelo projeto de reatores de leito fixo. Nestes, (Figura 7), assim como o próprio nome diz, o catalisador é imobilizado ou ancorado em suportes fixos, por exemplo, placas, esferas, fibras, monólito, etc. (OLA e MAROTO-VALER, 2015). Nessa configuração os fotocatalisadores suportados são inseridos no interior do reator ou diretamente na parede do fotorreator sob alguma fonte de luz. O meio reacional flui através do leito fixo, entrando em contato com as partículas de catalisadores para que a reação ocorra (DAS e WAN-DAUD, 2014; LI *et al.*, 2014a).

As principais desvantagens associadas a essa configuração incluem baixa relação área/volume e baixo aproveitamento da energia dos fótons (DAS e WAN-DAUD, 2014).

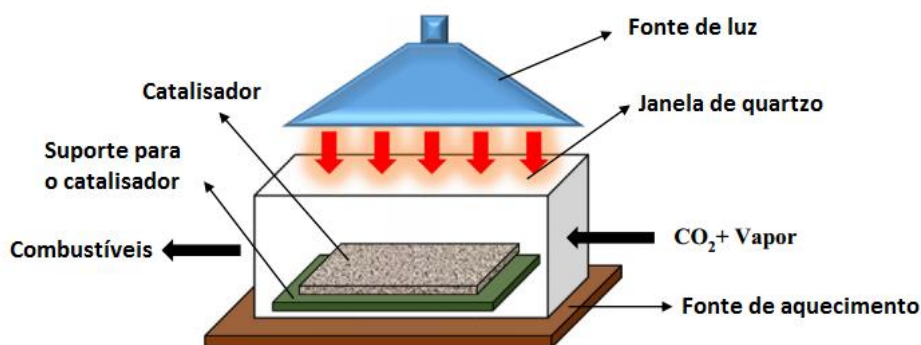


Figura 7-Desenho esquemático de um reator de leito fixo.
Fonte: Adaptado de Das e Wan-Daud (2014).

Outros arranjos de reatores muito utilizados são: anular, fibras ópticas e reatores monólitos (TAHIR e AMIN, 2013a).

Os reatores anulares consistem de dois cilindros concêntricos. Uma camada de catalisador é colocada sobre a parede interior do cilindro exterior. A espessura da camada de catalisador deve ser baixa o suficiente para permitir máxima exposição à irradiação de luz (LARSON *et al.*, 1995; DAS e WAN-DAUD, 2014). A fonte de luz pode ser localizada no centro ou ao redor do reator. A seção transversal do tubo do reator pode ser

pequena para obter-se uma maior velocidade do gás, para garantir que os produtos desorvidos da superfície sejam removidos eficazmente (TAHIR e AMIN, 2013a).

Em um fotorreator de fibra óptica (Figura 8), assim como o próprio nome diz, são utilizadas fibras ópticas no lugar de lâmpadas convencionais para proporcionar luz de forma eficaz e uniforme. As fibras são revestidas com catalisador e o fluido é guiado para formar um estado de fluxo pistonado. Quando a luz se propaga dentro da fibra, parte da luz é refletida e transmitida, e parte penetra e excita a camada de fotocatalisador interfacial. Este fotorreator pode operar tanto em fase gasosa como líquida (WU e LIN, 2005; DAS e WAN-DAUD, 2014).

Como desvantagens destacam-se: fraca força de adesão dos catalisadores sobre as fibras ópticas, área superficial relativamente baixa, limitada área de absorção de energia de fótons e apenas 20-30% do volume total do reator é disponível para fotocatalise (DU *et al.*, 2008).

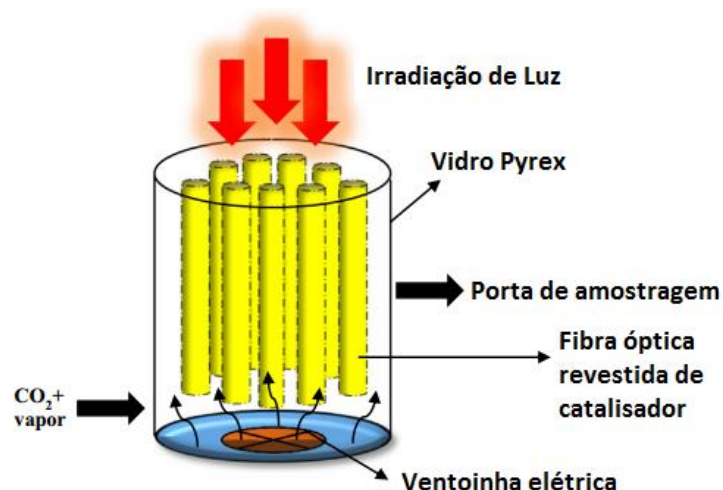


Figura 8-Desenho esquemático de um reator de fibra óptica.
Fonte: Adaptado de Das e Wan-Daud (2014).

Wu e Lin (2005) foram os primeiros a utilizar o fotorreator de fibra óptica para a redução fotocatalítica do CO₂. O fotorreator operava de modo contínuo, com janela de quartzo, iluminação com lâmpada de Hg e continha 120 fibras ópticas revestidas com Cu-TiO₂. As fibras ópticas forneceram uma distribuição de luz muito mais uniforme e eficiente do que em qualquer outro reator fotocatalítico convencional. A produção máxima de metano obtida foi de 0,46 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$.

Wang *et al.* (2010b) compararam a atividade fotocatalítica de catalisadores de NiO/InTaO₄ em um reator do tipo leito fluidizado (catalisador disperso em solução aquosa de NaOH) com catalisadores imobilizados em 216 fibras ópticas. A eficiência quântica para a produção de metanol foi 14 vezes maior para o segundo reator (0,053%)

quando comparado com o primeiro (0,0045%). O melhor resultado foi atribuído à melhor dispersão e aproveitamento da luz utilizando fibras ópticas.

Reatores monolíticos de microcanais, tipo favo de mel (Figura 9), possuem uma superfície de interação da luz maior, e, portanto, podem aumentar a conversão e rendimento (GUIZARD e PRINCIVALLE, 2009). Consistem de canais nos quais o catalisador é colocado em camadas muito finas sobre suas paredes (HAYES *et al.*, 1992; HAYES e KOLACZKOWSKI, 1994), enquanto que em raros casos os canais são preenchidos com catalisadores (CHEN *et al.*, 2008; JOO e LEE, 2010; TAHIR e AMIN, 2013b). Os canais são iluminados internamente para que a reação aconteça. As vantagens desta configuração incluem diminuição da queda de pressão e elevada área de superfície em relação ao volume (DU *et al.*, 2008), o que permite que esses reatores sejam operados com custos reduzidos (USUBHARATANA *et al.*, 2006).

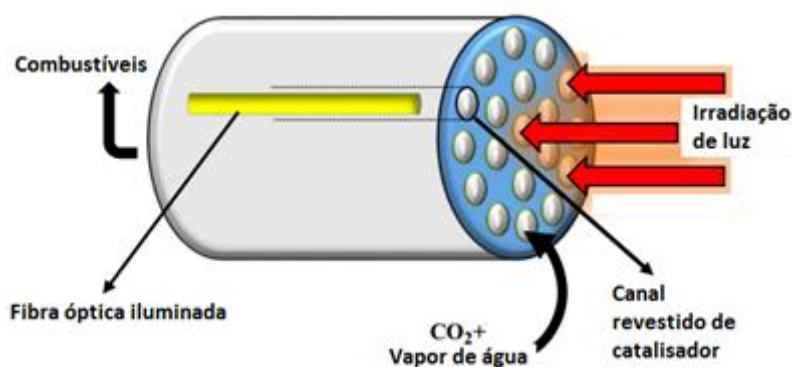


Figura 9-Desenho esquemático de um reator de microcanais.

Fonte: Adaptado de Das e Wan-Daud (2014).

Em 2011, a redução fotocatalítica de CO_2 com H_2O para a formação de CH_3OH em um fotorreator monólito foi estudada por Liou *et al.* (2011). O vaso circular do reator era constituído de vidro pirex com janela de quartzo. Lâmpada de mercúrio de alta pressão (200 W) e simulador solar equipado com lâmpadas de xenônio (300 W) foram utilizados como fonte de luz. A iluminação no interior do reator foi promovida através da inserção de fibras ópticas no interior dos canais dos monólitos. O catalisador foi revestido no interior do canal através de revestimento por imersão. A taxa de produção máxima observada foi de $0,16 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$. Ola *et al.* (2012) conduziram a reação de fotorredução catalítica de CO_2 utilizando fotorreator com um monólito inserido dentro do vaso pyrex. O rendimento quântico utilizando este reator foi 23,5 vezes maior comparado com o reator batelada.

Tahir e Amin (2013b) avaliaram o desempenho de TiO_2 para a produção de CO e verificaram uma maior eficiência quântica utilizando um reator tipo monolito iluminado internamente (0,049%) quando comparado com um reator tipo célula (0,002%). A melhor eficiência quântica utilizando o primeiro reator foi devido à maior área superficial iluminada, maior aproveitamento de fótons e devido a uma melhor utilização do volume interno do reator.

2.4.3 Influência dos parâmetros operacionais na redução do CO_2

O sucesso da operação fotocatalítica de redução do CO_2 depende de vários fatores como, quantidade/tipo do agente dopante e da fase ativa, método de incorporação dos constituintes do fotocatalisador, fase do meio reacional (líquido ou gasoso), reator utilizado, bem como das condições ambientais externas e das condições de operação. Estas incluem: influência da temperatura, do comprimento de onda e da intensidade da radiação e do uso de agentes redutores/reagentes de sacrifício.

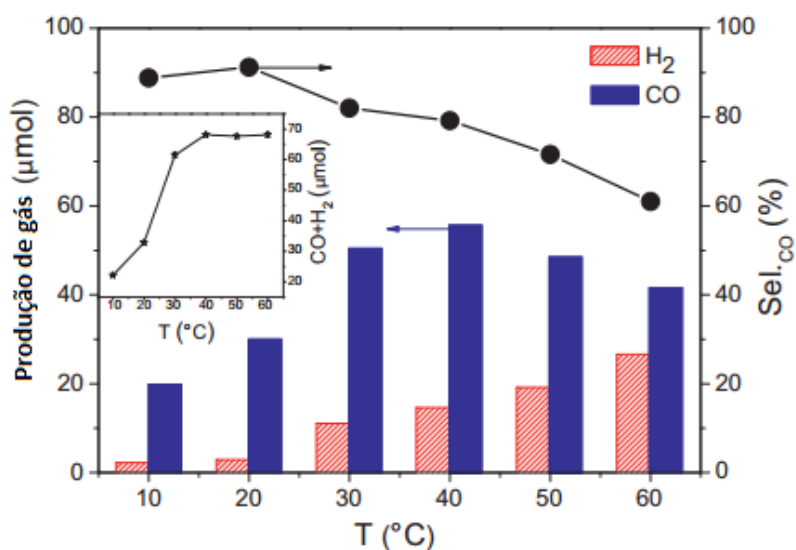
2.4.3.1 Influência da temperatura

Conforme já observado nos tópicos 2.3.1 e 2.3.2, a redução fotocatalítica do CO_2 geralmente é conduzida em temperatura ambiente ou muito próxima a ela, o que também pode ser verificado na Tabela 4, pois, como para qualquer gás, a solubilidade do CO_2 em água diminui com o aumento da temperatura (OLA e MAROTO-VALER, 2015). Da mesma forma, pode ser observado que na maior parte dos trabalhos é utilizada pressão atmosférica. Condições operacionais amenas são as preferíveis, para que não sejam necessários o fornecimento de energia adicional e o desenvolvimento de fotorreatores altamente sofisticados, de elevado custo, capazes de manter temperaturas ou pressões elevadas (OLA e MAROTO-VALER, 2015). A Tabela 4 apresenta diferentes temperaturas e pressões de reação utilizadas por alguns autores.

Tabela 4-Principais temperaturas e pressões utilizadas na fotorredução catalítica do CO₂.

Temperatura	Pressão	Referências
15°C	0,0250 MPa	Khan <i>et al.</i> (2014)
20°C	0,1013 MPa	Mao <i>et al.</i> (2014)
25°C	-	Gonell <i>et al.</i> (2016); Wang <i>et al.</i> (2015a) Beigi <i>et al.</i> (2014); Chen <i>et al.</i> (2013)
30°C	0,1013 MPa	Wang <i>et al.</i> (2015c); Wang <i>et al.</i> (2015b); Jo <i>et al.</i> (2015); Wang <i>et al.</i> (2014a); Wu <i>et al.</i> (2014); Wang <i>et al.</i> (2013); Praus <i>et al.</i> (2013)
45°C	-	Li <i>et al.</i> (2012a)
50°C	0,2 MPa	Núñez <i>et al.</i> (2013)
60°C	0,1013 Mpa	Gui <i>et al.</i> (2014a);
70°C	-	Marcì <i>et al.</i> (2014)
100°C	0,02 MPa	Tahir e Amin <i>et al.</i> (2013b)

No processo de fotorredução do CO₂, Wang e Wang (2015b) avaliaram o efeito da temperatura variando entre 10-60°C (Figura 10). Na faixa de 10-40°C, a produção de CO gradualmente aumenta com o aumento da temperatura reacional, alcançando uma produção máxima de 56 µmol em 4 h de reação; depois, a formação de CO diminui à medida que a temperatura aumenta de 40 a 60°C. Segundo os autores, a razão para o decréscimo na produção de CO em T>50°C, pode ser atribuída à liberação do CO₂ a partir da mistura reacional.

**Figura 10-** Efeito da temperatura na produção de CO e H₂.

Fonte: Adaptado de Wang e Wang (2015b).

2.4.3.2 *Influência do comprimento de onda e da intensidade da luz*

Como já visto anteriormente, os semicondutores absorvem luz em comprimentos de onda limiares que fornece energia dos fótons suficiente para superar o *band gap* entre a banda de valência e a banda de condução. Este comprimento de onda limiar necessário para promover o estado excitado, corresponde à energia mínima do fóton e depende da energia de *band gap* do catalisador. Cabe ressaltar que, quanto menor o valor da energia de *band gap*, maior será o comprimento de onda necessário para a ativação do catalisador (MORI *et al.*, 2012).

Para gerar radiação ultravioleta (UV), a lâmpada mais empregada na fotorredução catalítica do CO₂ é a lâmpada de alta pressão de Hg com potência variando entre 75-500 W. Em alguns trabalhos são usadas lâmpadas de Hg com pequena potência, na faixa de 9-14 W (LIU *et al.*, 2015; XIONG *et al.*, 2015; WANG *et al.*, 2015a). Para a geração de radiação UV-VIS, a principal fonte de iluminação recomendada (ISO 10677:2011) são as lâmpadas de arco de xenônio, pois o espectro de emissão destas lâmpadas não se distancia tanto do solar, pelo menos na região do UV (MILLS *et al.*, 2012). Na literatura encontra-se o emprego das lâmpadas de xenônio com diferentes potências (150-1000W). Exemplos de uso de outras fontes menos comuns de radiação incluem simulador solar (MARCÌ *et al.*, 2014), lâmpadas de LED (MENDOZA *et al.*, 2012) e luz solar externa (GUAN *et al.*, 2003) na fotorredução catalítica do CO₂.

Hussain *et al.* (2015b) avaliaram a influência da potência de duas lâmpadas UV (200 e 300 W) no processo de fotorredução. Como esperado, a lâmpada de 300 W foi mais útil na reação do que a lâmpada de 200W. A lâmpada de 300 W apresentou maior poder de fótons, maior intensidade UVB e produziu uma temperatura mais elevada, o que aumentou a eficiência do processo de redução do CO₂ e portanto, maior quantidade de produtos foi obtida.

Kočí *et al.* (2011) avaliaram o efeito do comprimento de onda na redução fotocatalítica do CO₂ utilizando lâmpadas que emitiam em diferentes comprimentos de onda (254, 365 e 400 nm). Foi observado que, quanto menor o comprimento de onda, maior era a produção de metano e metanol obtida. Resultados semelhantes foram obtidos por Tseng *et al.* (2004) utilizando iluminação UVC (254 nm) durante 30 h. O melhor catalisador produziu 600 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$. Alterando para iluminação UVA (365 nm), resultou em diminuição significativa na produção de metanol (10 $\mu\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}}$). Segundo os autores,

com a diminuição do comprimento de onda, aumentou-se a energia de irradiação, então, conseqüentemente, houve maior geração de pares elétron-lacuna.

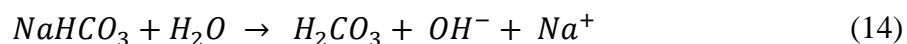
Em baixa intensidade de luz, devido à formação do par elétron-lacuna ser predominante e a recombinação desprezível, a taxa de redução de CO₂ aumenta linearmente com a intensidade da luz. Em intensidade de luz de médio alcance, a intensidade da taxa de reação catalítica depende da raiz quadrada da intensidade da luz. Para altas intensidades de luz, a taxa é independente da intensidade da luz (DEMEESTERE *et al.*, 2007 *apud* JEYALAKSHMI *et al.*, 2013). Neste caso, a reação fotocatalítica deixa de ser dependente da intensidade para depender somente da transferência de massa dentro da reação, na adsorção e dessorção dos constituintes. Assim, a velocidade de reação é constante, mesmo com o aumento da intensidade de luz (MALATO *et al.*, 2009).

2.4.3.4 Influência do uso de redutor/reagente de sacrifício

Para aumentar o rendimento do processo de fotorredução catalítica do CO₂ em meio líquido, é comum utilizar-se reagentes de sacrifício ou algum outro solvente, que não seja H₂O. Os principais agentes redutores e solventes são apresentados na Tabela 5.

Os reagentes de sacrifício, que retêm lacunas, são adicionados ao meio reacional com o intuito de retardar a recombinação elétron-lacuna e, assim, melhorar a eficiência do processo fotocatalítico prolongando o tempo de vida dos elétrons fotogerados. Este reagente pode consumir as lacunas fotogeradas, e muitas vezes, acabar gerando subprodutos associados à sua decomposição no meio reacional (YANG *et al.*, 2009; TSENG *et al.*, 2002; MIZUNO *et al.*, 1996).

Muitos trabalhos utilizam o NaOH 0,1-0,2 mol/L devido ao fato de CO₂ ser mais solúvel em solução de NaOH do que em água pura (YANG *et al.*, 2009; TSENG *et al.*, 2002). NaOH (Equação 15) em solução pode produzir OH⁻, que atua na supressão da recombinação elétron-lacuna, uma vez que, as lacunas serão utilizadas para a formação de HCO₃⁻ e CO₃²⁻ (TSENG *et al.*, 2002; MIZUNO *et al.*, 1996).



É vantajoso utilizar o reagente de sacrifício NaHCO_3 por este formar H_2CO_3 quando em contato com a água. A partir do mesmo serão gerados intermediários importantes para que a reação fotocatalítica aconteça (Equações 16 e 17), como o HCO_3^- e CO_3^{2-} .

Tabela 5- Principais agentes redutores utilizados.

Agente redutor	Principais concentrações utilizadas	Referências
NaOH	0,1 -0,2 mol/L	Wu <i>et al.</i> (2014); Matejová <i>et al.</i> (2013) Qian <i>et al.</i> (2012); Zhao <i>et al.</i> (2012b) Krejčíková <i>et al.</i> (2012); Srinivas <i>et al.</i> (2011); Yang <i>et al.</i> (2009); Kočí <i>et al.</i> (2014)
NaHCO_3	0,1 mol/L	Wang <i>et al.</i> (2015a)
Na_2SO_3	0,1 mol/L	Yang <i>et al.</i> (2011b); Rossetti <i>et al.</i> (2014)
$\text{NaOH}+\text{Na}_2\text{SO}_3$	0,80 g de NaOH+ 2,52 g de Na_2SO_3 em 200 mL de H_2O	Li <i>et al.</i> (2013b)
KHCO_3	0,1-0,5 M	Subrahmanyam <i>et al.</i> (1999); Li <i>et al.</i> (2014b); Murakami <i>et al.</i> (2013)
Isopropanol	1 mol/L ou 10% (volume)*	Kaneco <i>et al.</i> (1998); Sahu <i>et al.</i> (2014); Baran <i>et al.</i> (2015)
2-propanol	1 mol/L	Liu <i>et al.</i> (1997)
Metanol	100% (volume)	Jiang <i>et al.</i> (2014); Chen <i>et al.</i> (2013)
H_2O	-	Tang <i>et al.</i> (2014) Wang <i>et al.</i> (2014b)
acetonitrila	17%*	Wang e Wang (2015)

*Calculado a partir do artigo original

2.5 Considerações da revisão bibliográfica

A transformação de CO_2 em produtos químicos através do processo de redução fotocatalítica é considerada uma das soluções para os problemas do aumento da concentração de CO_2 na atmosfera e da escassez de combustíveis fósseis no futuro.

Considerando todo este panorama mostrado na revisão bibliográfica, fica evidente a necessidade de aprofundar as pesquisas relacionadas à fotorredução catalítica de CO_2 .

Essa tecnologia se mostra bastante promissora, apresentando a necessidade de desenvolvimento de novos fotocatalisadores, aperfeiçoamento de materiais já existentes e melhorias nas unidades reacionais.

Esta é uma técnica relativamente nova, quando comparada com técnicas como craqueamento catalítico ou síntese de Fischer-Tropsch, entre outras. Assim, pesquisadores do mundo inteiro ainda buscam por formulações de catalisadores e condições operacionais que possam aumentar o rendimento do processo, não apresentando formulações consideradas como ideais.

Grande parte da literatura atual estuda a atividade fotocatalítica ativando o fotocatalisador com luz UV. Apesar da luz UV-VIS ser a mais indicada, por questões ambientais e pela vantagem de se utilizar como fonte a luz solar natural, a irradiação UV é extremamente investigada, pois o objetivo atual dos pesquisadores, de maneira geral, é aumentar o rendimento do processo, independente da fonte de luz ou até mesmo, do custo dos materiais utilizados na síntese dos fotocatalisadores.

Dióxido de titânio é amplamente utilizado, tanto na sua forma pura (TiO_2 *bulk*, por exemplo, P25 Degussa), como modificado com dopantes metálicos ou não metálicos, sensibilizado com corantes, DOTs quânticos ou estruturados na forma de nanotubos, etc. Dentre os fotocatalisadores estudados, destaca-se o elevado potencial em suportar o dióxido de titânio em estruturas zeolíticas e mesoporosas. No entanto, são poucos os trabalhos que estudam a influência da dopagem com diferentes metais e realizam a comparação entre eles.

Com relação às variáveis de processo, os trabalhos de maneira geral, não estudam a influência da temperatura. Porém, como observado, é necessário determinar a temperatura mais adequada para o sistema, que possa fornecer a maior geração de produtos.

A fase gasosa é amplamente utilizada, mas necessita de um esforço adicional na obtenção de vapor d'água e controle muito mais preciso da razão $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$. Assim, a reação em fase líquida torna-se mais atraente por ser mais simples e de fácil operação. A grande maioria dos estudos com fotocatalisadores suportados utiliza como meio reacional a fase gasosa, ou seja, apesar da literatura apresentar diversos reagentes de sacrifício aprisionadores de lacunas, a influência da sua quantidade/tipo no meio reacional, com este tipo de catalisador, ainda não foi investigada.

CAPÍTULO III

MATERIAIS E MÉTODOS

As etapas do trabalho são apresentadas no fluxograma da Figura 10.

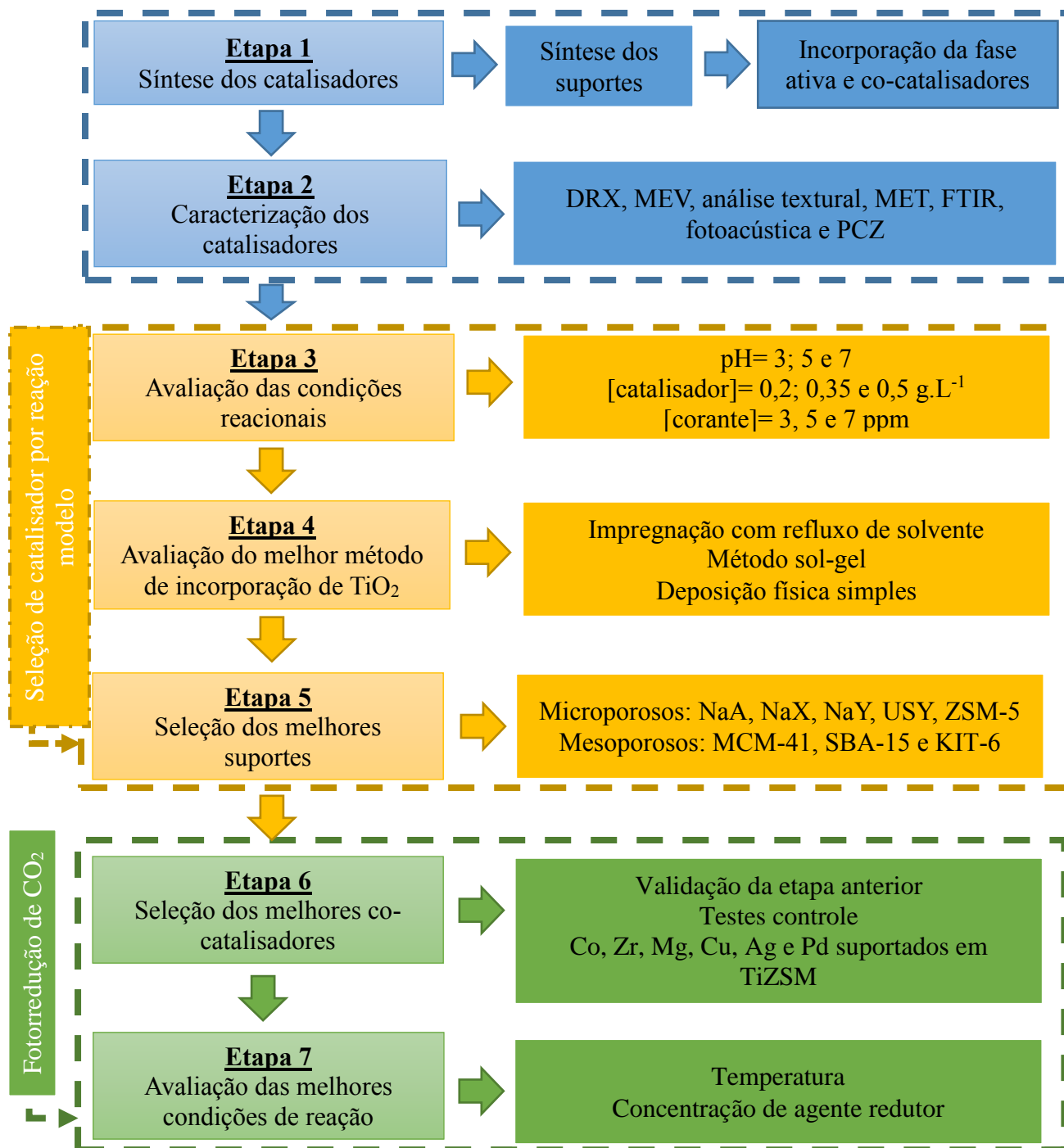


Figura 10-Fluxograma as etapas do trabalho

A parte experimental deste trabalho foi realizada nos Laboratórios de Catálise do Departamento de Engenharia Química e no Núcleo de Pesquisa em Sistema Fotodinâmico (NUPESF) do Departamento de Química da Universidade Estadual de Maringá-UEM.

A nomenclatura dos catalisadores utilizada nas etapas do trabalho é apresentada na Tabela 6.

Tabela 6-Nomenclatura dos catalisadores sintetizados

Etapa	Nomenclatura	Metodologia de incorporação de titânio	Suporte	Teor de titânio (%)	Teor e tipo de metal (%)
3 e 4	TiZSM-REF	Refluxo*	ZSM-5	20	-
4	TiZSM-DEP	Deposição**	ZSM-5	20	-
4	TiZSM-SG	Sol-gel	ZSM-5	20	-
5	NaY	-	NaY pura	-	-
5	USY	-	USY pura	-	-
5	NaA	-	NaA pura	-	-
5	NaX	-	NaX pura	-	-
5	ZSM-5	-	ZSM-5 pura	-	-
5	TiNaY	Refluxo*	NaY	20	-
5	TiUSY	Refluxo*	USY	20	-
5	TiNaA	Refluxo*	NaA	20	-
5	TiNaX	Refluxo*	NaX	20	-
5	TiZSM	Refluxo*	ZSM-5	20	-
5	MCM-41	-	MCM-41 pura	-	-
5	SBA-15	-	SBA-15 pura	-	-
5	KIT-6	-	KIT-6 pura	-	-
5	TiMCM	Refluxo*	MCM-41	20	-
5	TiKIT	Refluxo*	KIT-6	20	-
5	TiSBA	Refluxo*	SBA-15	20	-
6	CoTiZ	Refluxo*	ZSM-5	20	0,5 Co
6	ZrTiZ	Refluxo*	ZSM-5	20	0,5 Zr
6	MgTiZ	Refluxo*	ZSM-5	20	0,5 Mg
6	CuTiZ	Refluxo*	ZSM-5	20	0,5 Cu
6	AgTiZ	Refluxo*	ZSM-5	20	0,5 Ag
6	PdTiZ	Refluxo*	ZSM-5	20	0,5 Pd

* Metodologia de impregnação com refluxo de solvente

**deposição física simples

3.1 Preparo dos catalisadores

O preparo dos catalisadores foi dividido em três etapas, síntese dos suportes zeolíticos/mesoporosos, incorporação da fase ativa e posterior adição de cocatalisadores metálicos.

3.1.1 Síntese dos suportes zeolíticos e mesoporosos

As zeólitas NaY e ZSM-5 foram cedidas gentilmente pela Fábrica Carioca de Catalisadores enquanto que a zeólita NaA foi cedida pela Bayer, com nome comercial de Baylith 146 apresentada na forma de esferas (3 mm). Esta foi submetida à redução de granulometria utilizando um moinho de laboratório multi-uso (Tecnal). O diâmetro médio final obtido para a zeólita NaA Baylith foi de 0,054 mm.

Os suportes NaX, USY, SBA-15, KIT-6 e MCM-41 foram sintetizados em laboratório utilizando procedimentos de síntese padrão.

3.1.1.1 SBA-15

A síntese foi realizada de acordo com o método proposto por Zhao *et al.* (1998a) e Zhao *et al.* (2000). Como template ou direcionador de estrutura foi utilizado o Pluronic P123 (Sigma Aldrich) (EO₂₀PO₇₀EO₂₀), solução de 2 mol.L⁻¹ de HCl, tetraetilortossilicato como fonte de silício (TEOS, C₈H₁₂O₄Si, 98%- Sigma Aldrich) e água desionizada. Em um béquer de teflon foram misturados 4 g de Pluronic P123, 120 g de solução de ácido clorídrico e 30 g de água desionizada até a completa dissolução do polímero. Após a dissolução, foram adicionados 8,5 g de TEOS, sob agitação mecânica, a 40 °C por 24 h para que ocorresse a cristalização do material. Após este período, a suspensão foi colocada em autoclave de aço inoxidável equipada com copo de teflon e mantida a 100 °C durante a etapa de envelhecimento (48 h). Em seguida, o sólido obtido foi filtrado a vácuo em funil de *Buchner*, lavado com água desionizada em excesso e seco em estufa a 100 °C por 12 h. Para a retirada do direcionador de estrutura, a amostra obtida foi calcinada em ar sob condições estáticas a 550 °C por 6 h (rampa de 1°C/min.).

3.1.1.2 KIT-6

A síntese de KIT-6, assim como a de SBA-15, foi realizada utilizando o copolímero tribloco Pluronic P123 como direcionador orgânico e o TEOS como fonte de sílica, porém, na síntese de KIT-6 utilizou-se o 1-butanol como um co-tensioativo.

A síntese da sílica KIT-6 teve por base o procedimento proposto por Kim *et al.* (2005). Foram dissolvidos 4 g de Pluronic P123 em 144 g de água desionizada e 7,9 g de HCl (35%) sob agitação a 35 °C. Depois da dissolução completa, foram adicionados de uma só vez 4 g de 1-butanol e, após 1 h de agitação, foram adicionados 8,6 g de TEOS. A solução permaneceu sob agitação a 35 °C durante 24 h. Concluído este período, a solução foi colocada em autoclaves de aço inoxidável equipadas com copos de teflon e aquecida a 100 °C durante 24 h. O precipitado obtido foi filtrado a quente e seco na estufa a 100 °C durante 24 h. Por fim, o fino pó obtido foi lavado com uma mistura de etanol e HCl e posteriormente calcinado ao ar a 550 °C (rampa de 1°C/min) por 5 h.

3.1.1.3 MCM-41

A síntese da peneira molecular MCM-41 foi realizada conforme o procedimento proposto por Caps e Tsang (2003). Inicialmente dissolveu-se 2,4 g de brometo de cetilamônio (CTAB) em 120 g de água desionizada à temperatura ambiente. A solução foi agitada a 300 rpm enquanto 8 mL a solução de amônia (35%) foi adicionada, seguida da adição de 10 mL da solução de tetraetil-orto silicato (TEOS). A mistura foi agitada por mais 1 h e então foi filtrada e lavada com 500 mL de água desionizada. O sólido obtido foi seco por 12 h e calcinado em ar estático por 5 h a 550 °C (rampa de 1°C/min.).

3.1.1.4 USY

A síntese da zeólita USY foi anteriormente sintetizada pelo grupo do Laboratório de Catálise-LabCat UEM de acordo com o procedimento proposto por Calsavara *et al.* (1996). Zeólita NaY foi ultraestabilizada a uma temperatura de 823 K. O tratamento com solução de NaOH foi realizado em 353 K durante 1 h e após submetidas à lixiviação com ácido sulfúrico, mas com um pH de 3,0 logo após a adição do ácido.

3.1.1.5 NaX

A zeólita NaX foi sintetizada hidrotermicamente segundo o procedimento descrito por LECHERT e KACIREK (1991). As fontes de alumínio e silício utilizadas foram sulfato de alumínio (Synth, 98%) e sílica Aerosil (Degussa, 380). O procedimento consistiu da preparação de duas misturas, uma contendo a fonte de alumínio e outra a fonte de silício, que foram então homogeneizadas para a formação do gel de síntese. O tratamento hidrotérmico foi realizado sob pressão autógena, em copos de teflon, a 90 °C por 8 h. A recuperação do material cristalizado foi realizada através de filtração e lavagem

com água desionizada até pH inferior a 10. Finalmente o material, após secagem em estufa (80 °C/12 h), foi calcinado em mufla a 500 °C por 4 h.

3.1.2 Incorporação da fase ativa- TiO₂

Para avaliar como o método de incorporação da fase ativa (Etapa 1) no suporte zeolítico influencia a atividade do fotocatalisador, 20% de TiO₂ (m/m) foram incorporados em zeólita ZSM-5 por três metodologias distintas: método de impregnação por refluxo de solvente (TiZSM-REF), método sol-gel (TiZSM-SG) e deposição física simples (TiZSM-DEP).

Nos métodos impregnação por refluxo de solvente e sol-gel, TiO₂ foi obtido a partir do precursor isopropóxido de titânio. Devido à instabilidade deste reagente em presença de oxigênio e umidade do ar, a reação foi conduzida em uma câmara de atmosfera inerte, mostrada na Figura 11a, previamente evacuada com a utilização de uma bomba de vácuo e preenchida com N₂.



(a) Câmara de atmosfera inerte

(b) Impregnação com refluxo de solvente

Figura 11-Preparação dos catalisadores

No método de impregnação por refluxo de solvente (ENZWEILER *et al.*, 2016), 3,82 mL de isopropóxido de titânio IV (97%, Aldrich) foram adicionados em uma

suspensão contendo 4 g de zeólita e 60 mL de álcool isopropílico P.A. (Anidrol) em atmosfera inerte. A mistura foi mantida sob agitação durante 1 h com refluxo do solvente a 90 °C (Figura 11b). O condensador foi removido após esse período para a evaporação do álcool isopropílico até a formação de uma lama. O material resultante foi seco a 80°C/12 h e calcinado a 500°C/3 h (rampa de aquecimento de 10°C/min).

No método sol-gel (WANG *et al.*, 2015a), também em atmosfera inerte, 2,30 mL de isopropóxido de titânio foi adicionado em uma solução contendo 40 mL de etanol PA (Anidrol) e 2 mL de ácido nítrico PA (Anidrol) e agitada por 30 min. Zeólita ZSM-5 (2,4 g) foi então adicionada à solução e agitada por mais 1 h. Posteriormente foi adicionado água (gota-a-gota), na mesma quantidade de ácido nítrico, a 70°C. Após a formação do gel, este foi seco em estufa a 80°C/12 h e calcinado a 400°C/2 h (rampa de aquecimento de 10°C/min).

Como método alternativo (sem atmosfera inerte), titânio já na forma de óxido comercial (99,5%, Sigma Aldrich- Anatase) foi incorporado à zeólita pelo método de deposição física simples. TiO₂ (1 g) foi adicionado em água desionizada (50 mL) e ultrassonicado por 1 h a 45°C. Adicionou-se a zeólita (4 g) e agitou-se magneticamente por 30 min. Secou-se o sólido em estufa a 100 °C/12 h e, em seguida, calcinou-se a 500 °C/3h (rampa de aquecimento de 10°C/min).

3.1.3 Incorporação de cocatalisadores

Para a adição de cocatalisadores sobre o suporte e fase ativa foi utilizada a metodologia de impregnação úmida com excesso de solvente. A porcentagem nominal de metais adicionados foi de 0,5% (Me=Cu, Ag, Co, Mg, Pd e Zr) impregnados em 5 g de suporte zeolítico ou mesoporoso contendo a fase ativa. Todos os metais utilizados partiram do precursor nitrato com grau de pureza variando entre 97-104%, todos da marca Sigma Aldrich.

Inicialmente secou-se o suporte na estufa (Quimis) a 100 °C por 24 h. Solubilizou-se o nitrato de cada metal em quantidade suficiente para obter uma solução final límpida (quantidade necessária para produzir a amostra Me/suporte no teor desejado de cocatalisador) em água desionizada. Foi realizada a evaporação do solvente utilizando um rotaevaporador, mantido sob vácuo e temperatura de 70°C até que todo o conteúdo de água evaporasse. O material resultante foi posteriormente seco a 100 °C por 12 h. As amostras foram submetidas a uma calcinação a 500°C por 5 h com rampa de aquecimento

de 5 °C/mim, para que o nitrato contido na amostra se volatilizasse e para a obtenção de óxido de metal.

3.2 Metodologias de caracterização dos catalisadores

3.2.1 Difração de raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X é utilizada para identificar e informar detalhes da estrutura cristalina da amostra e está baseada nas propriedades cristalográficas do material.

As análises foram realizadas utilizando um difratômetro Bruker D8 Advance do Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa – COMCAP da UEM. O equipamento é constituído de fonte de alta tensão e sistema de detecção, com uma fonte de radiação de emissão de cobre ($\text{CuK}\alpha$, $0,24^\circ\text{min}^{-1}$ na varredura, 40 kV e 50 mA). Para as amostras microporosas e com cocatalisadores a varredura foi realizada em 2θ variando na faixa $0,5\text{-}50^\circ$ enquanto que para as peneiras moleculares foi de $0,5$ a 8° . Todos os difratogramas foram interpretados utilizando as fichas JCPDS, com o auxílio do pacote computacional X'Pert HighScore 2.1b (PANalytical B.V.).

O tamanho dos cristalinos de titânio incorporado na superfície da zeólita ZSM-5 foi determinado utilizando a equação de Scherrer (Equação 18) (FIGUEIREDO e RAMÔA-RIBEIRO, 1989).

$$t_c = \frac{k\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (18)$$

Onde t_c é o tamanho médio dos cristalitos perpendicular ao plano relativo ao pico de difração (nm), k é a constante de proporcionalidade que depende da forma das partículas, λ é o comprimento da radiação (nm) e β é a largura à meia altura (rad).

A largura à meia altura do pico utilizado estava compreendido entre $24\text{-}26^\circ$ (2θ) e foi calculada a partir da Equação 19.

$$\beta = (B_a^2 - B_p^2)^{1/2} \quad (19)$$

Onde B_a é a largura à meia altura relativa à amostra (rad) e B_p é a largura a meia altura relativa ao padrão (rad).

3.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS)

A microscopia eletrônica de varredura com detectores de energia dispersiva de raios X é particularmente adequada para o estudo da morfologia de sólidos, ou seja,

topografia da superfície, contorno e tamanho dos grãos. No presente trabalho, esta técnica foi empregada para se obter informações sobre a deposição dos óxidos de metais e dióxido de titânio sobre os suportes, a fim de avaliar possíveis modificações na superfície dos fotocatalisadores. As imagens foram obtidas no Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP/UEM) utilizando-se um microscópio Quanta 250- Oxford Instruments. Neste mesmo microscópio também foi realizada, com a utilização da sonda de Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDX), as análises da composição química superficial das amostras com metais. Previamente à análise, as amostras foram aderidas em porta amostra de alumínio utilizando uma fita adesiva de carbono dupla-face condutora. As amostras foram recobertas com uma camada delgada (algumas dezenas de nanômetros) de ouro pelo processo de metalização por *sputtering* catódica (pulverização) com objetivo de propiciar condutividade elétrica ao material, em um aparelho Shimadzu IC-50.

3.2.3 Análise textural

A análise textural é uma técnica que tem como finalidade determinar a área específica, volume total de poros, diâmetro médio de poros e volume de microporos e mesoporos a partir da isoterma de adsorção/dessorção de N₂. Foi utilizado o equipamento QuantaChrome NOVA do Laboratório de Catálise DEQ/UEM. Antes de cada análise, 100 mg de catalisador foram tratadas a vácuo, a uma temperatura de 300 °C por 12 h, sendo esta temperatura adequada para a secagem do material e para a remoção de quaisquer espécies adsorvidas.

As isotermas de adsorção/dessorção foram obtidas em uma faixa de pressão parcial (P/P_0) de 0,05 a 0,99. A área específica foi calculada pelo método BET baseado na isoterma de adsorção de N₂ no intervalo de pressão relativa de 0,05 a 0,30. O volume de poros foi calculado a partir da quantidade de N₂ adsorvida na pressão relativa de 0,99. Os dados foram analisados utilizando o software Quanta Nova Win 10.01.

3.2.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Nas análises de microscopia eletrônica de transmissão foram observados: o arranjo das estruturas zeolítica/mesoporosa, os formatos, tamanhos, estrutura cristalina do suporte e das partículas metálicas nos catalisadores. Foi utilizado um microscópio eletrônico de transmissão JEOL modelo JEM-1400 disponível no Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP/UEM). Para a análise foi preparada uma pequena

quantidade de suspensão de catalisador em álcool isopropílico. Após o preparo, a suspensão permaneceu por 1 h em um aparelho de ultrassom para que ocorresse a máxima dispersão das partículas no meio. Logo após, 10 μL da suspensão foram depositados cuidadosamente sobre uma grade de cobre (0,3 cm de diâmetro e 200 *mesh* ou 0,09 mm) recoberta com um filme de carbono localizada sobre uma placa de Petri. As grades preparadas para análise foram secas por 12 h em temperatura ambiente e posteriormente foram inseridas no microscópio para a obtenção das imagens. Os dados e as imagens obtidas foram analisados utilizando-se o programa ImageJ.

3.2.5 Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A análise de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier foi realizada para a identificação de compostos ou grupos funcionais que fazem parte da estrutura das amostras. Os espectros das amostras foram obtidos utilizando um espectrofotômetro da Bruker modelo Vertex 70v. A leitura foi realizada na região do infravermelho médio com transformada de Fourier (FTIR) abrangendo o número de onda de 400 a 4000 cm^{-1} e com uma resolução de 4 cm^{-1} . As amostras foram pastilhadas juntamente com KBr para se obter uma pastilha com 0,5% de amostra. A análise foi realizada em equipamento localizado no departamento de Física da UEM (DFI/UEM).

3.2.6 Espectroscopia fotoacústica

A análise por espectroscopia fotoacústica permite identificar a energia de *band gap* dos catalisadores. Foi utilizada uma luz monocromática fornecida por uma lâmpada de xenônio de 1000 W de potência (Oriental Corporation 68820) e um monocromador (Oriental Instruments 77250). O feixe de luz foi modulado com um modulador mecânico Stanford Research Systems SR540. Foi utilizado um microfone capacitivo de alta sensibilidade com 12 mm de diâmetro da Bruel&Kjaer modelo 2639 e um amplificador lock-in EG&G 5110. O espectro fotoacústico foi obtido na frequência de modulação de 21 Hz nos comprimentos de onda de 200 a 800 nm. A análise foi realizada em equipamento localizado no departamento de Física da UEM (DFI/UEM).

As energias de *band gap* dos catalisadores foram determinadas a partir dos espectros fotoacústicos empregando a Equação 20 (DEBANATH e KARMAKAR, 2013; SRIKANT e CLARKE, 1998; MARYAMA e ABBASSI, 2016).

$$\alpha h\nu = A_0(h\nu - E_g)^2 \quad (20)$$

Onde α é o coeficiente de absorção, $h\nu$ e E_g são, respectivamente, a energia dos prótons e a energia de *band gap*, ambos em eV. A_0 e 2 são constantes que dependem do tipo de transição eletrônica. A energia de *band gap* foi calculada pela extrapolação da parte linear do gráfico entre $\alpha h\nu$ e $h\nu$.

3.2.7 Ponto de carga zero (pH_{PCZ})

O ponto de carga zero (pH_{PCZ}) dos catalisadores foi determinado utilizando a metodologia proposta por KENG e UEHARA (1974) e calculado de acordo com a Equação 21.

$$pH_{PCZ} = 2pH_{KCl} - pH_{aq} \quad (21)$$

Onde pH_{KCl} é o pH da solução KCl (1,00 mol.L⁻¹) e pH_{aq} é o pH da solução aquosa, ambos obtidos após a filtração do catalisador. O pH das soluções foi medido utilizando um pHmetro QUIMIS Q-400MT.

3.2.8 Análise de fotoluminescência

Para a determinação do espectro de luminescência dos catalisadores com fase ativa e cocatalisadores metálicos, foi utilizado um Espectrofluorímetro da Perkin-Elmer, modelo LS45 localizado no COMCAP-UEM. O feixe de excitação foi sintonizado em 250 nm (comprimento escolhido por ser o que foi utilizado no teste de fotorredução), sendo monitorada a emissão de 300 a 894 nm. Para minimizar possíveis influências de harmônicos provenientes da fonte de excitação, foi utilizado um filtro de banda cuja transparência é efetiva a partir de 300 nm, sendo este colocado entre a amostra e o sensor de detecção. As amostras em pó foram colocadas entre janelas de quartzo, que possuem transparência a partir de 180 nm e não possuem luminescência quando excitadas em 250 nm. Assim, as amostras foram posicionadas de tal forma que a emissão monitorada foi proveniente apenas da superfície excitada de cada catalisador.

3.2.9 Análise de fluorescência de raios X (FRX)

Para a determinação da concentração dos óxidos de metais presentes na superfície de todos os fotocatalisadores sintetizados foi realizada a análise de fluorescência de raios X. Inicialmente foi preparada uma pastilha de 13 mm de diâmetro e 3 mm de espessura

composta de amostra e ácido bórico (agente ligante que não é detectado pelo equipamento). A composição de óxidos dessa pastilha foi analisada utilizando um equipamento Rigaku ZSX Primus II com fonte de ródio, locado no COMCAP-UEM.

3.3 Descoloração fotocatalítica com leitura *in situ* de molécula modelo

A decoloração fotocatalítica com leitura *in situ* foi realizada utilizando alaranjado de metila como molécula modelo (Figura 12).

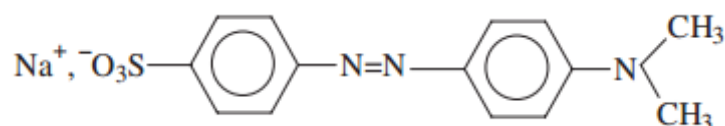


Figura 12-Fórmula estrutural do alaranjado de metila.
Fonte: Guettaï e Amar (2005)

Para a determinação das melhores condições reacionais desse processo (etapa 03) foram previamente estudados a influência de variáveis como pH do meio reacional inicial (3-11), a concentração inicial de corante (3-7 mg/L) e a concentração de catalisador (0,2-0,5 g.L⁻¹). O catalisador utilizado nesta etapa foi o TiZSM (nomenclatura na Tabela 6).

Após determinadas as melhores condições de processo, foram determinados os melhores suportes microporosos/mesoporosos a para reação fotocatalítica. Os suportes microporosos utilizados foram NaA, NaX, NaY, USY, ZSM-5 e os mesoporosos foram KIT-6, SBA-15 e MCM-41 (Tabela 6).

O microrreator utilizado neste trabalho consistiu de um LED-UV (Figura 13a) de 5W ($\lambda_{\max}=370$ nm) como fonte de radiação acoplado a um dissipador de calor metálico (Figura 13a), o qual era posicionado sobre o topo de uma cubeta de quartzo (1,00 cm de caminho ótico e volume total de 4,5 mL). Para controle da agitação e temperatura do sistema, acoplou-se um *Peltier* com sistema de agitação magnética (Figura 13b) e um sistema de resfriamento externo da cubeta com circulação de água a fim de manter a temperatura do meio reacional a 25°C (Figura 13c), respectivamente. Simultaneamente ao proceso de fotodecoloração, realizou-se o monitoramento contínuo utilizando-se um espectrofotômetro (UV-Vis Cary-50) (Figura 13d) durante 12 h de reação.

Em cada reação fotocatalítica, o sistema foi agitado durante 60 min antes de se iniciar a irradiação com o LED-UV (etapa de adsorção). O espectro de emissão do LED-

UV foi obtido utilizando um espectrofluorímetro Cary Eclipse no modo de bioluminescência.

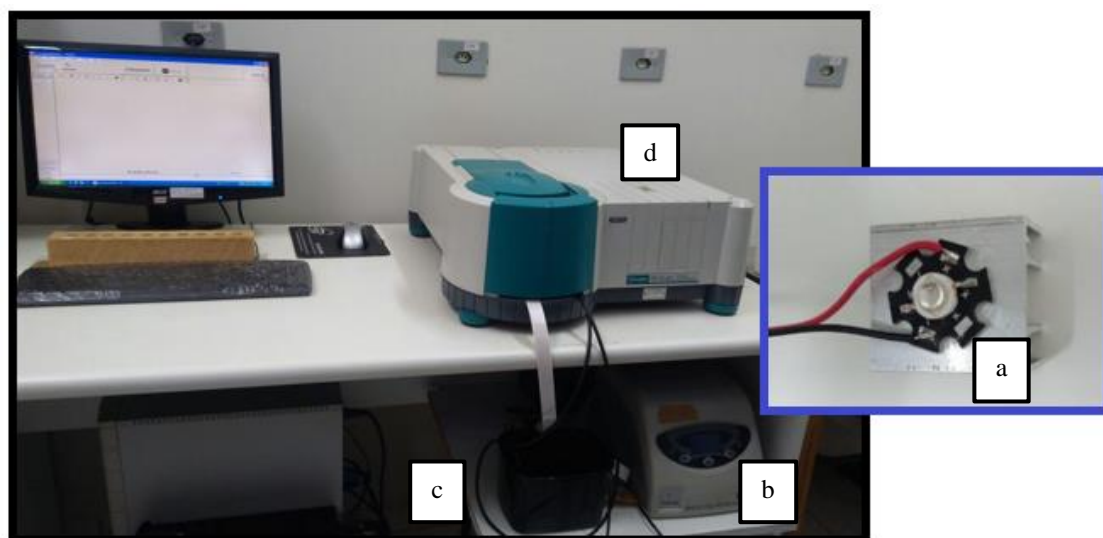


Figura 13-Sistema do fotorreator composto de LED-UV sobre cubeta (a), Peltier (b), bomba de circulação de água (c) e espectrofotômetro (d).

A cinética do processo de reações fotoquímicas envolvendo a fotodescoloração de um substrato comumente se ajusta a um modelo cinético do tipo Langmuir-Hinshelwood (L-H), descrevendo a cinética como de pseudo-primeira ordem na qual a radiação encontra-se em excesso ou é constante. Este mecanismo também prevê a existência das etapas de adsorção da substância contaminante na superfície do fotocatalisador, reação superficial e dessorção dos produtos, sendo a etapa de reação superficial a etapa elementar limitante da reação (OHTANI, 2010; SARKAR *et al.*, 2014).

A equação proposta para o modelo L-H (Equação 22), modela um mecanismo de reação em que coexistem dois parâmetros, um pré-equilíbrio de adsorção e uma reação superficial lenta, expressa como (HERRMANN, 2010; GAYA e ABDULLAH, 2008):

$$-r_i = -\frac{dC_i}{dt} = \frac{k''KC_i}{1 + KC_i} \quad (22)$$

Onde: $-r_i$ é a taxa de reação; k'' é a velocidade específica da reação superficial; K é a constante de adsorção da substância na superfície do fotocatalisador e C_i é a concentração do substrato.

Para sistemas onde o substrato encontra-se suficientemente diluído, o termo KC_i no denominador da Equação 22 é muito menor que o primeiro termo, de valor igual a 1, podendo ser desprezado. Assim, obtém-se a Equação 23 (consistente com cinética de pseudo-primeira ordem) e, após integração, a Equação 24.

$$-\frac{dC_i}{dt} = k''KC_i \quad (23)$$

$$\ln\left(\frac{C_{i0}}{C_i}\right) = k''Kt = k_{app}t \quad (24)$$

Onde as constantes de reação superficial (k'') e de equilíbrio de adsorção (K) são contidas em uma única constante k_{app} , denominada de constante de velocidade aparente da reação de pseudo-primeira ordem ($k_{app} = k''K$). A constante de velocidade aparente (k_{app}) pode ser determinada pela inclinação da curva obtida pelo gráfico de $\ln(C_{i0}/C_i)$ em função do tempo de irradiação.

Para a análise das curvas cinéticas, corrigiu-se as absorbâncias em 505 nm pelas da linha base na região de 800 nm.

3.4 Avaliação fotocatalítica

Os testes fotocatalíticos na reação de fotorredução catalítica de CO_2 foram realizados na unidade apresentada na Figura 14.

O fotorreator foi constituído de um cilindro com parede externa de aço inoxidável e um tubo de quartzo com volume total de 1 300 mL. Como fonte de radiação ultravioleta foi utilizada uma lâmpada UV-C de vapor de Hg de baixa pressão (Puritec 18W, 254 nm, OSRAM) posicionada verticalmente dentro do reator.

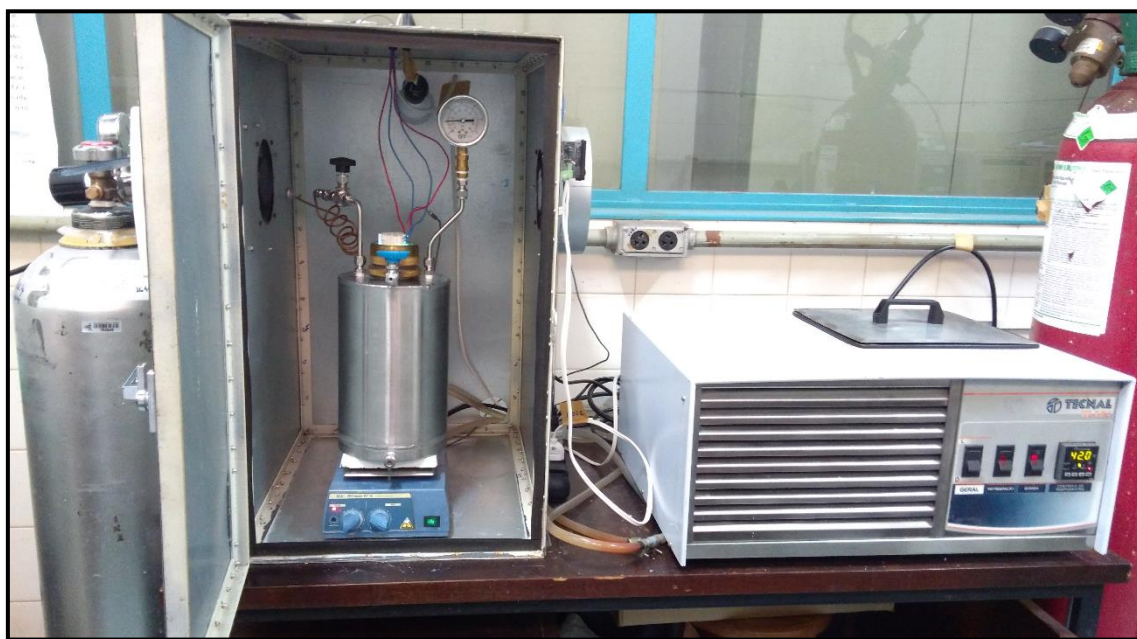


Figura 14-Unidade reacional de fotorredução de CO_2

Para controle da temperatura do meio reacional, o reator possuía uma camisa com circulação de água, banho de termostático (Tecnal) e um termopar do tipo T e um controlado da marca Novus (Figura 15a). Foram também inseridas conexões adequadas para a incorporação de um manômetro (Figura 15b) para verificação da pressão. A entrada do gás foi realizada por um tubo na parte superior do reator com extremidade próxima ao fundo (Figura 15c).

Foram coletadas amostras da fração líquida e dos gases formados durante o processo através de seringas, de gás e de líquido, que perfuraram os septos que vedam as aberturas do reator destinadas a este fim (Figura 15d). Com o objetivo de evitar a sedimentação do fotocatalisador, foi utilizado um agitador magnético IKA- RH Basic (Figura 15e)

A fotorredução catalítica foi realizada inicialmente em sistema reacional em fase líquida com o fotocatalisador suspenso em solução de NaHCO_3 0,2 mol/L a uma temperatura constante de 40 °C e pressão 1 bar. A concentração de fotocatalisador no meio reacional foi de 2 g.L⁻¹. Antes da iluminação, CO₂ com alto teor de pureza (Linde-99,99%) foi borbulhado através da suspensão por um período de 45 min para saturar a solução com o reagente (50 mL.min⁻¹). Após a purga, para garantir a saturação, a pressão foi mantida em 1 bar por 12 h, para posteriormente iniciar-se a reação fotocatalítica.

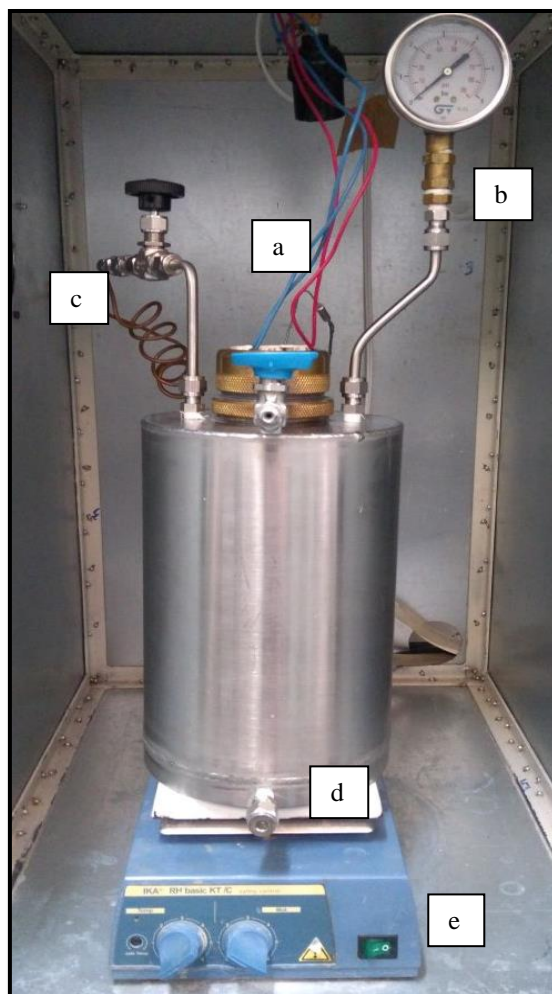


Figura 15-Reator de fotorredução de CO₂ com (a) termopar, (b) manômetro, (c) entrada de gás, (d) ponto de amostragem e (e) agitador mecânico.

3.5 Planejamento de experimentos: Variáveis operacionais

A avaliação dos efeitos da concentração de bicarbonato de sódio e de temperatura foi realizada simultaneamente, sendo as condições experimentais determinadas a partir de um planejamento de experimentos fatorial completo a dois níveis para duas variáveis com triplicatas no ponto central. As condições experimentais são apresentadas na Tabela 7. Todos os experimentos foram realizados utilizando catalisador PdTiZ com teor nominal de paládio de 0,5% e dióxido de titânio 20% sobre suporte ZSM-5.

Tabela 7- Condições experimentais para a fotorredução de CO₂ e níveis correspondentes

Experimento	Temperatura (°C)	[Bicarbonato de sódio] (g.L ⁻¹)
PL1	30 (-1)	0,1 (-1)
PL2	50 (+1)	0,1 (-1)
PL3	30 (-1)	0,3 (+1)
PL4	50 (+1)	0,3 (+1)
PC1	40 (0)	0,2 (0)
PC2	40 (0)	0,2 (0)
PC3	40 (0)	0,2 (0)

3.6 Metodologia de identificação dos produtos

Para o acompanhamento da reação foram retiradas amostras líquidas e gasosas em intervalos de tempo pré-determinados. Pequenas alíquotas da suspensão final foram filtradas em membranas de nitrato de celulose com abertura de 0,2 µm. 1 µL da solução filtrada foi analisada em cromatógrafo a gás Agilent Technologies 7890B, utilizando detector de condutividade térmica e coluna capilar HP-INNOWAX. As amostras gasosas (0,5 mL) foram analisadas utilizando cromatógrafo a gás Trace GC e coluna capilar Carboxen com detector de condutividade térmica.

CAPÍTULO IV

Resultados e Discussão

4.1 Síntese e caracterização dos catalisadores

4.1.1 Variação do método de incorporação de titânio

Para avaliar a estrutura dos catalisadores sintetizados, foram obtidos padrões de difração de raios X de ZSM-5 pura e dos catalisadores com óxido de titânio (Figura 16). A análise mostrou que há presença de picos característicos de zeólita ZSM-5. Picos referentes à estrutura TiO_2 estão nítidos apenas no catalisador preparado por deposição (TiZSM-DEP).

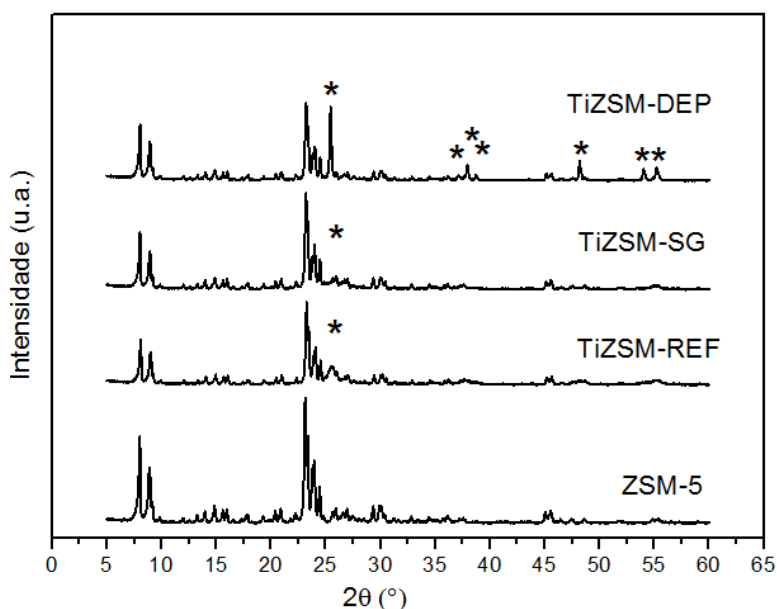


Figura 16-Difratogramas de raios X das amostras sintetizadas (*fase anatase do TiO_2)

As amostras sintetizadas a partir do isopropóxido de titânio, TiZSM-REF e TiZSM-SG, apresentaram apenas um pico de baixa intensidade em $2\theta = 25,4^\circ$, resultado também obtido por Huang *et al.* (2017). Este pico apresenta maior intensidade na amostra TiZSM-REF, quando comparada com TiZSM-SG, devido provavelmente às diferenças entre os métodos de síntese e à sua maior temperatura de calcinação. Ou seja, com o aumento da temperatura de calcinação há uma maior aglomeração dos cristalitos, aumento do seu tamanho e maior facilidade na sua identificação por DRX. Ambas as amostras também não apresentaram a fase cristalina rutilo devido aos efeitos

estabilizadores da sílica presente na estrutura da ZSM-5 (CHANG *et al.*, 2015; KHATAMIAN *et al.*, 2010).

Os diâmetros dos cristalitos de titânio obtidos a partir da equação de Scherrer foram de 59 nm (TiZSM-DEP), 12 nm (TiZSM-REF) e 10 nm (TiZSM-SG). Estes resultados corroboram a diminuição da cristalinidade dos picos zeolíticos, já que a amostra TiZSM-DEP apresentou o maior o tamanho do óxido de titânio presente superficialmente e conseqüentemente, maior foi a diminuição da cristalinidade relativa do suporte zeolítico quando comparada com TiZSM-REF e TiZSM-SG.

O dióxido de titânio formado na superfície zeolítica a partir do isopropóxido de titânio foi quase seis vezes menor do que pelo método de deposição física. Assim, observa-se que os métodos de impregnação com refluxo de solvente e via precursor sol-gel, geram nanopartículas o que facilita sua dispersão, podendo ser formadas no interior dos canais zeolíticos (KIM e YOON, 2001; KHATAMIAN *et al.*, 2012), não estando presente apenas na forma de aglomerados superficiais, sendo a ZSM-5 responsável por controlar o tamanho do cristalito da fase ativa (YANG *et al.*, 2009).

A análise de microscopia eletrônica de transmissão (Figura 17) evidenciou a presença de nanopartículas de TiO_2 , que comprovam que utilizando isopropóxido de titânio como precursor de dióxido de titânio, independentemente do método utilizado (refluxo do solvente ou sol-gel), há a formação de menores nanopartículas de titânio homogeneamente dispersas sobre o suporte zeolítico quando comparado com o método de deposição física da fase ativa comercial já na forma de óxido. O tamanho de partícula médio obtido foi de $70,68 \pm 15,25$ nm, $13,34 \pm 2,80$ nm e $7,87 \pm 1,67$ nm para as amostras TiZSM-DEP, TiZSM-REF e TiZSM-SG, respectivamente, valores próximos aos obtidos pela equação de Scherrer.

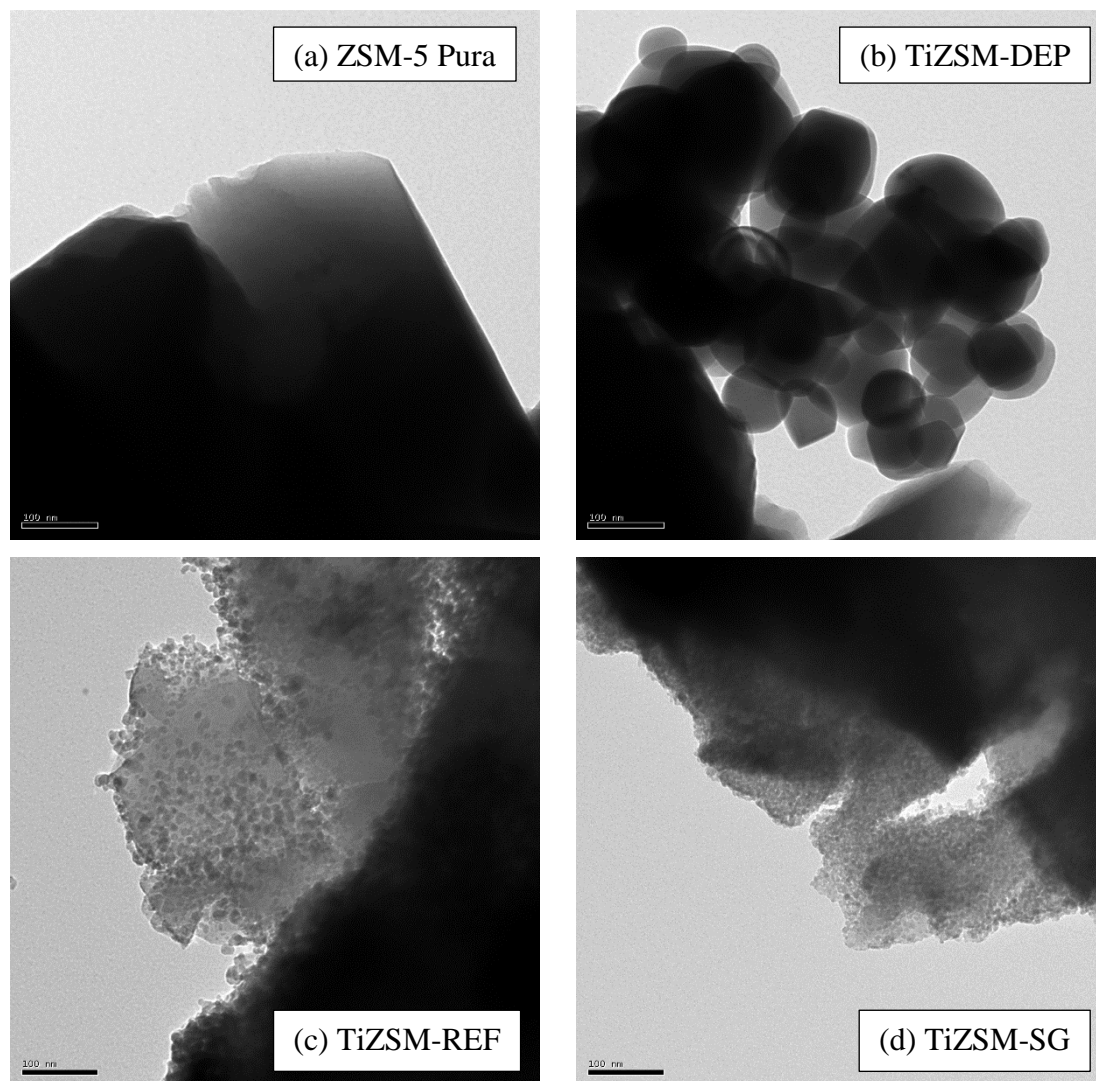


Figura 17-Análise de MET dos catalisadores sintetizados.

Pelas análises de MEV observou-se que a incorporação de titânio nas amostras TiZSM-REF (Figura 18c) e TiZSM-SG (Figura 18d) não alterou a morfologia dos suportes zeolíticos quando comparada com ZSM-5 pura (Figura 18a), sendo observado formas poliédricas regulares e o mesmo tamanho de partícula. Como nessas amostras é possível verificar uma grande semelhança com o suporte puro, acredita-se que o titânio se encontra bem disperso na superfície do catalisador ou mesmo no interior dos poros zeolíticos (CHANG *et al.*, 2015; SUN *et al.*, 2014; ZHOU *et al.*, 2016). Maiores aglomerações são observadas na amostra na qual o titânio foi incorporado por deposição física (Figura 18b). Este fato pode ser decorrente de forças eletrostáticas geradas pela presença de elevada quantidade de titânio na superfície da zeólita resultando na formação de grumos e compactação, resultado coerente com o de DRX.

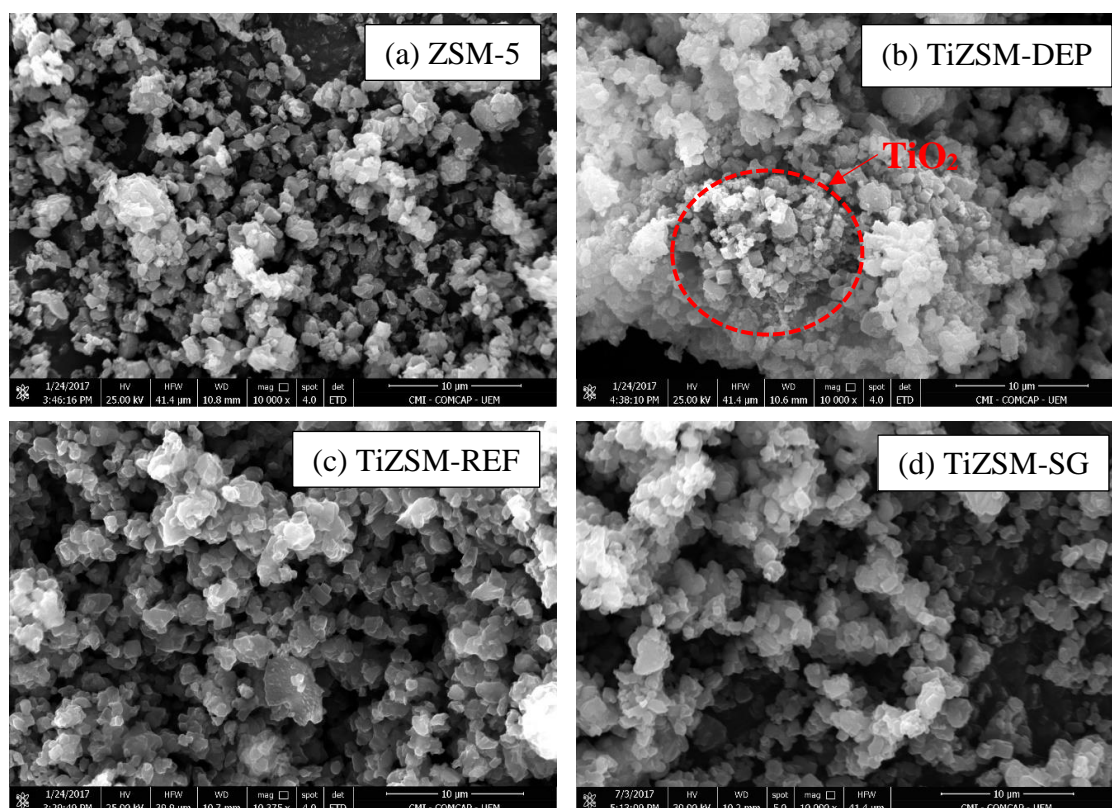


Figura 18- Análise de MEV da zeólita ZSM-5 pura e com titânio.

A quantidade de dióxido de titânio presente na superfície da zeólita foi determinada tanto pela análise de FRX (Tabela 8) como por EDX (Tabela 10). Para todas as amostras, a quantidade de titânio superficial obtida foi muito próxima da nominal ou teórica, de 20% de TiO_2 ou 12 % de Ti.

Tabela 8-Análise de composição superficial das amostras com titânio.

	ZSM-5	TiZSM-REF	TiZSM-DEP	TiZSM-SG
Al_2O_3	6,17	4,92	5,03	5,36
SiO_2	93,4	73,5	70,5	75,4
TiO_2	N*	21,2	24,1	18,8
Outros	0,43	0,39	0,32	0,34
Razão $\text{SiO}_2/\text{AlO}_3$	15,14	14,94	14,61	15,59

*N: Não foi verificado a presença do componente na superfície zeolítica

As isotermas de adsorção de todas as zeólitas antes e após a incorporação de titânio e os resultados numéricos da caracterização textural são apresentados na Figura 19 e na Tabela 9. Observa-se na Figura 19 que as isotermas de adsorção/dessorção obtidas para a zeólita ZSM-5, com ou sem a incorporação de titânio são do tipo I, típica de sólidos microporosos, onde a quantidade adsorvida tende a um limite quando P/P_0 tende a 1. Isotermas do tipo I são reversíveis e seus poros são tão estreitos que conseguem acomodar

poucas camadas de moléculas do adsorvato (GREGG e SING, 1982; LEOFANTI *et al.*, 1998).

Observa-se uma diminuição do volume de N₂ adsorvido em todas as zeólitas submetidas aos procedimentos de incorporação da fase ativa, o que pode indicar a presença de dióxido de titânio dentro dos poros zeolíticos (ÖKTE e YILMAZ, 2011; ÖKTE e YILMAZ, 2009; JIANG *et al.*, 2016).

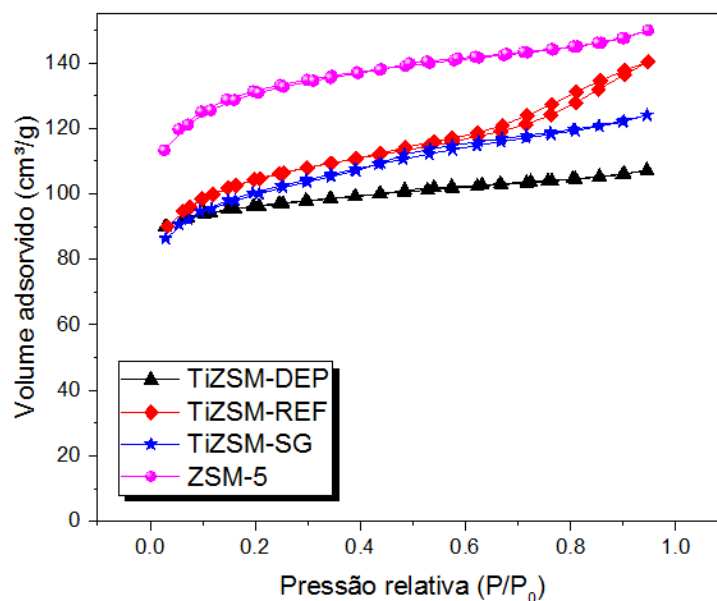


Figura 19-Isotermas de adsorção de N₂.

Após a incorporação de dióxido de titânio houve pequena redução da área específica e da área de microporos em todas as amostras. Este efeito aumenta com o teor médio de titânio superficial obtido pela análise de FRX.

Tabela 9- Análise textural dos catalisadores com titânio incorporado por diferentes métodos.

Amostra	Área específica (m ² /g)	C _{BET}	Área de Microporos (m ² /g)	Área Externa (m ² /g)	Volume total de poros (cm ³ /g)	Raio médio do poro (Å)
ZSM-5	308,30	-34,05	249,71	58,59	0,19	12,24
TiZSM-REF	280,30	-32,06	222,98	51,33	0,19	12,23
TiZSM-SG	282,70	-37,04	197,79	84,91	0,18	12,73
TiZSM-DEP	278,76	-29,01	152,92	125,83	0,17	12,35

As análises de FRX e textural corroboram com as de DRX, mostrando que o fotocatalisador TiZSM-DEP apresenta maior quantidade e maiores tamanhos de cristalitos de dióxido de titânio na superfície zeolítica quando comparado com as amostras TiZSM-REF e TiZSM-SG.

Nota-se que o diâmetro médio dos poros praticamente não foi alterado. Isto ocorre porque nesse cálculo o espaço entre partículas no grão também foi computado.

O pH_{PCZ} da zeólita ZSM-5 foi de 4,84 em concordância com o valor encontrado na literatura de 4,1 (DEOLIN *et al.*, 2013). Na presença de TiO_2 , os valores de pH_{PCZ} diminuíram para 1,39 (TiZSM-REF), 1,36 (TiZSM-SG) e 1,97 (TiZSM-DEP), muito semelhantes entre si. Como pH_{PCZ} refere-se ao pH em que a superfície apresenta a mesma quantidade de sítios positivos e negativos, o pH_{PCZ} reflete a questão das cargas superficiais advindas da troca de prótons (H^+) entre o sólido e a suspensão. Dessa forma, sugere-se que as superfícies dos catalisadores com titânio apresentam maior quantidade de grupos ácidos ionizáveis em relação ao suporte puro. Nesse caso, os valores de pH_{PCZ} indicam que a superfície do catalisador pode proporcionar a liberação de mais íons hidrogênio ao meio em relação à ZSM-5 pura.

Os espectros de absorção de luz dos fotocatalisadores com a variação do comprimento de onda da irradiação são apresentados na Figura 20.

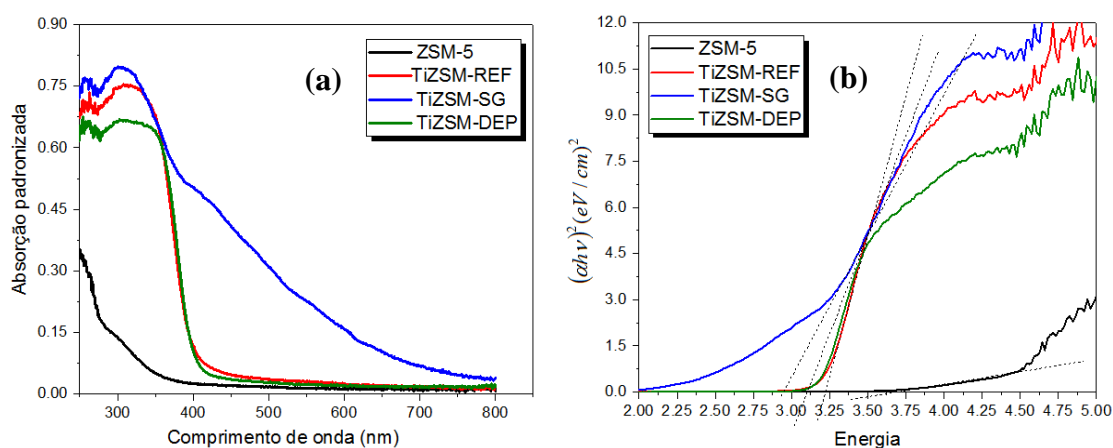


Figura 20- Fotoacústica dos catalisadores com Titânio.

É possível confirmar com estes resultados que o dióxido de titânio é a fase ativa do catalisador e que a zeólita ZSM-5 atua como suporte do material, pois esta, individualmente, não apresenta absorção significativa de luz para promover o processo fotocatalítico. Apesar de resultados distintos nas análises de DRX, EDX e textural, pela análise de espectroscopia fotoacústica foi verificado que as amostras TiZSM-REF e TiZSM-DEP apresentaram energias de *band gap* muito semelhantes, de 3,22 eV e 3,18 eV, respectivamente, obtidas a partir do gráfico de Tauc (Figura 20b), e absorção na região de 380-400 nm (Figura 20a e Tabela 10). Estas energias de *band gap* também

indicam que o titânio presente está na forma cristalina anatase, próxima a 3,2 eV (KUDO e MISEKI, 2009), corroborando com o resultado obtido pela análise de DRX.

O fotocatalisador TiZSM-SG apresentou maior absorção de luz em todo o espectro de comprimento de onda, mais próximos da região do visível (410 nm, Tabela 10) e a menor energia de *band gap*, 3,02 eV. Uma possível razão para este resultado é devido à baixa temperatura de calcinação deste método, no qual há a existência residual de precursor na amostra, que conferiu uma cor amarelada ao fotocatalisador, ocasionando o deslocamento observado no espectro fotoacústico.

Tabela 10-Band gap (E_g) e comprimento de onda máximo dos catalisadores sintetizados.

Sample	E_g (eV)	λ_{max}	Teor de Ti por EDX (%)
ZSM-5	4,37	283,75	-
TiZSM-REF	3,22	385,09	11,60±0,62
TiZSM-DEP	3,18	389,93	14,50±1,53
TiZSM-SG	3,02	410,59	12,80± 0,70

4.1.2 Variação do suporte zeolítico ou mesoporoso

As peneiras moleculares e as zeólitas apresentam arranjos e tipos de poros particulares. Estes podem influenciar diretamente na seletividade e rendimento do processo, uma vez que, podem favorecer ou dificultar a difusão e adsorção de moléculas de reagentes e de produtos.

Foram selecionadas cinco zeólitas microporosas (NaY, NaA, USY, NaX e ZSM-5) e três peneiras moleculares mesoporosas (KIT-6, MCM-41 e SBA-15) para a avaliação do efeito do suporte nas propriedades e na atividade fotocatalítica do catalisador TiO₂/suporte. Estes suportes foram escolhidos em decorrência das suas diferenças estruturais (tamanho e tipo de poro/arranjo da estrutura cristalina) e razão Si/Al. O método utilizado para a incorporação de titânio nos suportes foi o de impregnação com refluxo de solvente.

A composição química elementar das amostras foi realizada pela técnica de fluorescência de raios X (FRX) (Tabelas 11-13).

Tabela 11-Análise de composição por FRX dos catalisadores microporosos A, X e Y

	NaA	TiNaA	NaX	TiNaX	NaY	TiNaY
Na ₂ O	11,4	15,9	10,4	11,8	6,73	10,2
Al ₂ O ₃	36,5	27,4	33,2	22,6	22,4	16,7
SiO ₂	51,5	35,9	55	35,4	70,1	49,6
TiO ₂	N	20,4	N	29,6	N	23,1
outros	0,6	0,46	1,69	0,81	1,06	0,61
Razão SiO ₂ /AlO ₃	1,41	1,31	1,66	1,57	3,13	2,97

Tabela 12-Análise de composição superficial por FRX dos catalisadores microporosos ZSM-5 e USY

	ZSM-5	TiZSM	USY	TiUSY
Na ₂ O	-	-	1,8	2,96
Al ₂ O ₃	6,17	4,92	23,9	19,8
SiO ₂	93,4	73,5	74	59,2
TiO ₂	N	21,2	N	17,8
Outros	0,43	0,39	0,5	0,44
Razão SiO ₂ /AlO ₃	15,14	14,94	3,09	2,99

A razão SiO₂/Al₂O₃ teórica/esperada das zeólitas NaA, NaX, NaY e USY seriam, respectivamente, 1; 1-1,5; 1,5-3 e maior que 3. Para todas as amostras, com exceção de USY, o valor encontrado pela análise foi próximo ao esperado sendo as pequenas divergências decorrentes de a análise ter sido feita de modo semi-quantitativo.

Tabela 13-Análise de composição superficial por FRX dos catalisadores mesoporosos.

	MCM-41	TiMCM	SBA-15	TiSBA	KIT-6	TiKIT
SiO ₂	99,8	78,4	98,8	77,3	99,5	78,5
TiO ₂	N	21,4	N	22	N	21,3
outros	0,2	0,17	1,06	0,44	0,43	0,23

O dióxido de titânio foi impregnado em cada uma destas zeólitas e peneiras moleculares através do método de impregnação com refluxo de solvente utilizando isopropóxido de titânio como precursor. O valor teórico esperado era de 20% de TiO₂ sendo este valor muito próximo ao obtido para todas as amostras.

As amostras de suportes sintetizadas (SBA-15, KIT-6, MCM-41, USY e NaX) foram inicialmente analisadas por difração de raios X com o objetivo de verificar a formação da estrutura micro/mesoporosa correspondente de cada amostra. Análises de DRX também foram realizadas após a incorporação da fase ativa a fim de verificar alterações estruturais e confirmar a presença do mesmo nos suportes. Os difratogramas apresentados nas Figuras 21-23 foram analisados com o auxílio do Banco de Dados JCPDS.

Observa-se que a análise da zeólita de partida, NaY, NaX e USY (Figuras 21 a, b e c) apresentam difratogramas típicos de zeólitas faujasitas (FAU) e os difratogramas da zeólita NaA (Figura 21 d) apresentam estruturas típicas de zeólita do tipo LTA.

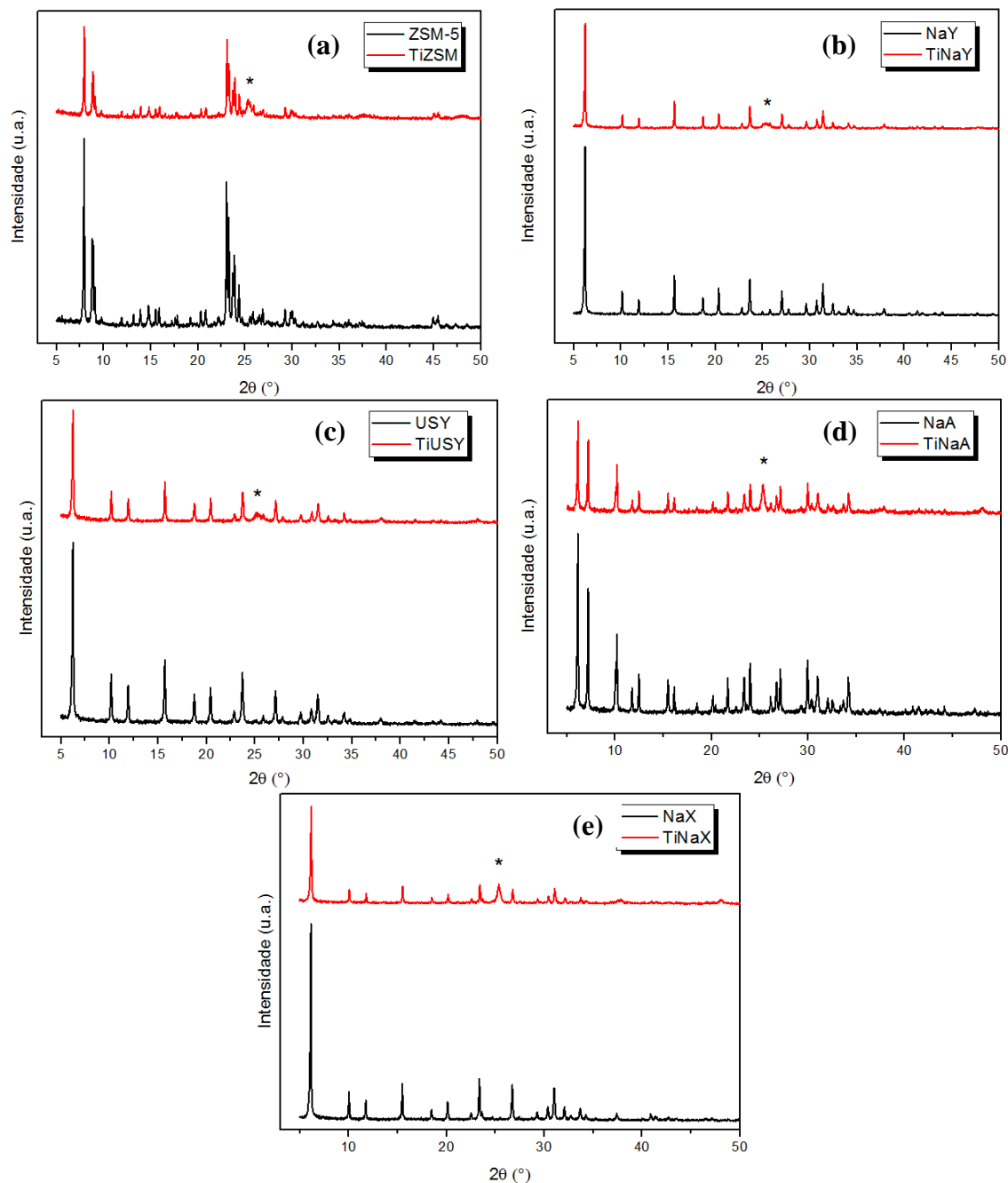


Figura 21-Difratogramas de DRX das zeólitas puras e com titânio.

*dióxido de titânio na fase anatase

Os picos característicos de zeólita FAU aparecem em $2\theta = 6,24^\circ$, $15,70^\circ$, $23,69^\circ$, $27,08^\circ$ e $31,43^\circ$ atribuídos, respectivamente, aos planos cristalográficos [111], [331], [622], [624], [804] foram observados tanto na zeólita de partida como nas amostras submetidas a impregnação de dióxido de titânio. Já os picos característicos das zeólitas

LTA que parecem em $2\theta = 7,18^\circ, 10,17^\circ, 12,46^\circ, 16,11^\circ, 21,67^\circ, 27,11^\circ$, são referentes, respectivamente, aos planos cristalográficos [200], [220], [222], [420], [600] e [642]. Observou-se a presença de todos os picos característicos zeolíticos nas amostras USY e NaX sintetizadas no laboratório confirmando a formação da estrutura microporosa esperada.

Observa-se que a análise de ZSM-5 pura, apresenta um difratograma típico de zeólita com estrutura do tipo MFI. Esta apresenta picos característicos em $7,9^\circ, 8,9^\circ, 13,2^\circ, 14,9^\circ, 15,5^\circ, 17,8^\circ, 20,4^\circ, 20,8^\circ, 23,1^\circ, 23,9^\circ, 24,4^\circ$ e $45,2^\circ$, referentes aos planos cristalográficos [101], [020], [102], [301], [022], [040], [312], [232], [332], [303], [313] e [941], respectivamente.

A semelhança entre os difratogramas de todas as amostras puras e as modificadas após a incorporação de titânio revela que o processo de impregnação úmida não promoveu qualquer modificação estrutural na zeólita (FRANTZ *et al.*, 2016; MORENO-RECIO *et al.*, 2016; HAO *et al.*, 2012), havendo apenas uma pequena diminuição na intensidade dos picos característicos da zeólita. Esta diminuição pode ser devido ao bloqueamento parcial dos poros com pequenos óxidos de titânio formados ou depositados durante a síntese ou simplesmente pela mistura dos compostos.

Após a impregnação do dióxido de titânio foi observado o surgimento de um pico de reflexão de baixa intensidade em 2θ igual a $25,4^\circ$ [101] em todos os catalisadores com suportes zeolíticos sendo este mais pronunciado nas amostras TiNaX e TiNaA, provavelmente devido à maior aglomeração de dióxido de titânio superficial presente nestas amostras. Nos demais catalisadores, o dióxido de titânio pode estar mais disperso na superfície e em diâmetros menores. Em todas as amostras foram observadas apenas a presença de fase anatase do dióxido de titânio, a mais desejável por ser reconhecidamente a mais fotoativa desse óxido (CHANG *et al.*, 2015; KHATAMIAN *et al.*, 2010), não apresentando a fase cristalina rutilo. Este fato pode estar relacionado aos efeitos estabilizadores da sílica presente na estrutura dos suportes e também em razão de a temperatura de calcinação ser adequada para o surgimento apenas da fase anatase.

Os padrões de difração de raios X das peneiras moleculares SBA-15, KIT-6 e MCM-41 são apresentadas na Figura 22.

A síntese das peneiras moleculares SBA-15 e MCM-41 (Figura 22 a e b) pôde ser comprovada por meio do difratograma de raios X de baixo ângulo (até 2θ igual a 3°), os quais são similares aos obtidos por Zhao *et al.* (1998) para a SBA-15 e por Beck *et al.*, (1992) e Meynen e Vansant (2014) para a MCM-41. Pode-se observar a presença de três

picos bem definidos indexados aos planos [100], [110] e [200], tanto na amostra de SBA-15 como de MCM-41, indicativos da simetria hexagonal ordenada de tubos paralelos de sílica (WU *et al.*, 2004; YUE *et al.*, 2000).

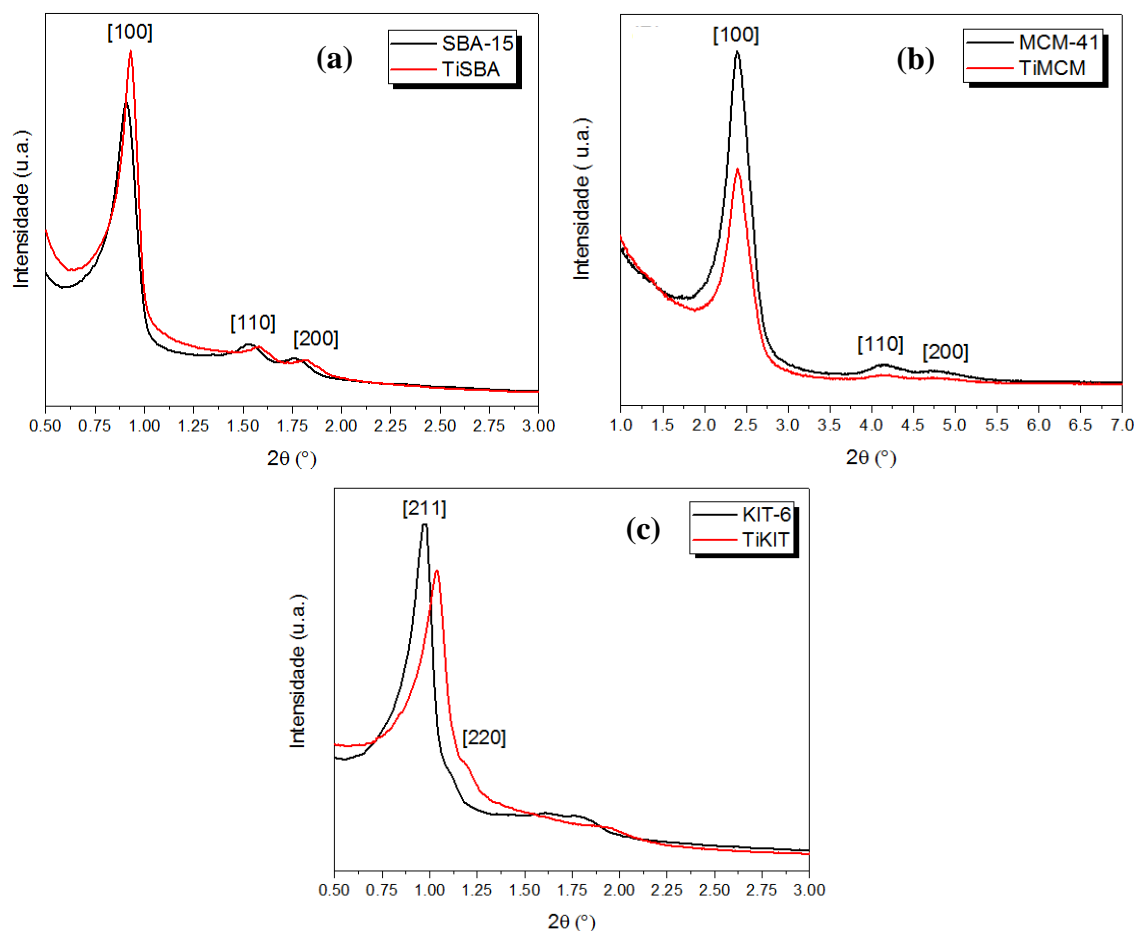


Figura 22-Difratograma de raios X das amostras: (a) SBA-15 e TiSBA, b) MCM-41 e TiMCM e c) KIT-6 e TiKIT.

A comprovação da síntese da peneira molecular KIT-6 (Figura 22 c) foi observada através dos picos de difração localizados em $2\theta = 1,06$ que correspondem ao plano indexado [211] e a formação de um pequeno ombro correspondente ao plano [220]. Observa-se claramente a formação de um material mesoporoso ordenado pertencente ao grupo de espaço cúbico bicontínuo Ia3d (SONI *et al.*, 2009).

Para todas as amostras mesoporosas, assim como nas zeólitas, após a incorporação de titânio, observou-se que os picos de difração sofrem uma diminuição da sua intensidade relativa decorrente do bloqueamento parcial dos poros com pequenos óxidos de titânio. A amostra TiMCM foi a que apresentou os picos de titânio anatase mais intensos. O pequeno deslocamento da amostra KIT-6 depois da adição de titânio pode ser devido à uma pequena desestruturação dos poros ordenados do suporte.

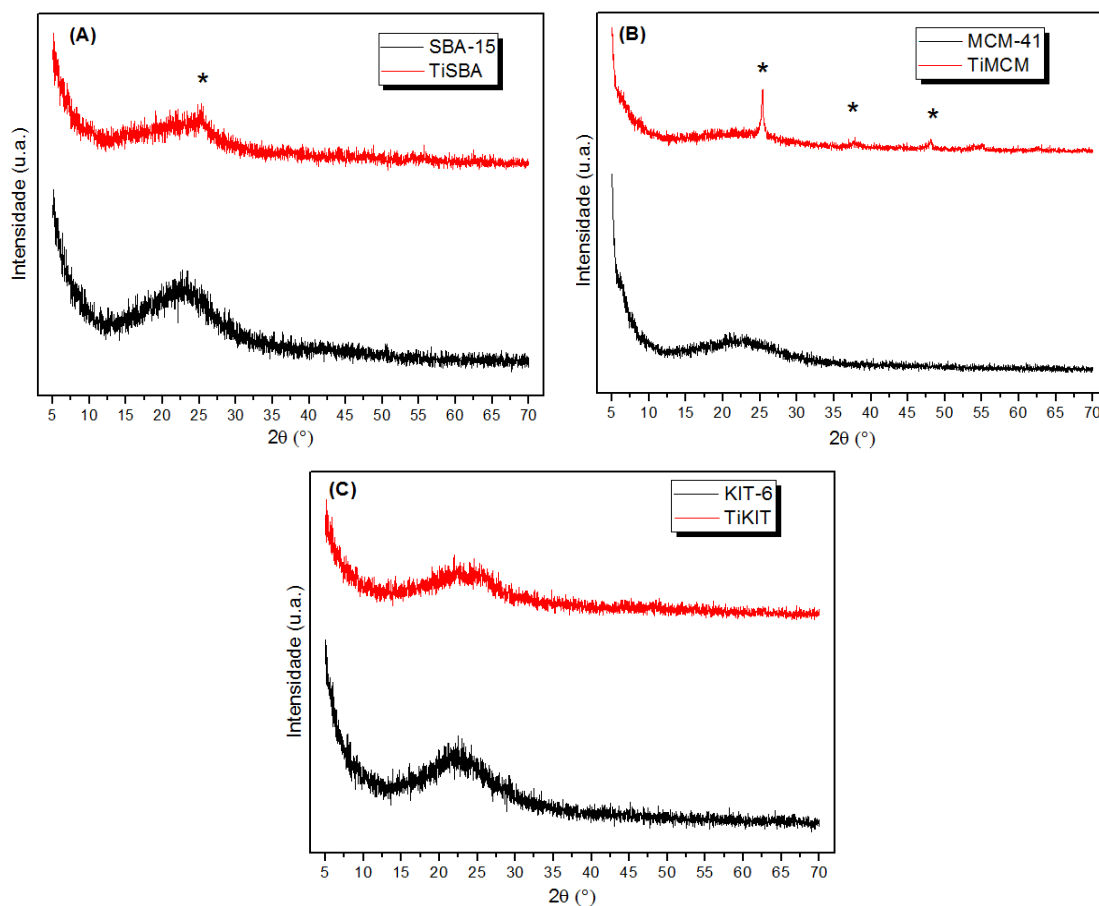


Figura 23-Difratogramas de raios X: a) SBA-15 e TiSBA; b) MCM-41 e TiMCM e c) KIT-6 e TiKIT (* é o pico de titânio anatase)

Os espectros de absorção de luz dos fotocatalisadores com a variação do comprimento de onda da irradiação são apresentados na Figura 24.

É possível confirmar com estes resultados que o dióxido de titânio é a fase ativa do catalisador e que as zeólitas ou as peneiras moleculares atuam como suporte do material, pois estes, individualmente, não apresentam absorção significativa de luz para promover o processo fotocatalítico (Figura 24 a e c).

Pela análise de espectroscopia fotoacústica foi verificado que todas as amostras apresentaram energias de *band gap* muito semelhantes, de 3,04- 3,28 eV e absorção na região de 378-408 nm (Tabela 14) para as amostras com titânio. Estas energias de *band gap* também indicam que o titânio presente está na forma cristalina anatase para algumas amostras, próxima a 3,2 eV (KUDO e MISEKI, 2009), corroborando o resultado obtido pela análise de DRX.

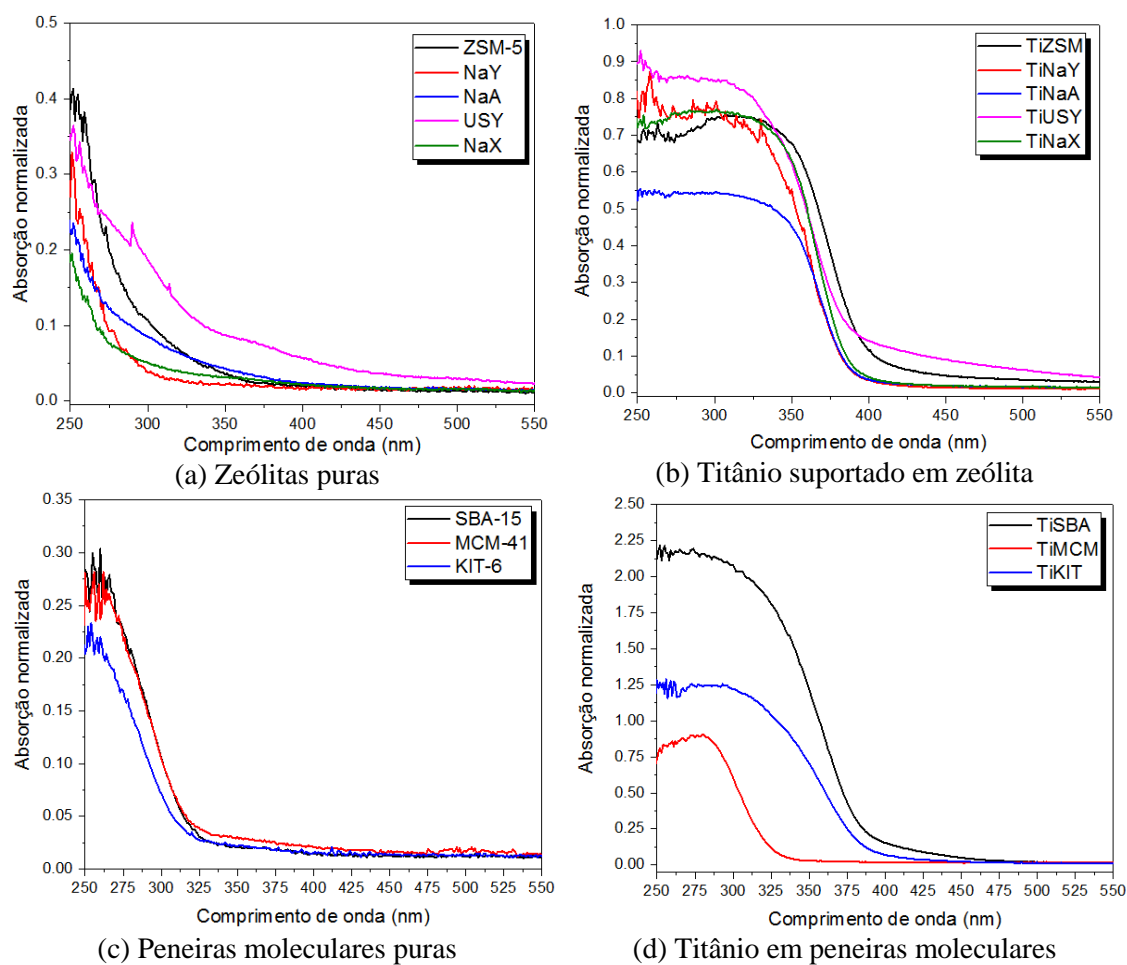


Figura 24-Espectros de absorção dos catalisadores suportados em zeólita e peneira molecular.

Tabela 14-Energia de *band gap* (E_g) dos catalisadores sintetizados.

Amostra	E_g (eV)	λ_{max} (nm)
ZSM-5	4,37	283,75
TiZ	3,22	385,09
NaY	4,39	282,46
TiY	3,25	381,54
NaA	5,06	245,06
TiA	3,20	387,50
NaX	5,43	228,36
TiX	3,24	382,71
USY	5,15	240,77
TiUSY	3,20	387,50
MCM-41	4,94	251,01
Ti-MCM	3,04	407,89
SBA-15	4,01	309,23
TiSBA	3,28	378,05
KIT-6	3,93	315,52
TiKIT	3,19	388,71

A análise textural dos catalisadores foi realizada a partir das isotermas de adsorção de nitrogênio a 77 K, Figuras 25 e 26.

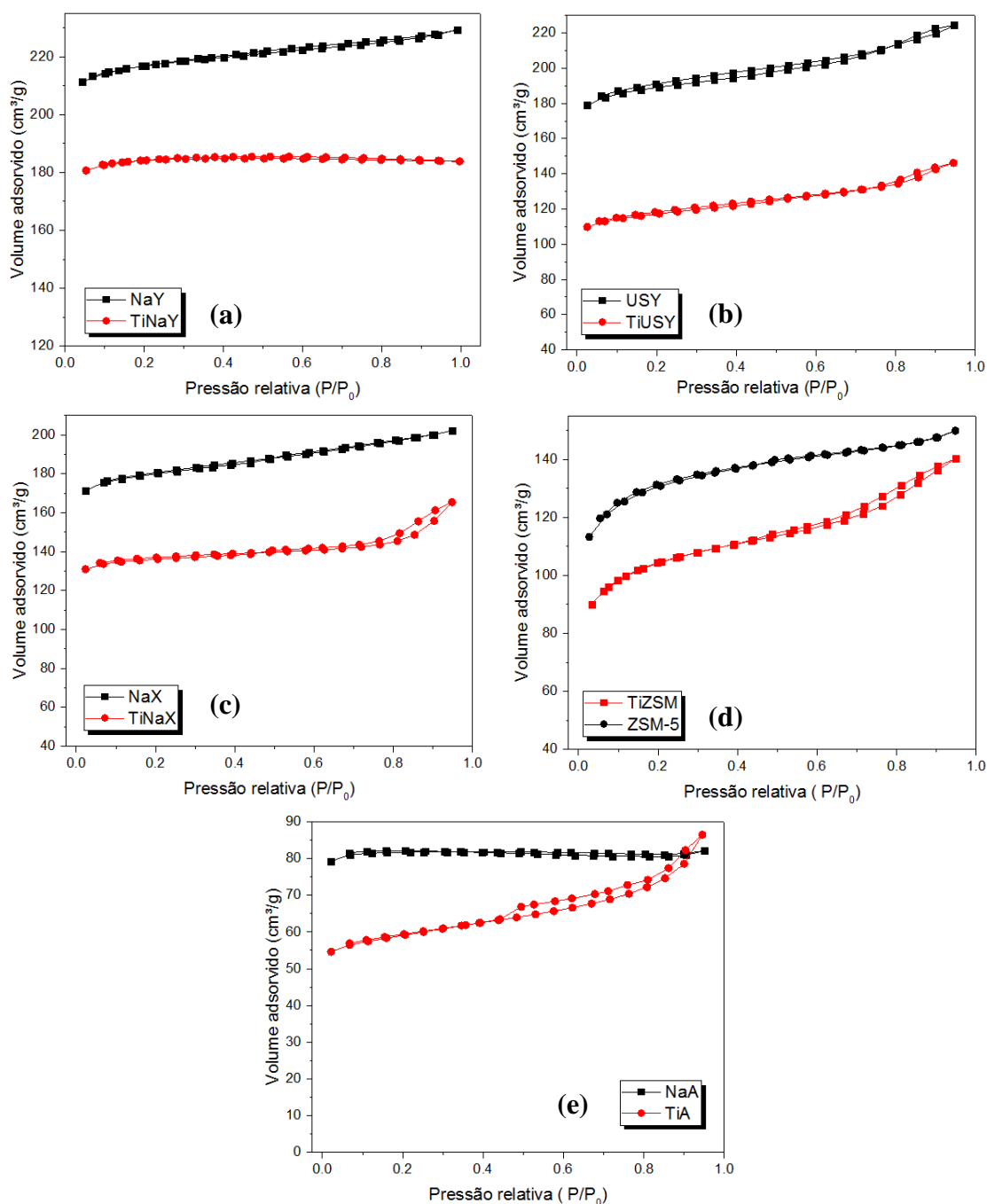


Figura 25-Isotermas de adsorção de N₂ dos catalisadores suportados em zeólitas.

Os valores mensurados para as propriedades texturais dos suportes e dos catalisadores com titânio suportado são apresentados nas Tabelas 15 e 16. A área específica foi calculada pelo método BET, apesar dos valores da constante C_{BET} não se encontrarem na faixa ideal de 50 a 300 relatada por Pinto *et al.* (2008). Porém, como é

possível utilizar estes valores de forma comparativa, os valores encontrados foram denominados de área específica.

Observa-se na Figura 25 que as isotermas de adsorção/dessorção obtidas para todas as zeólitas, com ou sem a incorporação de titânio são do tipo I, típica de sólidos microporosos. Observa-se uma diminuição do volume de N₂ adsorvido em todas as zeólitas submetidas aos procedimentos de incorporação da fase ativa, assim como o observado na seção 4.1.1, o que pode indicar a presença de cátions de titânio dentro dos poros zeolíticos e bloqueio parcial do poro superficial. A mesoporosidade aparente (histerese nas isotermas de adsorção de N₂) em TiNaX, TiZSM e USY não é decorrente de mesoporos na amostra, mas devido às porosidades secundárias entre os grãos do cristalito.

Observa-se na Tabela 15 que há redução da área de microporos após a incorporação da fase ativa, contudo, efeito contrário foi observado no parâmetro diâmetro médio dos poros. Estes aumentaram após a incorporação de titânio, fato observado em todos os suportes. Os resultados indicam a deposição de partículas de dióxido de titânio na abertura dos microporos das zeólitas e haverá possível formação de pequenos aglomerados na superfície do catalisador, resultado que corrobora com o obtido pelas análises de DRX.

Tabela 15-Propriedades texturais dos suportes e catalisadores Ti-zeólita

Amostra	Área específica (m ² /g)	C _{BET}	Área de Microporos (m ² /g)	Área Externa (m ² /g)	Volume total de poros (cm ³ /g)	Raio médio do poro (Å)
NaY	641,59	-35,99	623,51	18,08	0,35	11,06
TiNaY	517,72	-32,43	450,06	67,66	0,35	13,38
USY	550,48	-33,42	492,77	57,71	0,35	12,61
TiUSY	344,72	-36,23	301,93	42,79	0,23	13,12
NaA	225,67	-26,44	228,29		0,13	11,26
TiNaA	172,14	-33,23	137,18	34,96	0,13	15,55
NaX	509,20	28,31	467,28	41,93	0,31	12,28
TiNaX	386,47	-30,38	365,65	20,82	0,25	13,24

Na Figura 26, observa-se que todas as peneiras moleculares apresentaram isoterma do tipo IV, segundo a classificação da IUPAC (IUPAC, 1985), pois apresentaram histerese em sua isoterma de adsorção de N₂. Essa isoterma é característica de materiais mesoporosos com ciclos de adsorção em multicamada.

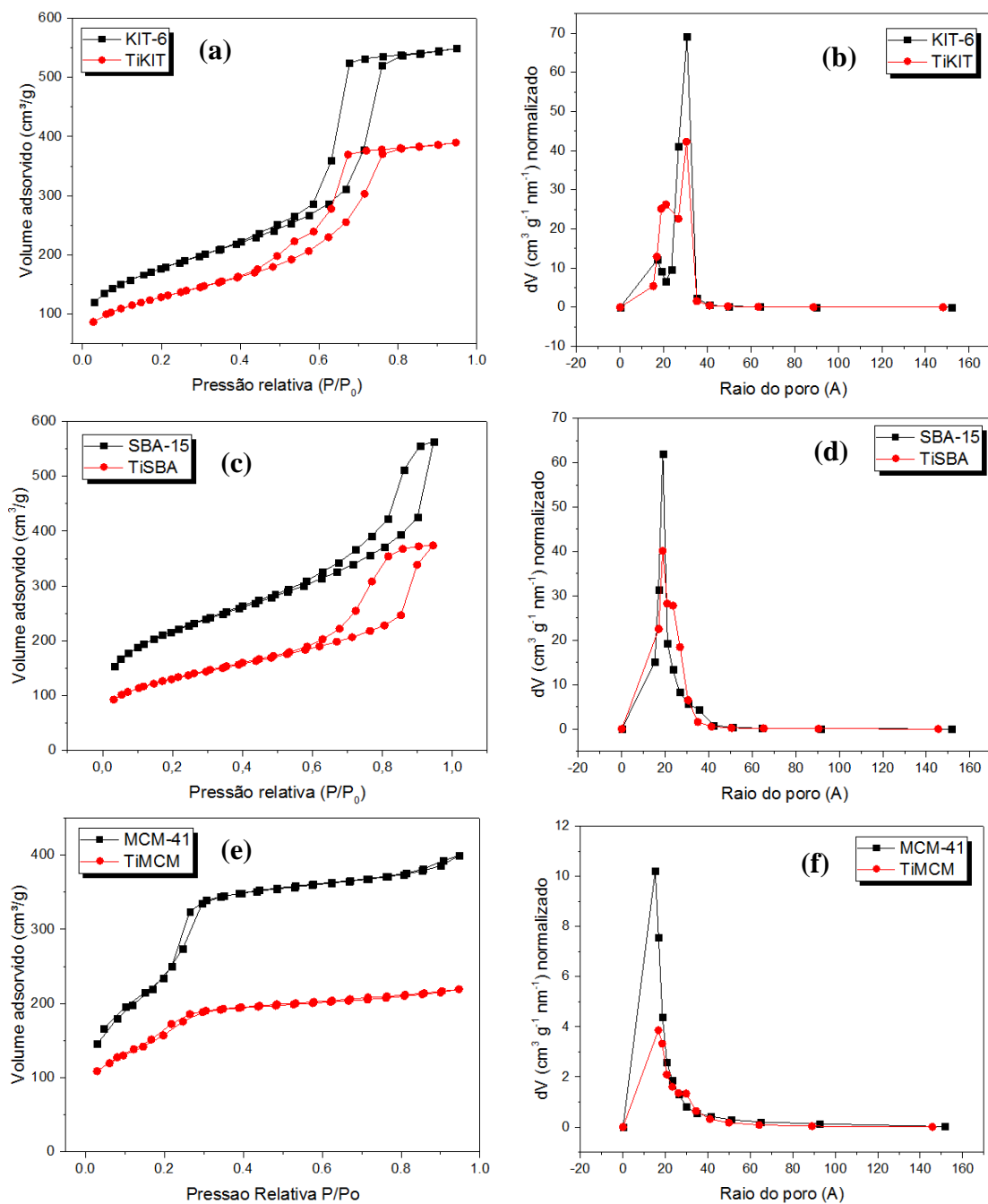


Figura 26-Isotermas de adsorção de N_2 e distribuição de volume de poros dos catalisadores suportados em peneiras moleculares.

A histerese é resultante da condensação capilar que ocorre em materiais mesoporosos, que ainda, fornece informações sobre a geometria do poro. De acordo com Grosman e Ortega (2005), o ciclo de histerese H1 se encontra presente em materiais porosos ordenados com poros cilíndricos não ligados e abertos em ambas as extremidades (Figura 26c e 26e), como os observados nas amostras MCM-41 e SBA-15. A amostra KIT-6 (Figura 26a) exibe uma histerese do tipo H2 na qual apresenta interconexão em

seus poros. Todas as amostras sintetizadas apresentaram uma distribuição de poros semelhante, com diâmetro máximo entre 35-40 Å.

A mesma tendência observada nos catalisadores zeolíticos com titânio foi verificada utilizando peneiras moleculares. A adição de titânio reduziu consideravelmente a área específica e a área de microporos e, aumentou o raio médio do poro (Tabela 16).

Tabela 16-Propriedades texturais dos suportes e catalisadores Ti-peneira molecular.

Amostra	Área específica (m ² /g)	C _{BET}	Área de Microporos (m ² /g)	Área Externa (m ² /g)	Volume total de poros (cm ³ /g)	Raio médio do poro (Å)
SBA-15	744,958	-779,43	103,264	641,69	0,87	23,08
TiSBA	447,631	216,58	65,527	382,10	0,57	25,49
MCM-41	1057,4	22,51	154,31	903,18	0,62	11,67
TiMCM	645,94	92,44	18,09	627,86	0,38	11,84
KIT-6	605,25	674,73	75,46	529,79	0,85	28,07
TiKIT	444,01	427,04	21,85	422,17	0,60	27,15

A espectroscopia de infravermelho tem provado ser uma técnica muito informativa e poderosa para a caracterização de materiais zeolíticos. Análises das bandas de absorção de vibração na região de 4000 – 400 cm⁻¹ fornecem informações sobre as espécies químicas presentes. Isto inclui informação sobre a estrutura da zeólita, bem como outros grupos funcionais que possam estar presentes como resultados da forma como o material foi sintetizado e tratado (por exemplo, troca iônica, impregnação, calcinação) (KULPRATHIPANJA, 2010, SHAMELI *et al.*, 2011; LOIOLA *et al.*, 2012).

As Tabelas 17 a 20 apresentam as diferenças entre os números de onda experimentais e teóricos referentes aos picos de absorbância de vibrações características. As pequenas diferenças ocorrem provavelmente pelas diferenças entre as razões Si/Al dos materiais de referência usados na literatura e os utilizados neste trabalho.

Nas zeólitas NaA, a banda de vibração em 550 cm⁻¹ é decorrente da vibração das unidades secundárias de construção 4-4 (DR4) e nas zeólitas NaY, NaX e USY esta banda é decorrente da vibração dos anéis duplos de seis tetraedros 6-6 (DR6) (BRECK, 1974).

Tabela 17-Bandas características das zeólitas NaA, NaX e NaY com e sem titânio.

Zeólita A			Zeólita X			Zeólita Y			Modo de vibração
Ref. (1)	NaA	TiNaA	Ref. (1)	NaX	TiNaX	Ref. (1)	NaY	TiNaY	
1090	995	995	1060 971	1002	1002	1130 1005	1127 1022	1127 1022	Estiramento assimétrico
660	664	665	746 690 668	757 678	752 678	784 714 635	789 718 652	789 718 647	Estiramento simétrico
550	558	558	560	562	569	572	576	581	Anéis duplos
465	465	465	458	464	466	500 455	498 461	501 461	Deformação T-O

(1) BRECK, 1974.

Tabela 18-Bandas características das zeólitas ZSM-5 e USY..

Zeólita ZSM-5			Zeólita USY			Modo de vibração
Ref. (1), (2)	ZSM-5	TiZSM	Ref. (2)	USY	TiUSY	
1225 1093	1094	1094	1040	1166 1045	1166 1045	Estiramento assimétrico
790	791	791	800	810 739	810 739	Estiramento simétrico
550	544	547	580	584	584	Anéis duplos
450	454	450	520	510 457	510 457	Deformação T-O

(1) FATHI, SOHRABI e FALAMAKI, 2014.

(2) SZOSTAK, 1989.

Nas Figuras 27 e 28 podem ser observados os espectros de transmitância dos catalisadores na região do infravermelho. Nestes espectros foram identificadas todas as bandas características de cada zeólita ou suporte mesoporoso em questão, confirmando que a estrutura do suporte foi mantida após a impregnação do titânio.

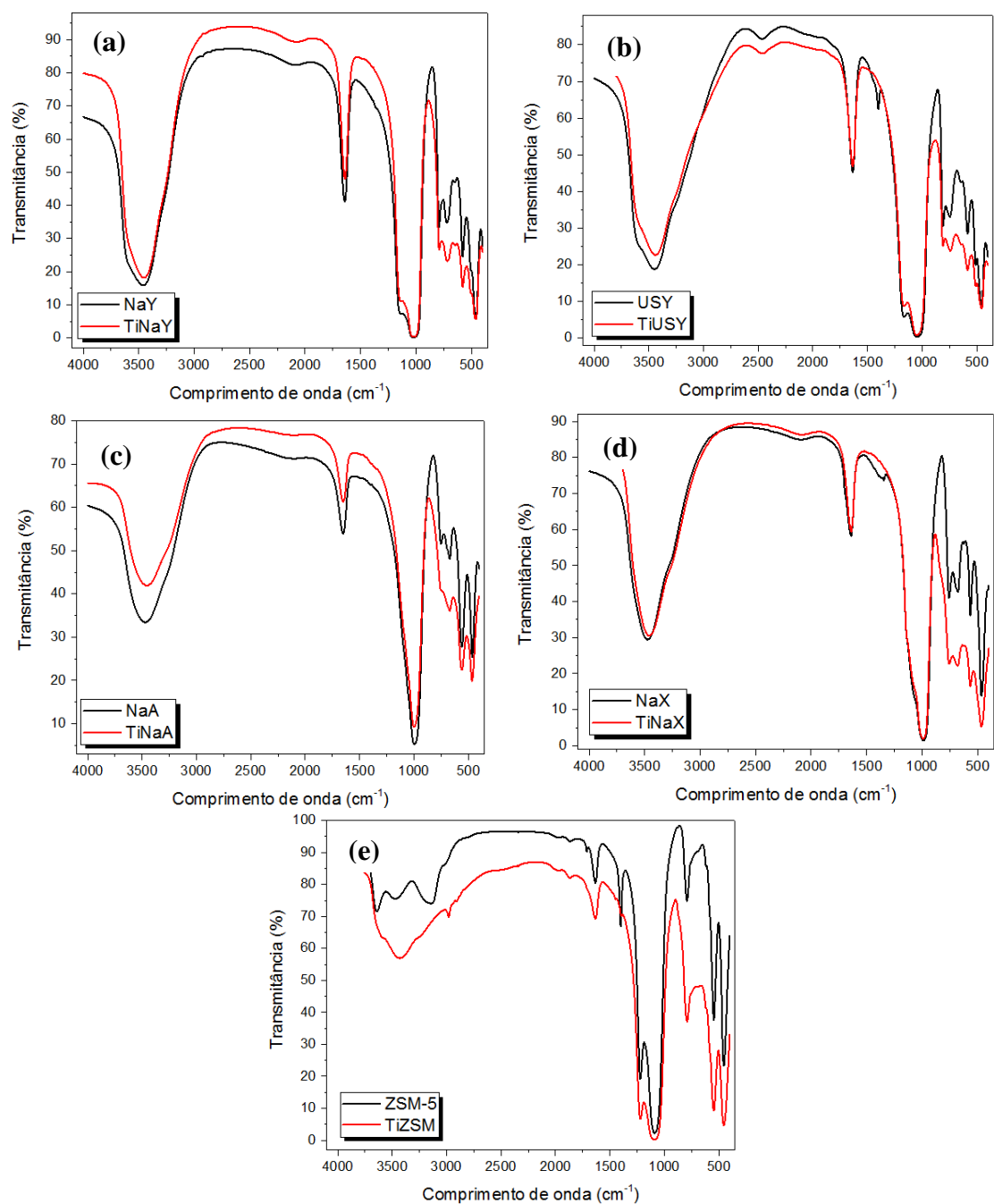


Figura 27-Espectros de infravermelho dos catalisadores de Ti suportados em zeólitas.

As três peneiras moleculares apresentam bandas características muito semelhantes e são apresentadas nas Tabelas 19 e 20.

Tabela 19-Bandas características das peneiras moleculares MCM-41 e SBA-15

MCM-41			SBA-15			Modo de vibração
Ref. (1)	MCM-41	TiMCM	Ref. (2)	SBA-15	TiSBA	
1030-1080	1075	1052	1069	1068	1072	Estiramento assimétrico Si-O-Si
780- 800	807	813	800	809	809	Estiramento simétrico Si-O-Si
450-460	458	458	465	462	462	Modo de flexão Si-O-Si

(1) SHU *et al.* (2015); PARIDA *et al.* (2012)(2) JANG *et al.* (2004)**Tabela 20-**Bandas características das peneiras moleculares KIT-6 e TiKIT

KIT-6			Modo de vibração
Ref. (3)	KIT-6	TiKIT	
1100	1090	1090	Estiramento assimétrico Si-O-Si
803	805	809	Estiramento simétrico Si-O-Si
650	627	627	
466	451	451	Modo de flexão Si-O-Si

(3) KUMARESAN *et al.* (2010); PRABHU *et al.* (2009).

Em todos os catalisadores sintetizados nessa etapa do trabalho, não foram identificadas bandas entre 950-960 cm^{-1} , faixa atribuída às ligações Ti-O-Si, o que indica que não houve incorporação de titânio na estrutura dos suportes nem interação química significativa entre a fase ativa e o suporte (ÖKTE e YILMAZ, 2009). A presença característica de água na estrutura zeolítica origina em algumas amostras uma banda de absorção na região de 1600 a 1650 cm^{-1} (MOZGAWA, 2000).

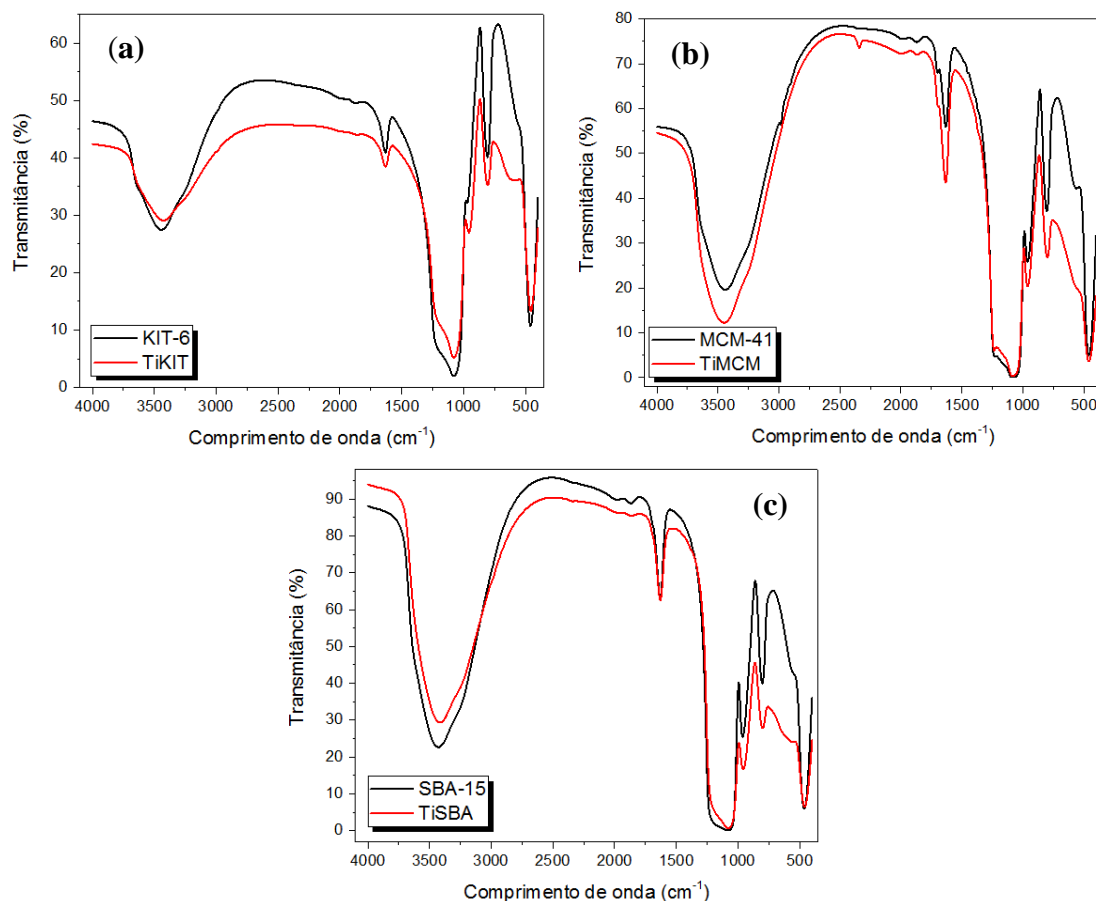


Figura 28-Espectros de infravermelho dos catalisadores de Ti suportados peneiras moleculares

A análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada com o objetivo de obter imagens de alta resolução da superfície das zeólitas (Figura 29 e 30) e das peneiras moleculares (Figura 31 e 32) em pó antes e após a incorporação de titânio.

Pelas análises de MEV observou-se que a incorporação de titânio não alterou a morfologia dos suportes tanto para os materiais microporosos como para os mesoporosos, sendo observadas formas poliédricas regulares/irregulares. É possível verificar uma grande semelhança com o suporte puro, então, supõem-se que o titânio se encontra bem disperso na superfície do catalisador, como constatado por outros autores (CHANG *et al.*, 2015; SUN *et al.*, 2014; ZHOU *et al.*, 2016) e corroborando com os resultados obtidos pela análise de DRX, principalmente nas amostras TiZSM, TiNaY, TiMCM e TiNaX.

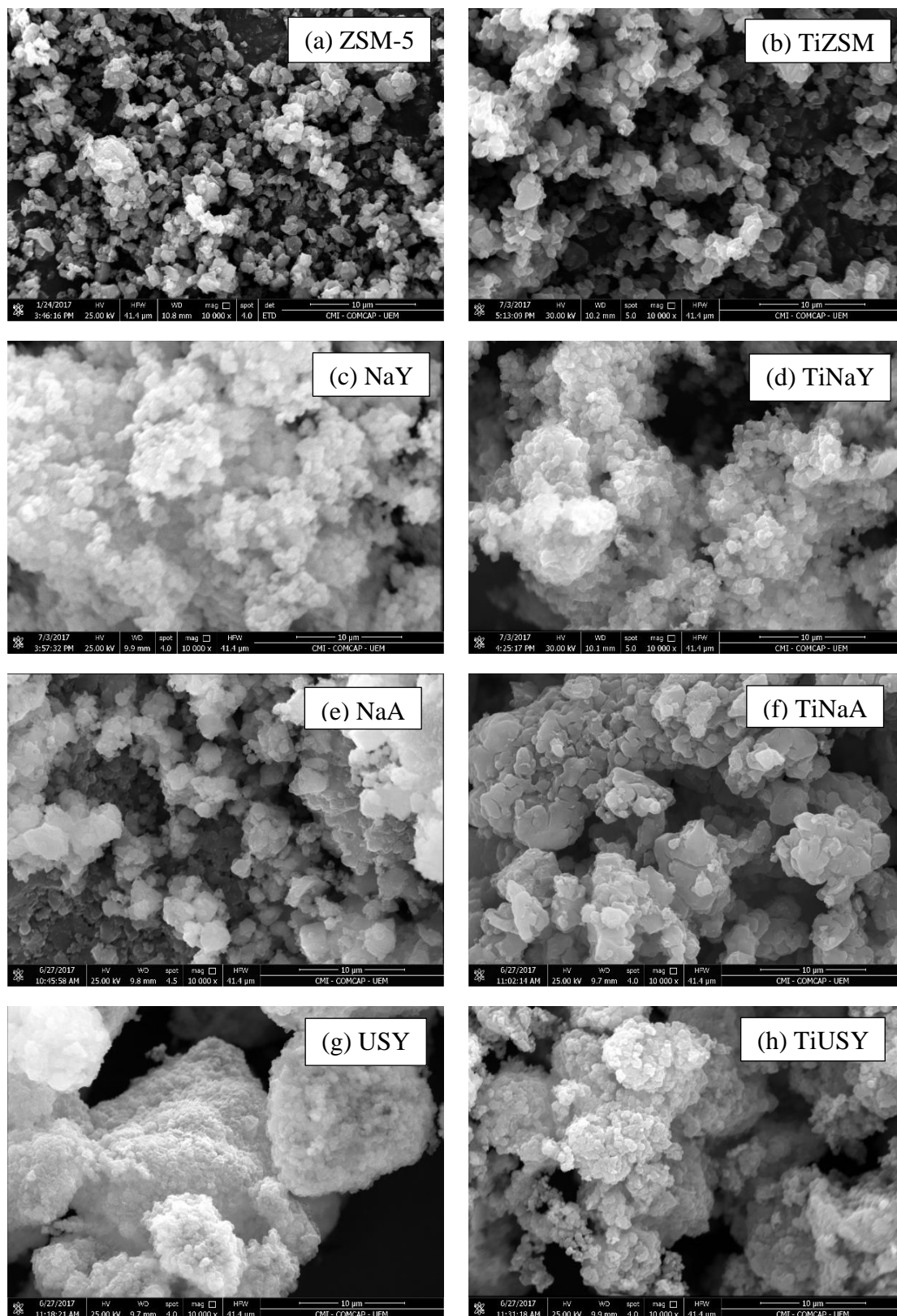


Figura 29-Micrografias das zeólitas ZSM-5, NaY, NaA e USY puras e com titânio (aumento de 10.000x)

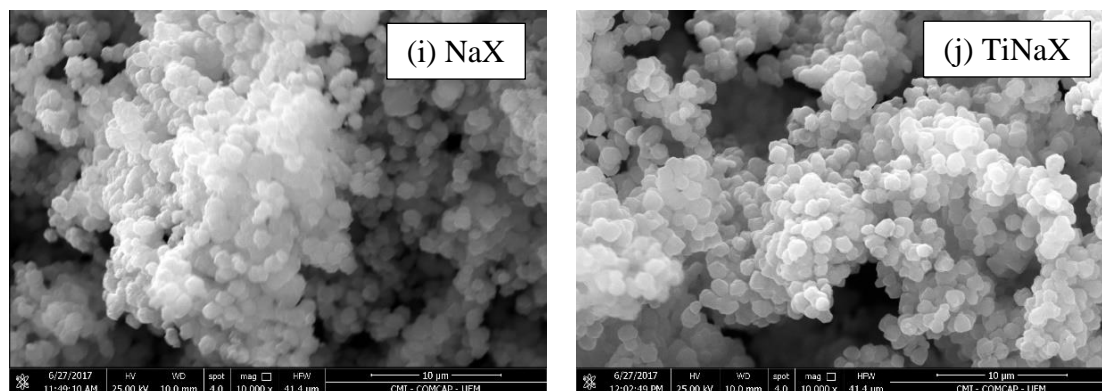


Figura 30-Micrografias das zeólitas NaX pura e com titânio (aumento de 10.000x)

A análise MEV dos suportes mesoporosos apresentaram morfologias distintas. As amostras KIT-6 e TiKIT apresentaram morfologia muito irregular. Resultados semelhantes foram obtidos por Prabhu *et al.* (2009) que também observaram em suas amostras agregados densos irregulares e com bordas bem definidas. As amostras SBA-15 e TiSBA apresentaram morfologias com formatos alongados semelhantes a cordas que podem apresentar uma curvatura bem acentuada, o que está de acordo com os resultados obtidos por Zhao *et al.* (2000), que prevê este tipo de morfologia quando se utiliza TEOS como fonte de sílica. As amostras de MCM-41 e TiMCM apresentaram morfologias regulares, assim como observado por Schwanke *et al.* (2016).

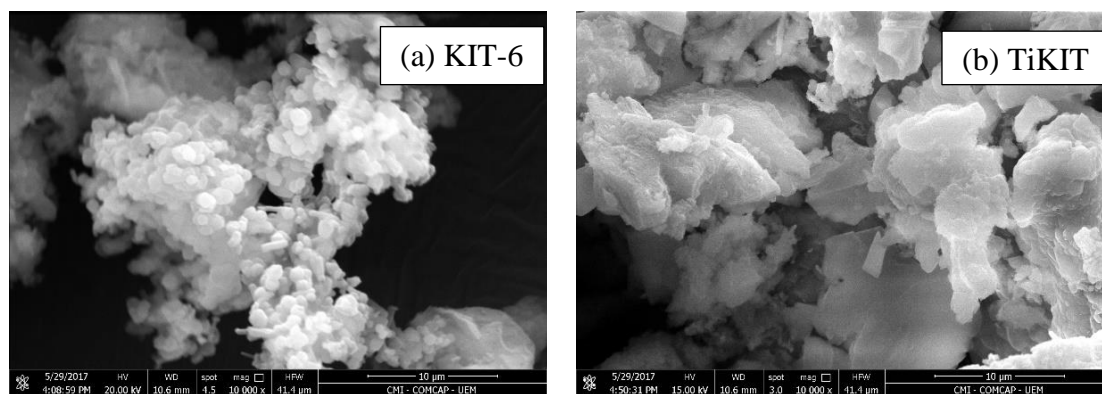


Figura 31-Micrografia da peneira molecular KIT-6 pura e com titânio (aumento de 10.000x)

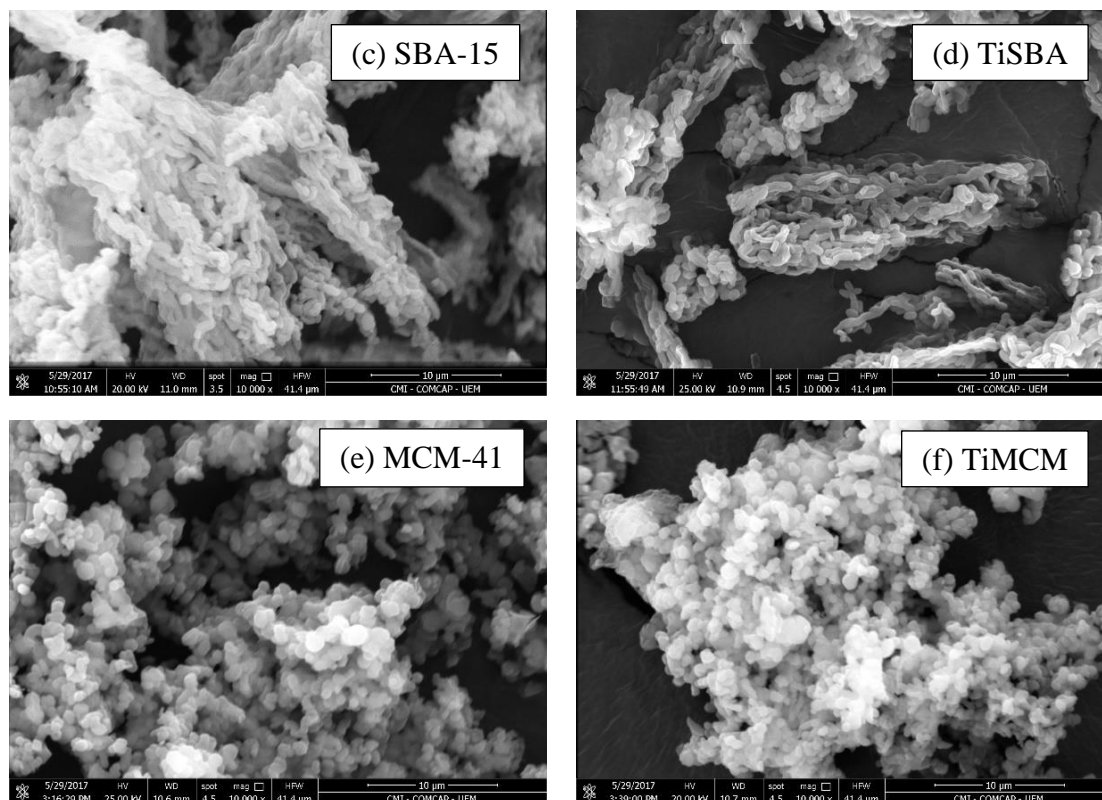


Figura 32-Micrografia das peneiras moleculares SBA-15 e MCM-41 pura e com titânio (aumento de 10.000x)

A análise de microscopia eletrônica de transmissão das amostras de titânio suportado em zeólitas microporosas (Figura 33 e 34) corroborou os resultados obtidos por DRX, comprovando que utilizando isopropóxido de titânio como precursor de dióxido de titânio há a formação de nanopartículas de titânio homogeneamente dispersas sobre o suporte zeolítico. Os tamanhos de partículas médios obtidos foram de $29,05 \pm 6,81$ nm, $13,52 \pm 3,77$ nm, $13,27 \pm 2,96$ nm e $28,60 \pm 5,34$ nm para as amostras, TiNaA, TiUSY, TiNaY e TiNaX, respectivamente. As maiores partículas foram obtidas utilizando os suportes zeolíticos NaA e NaX.

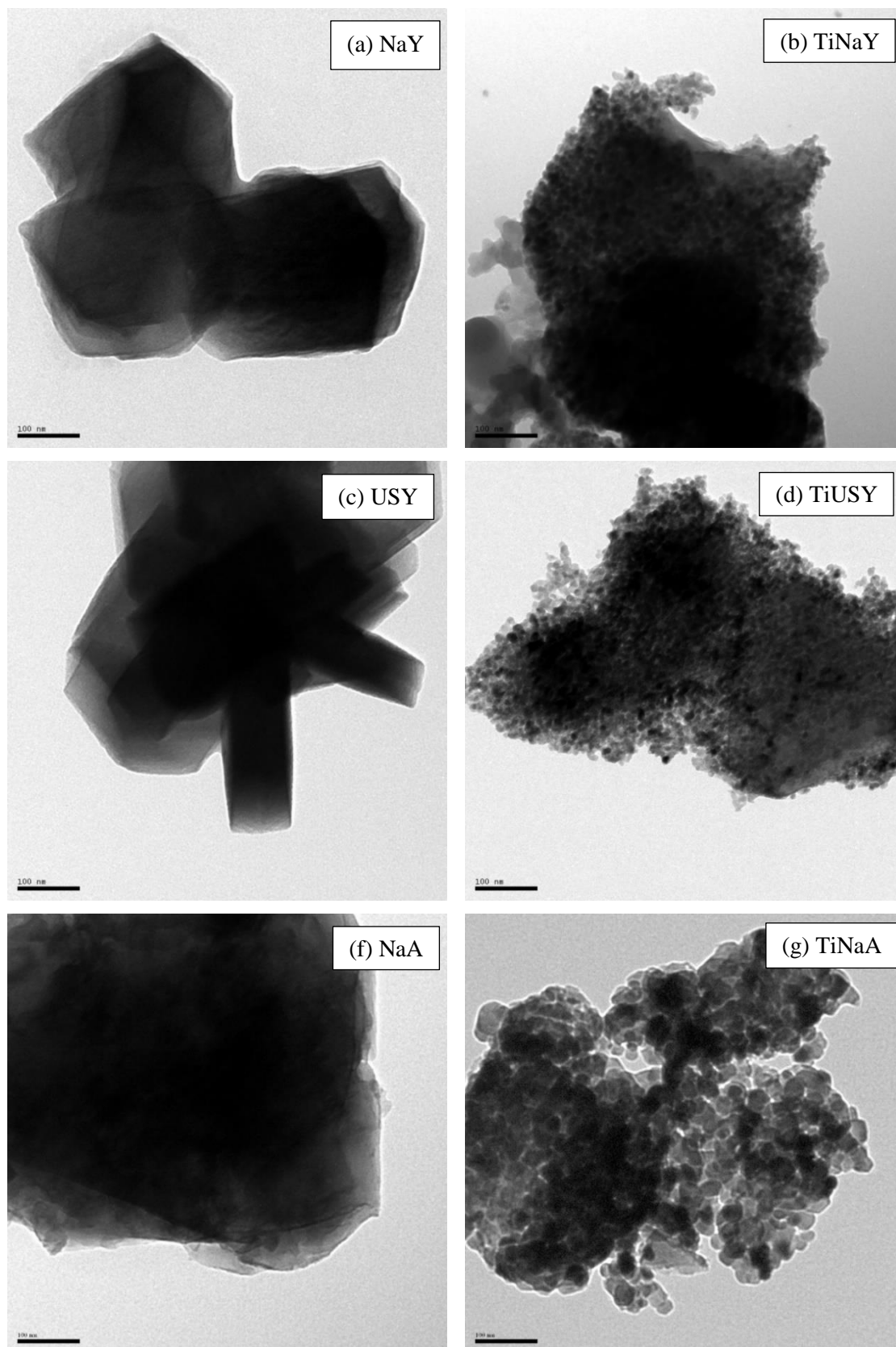


Figura 33-Análise de MET das zeólitas NaY, USY e NaA puras e com titânio (aumento de 120.000 x).

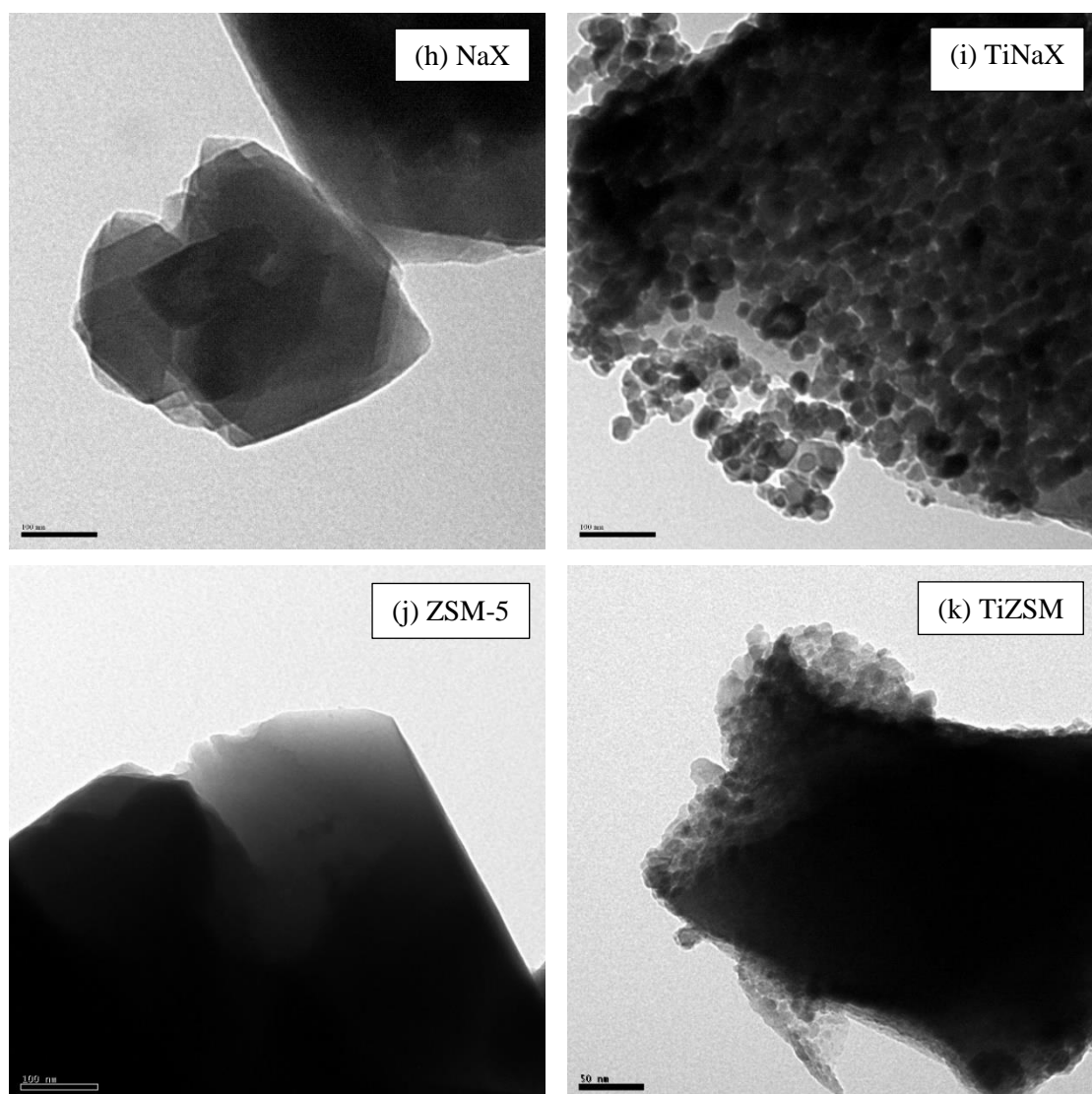


Figura 34-Análise de MET das zeólitas NaX e ZSM-5 puras e com titânio (aumento de 120.000 x).

Conforme já dito anteriormente, todos os suportes mesoporosos foram sintetizados em laboratório e uma das análises para a verificação da formação da estrutura mesoporosa é através da análise de MET. Em todas as amostras sintetizadas observou-se elevado ordenamento e a formação de poros hexagonais (Figuras 35c e 35e) ou cúbicos (Figura 35a).

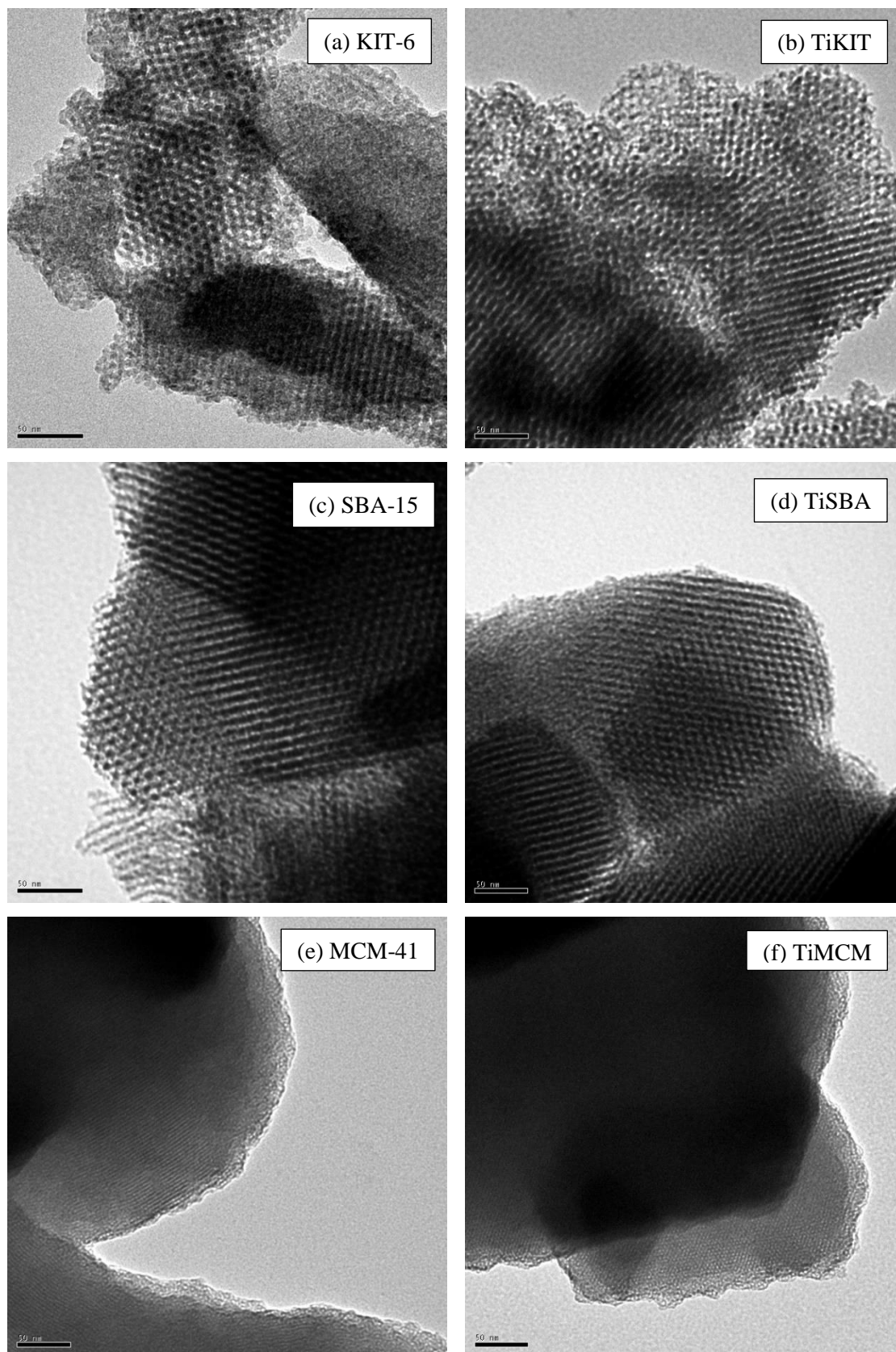


Figura 35-Análise de MET das peneiras moleculares com e sem Ti (aumento de 200 000 X).

Contrariamente ao obtido com o suporte microporoso, não se observou a formação de aglomerados de TiO₂ superficiais. Este resultado também foi obtido por outros autores (YANG *et al.*, 2009; ZHAO *et al.*, 2012a) que constataram que TiO₂ estava bem disperso na superfície devido ao suporte mesoporoso aumentar a estabilidade da fase TiO₂ anatase e impedir o crescimento de grãos de nanocristais de TiO₂.

Com exceção dos suportes NaA e USY, após a incorporação de titânio houve redução do pH_{PCZ} de todos os demais catalisadores (Tabela 21). Dessa forma, sugere-se que as superfícies dos catalisadores com titânio apresentam maior quantidade de grupos ácidos ionizáveis que em relação ao suporte puro. Nesse caso, os valores de pH_{PCZ} indicam que a superfície do catalisador pode proporcionar a liberação de mais íons hidrogênio ao meio em relação aos suportes puros.

Tabela 21-Ponto de carga zero dos catalisadores sintetizados.

Catalisador	pH_{PCZ}	Catalisador	pH_{PCZ}
NaY	7,04±0,08	TiNaY	4,34±0,10
NaX	7,69±0,29	TiNaX	6,07±0,24
NaA	6,62±0,29	TiNaA	7,50±0,22
USY	2,05±0,37	TiUSY	2,47±0,28
ZSM-5	4,26±0,14	TiZSM	1,25±0,02
SBA-15	3,53±0,12	TiSBA	3,27±0,12
KIT-6	4,67±0,03	TiKIT	1,88±0,05
MCM-41	3,50±0,32	TiMCM	3,32±0,14

A Figura 36 apresenta os espectros de fotoluminescência (PL) das amostras com titânio impregnadas em zeólitas e peneiras moleculares mesoporosas. Todas as amostras apresentaram um amplo pico de emissão de PL em torno de 460 nm.

A amostra TiZSM apresentou a menor intensidade de emissão de PL em comparação com os demais catalisadores. A menor intensidade do pico representa a menor probabilidade de recombinação de cargas livres (XU *et al.*, 2012 e BAFAQEER *et al.*, 2018). Isso indica que o suporte ZSM-5 pode efetivamente mitigar a recombinação de pares de elétrons-lacunas gerados, induzindo a uma maior atividade na reação fotocatalítica.

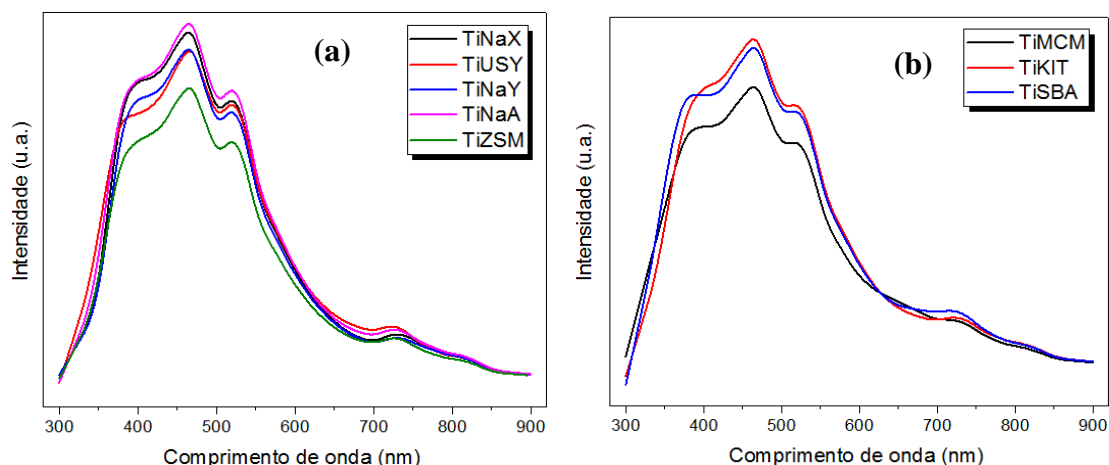


Figura 36-Espectros de fotoluminescência (PL) das amostras puras e com Ti.

4.1.3 Variação do cocatalisador ou agente dopante

Nesta etapa, a síntese de TiZSM foi realizada novamente em grande quantidade a mesma foi caracterizada. Dessa forma, todos os catalisadores com cocatalisadores foram preparados a partir da mesma batelada de síntese. Assim a influência dos parâmetros de síntese será apenas do cocatalisador metálico e não da fase ativa e suporte.

Na zeólita TiZSM foram incorporados cocatalisadores metálicos para que o efeito destes metais fosse observado nas propriedades e na atividade fotocatalítica. Foram avaliados cobalto, cobre, magnésio, paládio, prata e zircônio.

A determinação da composição superficial das amostras após a adição de metais como cocatalisadores pode ser verificada na Tabela 22. Todas as amostras apresentaram os mesmos elementos constituintes, sendo que a razão Si/Al obtida foi semelhante para todas as amostras, assim como o esperado. Observa-se que o teor de metais obtido pela análise não foi condizente com o valor nominal de 0,5% em massa do metal, devido a interferentes nas amostras.

Tabela 22-Análise de composição superficial por FRX dos catalisadores com metais.

	CoTiZ	CuTiZ	PdTiZ	MgTiZ	AgTiZ	ZrTiZ
Al ₂ O ₃	4,28	4,24	4,28	4,32	4,44	4,08
SiO ₂	61,00	62,40	61,40	61,50	63,90	60,10
SO ₃	0,07	0,06	0,18	0,06	0,06	0,02
TiO ₂	32,50	32,10	33,70	33,40	31,10	35,10
Metal	1,63	0,98	0,30	0,36	0,38	0,40
Outros	0,52	0,22	0,19	0,36	0,12	0,30
Razão SiO ₂ /AlO ₃	14,25	14,72	14,34	14,24	14,39	14,73

Pela análise de DRX, foi verificado que os picos característicos dos cocatalisadores não foram observados (Figura 37), provavelmente por estarem bem dispersos na superfície do catalisador e por apresentarem pequenos tamanhos de óxidos que apesar de não terem sido observados nos difratogramas, foram identificados na análise de FRX. A adição de cocatalisador metálico não alterou a estrutura cristalina da zeólita ZSM-5, fato observado em todas as amostras.

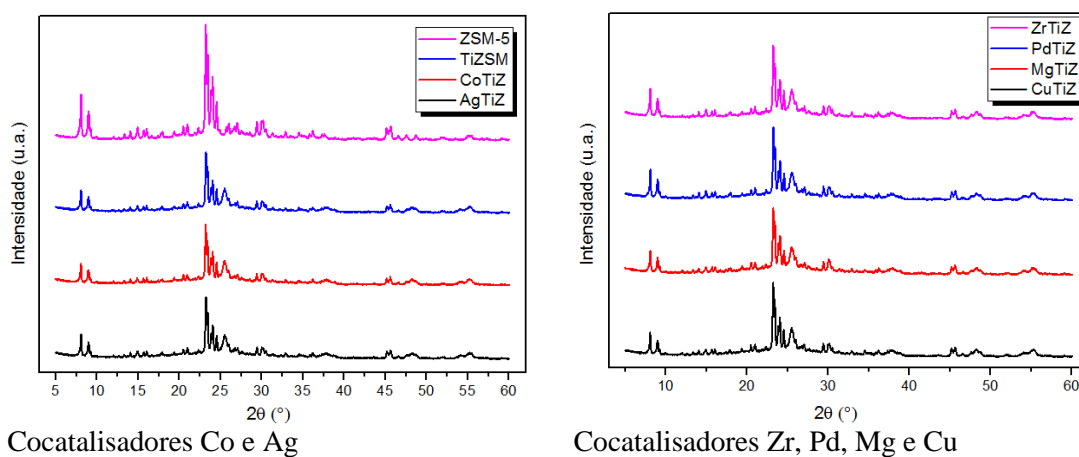


Figura 37-Difratograma de DRX das amostras com cocatalisadores.

A Figura 38 apresenta a isoterma de adsorção de N_2 dos catalisadores após a incorporação dos cocatalisadores metálicos. Observa-se pequena diminuição do volume de N_2 adsorvido após a incorporação do metal devido aos mesmos fatores já explicitados anteriormente de bloqueamento parcial dos poros, com exceção do cocatalisador paládio (PdTiZ). Dessa forma, a adição de mais um componente na superfície do catalisador, reduziu ainda mais a quantidade de poros superficiais.

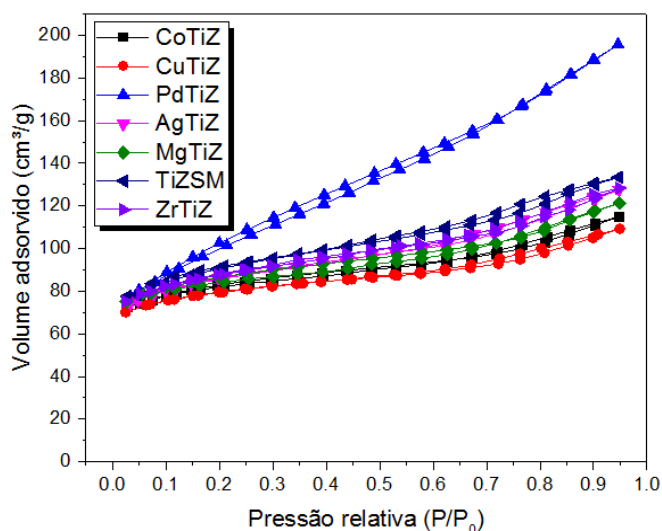


Figura 38-Isoterma de adsorção de N_2 dos cocatalisadores metálicos.

As propriedades texturais dos catalisadores metal-TiZSM são apresentadas na Tabela 23. Observa-se que após a incorporação dos cocatalisadores metálicos houve uma pequena redução da área específica das amostras, em todos os casos, com exceção de PdTiZ. O aumento do volume de poros na amostra PdTiZ quando comparada com TiZSM pode ser decorrente da formação de porosidade secundária no fotocatalisador. Essa análise foi repetida e obtivemos os mesmos resultados.

Tabela 23- Análise textural dos cocatalisadores metálicos.

Amostra	Área específica (m ² /g)	C _{BET}	Área de Microporos (m ² /g)	Área Externa (m ² /g)	Volume total de poros (cm ³ /g)	Raio médio do poro (Å)
ZSM-5	284,43	-34,47	227,94	56,49	0,17	11,85
TiZSM	277,78	-55,24	134,02	143,76	0,21	14,87
CuTiZ	235,86	-39,44	186,78	49,09	0,17	14,33
CoTiZ	249,08	-45,95	200,55	48,52	0,18	14,26
ZrTiZ	268,41	-50,30	143,15	125,26	0,20	14,79
AgTiZ	262,59	-52,19	182,37	80,23	0,20	15,02
MgTiZ	258,43	-43,00	156,28	102,14	0,19	14,52
PdTiZ	346,33	-530,17	51,63	294,70	0,30	17,47

Os espectros de absorção de luz dos fotocatalisadores com a variação do comprimento de onda da irradiação são apresentados na Figura 39 e na Tabela 24. A cor adquirida pelo catalisador após a incorporação do metal (paládio, cobre, cobalto e prata) fez com que essas amostras apresentassem uma maior absorção em maiores comprimentos de onda (região do visível). Esse efeito foi mais pronunciado no catalisador com paládio.

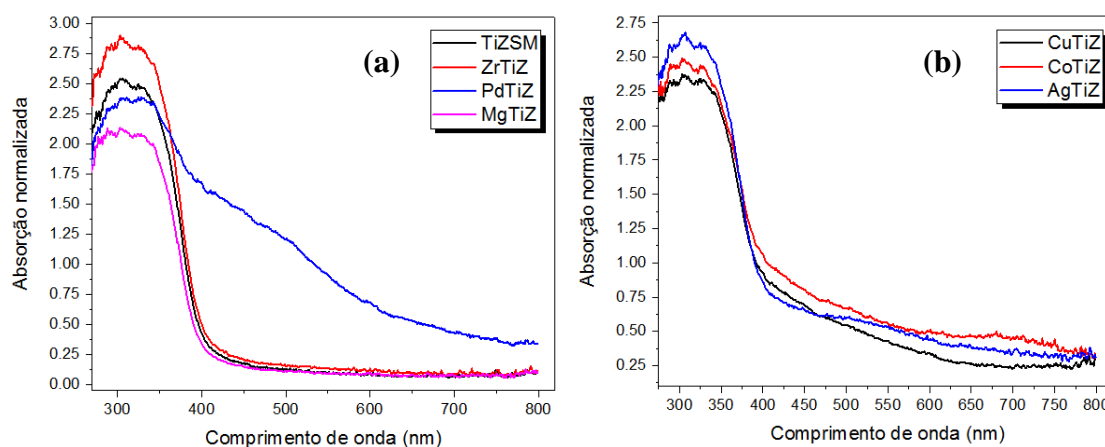


Figura 39-Espectro de absorção dos cocatalisadores metálicos.

De maneira geral, observou-se que todos os fotocatalisadores (Tabela 24) apresentaram maior absorção de luz em comprimentos de onda menores que 400 nm,

indicando que o processo fotocatalítico será mais eficiente utilizando radiação ultravioleta para geração de elétrons-lacunas. A adição de metais possibilitou a redução da energia de *band gap* para quase todos os catalisadores, quando comparados com TiZSM, sendo esse efeito mais evidente no catalisador com paládio (PdTiZ).

Tabela 24- Energia de *band gap* (E_g) dos cocatalisadores metálicos.

Amostra	E_g (eV)	λ_{max}
ZSM-5	4,37	283,75
TiZSM	3,18	389,94
PdTiZ	2,88	430,56
CuTiZ	3,14	394,90
CoTiZ	3,11	398,71
AgTiZ	3,07	403,91
ZrTiZ	3,17	391,17
MgTiZ	3,17	391,17

A Figura 40 ilustra os espectros de FTIR dos catalisadores após a incorporação de metal. Nota-se que as bandas de transmitância são muito parecidas entre eles, inclusive em intensidades, o que denota poucas alterações na estrutura zeolítica após a adição de metal, resultados que corroboram o observado pela análise de DRX.

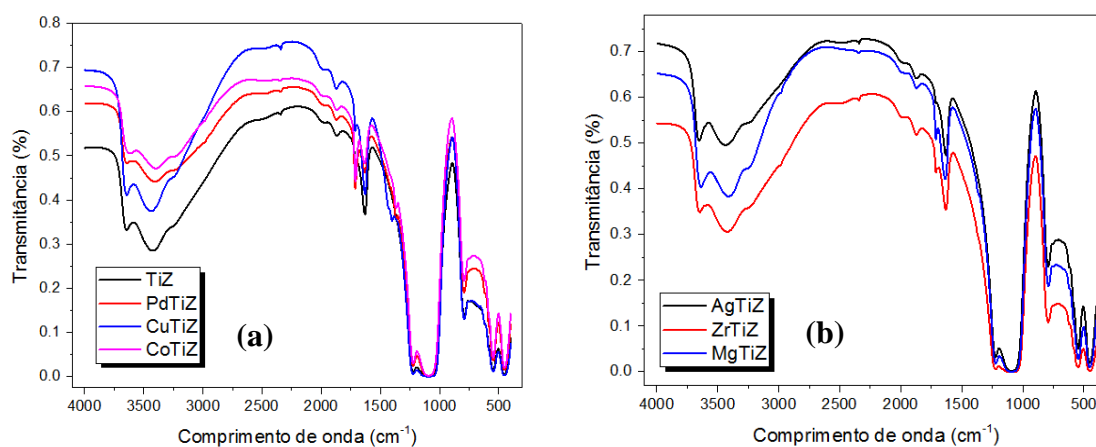


Figura 40- Espectros de infravermelho das amostras com cocatalisadores.

A Figura 41 apresenta a morfologia de todas as amostras após a incorporação dos metais, conforme observado por MEV.

Em todos os catalisadores foi observado que a incorporação do cocatalisador não alterou a morfologia da amostra TiZSM devido à pequena quantidade adicionada e bem distribuída superficialmente, não havendo a formação de aglomerados ou compactação aparente.

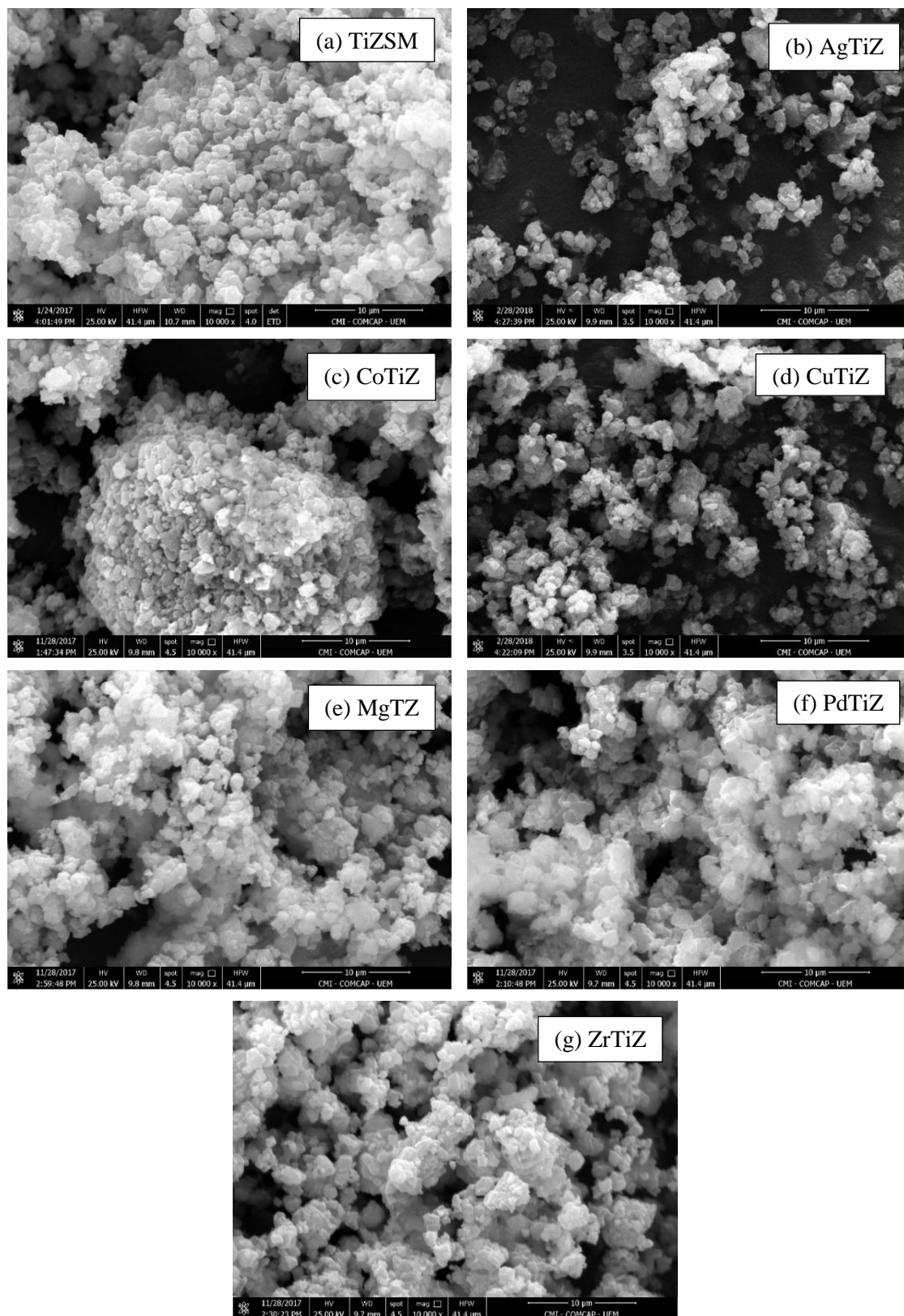


Figura 41- Análise de MEV dos cocatalisadores metálicos.

A análise de MET foi realizada após a incorporação de cocatalisadores em TiZSM e as imagens são apresentadas nas Figuras 42 e 43. Assim como não foram observadas

alterações morfológicas após a adição dos metais, não foram observadas modificações bruscas na análise de MET, sendo apenas observados pequenos aglomerados correspondentes à formação de TiO_2 .

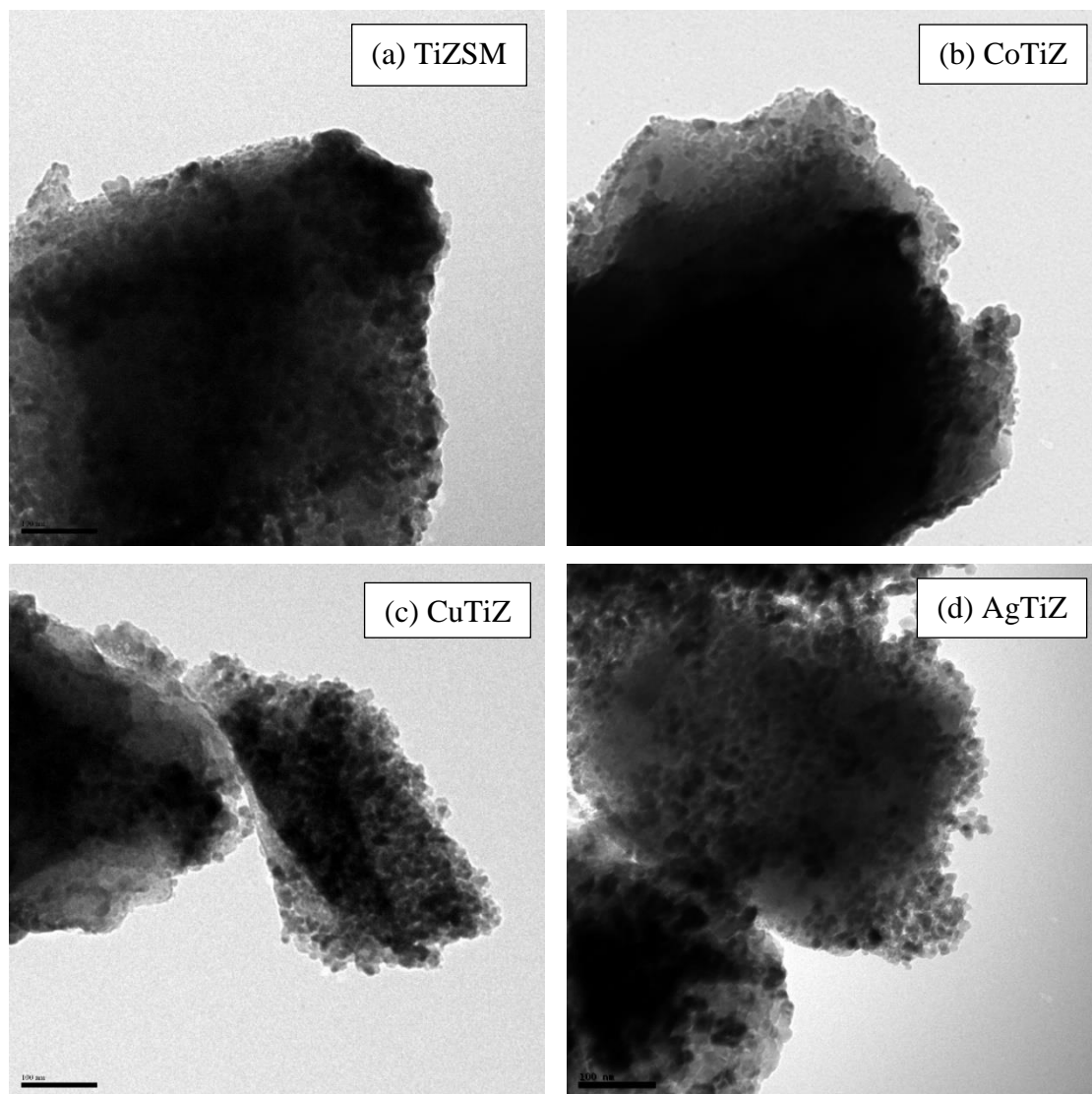


Figura 42- Análise de MET dos cocatalisadores Co, Cu e Ag.

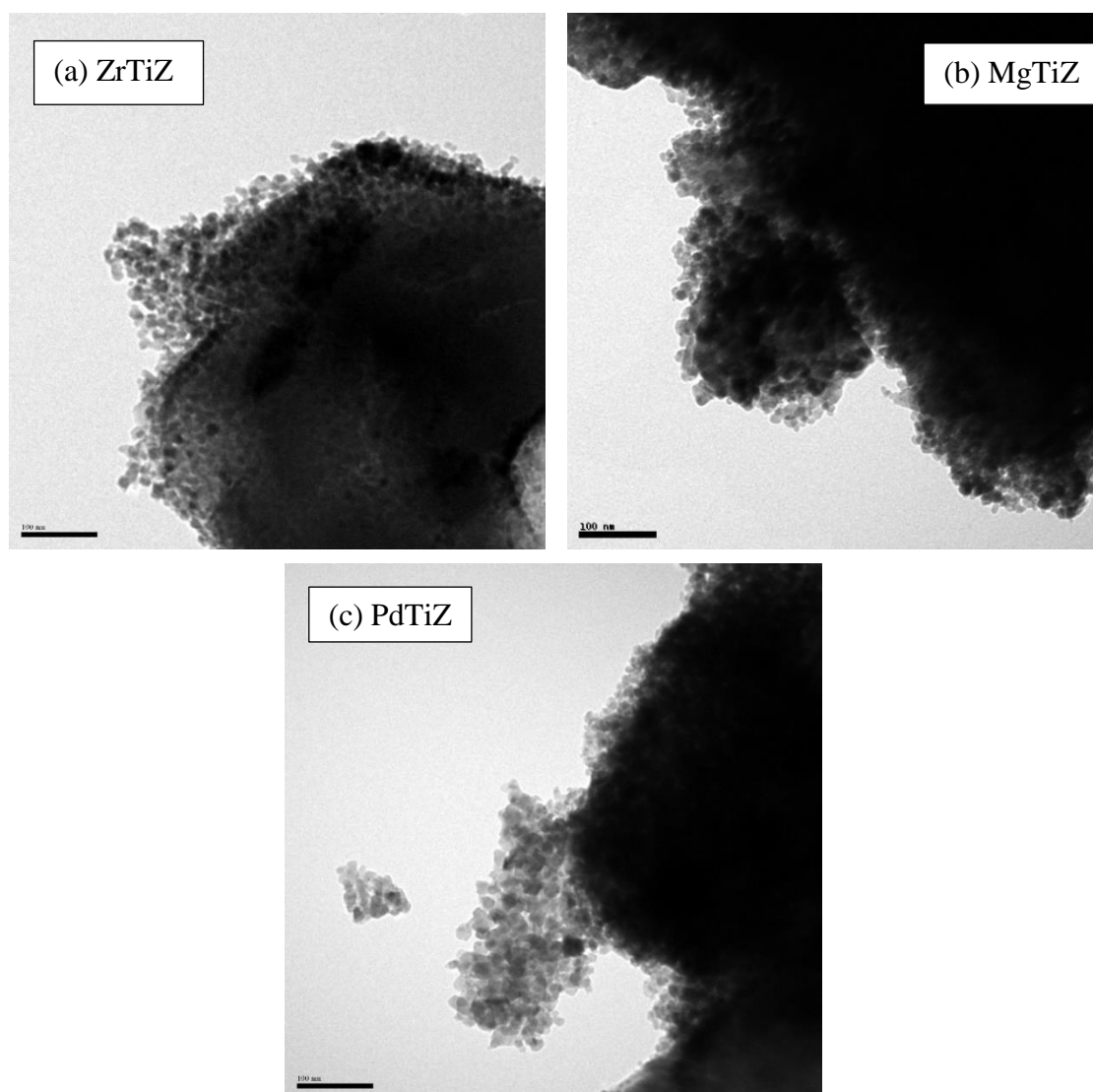


Figura 43-Análise de MET dos cocatalisadores Co, Cu e Ag.

O tamanho de partícula foi mensurado utilizando as imagens de MET (Figura 42 e 43). Observou-se que para todos os cocatalisadores, os tamanhos de partícula ficaram entre 11,78 e 13,67 nm, com exceção de ZrTiZ ($15,09 \pm 2,39$ nm).

O espectro de fotoluminescência dos cocatalisadores metálicos é apresentado na Figura 44. A adição de metais influenciou consideravelmente a intensidade de emissão de PL, principalmente na amostra PdTiZ que apresentou a menor intensidade de emissão em comparação com os demais catalisadores indicando uma menor probabilidade de recombinação de cargas livres (XU *et al.*, 2012; BAFAQEER *et al.* 2018).

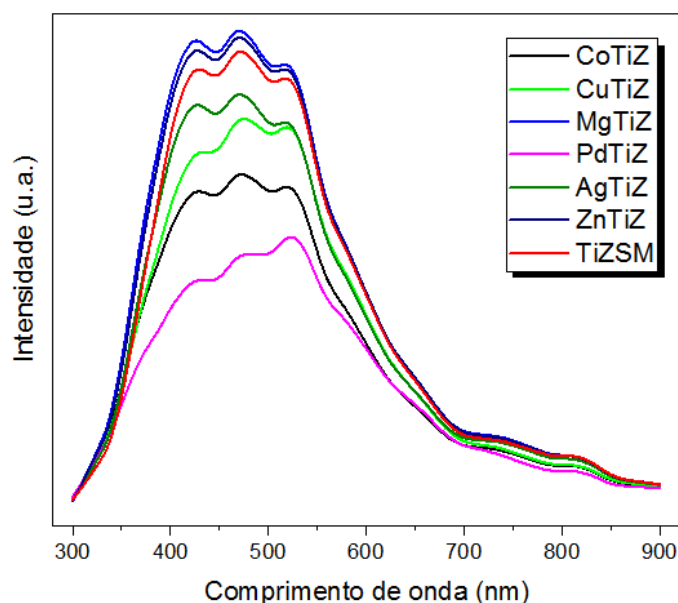


Figura 44- Espectro de fotoluminescência das amostras com cocatalisadores metálicos.

4.2 Seleção de catalisadores por descoloraçãofotocatalítica de molécula modelo

4.2.1 Avaliação das melhores condições de pH e concentração inicial de corante e de catalisador

O sistema aqui proposto envolve o monitoramento contínuo do processo no interior de uma cubeta de quartzo com dispositivos de iluminação LED-UV, como alternativa às lâmpadas de mercúrio convencionais. Como esse sistema até hoje não foi investigado para a degradação de AM (alaranjado de metila) utilizando catalisadores de titânio suportado em zeólitas, fez-se necessário um estudo prévio das melhores condições de pH, concentração de corante e de catalisador, para melhor entendimento e otimização do sistema reacional (Figuras 45-47).

A Figura 45 ilustra o efeito de diferentes pHs, 3, 7 e 11, na fotodescoloração do corante alaranjado de metila mantendo a concentração de catalisador TiZSM-REF em $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ e uma concentração inicial de corante de 5 ppm. O pH original da solução era de 6,5 e o ajuste para as condições de trabalho (pH=3, 7 e 11) foi realizado com o auxílio de soluções de NaOH e HCl, ambas $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

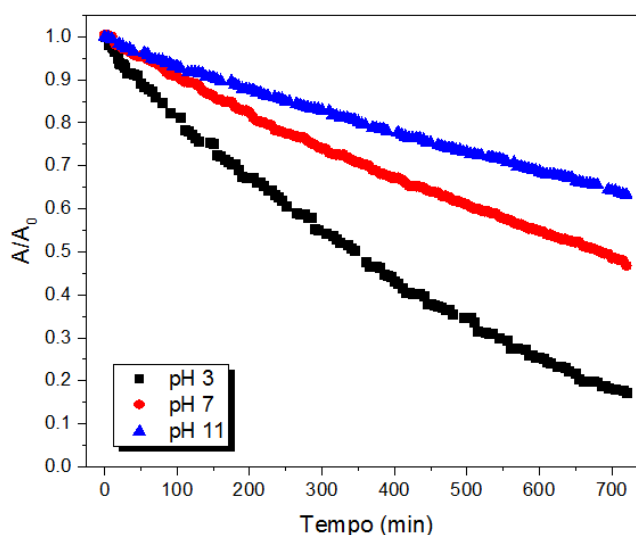


Figura 45- Avaliação fotocatalítica do melhor pH, com concentração de catalisador de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ e 5 ppm de corante

O pH do sistema reacional influenciou fortemente na ação fotocatalítica tanto pela adsorção do corante na superfície do catalisador quanto na formação de espécies oxidantes no processo de fotodescoloração (GUETTAI e AMAR, 2005). O AM apresenta pKa de 3,37 indicando que em pH menor que este o corante encontra-se na forma catiônica e acima, na sua forma neutra (TAWARAH e ABU-SHAMLEH, 1991).

Em pH 7,00 e 11,00, o AM apresenta-se na estrutura neutra e os catalisadores apresentam-se carregados negativamente, fato que não favorece a adsorção do AM na superfície dos catalisadores, dificultando a ação das espécies oxidantes (radical hidroxilo) na fotodegradação do corante, com a reação ocorrendo mais lentamente. Em valores de pH elevados os radicais hidroxilo tem tempo de vida extremamente curto, e, conseqüentemente, perdem a oportunidade de reagir com o corante (ÖKTE e YILMAZ, 2008; GUETTAI e AMAR, 2005).

Em pH 3,00, o corante apresenta-se carregado positivamente e os catalisadores estão carregados negativamente, considerando-se os valores de pH_{PCZ} determinados. Nesse caso, observou-se forte adsorção de AM como resultado da atração eletrostática do catalisador com o corante.

Como o fotocatalisador TiZSM-REF apresentou um pH_{PCZ} de 1,39, como esperado, os melhores resultados foram obtidos em solução de AM ácida: 83,2% (pH=3), 52,4% (pH=7) e 37,2% (pH=11). Outros autores também verificaram que a atividade fotocatalítica aumentou em pHs mais baixos, de 2-3 (ÖKTE e YILMAZ, 2008; GUETTAI e AMAR, 2005; MARCHENA *et al.*, 2016; SONG *et al.*, 2016; WANG *et al.*, 2016).

Segundo Jaafar *et al.* (2012), a menor taxa de descoloração em solução alcalina é devido à competição entre os íons hidroxilos e os íons de AM no sistema. A partir da curva de descoloração com o tempo foi realizado ajuste cinético segundo mecanismo L-H de pseudo primeira ordem. Em todos os pHs (Tabela 25), observou-se bom ajuste para cinética de pseudo-primeira. Quanto menor o pH, maior foi a constante de velocidade aparente obtida: $1,30 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ($R^2=0,9969$), $0,79 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ($R^2=0,9976$) e $0,58 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ($R^2=0,9981$), para pH 3, 7 e 11, respectivamente.

A influência da concentração inicial do alaranjado de metila foi avaliada a 3, 5 e 7 ppm (Figura 46), mantendo-se constante a concentração de catalisador TiZSM-REF de $0,2 \text{ g.L}^{-1}$. Observou-se uma diminuição da descoloração com o aumento da concentração inicial. O aumento da concentração de AM diminuiu o número de locais ativos disponíveis devido à adsorção de mais moléculas de corante na superfície do catalisador, reduzindo assim a penetração da luz e a subsequente formação de radicais hidroxílicos (NEZAMZADEH-EJHIEH e MOAZZENI, 2014).

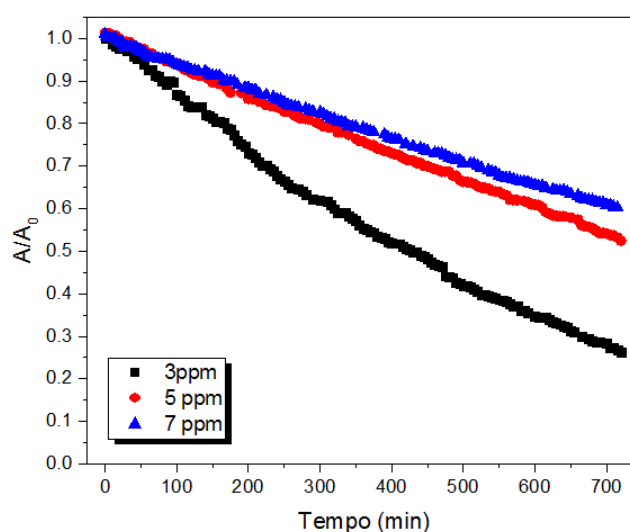


Figura 46- Avaliação fotocatalítica da melhor concentração do corante com pH 3 e concentração de catalisador de $0,2 \text{ g.L}^{-1}$

Em concentração de corante elevada ocorre também o efeito de filtragem da radiação UV, uma vez que uma quantidade significativa de radiação pode ser absorvida pelas moléculas de corante, reduzindo consequentemente a eficiência fotocatalítica (GUETTAÏ e AMAR, 2005; KONSTANTINOU e ALBANIS, 2004; ZHU *et al.*, 2000). A melhor concentração de corante foi de 3 ppm, coerente com a obtida por Ökte e Yılmaz (2008), que utilizaram uma concentração média de 3,27 ppm.

Observou-se cinética de pseudo-primeira ordem em todos os testes de variação da concentração de corante realizados (Tabela 25), obtendo-se uma maior constante de velocidade aparente de $1,35 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0,9950$) para o teste com concentração inicial de 3 ppm.

Uma vez determinadas as melhores condições de pH e concentração inicial de substrato para esse sistema, a concentração de catalisador foi variada (Figura 47) em 0,2, 0,35 e 0,5 g.L^{-1} . Verificou-se que a taxa de descoloração da solução de alaranjado de metila aumentou significativamente de 60% para degradação total em 500 min, com o aumento da concentração do catalisador em uma faixa de 0,2 g.L^{-1} a 0,5 g.L^{-1} . No entanto, não foi encontrada a concentração máxima para o sistema porque para concentrações maiores que 0,5 g.L^{-1} o meio reacional tornou-se turvo e opaco, ocasionando baixa penetração da luz através da suspensão, e conseqüentemente, reduzindo a atividade do fotocatalisador (JAAFAR *et al.*, 2012, MARCHENA *et al.*, 2016).

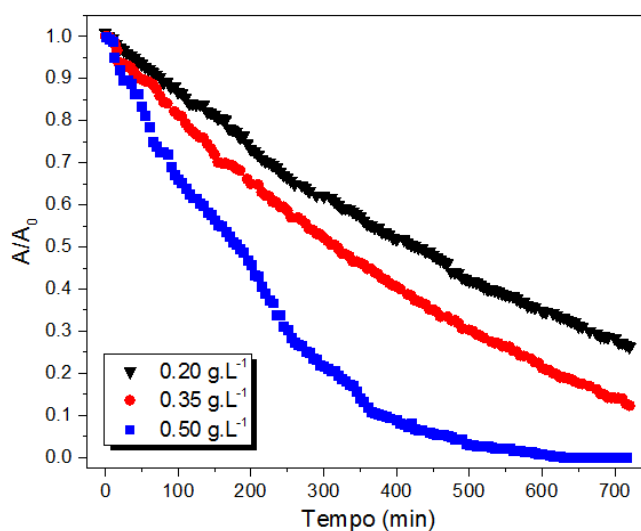


Figura 47-Avaliação fotocatalítica da melhor concentração de catalisador com pH 3 e concentração de corante 3 ppm.

Assim, as melhores condições reacionais foram: pH 3, concentração de substrato 3 ppm e concentração de catalisador de 0,5 g.L^{-1} . Nessas condições ótimas, a descoloração total foi alcançada após 500 min, seguindo uma cinética de pseudo-primeira ordem com constante de velocidade aparente de $4,12 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0,9855$).

Tabela 25- Avaliação do efeito do pH, concentração inicial do corante e concentração de catalisador- Parâmetros cinéticos

Efeito do pH		
pH	k_{app} (10^{-3} min^{-1})	R^2
3	1,30	0,9969
7	0,79	0,9976
11	0,58	0,9981
Efeito da concentração de corante		
[corante] (ppm)	k_{app} (10^{-3} min^{-1})	R^2
3	1,35	0,9950
5	0,34	0,9981
7	0,35	0,9972
Efeito da concentração de catalisador		
[catalisador] (g.L^{-1})	k_{app} (10^{-3} min^{-1})	R^2
0,20	1,31	0,9949
0,35	1,54	0,9986
0,50	4,12	0,9855

4.2.2 Seleção do melhor método de incorporação de titânio no suporte zeolítico por reação modelo

Na Figura 48 estão apresentadas as curvas cinéticas de degradação do alaranjado de metila em condições ótimas. Foram realizados testes de fotólise, testes com o suporte ZSM-5 puro e testes com os fotocatalisadores sintetizados através de diferentes métodos de incorporação de titânio.

Observa-se que não ocorreu reação de fotólise. Este fato é devido à emissão proveniente do LED-UV (370 nm) não coincidir com a faixa de excitação do alaranjado de metila (~400- 550 nm, com excitação máxima em 504 nm).

A baixa atividade fotocatalítica da zeólita ZSM-5 está associada ao fato desta não poder ser excitada sob radiação UV, devido à sua elevada energia de *band gap*, embora alguns autores sugerem que unidades Al-O altamente isoladas podem ser locais fotoativos (ANPO *et al.*, 1994; MARCHENA *et al.*, 2016).

Apesar dos catalisadores TiZSM-REF e TiZSM-DEP apresentarem propriedades físico-químicas distintas, com exceção da energia de *band gap*, estes catalisadores apresentaram atividades fotocatalíticas de descoloração de molécula modelo muito semelhantes. Essa descoloração total foi atingida após 500 min de irradiação para o catalisador TiZSM-REF e após 450 min para o TiZSM-DEP. Ambos os catalisadores apresentaram cinética de pseudo-primeira ordem (Tabela 26) com constantes de velocidade de $4,17 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ($R^2=0,9955$) e $4,74 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ($R^2=0,9925$), respectivamente. A semelhança na atividade fotocatalítica deve-se à emissão proeminente

do LED-UV (370 nm) se aproximar do comprimento máximo de excitação de ambos os catalisadores, 385,08 e 389,93 nm para TiZSM-REF e TiZSM-DEP, respectivamente (Tabela 26). Como o comprimento de onda máximo do AM é de 500 nm, o LED-UV excita essencialmente esses catalisadores (Figura 49), não havendo fotólise associada.

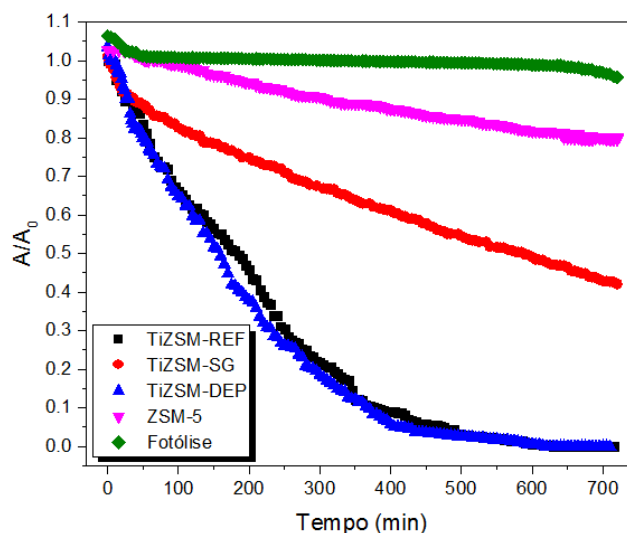


Figura 48- Testes fotocatalíticos de descoloração de molécula modelo avaliando os métodos de incorporação de Ti.

O melhor resultado do catalisador TiZSM-DEP, segundo sua constante de velocidade máxima (Tabela 26), quando comparado com o TiZSM-REF pode ser decorrente da maior área externa do primeiro fotocatalisador (Tabela 9), justamente devido à reação fotocatalítica de descoloração acontecer na superfície do catalisador, uma vez que a molécula de alaranjado de metila, por apresentar diâmetro maior de 1 nm (ÖKTE e YILMAZ, 2008) não penetra nos microporos da zeólita ZSM-5 (diâmetro de ~0,55 nm). Assim, TiZSM-DEP funcionou como um adsorvente efetivo para concentrar AM ao redor do TiO₂ e, em seguida, fornecer alta concentração de corante favorecendo a reação fotocatalítica. Segundo Li *et al.* (2006), AM adsorvido parece ser fornecido ao TiO₂ principalmente por difusão superficial. Ökte and Yılmaz (2009) também verificaram que os catalisadores que apresentaram maior adsorção de AM na etapa de adsorção no escuro obtiveram maiores taxas de degradação.

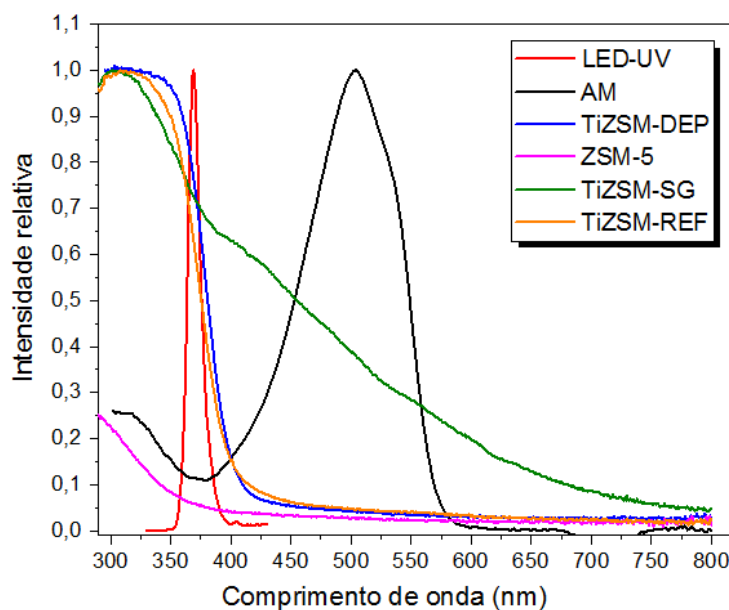


Figura 49- Comparação entre os espectros do LED-UV, corante alaranjado de metila e dos catalisadores normalizados.

Contrariamente ao exposto acima, TiZSM-SG apresenta comprimento de onda de absorção máxima de 410,59 nm (Tabela 26), na região visível do espectro, assim, o LED-UV excita mais fracamente esse catalisador e conseqüentemente, resultando em baixa atividade fotocatalítica (Figura 49). Com este catalisador não foi alcançada a degradação total, seguindo também uma cinética de pseudo-primeira ordem com constante de velocidade de $1,42 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ($R^2=0,9921$) (Tabela 26). Teste com TiO_2 comercial, puro, em suspensão não foi possível devido à alta turbidez da suspensão.

Tabela 26- Avaliação do método de incorporação de titânio - parâmetros cinéticos

Amostra	$k_{\text{app}} (10^{-3} \text{ min}^{-1})$	R^2
ZSM-5	0,93	0,9734
TiZSM-REF	4,17	0,9955
TiZSM-DEP	4,74	0,9925
TiZSM-SG	1,42	0,9921

Assim, observa-se que o método alternativo utilizando dióxido de titânio comercial, com uma metodologia de síntese simples, apresentou resultados muito semelhantes ao método de impregnação com refluxo de solvente, que possui uma metodologia de síntese mais trabalhosa.

Apesar dos catalisadores TiZSM-REF e TiZSM-DEP apresentarem atividade fotocatalítica muito semelhante na reação de descoloração de molécula modelo, estes dois catalisadores foram testados na reação de fotólise catalítica da água (Anexo A). Nesta reação hidrogênio é produzido a partir da água na presença de um fotocatalisador

heterogêneo e uma fonte emissora de luz. Esta reação, diferentemente da reação de descoloração de molécula modelo, é um processo termodinamicamente desfavorável, mais difícil de ocorrer. Além disso, pode-se analisar a fotólise catalítica da água como uma etapa no mecanismo cinético envolvido na fotorredução do CO₂, objetivo principal deste trabalho. Assim, como critério de desempate, considerou-se a melhor produção de H₂ obtida adequada para a seleção do fotocatalisador mais promissor. Neste caso, utilizando TiZSM- REF os melhores resultados foram alcançados. Então, este método foi o escolhido para ser utilizado na incorporação de titânio em outros suportes zeolíticos (Etapa 5)

4.2.3 Avaliação dos melhores suportes zeolíticos e/ou mesoporosos

Após determinadas as melhores condições de reação (pH, concentração de catalisador e corante), utilizou-se a reação de degradação fotocatalítica de molécula modelo para a seleção dos melhores suportes microporoso/mesoporoso, para ser realizada a reação de fotorredução do CO₂. Assim, o objetivo foi avaliar os 16 catalisadores com e sem a fase ativa na reação de descoloração de molécula modelo e testar apenas os 4 melhores na reação de fotorredução de CO₂.

As reações fotocatalíticas podem ser diferentes, porém, avaliar os catalisadores em uma reação de descoloração para a seleção dos catalisadores é muito vantajoso por ser uma reação consideravelmente mais rápida, menos onerosa, com maior simplicidade de execução e com grande confiabilidade experimental.

O catalisador que não apresentar atividade em uma reação catalítica de degradação de corante do tipo *down-hill* (termodinamicamente favorável, com variação da energia livre de Gibbs negativa) com certeza não será ativo em uma reação do tipo *up-hill* (termodinamicamente desfavorável, com variação da energia livre de Gibbs positiva) como é a reação de fotorredução do CO₂ (MATSUOKA *et al.*, 2007; JIANG *et al.*, 2010; HAKAMIZADEH *et al.*, 2014). Dessa maneira, a seleção de catalisadores através de um método alternativo de reação catalítica é válida e muito amplamente utilizada na literatura (NAJAFABADI e TAGHIPOUR, 2014; NSIB *et al.*, 2015; RAYALU *et al.*, 2007; WANG *et al.*, 2017a; WANG *et al.*, 2017b; YASIN *et al.*, 2015).

Para a seleção do melhor suporte foram avaliadas 5 zeólitas microporosas (NaY, NaA, NaX, USY e ZSM-5) bem como 3 peneiras moleculares (MCM-41, SBA-15 e KIT-6). Em cada suporte foi incorporado 20% em massa de TiO₂ pelo método de impregnação com refluxo de solvente e as condições de operação foram pH=3, concentração inicial de

corante de 3 ppm e concentração de catalisador de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$. Estas foram as melhores condições e métodos determinados nas etapas anteriores. A Figura 50 apresenta a cinética de fotodescoloração de alaranjado de metila utilizando como fonte de irradiação um LED-UV.

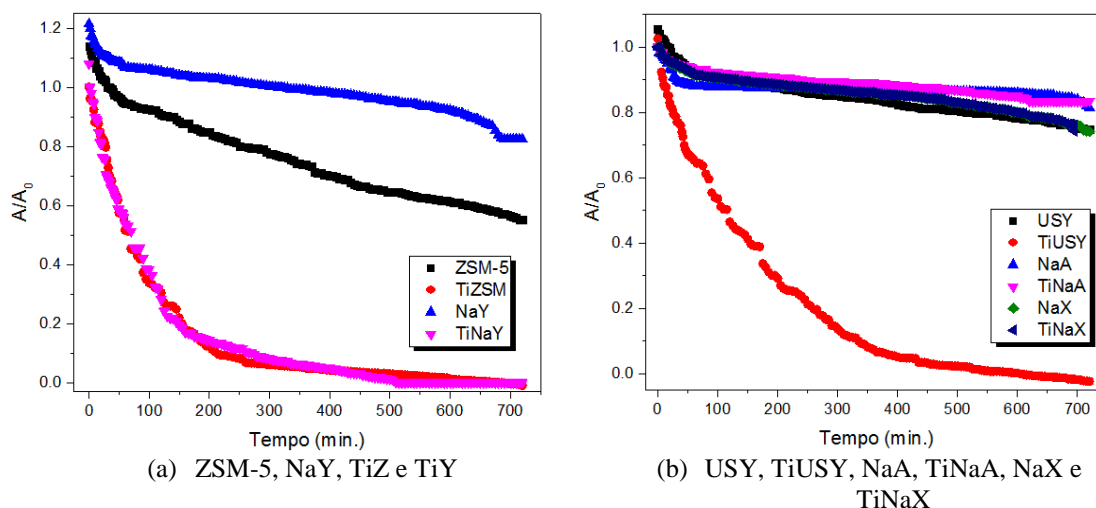


Figura 50-Descoloração de AM com catalisadores com zeólitas como suporte.

Após o experimento de decoloração fotocatalítica foi medido o pH da solução final e os resultados são apresentados na Tabela 27.

Tabela 27- Valor de pH final do meio após o teste de degradação fotocatalítica de AM.

Catalisador	pH _{final}	Catalisador	pH _{final}
NaY	5,46	TiNaY	5,57
NaX	6,89	TiNaX	6,62
USY	4,25	TiUSY	4,22
ZSM-5	3,38	TiZSM	3,27
NaA	6,45	TiNaA	6,99
MCM-41	3,53	TiMCM	3,87
SBA-15	3,46	TiSBA	3,63
KIT-6	3,87	TiKIT-6	4,01

Após a adição dos fotocatalisadores TiNaA e TiNaX na solução de AM (pH=3 coloração avermelhada) houve uma brusca alteração instantânea na cor da solução para o amarelo com mudança de pH para 6,45 a 7. Neste pH, como o pKa do corante é de 3,37, o AM encontra-se na sua forma neutra. Com valores de pH_{PCZ} de 7,50 e 6,07 para TiNaA e TiNaX, respectivamente, a superfície do catalisador encontra-se carregada positivamente. Este fato não favorece a adsorção do corante AM na superfície do catalisador, o que resulta em uma menor eficiência na degradação fotocatalítica, desfavorecendo a ação dos radicais hidroxilas.

Apesar dessas amostras apresentarem os maiores picos de titânio anatase encontrados na análise de DRX e energias de *band gap* adequadas ao processo de fotocatalise, a alteração do pH da solução de AM após a etapa de adsorção (sem luz UV) resultou em uma redução fotocatalítica quase nula (Figura 50 b).

A alteração do pH da solução de AM utilizando as zeólitas TiNaA e TiNaX pode ser devido à sua menor acidez quando comparadas com os catalisadores TiNaY, TiUSY e TiZSM. A adição de TiO₂ nos suportes não alterou o comportamento da variação de pH, ou seja, utilizando suportes puros, também foram observados mudanças das soluções para amarelo com NaA e NaX e permanência no vermelho utilizando os fotocatalisadores NaY, USY e ZSM-5.

Os melhores resultados de redução foram obtidos utilizando TiNaY e TiZSM, resultados coerentes com os obtidos por Enzweiler *et al.* (2016) que avaliaram a influência de diferentes fotocatalisadores TiO₂/zeólita na degradação fotocatalítica de corante azul reativo C.I. 250. Estes autores verificaram que TiO₂ suportados em zeólitas ZSM-5 e Y apresentou grande atividade catalítica devido à elevada cristalinidade, presença da fase anatase, maior acidez e baixa energia de *band gap*.

Os melhores resultados de TiZSM e TiNaY podem estar associados ao pH_{PCZ} dessas amostras. Ambas apresentaram o menor valor de pH_{PCZ}, 1,25 e 2,47, respectivamente. A utilização do catalisador TiNaY apresentou um comportamento muito semelhante ao discutido no tópico 4.1.1. Assim, observa-se que estes dois catalisadores foram os que mais favoreceram a adsorção do corante AM em suas superfícies, facilitando a reação fotocatalítica. A maior atividade de TiZSM e TiNaY pode ser devido à maior dispersão de dióxido de titânio fase anatase sobre a superfície do catalisador, como observado pelas análises de MET e de DRX. Ambos catalisadores não apresentaram a formação de grandes aglomerados de fase ativa, como o observado em TiNaA e TiNaX. O melhor resultado obtido por TiZSM pode ser decorrente também da melhor separação elétron-lacuna obtido por esse catalisador verificada pela análise de fotoluminescência (Figura 36). Este fato resulta em melhor aproveitamento dos portadores de carga para a geração de hidroxilas reativas e conseqüentemente, maior foi a degradação fotocatalítica obtida utilizando este catalisador.

A adsorção de AM observada utilizando TiZSM e TiNaY é apenas de 3,1% e 1,4%, respectivamente, enquanto que este fenômeno não foi observado em mais nenhum fotocatalisador avaliado neste trabalho. Embora a adsorção tenha ocorrido, no final da reação todo o corante superficial foi degradado, resultando em um catalisador final

totalmente branco idêntico ao catalisador inicial. Foi realizada uma análise de FTIR no catalisador TiZSM após a reação e não se observou a presença de alteração nos picos característicos do catalisador nem a presença de picos característicos de AM.

A Tabela 28 apresenta a análise cinética de degradação de AM e verifica-se que de fato os melhores resultados foram obtidos utilizando TiZSM seguido de TiNaY seguindo uma cinética de pseudo-primeira ordem com um bom ajuste.

Tabela 28-Análise cinética da degradação *in situ* de AL utilizando zeólitas como suportes

Amostras	k_{app} (10^{-3} min^{-1})	R^2
ZSM-5	2,0673	0,9882
TiZSM	10,8378	0,9978
NaY	0,0053	0,9303
TiNaY	10,3835	0,9949
USY	3,2067	0,9603
TiUSY	5,5876	0,9972
NaA	0,2275	0,8656
TiNaA	1,3331	0,9537
NaX	0,2009	0,9524
TiNaX	0,1935	0,9508

Todos os catalisadores mesoporosos apresentaram um pH_{PCZ} aproximadamente de 3,27-3,88 e quando adicionados na solução de AM, com $pH=3$, não deslocaram o valor do pH após a etapa de adsorção (sem LED). Assim, não houve alteração na cor da solução para o amarelo, como observado para as amostras TiNaA e TiNaX.

Contrariamente ao observado em TiZSM e TiNaY não foi observado a adsorção de AM na superfície do fotocatalisador em TiMCM e TiSBA (Figura 51). Assim, acredita-se que o arranjo e a estrutura dos poros exerceram influência na atividade fotocatalítica dos mesmos. Ambos os catalisadores apresentam o mesmo arranjo de poros do tipo hexagonal 2D enquanto que TiKIT apresenta uma boca de poros cúbica e uma rede interconectada bicontínua. O melhor resultado obtido por TiMCM dentre os fotocatalisadores mesoporosos pode ser decorrente da sua elevada área superficial, formação de TiO_2 bem disperso, cristalino e com maior separação elétron-lacuna, observado pela análise de BET, MET, DRX e espectro fotoluminescente, respectivamente.

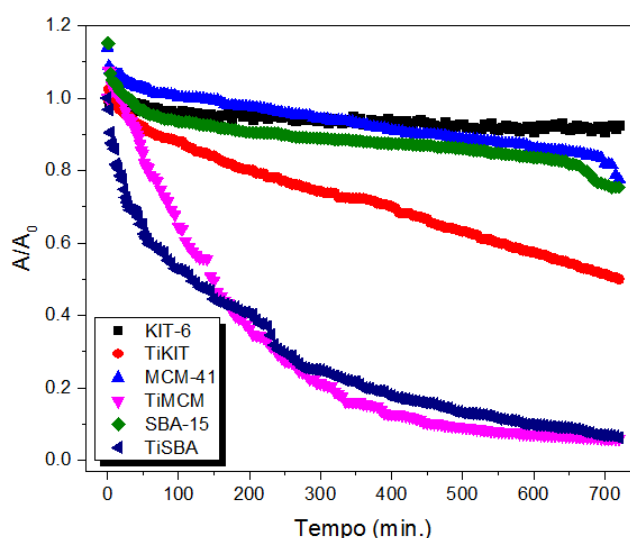


Figura 51-Descoloração de AL com catalisadores com peneiras moleculares como suporte.

A amostra TiMCM foi aquela que apresentou a maior velocidade específica de descoloração (Tabela 29) dentre os suportes mesoporosos, porém representa apenas metade da velocidade obtida utilizando TiZSM (Tabela 28). Assim, acredita-se que este último fotocatalisador é muito promissor na reação de fotorredução do CO₂ por reunir excelentes características físico-químicas e de atividade fotocatalítica.

Tabela 29-Análise cinética da descoloração de AM

Amostras	k_{app} (10^{-3} min^{-1})	R^2
KIT-6	0,9443	0,9277
TIKIT	2,9141	0,9923
MCM-41	1,0463	0,9751
TiMCM	5,7582	0,9980
SBA-15	2,9254	0,8699
TiSBA	4,7274	0,9880

4.3 Fotorredução catalítica de CO₂

Os experimentos de controle foram realizados de modo a garantir que os produtos obtidos sejam por fotorredução do CO₂, e não por decomposição de matéria orgânica adsorvida na superfície do catalisador ou de alguma impureza, assim como de garantir que o procedimento é fotocatalítico. Foram realizados 4 testes de controle e os resultados são apresentados na Figura 52.

Controle 1) Sem catalisador, com bicarbonato de sódio, saturação com CO₂ e com irradiação UV.

Controle 2) Sem catalisador, sem bicarbonato de sódio, saturação com CO₂ e com irradiação UV.

Controle 3) Sem catalisador, com bicarbonato de sódio, saturação com CO₂ e sem irradiação UV.

Controle 4) Com catalisador, com bicarbonato de sódio, saturação com CO₂ e com irradiação UV.

Comparando os testes Controles 1 e 4, no qual a distinção entre os testes é apenas a presença ou ausência de catalisador. Observa-se que no teste Controle 4 houve a produção de todos os produtos de interesse H₂, CO e CH₄ indicando que os produtos são gerados devido ao processo fotocatalítico heterogêneo.

Comparando os testes Controle 1 e 2 observa-se uma baixa produção de todos os produtos, indicando que não houve fotólise significativa da água ou do bicarbonato de sódio na presença de irradiação UV. Verificou-se que maior produção de CO e CH₄ quando o meio líquido reacional é uma solução de bicarbonato de sódio devido ao fato deste composto quando adicionado em água aumentar o pH da solução e, conseqüentemente, absorver mais CO₂ (WANG *et al.*, 2015a).

Comparando os testes Controle 1 e 3 verifica-se a influência da irradiação UV. Sem irradiação e sem catalisador não houve a produção de nenhum produto de interesse, evidenciando que a reação dada pelo teste Controle 4 é essencialmente devido à fotorredução catalítica do CO₂ que requer a presença de catalisador e irradiação UV para a reação aconteça.

Nos testes Controle 1, 3 e 4 a concentração da solução de bicarbonato de sódio usada foi de 0,2 mol.L⁻¹ com pH inicial de 13,1-13,3 em todos os testes. Após a purga com CO₂ (saturação do meio com CO₂) o pH da solução final foi de 7,2-7,35. Após as 48h, não foi verificado alteração significativa do meio reacional.

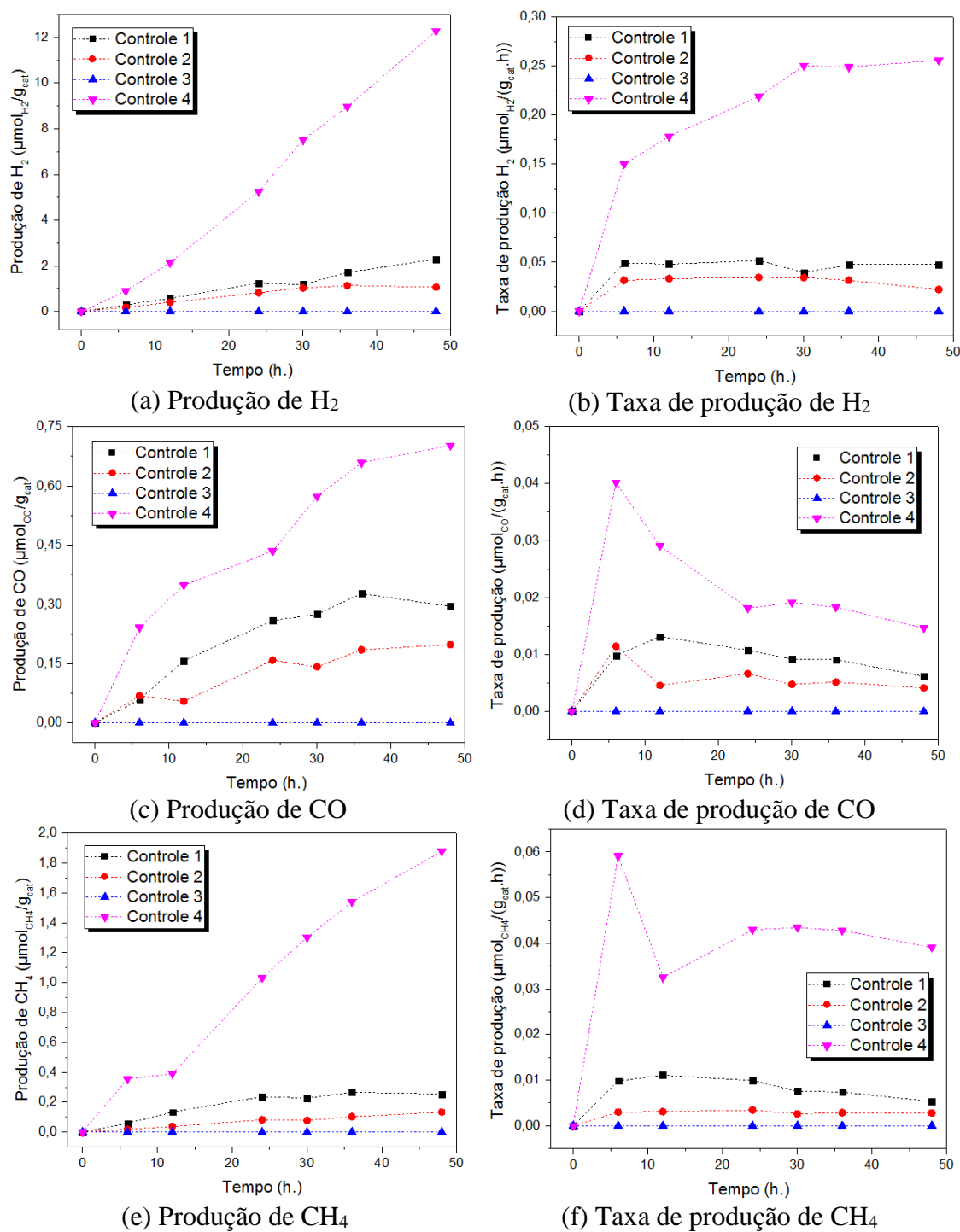


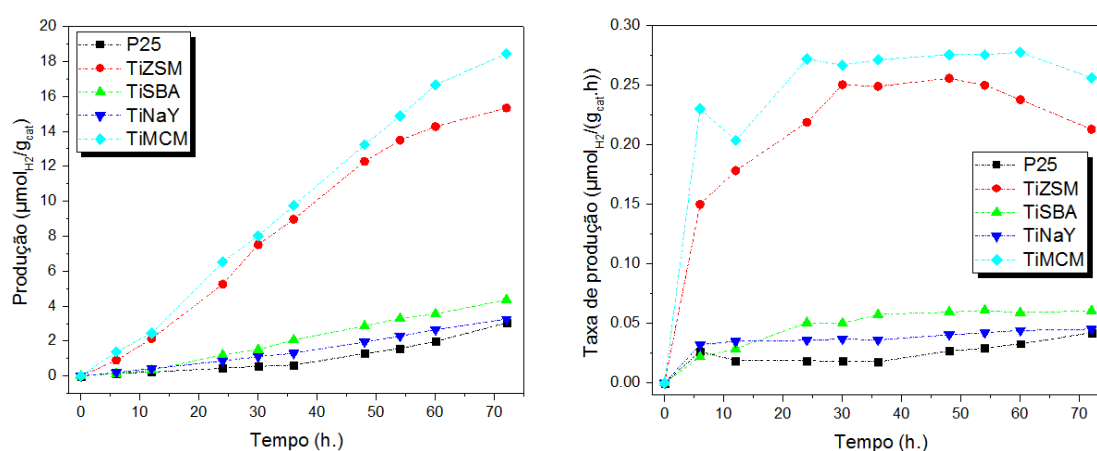
Figura 52- Testes controle de fotorredução do CO₂

4.3.1 Avaliação dos melhores suportes

A partir de 18 catalisadores foram selecionados os quatro mais ativos na reação de fotodescoloração de molécula modelo (seção 4.2.3), o menos ativo (TiNaX) e um catalisador comercial P25 (AEROXIDE® TiO₂ – Evonik). Estes foram avaliados frente à reação de fotorredução do CO₂ para a escolha da melhor combinação TiO₂/suporte. Os resultados são apresentados nas Figuras 53-55 e nas Tabelas 30 e 31.

Observa-se que assim como já reportado por Anpo *et al.* (1998a) e Yamashita *et al.* (1998), o produto a ser obtido depende fortemente da natureza do catalisador. A maior produção de H₂ foi obtida utilizando TiMCM (Figura 53), enquanto que a produção de CO e CH₄ foi obtida utilizando TiSBA (Figura 54) e TiZSM (Figura 55), respectivamente.

Para confirmação de que etapa de seleção de catalisadores utilizando a fotodescoloração de alaranjado de metila é válida, foi realizada a fotorredução do CO₂ utilizando o catalisador TiNaX até 48h. Observou-se que, assim como na reação com molécula modelo, este catalisador não apresentou atividade na fotorredução, sendo a produção de H₂, CO e CH₄ semelhante ao obtido pelo Controle 1.



(a) Produção de hidrogênio

(b) Taxa de produção de hidrogênio

Figura 53- Produção de hidrogênio a partir da fotorredução do CO₂

Segundo os autores Hussain *et al.* (2015b) e Hussain *et al.* (2013) catalisadores mesoporosos que apresentam grande quantidade de cristalitos de titânio superficiais apresentam maiores adsorções de H₂O, resultando em maior atividade na produção de H₂. Essa afirmação corrobora a obtida nesse trabalho, ou seja, dentre os catalisadores avaliados, o TiMCM foi o que apresentou o maior tamanho de cristalito de titânio (confirmando por DRX) e o que mais produziu H₂ (Figura 53).

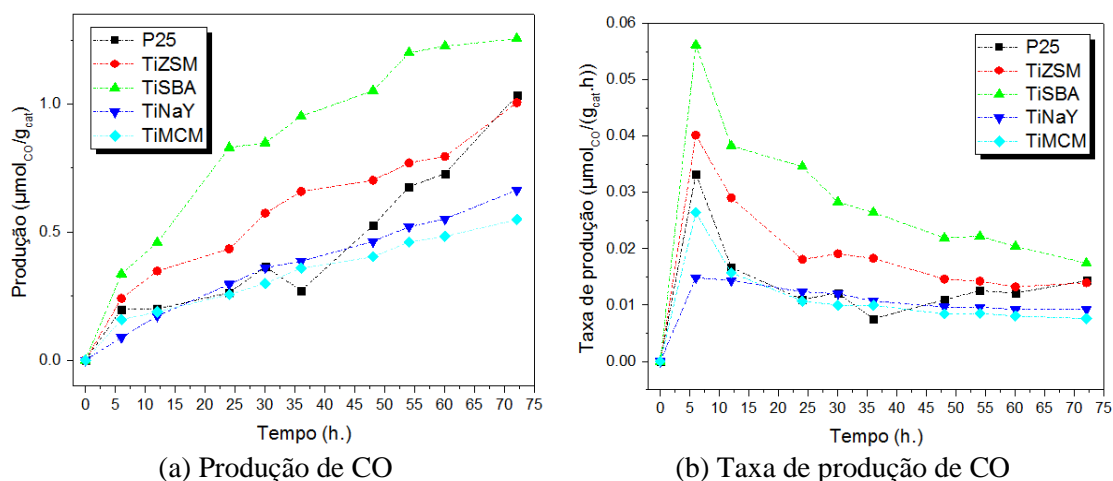


Figura 54-Produção de CO a partir da fotorredução do CO_2

Observa-se que os catalisadores mais ativos foram TiZSM e TiMCM para a produção de H_2 e CH_4 , porém, foram os menos ativos na produção de CO (Figura 54). Assim, supõem-se que nestes catalisadores CO ficou mais tempo adsorvido sobre a superfície do catalisador, e conseqüentemente, maior foi a produção de metano obtida e também, utilizando ambos catalisadores se verificou a produção de traços de etano.

No catalisador TiSBA observou-se maior quantidade de CO na fase gasosa, ou seja, menor foi a produção de CH_4 obtida.

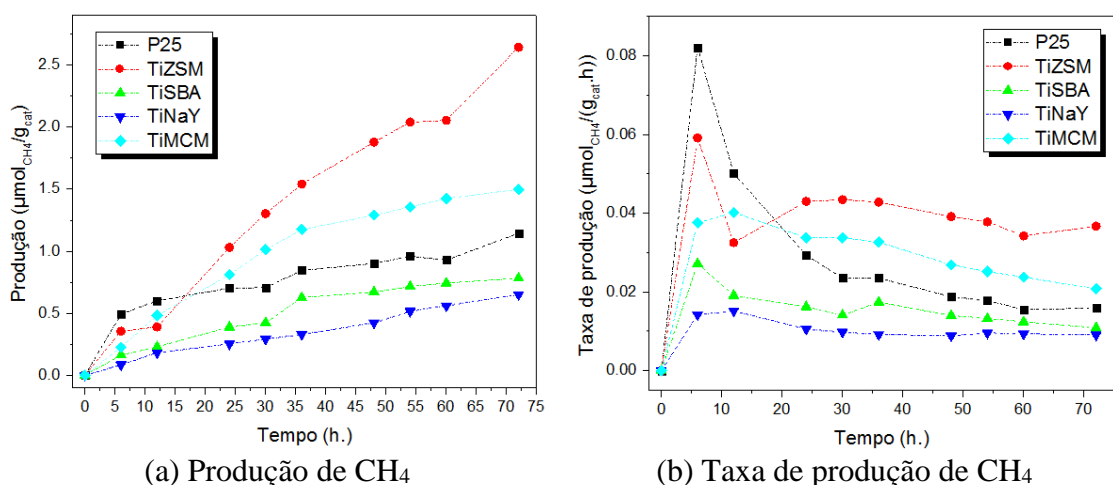


Figura 55-Produção de CH_4 a partir da fotorredução do CO_2

Esperava-se que TiSBA apresentasse maior atividade fotocatalítica quando comparada com os demais catalisadores por apresentar maior tamanho de poro (HWANG *et al.*, 2005; HWANG *et al.*, 2004) e por facilitar a adsorção de moléculas de reagentes. Porém, neste trabalho o melhor resultado foi obtido utilizando o catalisador TiZSM na produção de CH_4 e na formação de traços de C_2H_6 . Acredita-se que este resultado deve-

se à presença de sítios mais ativos e também à alta dispersão de TiO₂ superficial sem a formação de grandes aglomerados de fase ativa.

A maior atividade de TiZSM quando comparado com TiNaY na reação fotocatalítica de CO₂ pode ser novamente decorrente da melhor separação e⁻/h⁺ no catalisador TiZSM.

De maneira geral, suportar a fase ativa em um suporte microporoso/mesoporoso, assim como verificado por outros autores (WANG *et al.*, 2015 a; HAMDY *et al.*, 2014 e JO *et al.*, 2015) é uma estratégia muito efetiva no aumento da atividade fotocatalítica quando comparado com o catalisador TiO₂ *bulk* comercial (P25). Os canais ordenados podem transferir moléculas interpartículas rapidamente, enquanto que a sua grande área superficial pode melhorar o aproveitamento da luz e ainda, facilitar a adsorção de moléculas de reagentes. Observa-se nas Tabelas 30 e 31 o ajuste dos dados para uma cinética de ordem zero. Observa-se um bom ajuste e que a amostra TiZSM apresenta as maiores velocidades específicas de reação. Assim, o suporte microporoso ZSM-5 foi o escolhido para ser utilizado nas próximas etapas do trabalho.

A utilização da zeólita ZSM-5 como suporte apresenta muitas vantagens como:

- a) Na sua síntese não são utilizados direcionadores de estrutura com alto custo agregado como o Pluronic P123 utilizada na síntese de SBA-15 e KIT-6 e o brometo de cetilamônio na MCM-1. O direcionador utilizado na síntese de ZSM-5 é o etanol.
- b) Facilidade na alteração da razão Si/Al durante a síntese, conseqüentemente alteram-se as características físico-químicas e catalíticas do suporte final de acordo com a necessidade e uso desse catalisador.
- c) A zeólita ZSM-5 já é produzida industrialmente e é utilizada em muitos processos como no refino de petróleo (craqueamento catalítico e hidroisomerização) e também na petroquímica (alquilação de aromáticos, isomerização de xilenos e desproporcionamento de aromáticos).

Tabela 30-Ajustes cinéticos-Ordem zero para produção de H₂ e CO

Amostra	Produção de H ₂		Produção de CO	
	k_{app} ($\mu\text{mol/g}_{cat}.\text{min}$)	R ²	k_{app} ($\mu\text{mol/g}_{cat}.\text{min}$)	R ²
P25	0,0222±0,0021	0,9218	0,0124±0,0001	0,96867
TiZSM	0,2349±0,0064	0,9933	0,0149±0,0001	0,9696
TiNaY	0,0423±0,0010	0,9935	0,0098±0,0001	0,9886
TiMCM	0,2685±0,0039	0,9981	0,0085±0,0001	0,9722
TiSBA	0,0587±0,0015	0,9938	0,0216±0,0016	0,9527

Tabela 31-Ajustes cinéticos-Ordem zero para produção de CH₄

Amostra	Produção de CH ₄	
	k_{app} ($\mu\text{mol/g}_{cat}.\text{min}$)	R ²
P25	0,0184±0,0018	0,9141
TiZSM	0,0377±0,0001	0,9930
TiNaY	0,0093±0,0001	0,9939
TiMCM	0,0252±0,0014	0,9668
TiSBA	0,0129±0,0001	0,9728

Após cada ensaio fotocatalítico, amostra do meio líquido foi coletado e realizadas leituras de pH. Todas as amostras apresentaram valores de pH~7. Nos primeiros testes fotocatalíticos alíquotas de amostras líquidas eram retiradas em tempos pré-determinados, filtradas e analisadas utilizando um cromatógrafo gasoso. Não foram verificados a produção de nenhum produto líquido utilizando os catalisadores sintetizados neste trabalho nem tão pouco utilizando o catalisador comercial.

Na literatura pode-se encontrar inúmeras referências de produção de metanol utilizando P25 comercial (Seção 4.3.1), porém, inúmeros trabalhos também não verificam a produção de produtos líquidos. A falta de produtos líquidos pode ser decorrente de vários fatores, como a utilização de uma lâmpada de baixa potência (18W) enquanto que a literatura apresenta lâmpadas com elevadas potências de 100W até 1500 W (MARCÌ *et al.*, 2014; WANG *et al.*, 2012). Segundo Marszewski *et al.* (2015), BiVO₄ apresentou uma taxa muito elevada de formação de metanol utilizando uma lâmpada de 300W quando comparada com o teste utilizando uma lâmpada de 36W. Com o aumento da

intensidade luminosa, ocorre aumento do número de fótons gerados, e conseqüentemente maior é a quantidade de pares elétrons/lacunas gerados (LIU *et al.*, 2012).

Outro fator que pode dificultar a identificação de produtos líquidos é devido ao fato de CH₃OH e C₂H₅OH produzidos durante a reação fotocatalítica de CO₂, em uma solução aquosa, servir como um sequestrante de lacunas durante a reação, o que pode afetar a acumulação de produtos (LIU *et al.*, 2012). Assim, acredita-se que parte do metanol formado pode ter sido convertido em CO₂ dificultando a sua identificação via cromatografia gasosa.

O aumento da pressão de CO₂ influencia positivamente o processo de redução fotocatalítica, melhorando a seletividade para a produção de produtos líquidos, principalmente CH₃OH e HCOOH (ROSSETTI *et al.*, 2014). A maior atividade é devida à maior disponibilidade de CO₂ sobre a superfície de TiO₂, que acelera a sua redução. Assim, a utilização de maiores pressões poderia levar a maior formação de produtos líquidos, porém, com um custo adicional em fornecer energia e na montagem de um sistema reacional mais adequado e com maior custo em material e mão-de-obra.

4.3.2 Avaliação dos metais como cocatalisadores/agentes dopantes

Determinou-se na Etapa 5 (seção 4.3.1) que o melhor suporte nas reações de degradação fotocatalítica da molécula modelo e da fotorredução do CO₂ é a zeólita ZSM-5. Assim, o fotocatalisador TiZSM foi novamente sintetizado e submetido à incorporação de diferentes cocatalisadores metálicos para que o efeito destes metais fosse observado nas propriedades e na atividade catalítica. Foram avaliados seis diferentes metais: cobre, cobalto, magnésio, paládio, prata e zircônio. Estes metais foram escolhidos após revisão na literatura. Todos apresentaram-se como efetivos na supressão de e^-/h^+ .

Foram realizados experimentos de fotorredução de CO₂ e os resultados são apresentados na Figura 56 e nas Tabelas 32 e 33.

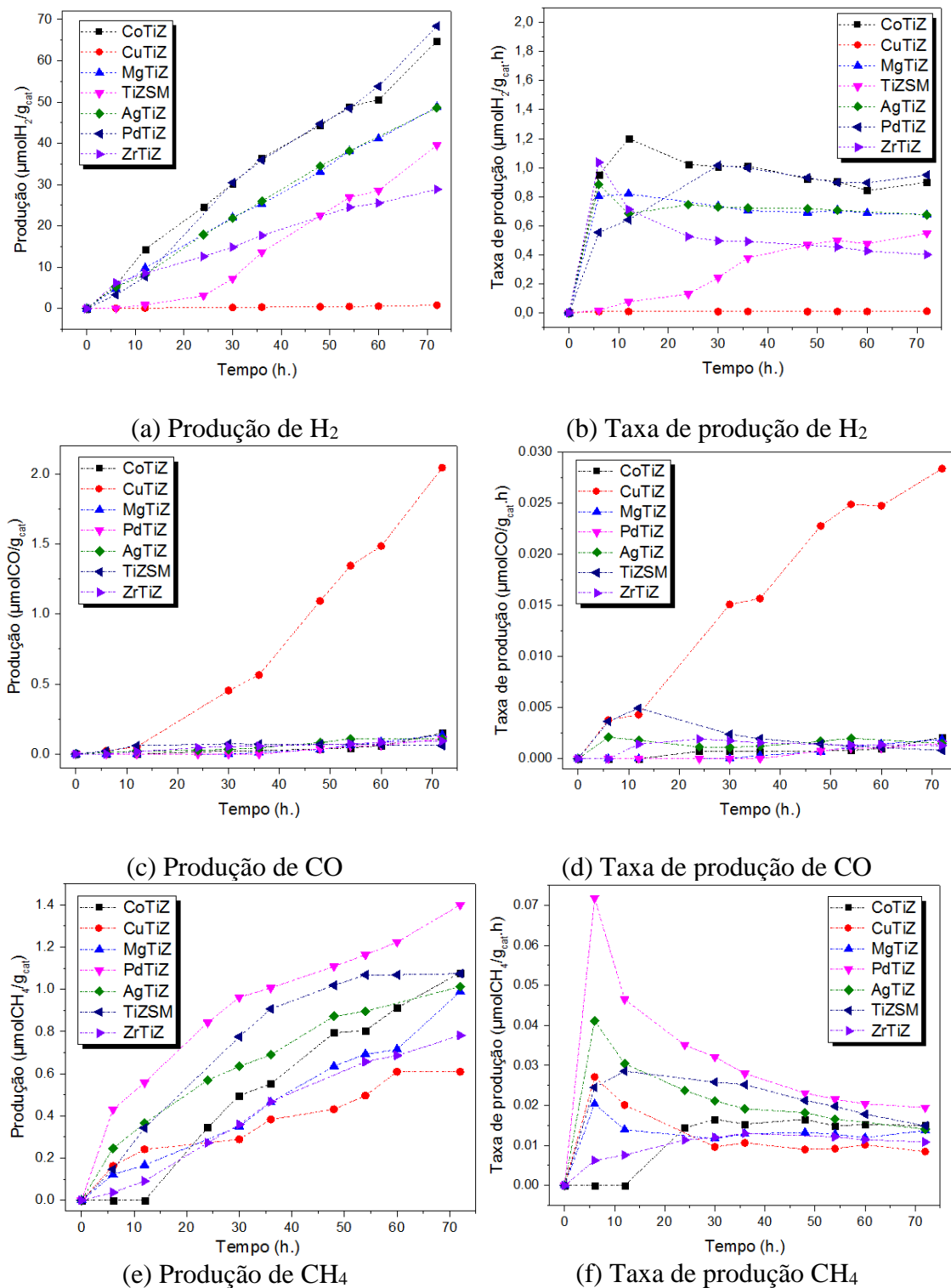


Figura 56- Fotorredução do CO₂ utilizando cocatalisadores metálicos.

As maiores produções de H₂ foram obtidas utilizando os catalisadores PdTiZ e CoTiZ, enquanto que apenas o CuTiZ produziu CO em maiores quantidades. O único catalisador que produziu uma maior quantidade de CH₄ foi o PdTiZ, quando comparado com o catalisador sem metal TiZSM.

O melhor resultado obtido pelo catalisador PdTiZ deve-se ao fato desta amostra apresentar propriedades físico-químicas muito distintas dos demais catalisadores sintetizados nesse trabalho. Alguns fatores podem ser:

- Menor recombinação e^-/h^+ observada pela análise de espectroscopia de fotoluminescência;
- Menor energia de *band gap*;
- Maior eletronegatividade;
- Elevada área específica;

O paládio atuou eficientemente como um “*carrier trap*”, ou seja, agiu como uma armadilha para os portadores de carga, suprimindo a taxa de recombinação dos pares elétron-lacuna fotoexcitados, o que foi comprovado pela análise de fotoluminescência.

Essa facilidade maior de supressão da recombinação dos pares elétron-lacuna é devida a outra propriedade do paládio: elevada eletronegatividade. Quanto maior a eletronegatividade maior é a capacidade de atrair elétrons para si. Dentre todos os metais testados, o paládio e^- que apresenta a maior eletronegatividade (2,2 unidades de Pauling) enquanto que Co, Cu e Ag apresentam 1,9 unidades de Pauling e Mg apenas 1,2 unidades de Pauling (HINZE, 1999).

Pela maior eletronegatividade, maior foi a quantidade de elétrons pré-disponíveis na superfície do catalisador e mais favorável foi a reação (08), que a partir dos H^+ e dos elétrons superficiais fotoexcitados formou maiores quantidades de H_2 (LI *et al.*, 2014a; CENTI e PERATHONER, 2013a).

Outra propriedade que influenciou na maior atividade do catalisador PdTiZ foi a sua área específica. Dentre todos os catalisadores avaliados nesta etapa, este catalisador apresentou a maior área específica, comprovado pela análise de BET, a qual está muito relacionada com a etapa de absorção de luz do processo fotocatalítico. A sua maior área específica facilitou a absorção da luz pelo TiO_2 bem disperso na superfície do fotocatalisador.

A adição de paládio influenciou também no espectro de absorção do fotocatalisador e conseqüentemente na energia de *band gap* do mesmo (Figura 39, Tabela 24). PdTiZ apresentou a menor energia de *band gap* dentre todos os catalisadores testados nessa etapa bem como exibiu um maior deslocamento da posição da banda de absorção para comprimentos de onda mais longos a partir de 400 até 800 nm.

A Figura 57 ilustra a comparação entre os espectros normalizados da lâmpada de 18 W, e os espectros de absorção dos catalisadores TiZSM e PdTiZ. Observa-se que a elevada atividade do PdTiZ pode ser também decorrente do melhor aproveitamento da luz na região do visível (maior que 400 nm) em específico no comprimento de onda em 430 nm (dado em asterisco no gráfico da Figura 57) sendo este o $\lambda_{\text{máx}}$ para o referido catalisador.

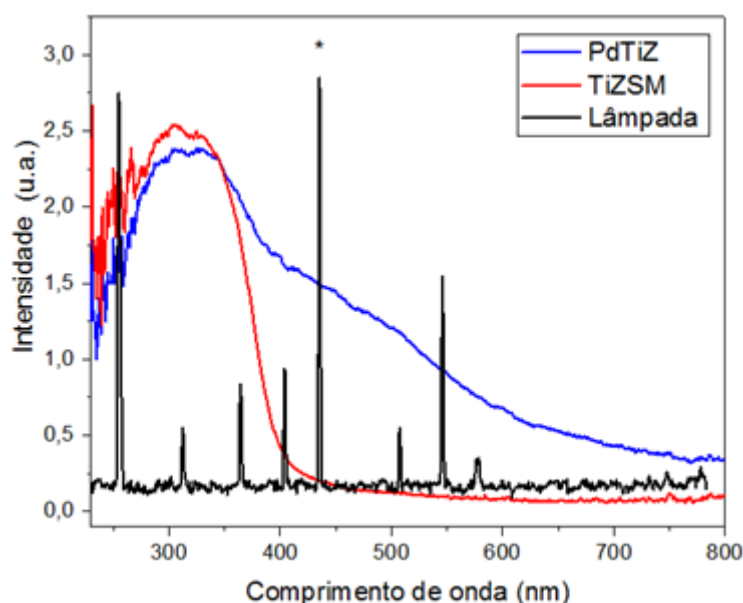


Figura 57- Comparação entre os espectros de emissão da lâmpada de 18W e os espectros de absorção dos catalisadores.

Assim, a maior atividade de PdTiZ para a produção de H_2 e CH_4 pode ser devida ao seu maior aproveitamento tanto da radiação UV (254nm) como na região do visível (430nm), ou seja, a lâmpada de 18W excita fortemente o catalisador PdTiZ, gerando maior quantidade de espécies fotoexcitadas, que irão produzir os produtos de interesse.

O cocatalisador cobalto também apresentou boa atividade na produção de H_2 , o que pode ser devido a sua baixa energia de *band gap* (3,11 eV) (Figura 39 e Tabela 24) e também devido a sua eficiente separação e^-/h^+ .

A boa produção de H_2 utilizando como cocatalisadores Co e Pd já era prevista justamente porque ambos os metais são utilizados na produção de hidrogênio via fotólise catalítica da água (PENG *et al.*, 2015; NAJAFABADI e TAGHIPOUR, 2014; RAVIKRISHNA *et al.*, 2010).

O metal cobre foi o terceiro melhor catalisador a apresentar a menor recombinação e^-/h^+ e uma das menores energias de *band gap* ficando atrás apenas de PdTiZ e CoTiZ. O catalisador com o cobre foi o único que apresentou uma produção significativa de CO.

Assim como já discutido na seção anterior, PdTiZ e CoTiZ apresentaram o mesmo comportamento de TiZSM e TiMCM. Estes quatro catalisadores apresentaram maior produção de H₂ e CH₄, porém não foram ativos na produção de CO. Assim, novamente sugeriu-se que o CO ficou mais tempo adsorvido na superfície destes catalisadores e consequentemente maior foi a produção de CH₄ e baixa detecção de CO na fase gasosa.

A adição de metais introduz orbitais d vazios abaixo da *band edge* de condução do TiO₂, causando uma redução efetiva da *band gap* (CORMA e GARCIA, 2013). Assim, os resultados pelos metais Ag, Mg e Zn podem ser devido ao desacoplamento entre a posição da *band edge* dos metais e do TiO₂, não favorecendo a inibição dos pares e^-/h^+ fotoexcitados através do aprisionamento de elétrons.

Alguns autores verificaram boa atividade de produção de H₂ e hidrocarbonetos utilizando Ag (GUI *et al.*, 2015) e Mg (LI *et al.*, 2014b). Neste trabalho, a baixa atividade da prata pode ser devido ao seu baixo teor na superfície do catalisador. Gui *et al.* (2014a) verificaram que a amostra de nanotubos de titânio deve ser dopada com 2% de prata para promover um aumento eficiente da atividade plasmótica catalítica, aumentando a geração dos pares elétron-lacuna que participam do processo fotocatalítico.

Assim, observa-se que a atividade de um catalisador pode ser influenciada tanto pela natureza do metal como pela sua quantidade (WANG *et al.*, 2014a) como pelo seu método de incorporação. Cabe ressaltar que o teor ótimo e o método utilizado para a incorporação de um metal pode ser diferente para outro metal. Neste trabalho utilizando a quantidade de 0,5% de metal e o método de impregnação úmida os melhores resultados foram obtidos utilizando PdTiZ. Assim, este catalisador foi selecionado para ser utilizado na próxima etapa do trabalho na qual foram estudadas as variáveis operacionais do processo.

As Tabelas 32 e 33 apresentam o ajuste cinético dos dados considerando uma cinética de ordem zero para a produção de H₂, CO e CH₄. As maiores velocidades específicas de reação foram obtidas com o catalisador PdTiZ na produção de H₂ e CH₄ e com o catalisador CuTiZ na produção de CO.

Tabela 32-Ajustes cinéticos-Ordem zero para produção de H₂ e CO dos catalisadores com metais.

Amostra	Produção de H ₂		Produção de CO	
	k_{app} ($\mu\text{mol/g}_{cat}\cdot\text{min}$)	R ²	k_{app} ($\mu\text{mol/g}_{cat}\cdot\text{min}$)	R ²
TiZ	0,4653±0,0373	0,9969	0,0013±0,0001	0,8131
CoTiZ	0,9129±0,0209	0,9953	0,0012±0,0001	0,7788
CuTiZ	0,0101±0,0001	0,9900	0,0242±0,0017	0,9610
MgTiZ	0,6935±0,0075	0,9991	0,0012±0,0002	0,7881
PdTiZ	0,9300 ±0,0184	0,9451	0,0009±0,0002	0,7556
AgTiZ	0,7014±0,0092	0,9986	0,0016± 0,0001	0,9641
ZrTiZ	0,4410±0,0205	0,9829	0,0014±0,0001	0,9827

Tabela 33-Ajustes cinéticos-Ordem zero para produção de CH₄ dos catalisadores com metais.

Amostra	Produção de CH ₄	
	k_{app} ($\mu\text{mol/g}_{cat}\cdot\text{min}$)	R ²
TiZ	0,0189±0,0013	0,9602
CoTiZ	0,0151±0,0005	0,9862
CuTiZ	0,0094±0,0005	0,9717
MgTiZ	0,0129±0,0003	0,9955
PdTiZ	0,0227±0,0018	0,9448
AgTiZ	0,0169±0,0012	0,9590
ZrTiZ	0,0115±0,0003	0,9943

4.3.3 Avaliação das variáveis operacionais: temperatura e concentração de reagente de sacrifício

O catalisador PdTiZ foi empregado em uma série de experimentos de redução fotocatalítica de CO₂ com o objetivo de avaliar os efeitos de algumas variáveis operacionais. A produção e a taxa de produção de H₂, CO e CH₄ são apresentados na Figura 58.

Foram variadas a concentração de bicarbonato e a temperatura do meio. As reações foram realizadas de acordo com o apresentado na Tabela 34.

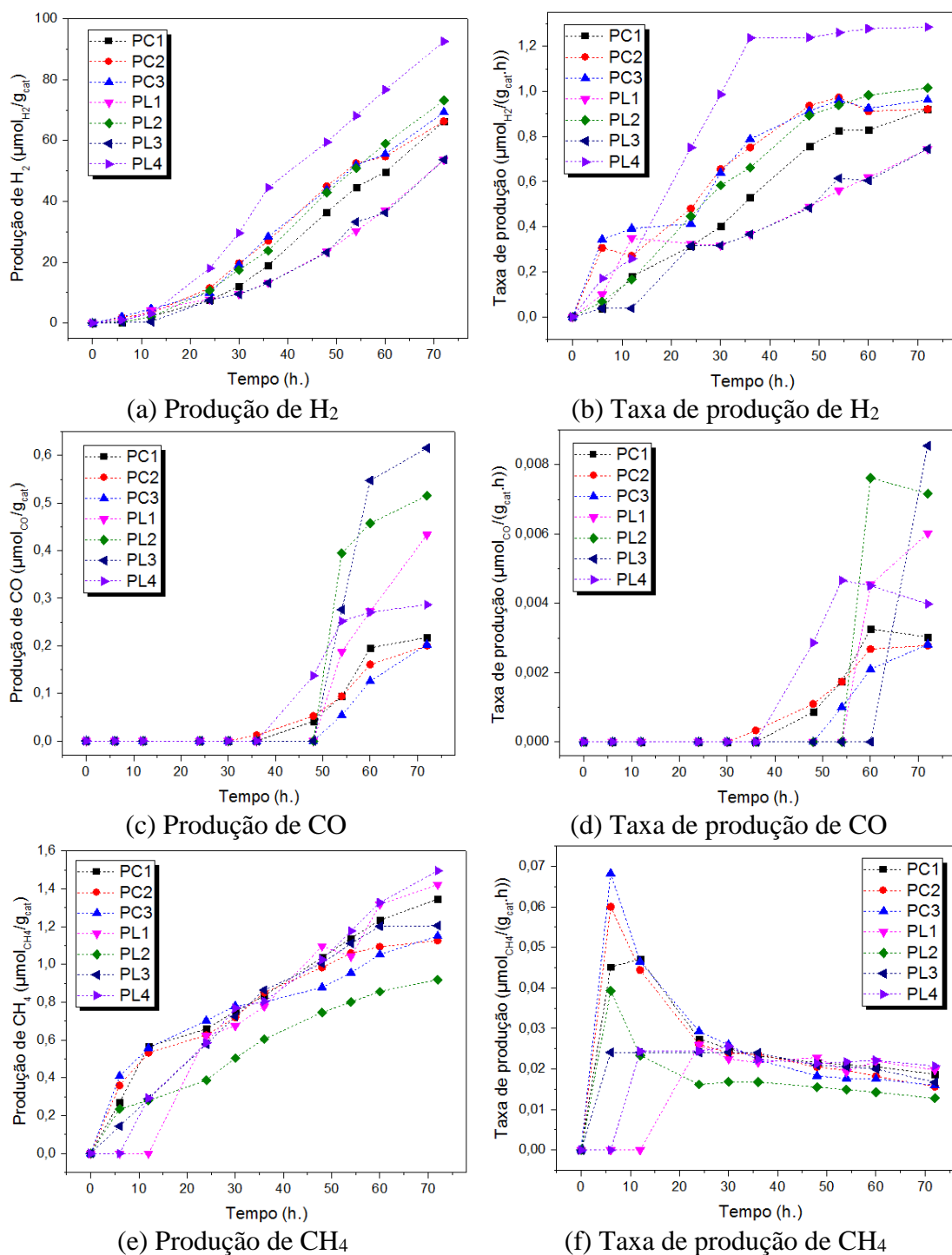


Figura 58- Produção e taxa de produção de H₂, CO e CH₄ referentes aos testes do planejamento experimental.

Mantendo-se a temperatura do meio constante a 50°C e variando-se a concentração de bicarbonato de 0,1 para 0,3 mol.L⁻¹ observou-se um efeito positivo na produção de H₂ (aumento de 30%) e na produção de metano (aumento de 54%). Quando a temperatura constante é menor (30°C), o aumento da concentração de bicarbonato de

sódio ocasiona um aumento pouco pronunciado, de apenas 2%, na taxa de formação destes produtos.

Quando a concentração de bicarbonato foi mantida constante (0,1 mol.L⁻¹) constatou-se que uma elevação de temperatura resultou em aumento da taxa de produção de H₂ de 52% e redução de 31% de CH₄. Os autores Wang e Wang (2015) observaram que quanto maior a temperatura do meio, maior era a seletividade da reação de redução protônica (geração de H₂) quando comparada com a fotorredução do CO₂.

Nos testes PL1 e PL2 como mais CO foi liberado para o meio, menor foi a quantidade de CH₄ observado, estando de acordo com os resultados obtidos. As maiores produções de H₂ e CH₄ foram obtidas pelas condições de teste utilizadas em PL4 (T=50°C/0,3 mol.L⁻¹ de bicarbonato de sódio).

Para a determinação dos modelos empíricos que representam a velocidade de formação de H₂, CO e CH₄ foram utilizados os dados apresentados na Tabela 34. Foi considerada como média de produção de cada um dos produtos a média aritmética da taxa de produção instantânea obtida nos últimos três pontos de amostragem. Esta metodologia foi utilizada por dois motivos: o sistema demora muito tempo para se estabilizar e utilizar a média aritmética dos últimos três pontos aumenta a confiabilidade do valor, reduzindo os efeitos de possíveis erros de amostragem.

Tabela 34- Média aritmética da taxa de produção de H₂, CO e CH₄.

Exp	T (°C)	[Bicarbonato de sódio] (mol.L ⁻¹)	H ₂		CO		CH ₄	
			Taxa _{med}	variância	Taxa _{med}	variância	Taxa _{med}	variância
PL1	30	0,1	0,6511	0,0089	0,0076	4,71E-06	0,0203	2,00E-06
PL2	50	0,1	0,9790	0,0015	0,0074	5,58E-08	0,0140	1,20E-06
PL3	30	0,3	0,6448	0,0061	0,0047	1,64E-06	0,0191	4,29E-06
PL4	50	0,3	1,2747	0,0002	0,0044	1,27E-07	0,0216	4,95E-07
PC1	40	0,2	0,8585	0,0029	0,0027	6,61E-07	0,0201	1,57E-06
PC2	40	0,2	0,9354	0,0011	0,0024	3,32E-07	0,0178	4,09E-06
PC3	40	0,2	0,9497	0,0004	0,0020	8,32E-07	0,0171	9,11E-07

Para a geração das equações empíricas, foi assumida confiabilidade estatística de 90%. Em todos os modelos de produção as variáveis independentes foram consideradas na sua forma normalizada (-1; +1).

Para a produção de hidrogênio, a equação empírica obtida é dada pela Equação 25, onde T é temperatura em (°C) e B é a concentração de bicarbonato de sódio (mol.L⁻¹).

$$H_2 = 0,239 * (T) + 0,077 * (B) + 0,070 * (T) * (B) + 0,899 \quad (25)$$

Pela Equação 25 e pela Figura 59 observa-se que o efeito linear da temperatura de reação aparece como aquele que mais influencia o sistema, seguido pelo efeito linear da concentração de bicarbonato de sódio.

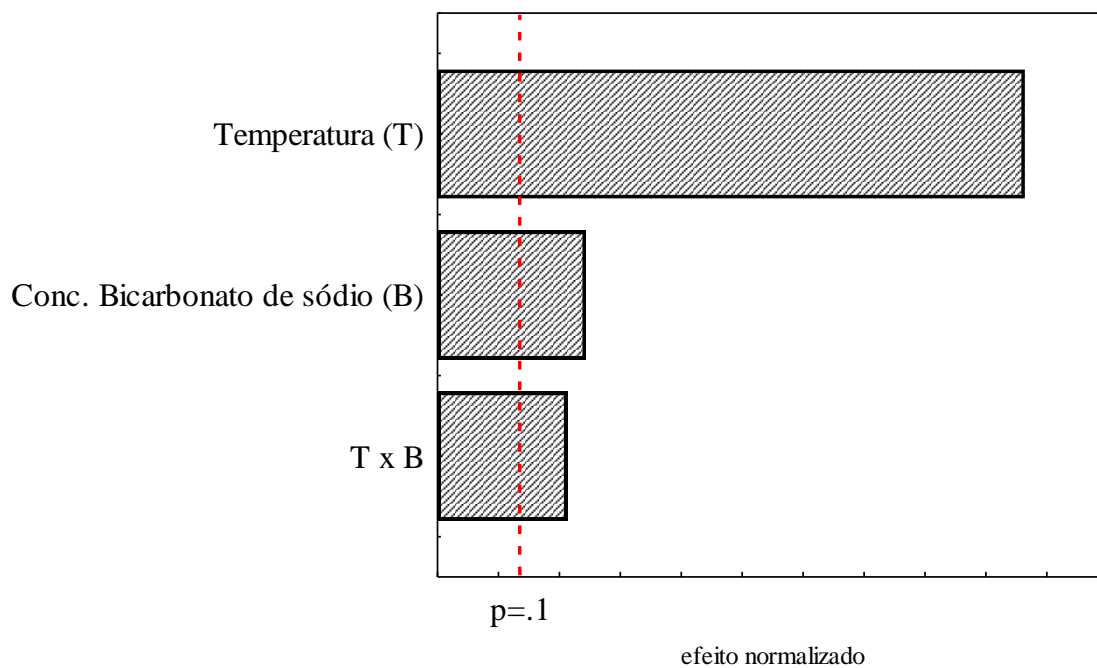


Figura 59- Gráfico de pareto dos dados experimentais para a produção de H₂.

Na Figura 60 observa-se que o modelo obtido na estimação dos parâmetros se ajusta bem aos dados experimentais ($R^2=0,978$).

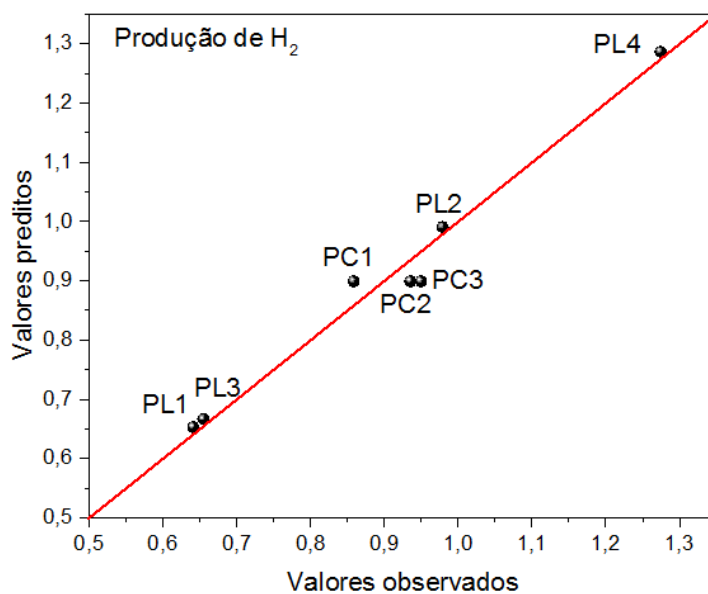


Figura 60- Ajuste dos dados experimentais da produção de H_2 .

A partir do modelo empírico obtido (Equação 25) podem-se obter curvas de nível (Figuras 61 e 62) que representam a relação entre temperatura e a concentração de bicarbonato de sódio e a taxa de produção de hidrogênio em toda a região experimental avaliada.

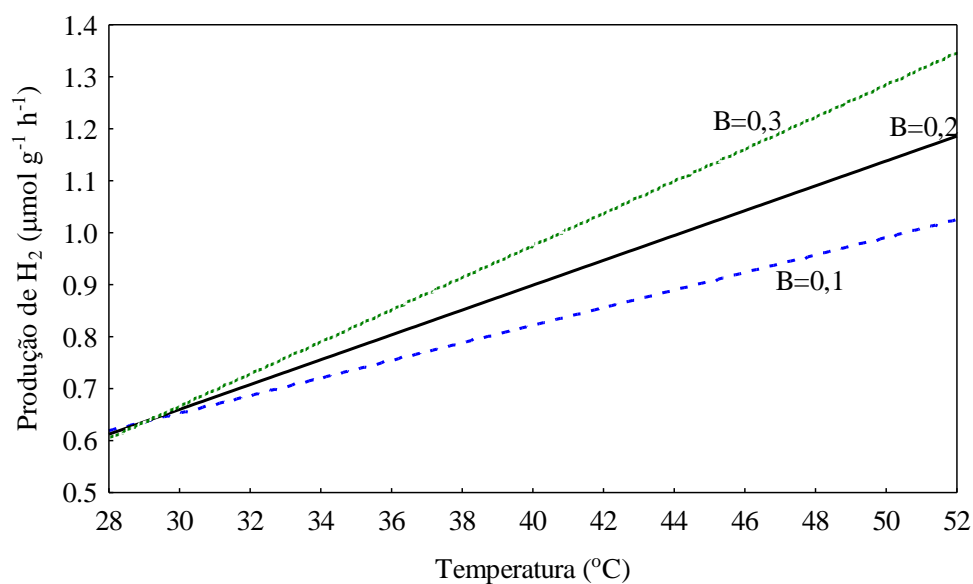


Figura 61- Efeito da temperatura na produção de hidrogênio de acordo com modelo empírico obtido (B = concentração de bicarbonato de sódio em mol.L^{-1}).

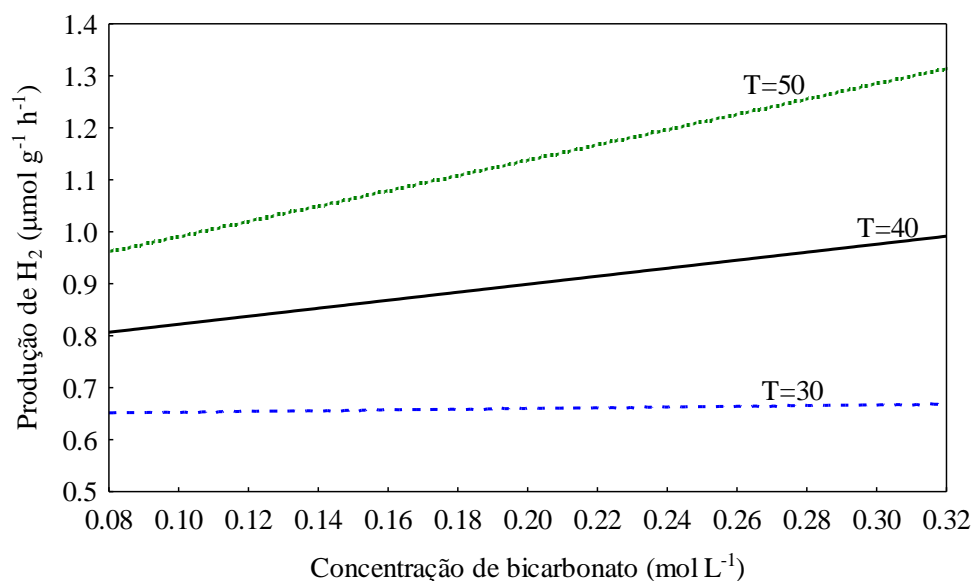


Figura 62-Efeito da concentração de bicarbonato na produção de hidrogênio de acordo com modelo empírico obtido (T = temperatura de reação em °C)

Observa-se ainda que existe interação entre os efeitos lineares da temperatura e da concentração de bicarbonato de sódio, pois com o aumento da temperatura mais significativo torna-se o efeito da concentração do reagente de sacrifício.

A maior produção de hidrogênio com a maior concentração de bicarbonato de sódio pode ser devido ao fato de que quanto maior a quantidade de bicarbonato no meio, maior a taxa de ácido carbônico gerado (Equação 14), conseqüentemente mais H⁺ estará no meio reacional para ser reduzido pelo e⁻ e formar H₂ na superfície do paládio como já comentado na Seção 2.4.3. Quanto maior a temperatura, segundo Ola e Maroto-Valer (2015), mais favorável é o processo devido ao aumento de frequência de colisão e da taxa de difusão, assim maiores quantidades de H₂ são detectadas na fase gasosa.

Não foi possível ajustar um modelo linear aos dados experimentais de CO devido, possivelmente, à flutuação experimental ser da mesma ordem ou de ordem superior à ordem da taxa de produção de CO (Figura 63). Outra hipótese é que o efeito de pelo menos uma das variáveis independentes (muito possivelmente a concentração de bicarbonato de sódio) sobre a produção de CO seja quadrático. Neste caso, o planejamento de experimentos fatorial não é suficiente para possibilitar a obtenção de um modelo matemático representativo com 90% de confiança.

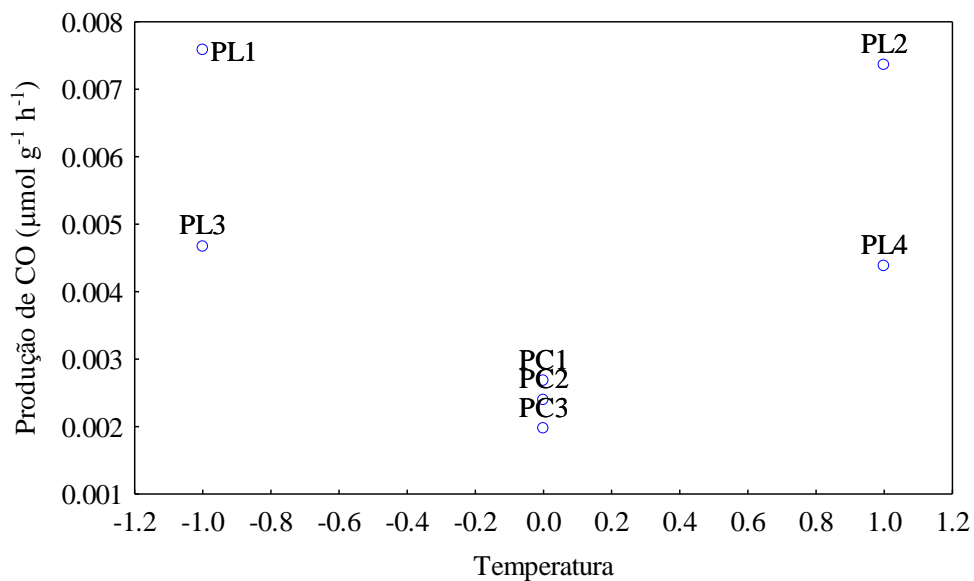


Figura 63-Ajuste dos dados experimentais da produção de CO.

O modelo empírico que representa a taxa de produção de CH_4 é dado pela Equação 26.

$$\text{CH}_4 = 0,0016 * (B) + 0,0022 * (T) * (B) + 0,0186 \quad (26)$$

Na Figura 64 observa-se que o modelo se ajusta satisfatoriamente aos dados experimentais ($R^2 = 0,764$) obtido na estimação dos parâmetros.

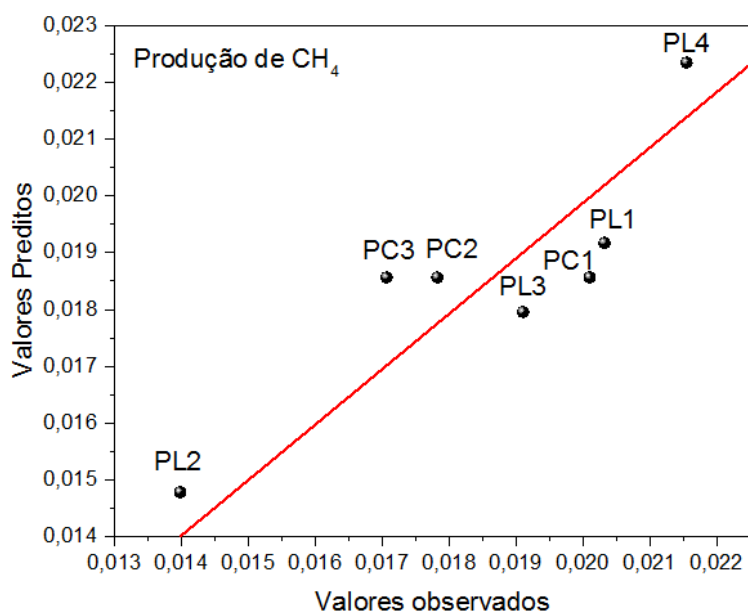


Figura 64-Ajuste dos dados experimentais do CH_4 .

Pela equação do modelo empírico 26 observa-se que o efeito linear da variável temperatura não é significativo com 90% de confiança. Obtiveram-se curvas de nível apresentadas nas Figuras 65 e 66 que representam a relação entre temperatura e a concentração de bicarbonato de sódio na produção de CH_4 .

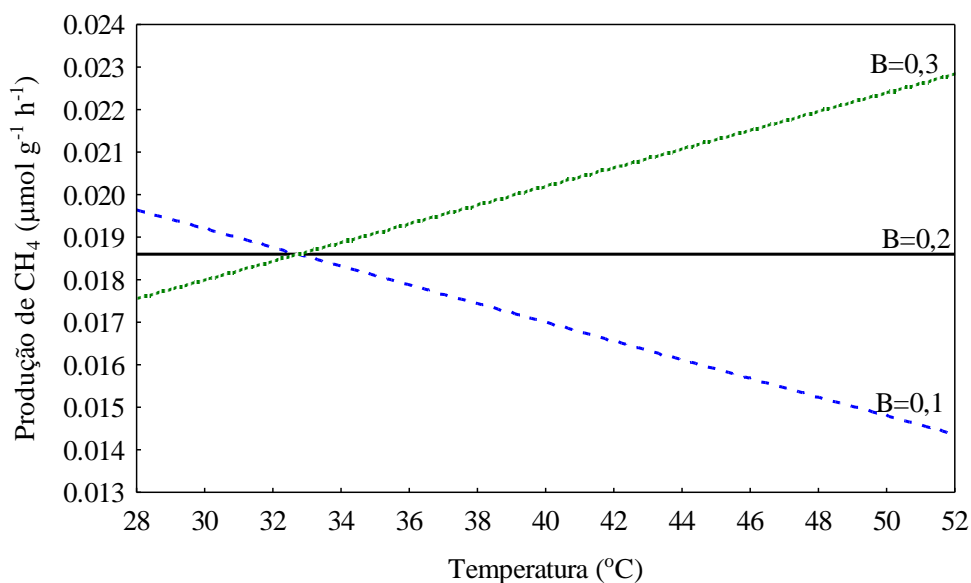


Figura 65-Efeito da temperatura na produção de metano de acordo com modelo empírico obtido (B = concentração de bicarbonato de sódio em mol.L^{-1}).

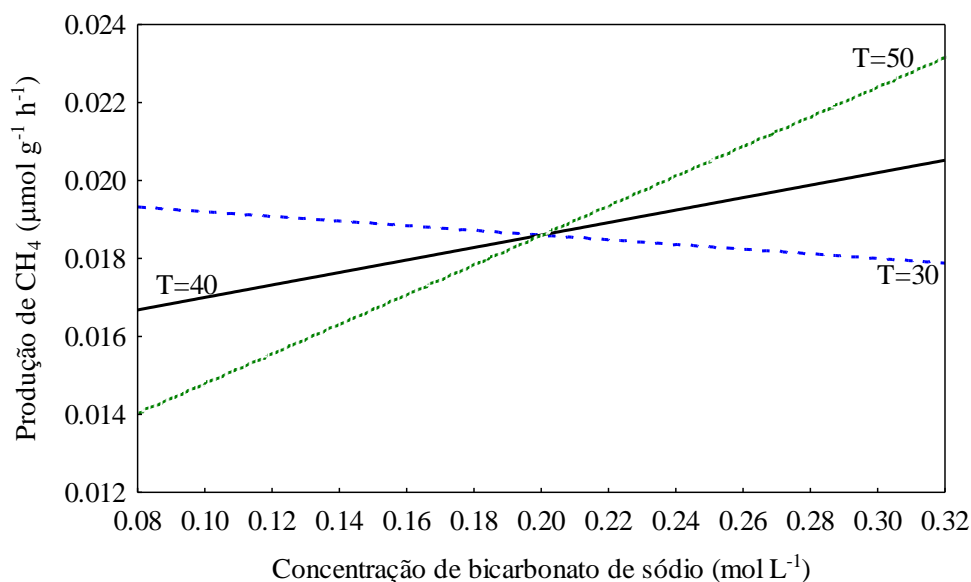


Figura 66-Efeito da concentração de bicarbonato na produção de metano de acordo com modelo empírico obtido (T = temperatura em $^{\circ}\text{C}$).

É observado apenas um efeito linear positivo da concentração de bicarbonato de sódio e um efeito cruzado entre a temperatura e a concentração de bicarbonato (Figura 65).

Quando a concentração de bicarbonato é baixa (Equações 14-17), supõem-se que menor será a concentração de CO_3^{2-} dissolvido no meio. A etapa limitante do processo nesse caso será a adsorção do CO_3^{2-} no sitio ativo do catalisador. Portanto, menores temperaturas facilitam a reação de formação do metano.

Por outro lado, quando a concentração inicial de bicarbonato é elevada, a etapa limitante do processo provavelmente será a reação na superfície do catalisador. Dessa forma, o aumento da temperatura favorece a formação de metano nestas condições.

Nestes experimentos foram coletadas amostras de meio líquido do reator fotocatalítico, após a etapa de adsorção no escuro e após as 72 h de reação. Todas as amostras líquidas foram analisadas por absorção atômica e não foi detectada a presença de titânio ou de paládio. Assim, verificou-se que não houve lixiviação dos metais do catalisador.

Assim como já comentado na seção 4.3.1 e pelos mesmos motivos já explicitados, nos experimentos do planejamento experimental não foi observada a formação de produtos líquidos.

As maiores produções obtidas neste trabalho para H_2 , CO e CH_4 foram de 92,54, 0,29 e de $1,50 \mu\text{mol.g}^{-1}$, respectivamente. Estes valores de produção estão coerentes com os encontrados por alguns autores, como Yamashita *et al.* (1995) que utilizaram Ti-ZSM-5 e verificaram a produção de apenas $0,3 \mu\text{mol.g}^{-1}$ de CO ou o obtido por Ikeue *et al.* (2001a) que utilizaram uma peneira molecular Ti-FSM-16 e verificaram uma produção de $2 \mu\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ de CH_4 . Porém, verifica-se que outros autores alcançaram produção muito elevada e com uma variedade de produtos tanto líquidos como gasosos. Como por exemplo, Chen *et al.* (2017) obteve uma produção de CH_3OH de $800 \mu\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$. Estes resultados são de difícil comparação devido aos catalisadores utilizados serem muitos distintos e a geração de produtos ser muito influenciada por fatores ambientais (pressão, temperatura, fase dos reagentes, reagente de sacrifício, intensidade da lâmpada, etc) como também pela geometria do reator (volume, posição da lâmpada, fluxo contínuo ou batelada) entre outros fatores.

CAPÍTULO V

Conclusão

O processo de fotorredução do CO_2 mostra-se como uma tecnologia inovadora e que ainda necessita de muito estudo para o desenvolvimento de fotocatalisadores e otimização das condições reacionais para aumentar o rendimento do processo. Assim, neste trabalho foi montado um reator batelada trifásico para ser utilizado na reação de fotorredução do CO_2 . Este reator era cilíndrico com volume interno de 1300 L, feito de aço inoxidável e com janela de quartzo para a inserção da lâmpada UV. Para controle de temperatura, pressão e amostragem de líquidos e gases, o reator era composto de um termopar, manômetro e septos, respectivamente.

Foi observado que apesar da reação apresentar uma maior produção de H_2 , proveniente da fotólise catalítica da água, também foi realizada a redução fotocatalítica do CO_2 obtendo-se CO , CH_4 e traços de C_2H_6 .

O método de incorporação de titânio sobre a superfície do catalisador provou-se como uma variável que influencia diretamente nas propriedades físico-químicas e na atividade do catalisador. O melhor método (impregnação com refluxo de solvente) foi aquele que produziu os menores e mais dispersos cristalitos de titânio. Este método também conduziu a um catalisador com *band gap* adequada bem como elevada área superficial.

Propriedades como arranjo/tamanho/estrutura dos poros e acidez do suporte exerceram muita influência nas propriedades catalíticas do fotocatalisador final tanto nas reações de fotodescoloração de alaranjado de metila como na fotorredução do CO_2 . Em ambas reações, o melhor suporte foi a zeólita microporosa ZSM-5 devido à sua melhor separação dos portadores de carga, elevada dispersão de pequenos cristalitos de titânio na superfície zeolítica e adequada área específica.

Quanto maior a eletronegatividade do cocatalisador, mais efetiva foi a supressão da recombinação dos pares elétrons-lacuna, então, dentre todos os cocatalisadores avaliados, o paládio foi o que apresentou a maior atividade por ser o mais eletronegativo. Este cocatalisador deslocou a posição da banda de absorção para comprimentos de onda na região do visível, aproveitando tanto a radiação UV como a VIS emitida pela lâmpada de 18W. Assim, o catalisador PdTiZ, mais ativo sintetizado nesse trabalho, provou-se

muito de eficaz e promissor para ser utilizado em testes futuros de fotorredução utilizando luz solar.

CAPÍTULO VI

Referências bibliográficas

- ANPO, M. Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on highly dispersed Ti-oxide catalysts as a model of artificial photosynthesis. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 1, p. 8–17, 2013.
- ANPO, M., MATSUOKA, M., SHIOYA, Y., YAMASHITA, H. J. Phys. Chem. v. 98, p. 5744–5750, 1994.
- ANPO, M.; YAMASHITA, H.; ICHIHASHI, Y.; FUJII, Y.; HONDA, M. Photocatalytic Reduction of CO₂ with H₂O on Titanium Oxides Anchored within Micropores of Zeolites: Effects of the Structure of the Active Sites and the Addition of Pt. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 101, p. 2632-2636, 1997b.
- ANPO, M.; YAMASHITA, H.; IKEUE, K.; FUJII, Y.; ICHIHASHI, Y.; ZHANG, S. G.; PARK, D. R.; EHARA, S.; PARK, S. E.; CHANG, J. S.; YOO, J. W. Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on titanium oxides anchored within zeolites. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 114, p. 177-182, 1998b.
- ANPO, M.; YAMASHITA, H.; IKEUE, K.; FUJII, Y.; ZHANG, S. G.; ICHIHASHI, Y.; PARK, D. R.; SUZUKI, Y.; KOYANO, K.; TATSUMI, T. Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on Ti-MCM-41 and Ti-MCM-48 mesoporous zeolite catalysts. **Catalysis Today**, v. 44, p. 327-332, 1998a.
- ANPO, M.; ZHANG, S. G.; MISHIMA, H.; MATSUOKA, M.; YAMASHITA, H. Design of photocatalysts encapsulated within the zeolite framework and cavities for the decomposition of NO into N₂ and O₂ at normal temperature. **Catalysis Today**, v. 39, p. 159-168, 1997a.
- ARAKAWA, H.; ARESTA, M.; ARMOR, J.; BARTEAU, M.; BECKMAN, E.; BELL, A. T. Catalysis research of relevance to carbon management: progress, challenges, and opportunities. **Chemical Reviews**, v. 101, n.9, p. 953-960, 2001.
- ASI, M. A.; HE, C.; SU, M.; XIA, D.; LIN, L.; DENG, H.; XIONG, Y.; QIU, R.; LI, X. Z. Photocatalytic reduction of CO₂ to hydrocarbons using AgBr/TiO₂ nanocomposites under visible light. **Catalysis Today**, v. 175, p. 256–263, 2011.
- ASI, M. A.; ZHU, L.; HE, C.; SHARMA, V. K.; SHU, D.; LI, S.; YANG, J.; XIONG, X. Visible-light-harvesting reduction of CO₂ to chemical fuels with plasmonic Ag@AgBr/CNT nanocomposites. **Catalysis Today**, v. 216, p. 268–275, 2013
- AZAR, C.; LINDGREN, K.; LARSON, E.; MOLLERSTEN, K. Carbon Capture and storage from fossil fuels and biomass – costs and potential role in stabilizing the atmosphere. **Climatic Change**, v. 74, p. 47–79, 2006.
- BAFAQEER, A., TAHIR, M., AMIN, N. A. S., Synergistic effects of 2D/2D ZnV₂O₆/RGO nanosheets heterojunction for stable and high performance photo-induced CO₂ reduction to solar fuels. **Chemical Engineering Journal**, v. 334, p. 2142–2153, 2018.
- BARAN, T.; WOJTYŁA, S.; DIBENEDETTO, A.; ARESTA, M.; MACYK, W. Zinc sulfide functionalized with ruthenium nanoparticles for photocatalytic reduction of CO₂. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 178, p. 170–176, 2015.
- BECK, J. S. et al. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid Crystal templates. *J. Am. Chem. Soc.* v. 114, p. 10834–10843, 1992.

- BEIGI, A. A.; FATEMI, S.; SALEHI, Z. Synthesis of nanocomposite CdS/TiO₂ and investigation of its photocatalytic activity for CO₂ reduction to CO and CH₄ under visible light irradiation. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 7, p. 23–29, 2014.
- BRECK DW. **Zeolite molecular sieves: structure, chemistry, and use**. 1ed. New York: Wiley; 1974.
- BUMAJDAD, A.; MADKOUR, M. Understanding the superior photocatalytic activity of noble metals modified titania under UV and visible light irradiation. **Chemical Physics**, v.16, p. 7146-7158, 2014.
- CALSAVARA, V.; SOUSA-AGUIAR, E. F.; MACHADO, N. R. C. F. Reactivity of USY extraframework alumina in alkaline medium. **Zeolites**, v. 17, n. 4, p. 340-345, 1996.
- CAPS, V.; TSANG, S. C.; Heterogenisation of Os species on MCM-41 structure for epoxidation of trans-stilbene, **Applied Catalysis A: General**, v. 248, p. 19–31, 2003.
- CENTI, G.; PERATHONER, S. **Green carbon dioxide: advances in CO₂ utilization**. Published by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2014.
- CENTI, G.; PERATHONER, S. Opportunities and prospects in the chemical recycling of carbon dioxide to fuels. **Catalysis Today**, v. 148, p. 191–205, 2009.
- CENTI, G.; PERATHONER, S. The Role of Catalysis for the Sustainable Production of Bio-fuels and Bio-chemicals, **Elsevier Science Pub.**, Amsterdam, p. 529–576, 2013a.
- CENTI, G.; QUADRELLI, E. A.; PERATHONER, S. Catalysis for CO₂ conversion: a key technology for rapid introduction of renewable energy in the value chain of chemical industries. **Energy & Environmental Science**, v.6, p. 1711–1731, 2013b.
- CHANG, C-. T.; WANG, J-. J.; OUYANG, T.; ZHANG, Q.; JING, Y-. H.; Photocatalytic degradation of acetaminophen in aqueous solutions by TiO₂/ZSM-5 zeolite with low energy irradiation. **Materials Science and Engineering B**, v. 196, p. 53–60, 2015.
- CHEN, J.; XIN, F.; QIN, S.; YIN, X. Photocatalytically reducing CO₂ to methyl formate in methanol over ZnS and Ni-doped ZnS photocatalysts. **Chemical Engineering Journal**, v. 230, p. 506–512, 2013.
- CHEN, J.; YANG, H.; WANG, N.; RING, Z.; DABROS, T. Mathematical modeling of monolith catalysts and reactors for gas phase reactions. **Applied Catalysis A: General**, v. 345, p. 1–11, 2008.
- CHEN, R.; CHENG, X.; ZHU, X.; LIAO, Q.; AN, L.; YE, D.; HE, X.; WANG, Z. High performance optofluidic membrane microreactor with a mesoporous CdS/TiO₂/SBA-15@carbon paper composite membrane for the CO₂ photoreduction. **Chemical Engineering Journal**, v. 316, p. 911–918, 2017.
- CHUEH, W. C.; FALTER, C.; ABBOTT, M.; SCIPIO, D.; FURLER, P.; HAILE, S. M.; STEINFELD, A. High-Flux Solar-Driven Thermochemical Dissociation of CO₂ and H₂O Using Nonstoichiometric Ceria. **Science**, v. 330, n. 24, p. 1797-1801, 2010.
- CORMA, A.; GARCIA, H. Photocatalytic reduction of CO₂ for fuel production: Possibilities and challenges. **Journal of Catalysis**, v. 308, p. 168–175, 2013.
- CYBULA, A.; KLEIN, M.; ZALESKA, A. Methane formation over TiO₂-based photocatalysts: Reaction pathways. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 164, p.433–442, 2015.
- DAS, S.; WAN-DAUD, W. M. A. Photocatalytic CO₂ transformation into fuel: A review on advances in photocatalyst and photoreactor. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, n.39, p. 765–805, 2014.
- DEBANATH, M. K.; KARMAKAR, S. Study of blueshift of optical band gap in zinc oxide (ZnO) nanoparticles prepared by low-temperature wet chemical method. **Materials Letters**, v. 11, n. 15, p. 116–119, 2013.

- DEMEESTERE, K.; DEWULF, J.; LANGENHOVE, H. V. Heterogeneous Photocatalysis as an Advanced Oxidation Process for the Abatement of Chlorinated, Monocyclic Aromatic and Sulfurous Volatile Organic Compounds in Air: State of the Art. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 37, p. 489, 2007.
- DEOLIN, M. H. C.; FAGNANI, H. M. C.; ARROYO, P. A.; BARROS, M. A. S. D. Obtenção do ponto de carga zero de materiais adsorventes. VIII EPCC –**Encontro Internacional de Produção Científica Cesumar UNICESUMAR** –Centro Universitário Cesumar, Editora CESUMAR Maringá –Paraná –Brasil ISBN 978-85-8084-603-4, 2013.
- DU, P.; CARNEIRO, J. T.; MOULIJN, J. A.; MUL, G. A novel photocatalytic monolith reactor for multiphase heterogeneous photocatalysis. **Applied Catalysis A: General**, v. 334, p. 119–128, 2008.
- ENZWEILER, H.; YASSUE-CORDEIRO, P. H.; Ana Maria Ferrari-Lima; SCALIANTE, M. H. N. O.; FERNANDES-MACHADO, N. R. C. Avaliação do efeito da matriz zeolítica na degradação fotocatalítica de corante sintético sob diferentes fontes de radiação. **XXV Congresso Ibero-americano de catálise**, 2016.
- FATHI, S.; SOHRABI, M.; FALAMAKI, C. Improvement of HZSM-5 performance by alkaline treatments: Comparative catalytic study in the MTG reactions. **Fuel**, v. 116, p. 529–537, 2014.
- FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogénea**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian. 1989
- FRANTZ; T.S., RUIZ; W.A., ROSA, C.A., MORTOLA, V.B., **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 222, p. 209-217, 2016.
- GANESH, I. Conversion of carbon dioxide into methanol—a potential liquid fuel: Fundamental challenges and opportunities. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 31, p. 221–257, 2014.
- GAYA, U.I.; ABDULLAH, A.H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 9, p. 1–12, 2008.
- GIANNETTO PACE, G.; RENDÓN, A. M.; FUENTES, G. R. **Zeolitas: Características, propiedades y aplicaciones industriales**. 2a Ed. Venezuela. Edditorial Innovación Tecnológica – Facultad de Ingeniería, UCV, 2000.
- GONELL, F.; PUGA, A. V.; JULIÁN-LÓPEZ, B.; GARCÍA, H.; CORMA, A. Copper doped titania photocatalysts for simultaneous reduction of CO₂ and production of H₂ from aqueous sulfide. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 180, p. 263–270, 2016.
- GREGG S. J.; SING K. S. W. **Adsorption, Surface Area and Porosity**, Academic Press, London, 4ed, 1982.
- GROSMAN, A.; ORTEGA, C. Nature of capillary condensation and evaporation processes in ordered porous materials. **Langmuir**. v. 21, n.23, p.10515-10521, 2005.
- GUAN, G.; KIDA, T.; YOSHIDA, A. Reduction of carbon dioxide with water under concentrated sunlight using photocatalyst combined with Fe-based catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 41, p. 387–396, 2003.
- GUETTAI, N., AMAR, H. A.; Photocatalytic oxidation of methyl orange in presence of titanium dioxide in aqueous suspension. Part I: Parametric study. **Desalination**, v. 185, p. 427–437, 2005.

- GUI, M. M.; CHAI, S. P.; MOHAMEDB, A. R. Modification of MWCNT@TiO₂ core-shell nanocomposites with transition metal oxide dopants for photoreduction of carbon dioxide into methane. **Applied Surface Science**, v. 319, p. 37–43, 2014b.
- GUI, M. M.; CHAI, S. P.; XU, B. Q.; MOHAMED, A. R. Enhanced visible light responsive MWCNT/TiO₂ core-shell nanocomposites as the potential photocatalyst for reduction of CO₂ into methane. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, n. 122, p. 183–189, 2014a.
- GUI, M. M.; WONG, W. M. P.; CHAI, S. P.; MOHAMED, A. R. One-pot Synthesis of Ag-MWCNT@TiO₂ Core-shell Nanocomposites for Photocatalytic Reduction of CO₂ with Water under Visible Light Irradiation. **Chemical Engineering Journal**, v. 278, p. 272–278, 2015.
- GUIZARD, C.; PRINCIVALLE, A. Preparation and characterization of catalyst thin films. **Catalysis Today**, v. 146, p. 367–377, 2009.
- HAKAMIZADEH, M.; AFSHAR, S.; TADJARODI, A.; et al. Improving hydrogen production via water splitting over Pt/TiO₂/activated carbon nanocomposite. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 14, p. 7262–7269, 2014.
- HAMDY, M. S.; AMROLLAHI, R.; SINEV, I.; MEI, B.; MUL, G. Strategies to Design Efficient Silica-Supported Photocatalysts for Reduction of CO₂. **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, p. 594–597, 2014.
- HAO, K.; SHEN, B.; WANG, Y.; REN, J. Influence of combined alkaline treatment and Fe–Ti-loading modification on ZSM-5 zeolite and its catalytic performance in light olefin production. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 18, p. 1736–1740, 2012.
- HAYES, R. E.; KOLACZKOWSKI, S. T. Mass and heat transfer effects in catalytic monolith reactors. **Chemical Engineering Science**, v. 49, n. 21, p. 3587–3599, 1994.
- HAYES, R. E.; KOLACZKOWSKI, S. T.; THOMAS, W. J. Finite-element model for a catalytic monolith reactor. **Computers & Chemical Engineering**, v. 16, n. 7, p. 645–57, 1992.
- HERRMANN, J. M. Fundamentals and misconceptions in photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 216, n. 2–3, p. 85–93, 2010.
- HINZE, J. The concept of electronegativity of atoms in molecules. **Theoretical and Computational Chemistry**, v. 6, p. 189–212, 1999.
- HUANG, C.; YAO, W.; RAISSI, A. T.; MURADOV, N. Development of efficient photoreactors for solar hydrogen production. **Solar Energy**, v. 85, p.19–27, 2011.
- HUANG, H.; HUANG, H.; FENG, Q.; LIU, G.; ZHAN, Y.; WU, M.; LU, H.; SHU, Y.; LEUNG, D. Y. C. Catalytic oxidation of benzene over Mn modified TiO₂/ZSM-5 under vacuum UV irradiation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 203, p. 870–878, 2017.
- HUFSCHMIDT, D.; LIU, L.; SELZER, V.; BAHNEMANN, D. Photocatalytic water treatment: fundamental knowledge required for its practical application. **Water Science and Technology**, v. 49, p. 135–140, 2004.
- HURST, T. F.; COCKERILL, T. T.; FLORIN, N. H. Life cycle greenhouse gas assessment of a coal-fired power station with calcium looping CO₂ capture and offshore geological storage. **Energy & Environmental Science**, v. 5, p.7132–7150, 2012.
- HUSSAIN, M.; AKHTER, P.; RUSSO, N.; SARACCO, G. New optimized mesoporous silica incorporated isolated Ti materials towards improved photocatalytic reduction of carbon dioxide to renewable fuels. **Chemical Engineering Journal**, v. 278, p. 279–292, 2015b.
- HUSSAIN, M.; AKHTER, P.; RUSSO, N.; SARACCO, G. Novel Ti-KIT-6 material for the photocatalytic reduction of carbon dioxide to methane. **Catalysis Communications**, v. 36, p. 58–62, 2013.

- HUSSAIN, M.; AKHTER, P.; SARACCO, G.; RUSSO, N. Nanostructured TiO₂/KIT-6 catalysts for improved photocatalytic reduction of CO₂ to tunable energy products. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 170-171, p. 53–65, 2015a.
- HWANG, J. S.; CHANG, J. S.; PARK, S. E.; IKEUE, K.; ANPO, M. Photoreduction of carbondioxide on surface functionalized nanoporous catalysts. **Topics in Catalysis**, v. 35, p. 3–4, 2005.
- HWANG, J. S.; CHANGA, J. S.; PARKB, S. E.; IKEUE, K.; ANPO, M. High Performance Photocatalytic Reduction of CO₂ with H₂O by TiSBA-15 Mesoporous Material. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v.153, p. 299-302, 2004.
- IKEUE, K.; MUKAI, H.; YAMASHITA, H.; INAGAKI, S.; MATSUOKA, M.; ANPO, M. Characterization and photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on Ti/FSM-16 synthesized by various preparation methods. **Journal of Synchrotron Radiation**, v. 8, p. 640-642, 2001b.
- IKEUE, K.; YAMASHITA, H.; ANPO, M.; TAKEWAKI, T. Photocatalytic Reduction of CO₂ with H₂O on Ti- β Zeolite Photocatalysts: Effect of the Hydrophobic and Hydrophilic Properties. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, p. 8350-8355, 2001a.
- INOUE, T.; AKIRA, F.; SATOSHI, K.; KENICHI, H. Photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powders. **Nature**, v. 277, p. 637-638, 1979.
- IUPAC. SING, K. S.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.
- IZUMI, Y. Recent advances in the photocatalytic conversion of carbon dioxide to fuels with water and/or hydrogen using solar energy and beyond. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 257, p. 171–186, 2013.
- JAAFAR, N. F.; JALIL, A. A.; TRIWAHYONO, S.; MUHID, M. N. M.; SAPAWE, N.; SATAR, M. A. H.; HANAK ASAARI, H. Photodecolorization of methyl orange over -Fe₂O₃-supported HY catalysts: The effects of catalyst preparation and dealumination. **Chemical Engineering Journal**, v. 191, p. 112–122, 2012.
- JANG, M.; PARK, J. K.; SHIN, E. W. Lanthanum functionalized highly ordered mesoporous media: implications of arsenate removal. **Microporous and mesoporous Materials**, v.75, n. 1-2, p.159-168, 2004.
- JENSEN, J.; MIKKELSEN, M.; KREBS, F. C. Flexible substrates as basis for photocatalytic reduction of carbon dioxide. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 95, p. 2949–2958, 2011.
- JEYALAKSHMI, V.; RAJALAKSHMI, K.; MAHALAKSHMY, R.; KRISHNAMURTHY, K. R.; VISWANATHAN, B. Application of photo catalysis for mitigation of carbon dioxide. **Research on Chemical Intermediates**, v. 39, p.2565–2602, 2013.
- JIANG, C.; LEE, K. Y.; PARLETT, C. M. A.; BAYAZIT, M. K.; LAU, C. C.; RUAN, Q.; MONIZ, S. J. A.; LEE, A. F.; TAN, J. Size-controlled TiO₂ nanoparticles on porous hosts for enhanced photocatalytic hydrogen production. **Applied Catalysis A: General**, v. 521, p. 133–139, 2016.
- JIANG, L.; WANG, Q.; LI, C.; YUAN, J.; SHANGGUAN, W. ZrW₂O₈ photocatalyst and its visible-light sensitization via sulfur anion doping for water splitting. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 13, p. 7043–7050, 2010.

- JIANG, W.; YIN, X.; XIN, F.; BI, Y.; LIU, Y.; LI, X. Preparation of CdIn₂S₄ microspheres and application for photocatalytic reduction of carbon dioxide. **Applied Surface Science**, v. 288, p. 138–142, 2014.
- JO, S. W.; KWAK, B. S.; KIM, K. M.; DO, J. Y.; PARK, N. Y.; RYU, S. O.; RYU, H. J.; BAEK, J. I.; KANG, M. Effectively CO₂ photoreduction to CH₄ by the synergistic effects of Ca and Ti on Ca-loaded TiSiMCM-41 mesoporous photocatalytic systems. **Applied Surface Science**, v. 355, p. 891–901, 2015.
- JOO, H.; LEE, J. Polyaniline nanofiber coated monolith reactor for enzymatic bioconversion. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 67, p. 179–183, 2010.
- KABRA, K.; CHAUDHARY, R.; SAWHNEY, R. L. Treatment of Hazardous Organic and Inorganic Compounds through Aqueous-Phase Photocatalysis: A Review. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.43, p. 7683-7696, 2004.
- KANECO, S.; SHIMIZU, Y.; OHTA, K.; MIZUNO, T. Photocatalytic reduction of high pressure carbon dioxide using TiO₂ powders with a positive hole scavenger. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 115, p. 223-226, 1998.
- KENG J. C. W.; UEHARA, G. Proceedings of Soil Crop. **Science Society of Florida**, v. 33, p. 119-126, 1974.
- KHAN, M. S.; ASHIQ, M. N.; EHSAN, M. F.; HE, T.; IJAZ, S. Controlled synthesis of cobalt telluride superstructures for the visible light photo-conversion of carbon dioxide into methane. **Applied Catalysis A: General**, v. 487, p. 202–209, 2014.
- KHATAMIAN, M., HASHEMIAN, S., SABAEI, S. Preparation and photo-catalytic activity of nano-TiO₂–ZSM-5 composite. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v.13, p. 156–161, 2010.
- KHATAMIAN, M.; HASHEMIAN, S.; YAVARI, A.; SAKET, M. Preparation of metal ion (Fe³⁺ and Ni²⁺) doped TiO₂ nanoparticles supported on ZSM-5 zeolite and investigation of its photocatalytic activity. **Materials Science and Engineering B**, v. 177, p. 1623–1627, 2012.
- KHO, Y.; IWASE, A.; TEOH, W.; MADLER, L.; KUDO, A.; AMAL, R. Photocatalytic H₂ evolution over TiO₂ nanoparticles. The synergistic effect of anatase and rutile. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 114, p. 2821, 2010.
- KIM, T. W.; KLEITZ, F.; PAUL, B.; RYOO, R. MCM-48-like Large Mesoporous Silicas with Tailored Pore Structure: Facile Synthesis Domain in a Ternary Triblock Copolymer-Butanol-Water System. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, p. 7601-7610, 2005.
- KIM, Y.; YOON, M. TiO₂/Y-Zeolite encapsulating intramolecular charge transfer molecules: a new photocatalyst for photoreduction of methyl orange in aqueous medium. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 168, p. 257–263, 2001.
- KITANO, M.; MATSUOKA, M.; UESHIMA, M.; ANPO, M. Recent developments in titanium oxide-based photocatalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 325, p. 1-14, 2007.
- KOČÍ, K.; MATEJOVÁ, L.; RELI, M.; CAPEK, L.; MATEJKA, V.; LACNY, Z.; KUSTROWSKI, P.; OBALOVÁ, L. Sol–gel derived Pd supported TiO₂-ZrO₂ and TiO₂ photocatalysts; their examination in photocatalytic reduction of carbon dioxide. **Catalysis Today**, v. 230, p. 20–26, 2014.
- KOČÍ, K.; ZATLOUKALOVÁ, K.; OBALOVÁ, L.; KREJCIKOVÁ, S.; LACNÝ, Z.; CAPEK, L.; HOSPODKOVÁ, A.; ŠOLCOVÁ, O. Wavelength Effect on Photocatalytic Reduction of CO₂ by Ag/TiO₂. **Catalyst. Chinese Journal of Catalysis**, v. 32, p. 812–815, 2011.

- KONSTANTINOVA, I. K., ALBANIS, T. A., TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review. **Applied Catalysis B Environmental**, v. 49 p. 1–14, 2004.
- KREJČÍKOVÁ, S.; MATEJOVÁ, L.; KOCÍ, K.; OBALOVÁ, L.; MATEJ, Z.; CAPEK, L.; SOLCOVÁ, O. Preparation and characterization of Ag-doped crystalline titania for photocatalysis applications. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 111–112, p. 119–125, 2012.
- KUDO, A., MISEKI, Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. **Chemical Society Reviews**, v. 38, p. 253–278, 2009.
- KULPRATHIPANJA, S. **Zeolites in Industrial Separation and Catalysis**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010.
- KUMARESAN, L., PRABHU, A., PALANICHAMY, M., MURUGESAN V. Mesoporous Ti-KIT-6 molecular sieves: Their catalytic activity in the epoxidation of cyclohexene. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 41 p. 670–675, 2010.
- LARSON, S. A.; WIDEGREN, J. A.; FALCONER, J. L. Transient studies of 2-propanol photocatalytic oxidation on titania. **Journal of Catalysis**, v. 157, p. 611–625, 1995.
- LECHERT, H.; KACIREK, H. Investigations on the crystallization of X-type zeolites. **Zeolites**, v. 11, n. 7, p. 720–728, 1991.
- LEOFANTI, G., PADOVAN, M., TOZZOLA, G., & VENTURELLI, B.. Surface area and pore texture of catalysts. **Catalysis Today**, v. 41, n. 1–3, p. 207–219, 1998.
- LEWIS, N. S.; NOCERA, D. G. Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 103, n. 43, p. 15729–15735, 2006.
- LI, J.; LUO, D.; YANG, C.; HE, S.; CHEN, S.; LIN, J. ZHU, L.; LI, X. Copper(II) imidazolate frameworks as highly efficient photocatalysts for reduction of CO₂ into methanol under visible light irradiation. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 203, p. 154–159, 2013b.
- LI, K.; NA, X.; PARK, K. H.; KHRAISHEH, M.; TANG, J. A critical review of CO₂ photoconversion: Catalysts and reactors. **Catalysis Today**, v. 224, p. 3–12, 2014a.
- LI, Q.; ZONG, L.; LI, C.; YANG, J. Photocatalytic reduction of CO₂ on MgO/TiO₂ nanotube films. **Applied Surface Science**, v. 314, p. 458–463, 2014b.
- LI, X.; PAN, H.; LI, W.; ZHUANG, Z. Photocatalytic reduction of CO₂ to methane over HfNb₃O₈ nanobelts. **Applied Catalysis A: General**, v. 413–414, p. 103–108, 2012a.
- LI, Y.; LI, X.; LI, J.; YIN, J. Photocatalytic degradation of methyl orange by TiO₂-coated activated carbon and kinetic study. **Water Research**, v. 40, p. 1119 – 1126, 2006.
- LI, Y.; WANG, W. N.; ZHAN, Z.; WOO, M. H.; WU, Z. Y.; BISWAS, P. Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on mesoporous silica supported Cu/TiO₂ catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 100, p. 386–392, 2010.
- LI, Z.; LUO, W.; ZHANG, M.; FENG, J.; ZOU, Z. Photoelectrochemical cells for solar hydrogen production: current state of promising photoelectrodes, methods to improve their properties, and outlook. **Energy & Environmental Science**, v. 6, p. 347–370, 2013a.
- LIU, P. Y.; CHEN, S. C.; WU, J. C. S.; LIU, D.; MACKINTOSH, S.; MAROTO-VALER, M.; LINFORTH, R. Photocatalytic CO₂ reduction using an internally illuminated monolith Photoreactor. **Energy & environmental science**, v. 4, n. 4, p. 1487–1494, 2011.
- LIU, B. J.; TORIMOTO, T.; MATSUMOTO, H.; YONEYAMA, H. Effect of solvents on photocatalytic reduction of carbon dioxide using TiO₂ nanocrystal photocatalyst

- embedded in SiO₂ matrices. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 108, p. 187-192, 1997.
- LIU, E.; HU, Y.; LI, H.; TANG, C.; HU, X.; FAN, J.; CHEN, Y.; BIAN, J. Photoconversion of CO₂ to methanol over plasmonic Ag/TiO₂ nano-wire films enhanced by overlapped visible-light-harvesting nanostructures. **Ceramics International**, v. 41, p. 1049–1057, 2015.
- LIU, G.; HOIVIK, N.; WANG, K.; JAKOBSEN, H. Engineering TiO₂ nanomaterials for CO₂ conversion/solar fuels. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 105, p. 53–68, 2012.
- LOIOLA, A. R.; ANDRADE, J. C. R. A.; SASAKI, J. M.; SILVA, L. R. D. Structural analysis of zeolite NaA synthesized by a cost-effective hydrothermal method using kaolin and its use as water softener, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 367, p.34–39, 2012
- MALATO, S.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P.; MALDONADO, M.I.; BLANCO, J. GERNJAK, W.; Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. **Catalysis Today**, v. 147, p.1–59, 2009.
- MAO, J.; YE, L.; LI, K.; ZHANG, X.; LIU, J.; PENG, T.; ZAN, L. Pt-loading reverses the photocatalytic activity order of anatase TiO₂ {0 0 1} and {0 1 0} facets for photoreduction of CO₂ to CH₄. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 144, p. 855–862, 2014.
- MARCHENA, C. L.; LERICI, L.; RENZINI, S.;PIERELLA, L;; PIZZIO, L. Synthesis and characterization of a novel tungstosilicic acid immobilized on zeolites catalyst for the photodegradation of methyl orange. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 188, p. 23-30, 2016.
- MARCI, G.; GARCÍA-LÓPEZ, E. I.; PALMISANO, L. Photocatalytic CO₂ reduction in gas-solid regime in the presence of H₂O by using GaP/TiO₂ composite as photocatalyst under simulated solar light. **Catalysis Communications**, v. 53, p. 38–41, 2014.
- MARSZEWSKI, M.; CAO, S.; YUBC, J.; JARONIEC, M. Semiconductor-based photocatalytic CO₂ conversion. **Materials Horizons**, v. 2, p. 261–278, 2015.
- MARYAMA, H.; ABBASSI, A. Comparative study of accurate experimentally determined and calculated band gap of amorphous ZnO layers. **Materials Letters**, v.166, p. 206–209, 2016.
- MATEJOVÁ, L.; KOCÍ, K.; RELI, M.; CAPEK, L.; MATEJKA, V.; SOLCOVÁ, O.; OBALOVÁ, L. On sol–gel derived Au-enriched TiO₂ and TiO₂-ZrO₂ photocatalysts and their investigation in photocatalytic reduction of carbon dioxide. **Applied Surface Science**, v. 285P, p. 688–696, 2013.
- MATSUOKA, M.; KITANO, M.; TAKEUCHI, M.; TSUJIMARU, K.; ANPO, M.; THOMAS, J. M. Photocatalysis for new energy production Recent advances in photocatalytic water splitting reactions for hydrogen production. **Catalysis Today**, v. 122 p. 51–61, 2007.
- MEI, B.; POUGIN, A.; STRUNK, J. Influence of photodeposited gold nanoparticles on the photocatalytic activity of titanate species in the reduction of CO₂ to hydrocarbons. **Journal of Catalysis**, v. 306, p. 184–189, 2013.
- MENDOZA, J. A.; KIM, H. K.; PARK, J. K.; PARK, K. Y. Photocatalytic reduction of carbon dioxide using Co₃O₄ nanoparticles under visible light irradiation. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 29, n. 11, p. 1483-1486, 2012.
- MEYNEN, V. & VANSANT, E. F. Verified syntheses of mesoporous materials. **Microporous Mesoporous Mater**, v. 125, p. 170–223, 2014.
- MIKKELSEN, M.; JØRGENSEN, M.; KREBS, F. C. The teraton challenge. A review of fixation and transformation of carbon dioxide. **Energy & Environmental Science**, v.3, p. 43–81, 2010.

- MILLS, A.; HILL, C.; ROBERTSON, P. K. J. Overview of the current ISO tests for photocatalytic materials. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 237, p. 7-23, 2012.
- MIZUNO, T.; ADACHI, K.; OHTA, K.; SAJI, A. Effect of CO₂ pressure on photocatalytic reduction of CO₂ using TiO₂ in aqueous solutions. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 98, p. 87-90, 1996.
- MORENO-RECIO; M., SANTAMARÍA-GONZÁLEZ, J., MAIRELESTORRES, P., **Chemical Engineering Journal**, v. 303, p. 22-30, 2016.
- MORI, K.; YAMASHITA, H.; ANPO, M. Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on various titanium oxide photocatalysts. **RSC Advances**, v. 2, p. 3165–3172. 2012.
- MOZGAWA, W. The influence of some heavy metals cations on the FTIR spectra of zeolites. **Journal of Molecular Structure**, v.555, p.299–304, 2000.
- MURAKAMI, N.; SARUWATARI, D.; TSUBOTA, T.; OHNO, T. Photocatalytic Reduction of Carbon Dioxide Over Shape-Controlled Titanium (IV) Oxide Nanoparticles with Co-catalyst Loading. **Current Organic Chemistry**, v. 17, p. 2449-2453, 2013
- NAJAFABADI, A. T. Emerging applications of graphene and its derivatives in carbon capture and conversion: Current status and future prospects. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 41, p. 1515–1545, 2015.
- NAJAFABADI, A. T.; TAGHIPOUR, F. Physicochemical impact of zeolites as the support for photocatalytic hydrogen production using solar-activated TiO₂-based nanoparticles. **Energy Conversion and Management**, v. 82, p. 106-113, 2014.
- NEZAMZADEH-EJHIEH, A.; HUSHMANDRAD, S. Solar photodecolorization of methylene blue by CuO/X zeolite as a heterogeneous catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 388, p. 149–159, 2010.
- NEZAMZADEH-EJHIEH, A.; MOAZZENI, N.; Sunlight photodecolorization of a mixture of Methyl Orange and Bromocresol Green by CuS incorporated in a clinoptilolite zeolite as a heterogeneous catalyst. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 19, p. 1433–1442, 2014.
- NSIB, M. F.; NAFFATI, N.; RAYES, A.; MOUSSA, N.; HOUAS, A. Effect of some operational parameters on the hydrogen generation efficiency of Ni-ZnO/PANI composite under visible-light irradiation. **Materials Research Bulletin**, v. 70, p. 530–538, 2015
- NÚÑEZ, J.; O'SHEA, V. A. P.; JANA, P.; CORONADO, J. M.; SERRANO, D. P. Effect of copper on the performance of ZnO and ZnO_{1-x}N_x oxides as CO₂ photoreduction catalysts. **Catalysis Today**, v. 209, p. 21–27, 2013.
- OHTANI, B. Photocatalysis A to Z - What we know and what we do not know in a scientific sense. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 11, n. 4, p. 157–178, 2010.
- OLA, O.; MAROTO-VALER, M. M. Review of material design and reactor engineering on TiO₂ photocatalysis for CO₂ reduction. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 24, p. 16–42, 2015.
- OLA, O.; MAROTO-VALER, M. M. Role of catalyst carriers in CO₂ photoreduction over nanocrystalline nickel loaded TiO₂-based photocatalysts. **Journal of Catalysis**, v. 309, p. 300-308, 2014.
- OLA, O.; MAROTO-VALER, M.; LIU, D.; MACKINTOSH, S.; LEE, C.W.; WU, J. C. S. Performance comparison of CO₂ conversion in slurry and monolith photoreactors using Pd and Rh-TiO₂ catalyst under ultraviolet irradiation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 126, p. 172–179, 2012.

- OMAE, I. Recent developments in carbon dioxide utilization for the production of organic chemicals, **Coordination Chemistry Reviews**, v. 256, p. 1384–1405, 2012.
- ORR, F. M. Onshore Geologic Storage of CO₂. **Science**, v. 325, p. 1656-1658, 2009.
- ÖKTE, A. N.; YILMAZ, La and Ce loaded TiO₂-ZSM-5 catalysts: Comparative characterization and photocatalytic activity investigations. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 126, p. 245–252, 2009.
- ÖKTE, A. N.; YILMAZ, O. Photodecolorization of methyl orange by yttrium incorporated TiO₂ supported ZSM-5. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 85, 2011.
- ÖKTE, A. N.; YILMAZ, O. Photodecolorization of methyl orange by yttrium incorporated TiO₂ supported ZSM-5. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 85, p. 92–102, 2008.
- PAN, L.; ZOU, J. J.; ZHANG, X.; WANG, L. Photoisomerization of Norbornadiene to Quadricyclane Using Transition Metal Doped TiO₂. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, p. 8526–8531, 2010.
- PARIDA, K., MISHRA, K. G., & DASH, S. K. Adsorption of toxic metal ion Cr (VI) from aqueous state by TiO₂-MCM-41: Equilibrium and kinetic studies. **Journal of hazardous materials**, v. 241, p. 395-403, 2012.
- PARK, H.; PARK, Y.; KIM, W.; CHOI, W. Surface modification of TiO₂ photocatalyst for environmental applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology C**, v. 15 p. 1–20, 2013.
- PAULINO, P. N. **Fotorredução catalítica de CO₂ para geração de produtos de alto teor energético**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2011.
- PENG, R.; BALTRUSAITIS, J.; WU, C. -M.; KOODALI, R. T. Pd e Ti-MCM-48 cubic mesoporous materials for solar simulated hydrogen evolution. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, p. 905-918, 2015.
- PINTO, A. C.; OLIVEIRA, C. H.; RIBEIRO, N. M. Efeito de microondas na estrutura cristalina e na atividade catalítica de argilas. **Química Nova**, v.31, n.3, p.562-568. 2008.
- PRABHU, A., KUMARESAN, L.; PALANICHAMY, M.;MURUGESAN, V. Synthesis and characterization of aluminium incorporated mesoporous KIT-6: Efficient catalyst for acylation of phenol. **Applied Catalysis A: General**, v. 360, p. 59–65, 2009.
- PRAUS, P.; RELI, M.; KOCÍ, K.;OBALOVÁ, L. Photocatalytic reactions of nanocomposite of ZnS nanoparticles and montmorillonite. **Applied Surface Science**, v. 275, p. 369–373, 2013.
- QIAN, W.; WEIA, W.; JIANFENG, C.; GUANGWENA, C.; KAI, M.; HAIKUI, Z. Novel synthesis of ZnPc/TiO₂ composite particles and carbon dioxide photo-catalytic reduction efficiency study under simulated solar radiation conditions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 409, p. 118–125, 2012.
- RAVIKRISHNA, V. C.; DUBEY, N.; JOSHI, M. V.; LABHSETWAR, N. K.; JOSHI, P. N.; RAYALU, S. S. Influence of zeolitic structure on photoreduction property and hydrogen evolution reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 1911-1920, 2010.
- RAYALU, S. S.; DUBEY, N.; LABHSETWAR, N. K.; KAGNE, S.; DEVOTTA, S. UV and visibly active photocatalysts for water splitting reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 14, p. 2776–2783, 2007.
- RAZALI, N. A. M.; LEE, K. T.; BHATIA, S.; MOHAMED, A. R. Heterogeneous catalysts for production of chemicals using carbon dioxide as raw material: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 4951–4964, 2012.

- RICHTER, K. R.; MING, T.; CAILLOL, S. Fighting global warming by photocatalytic reduction of CO₂ using giant photocatalytic reactors. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.19, p.82–106, 2013.
- RIDGWELL, A.; RODENGEN, T. J.; KOHFELD, K. E. Geographical variations in the effectiveness and side effects of deep ocean carbon sequestration. **Geophysical Research Letters**, v. 38, L17610, 2011.
- ROSSETTI, I.; VILLA, A.; PIROLA, C.; PRATIA, L.; RAMIS, G. A novel high pressure photoreactor for CO₂ photoconversion to fuels. **RSC Advances**, v. 4, p. 28883–28885, 2014.
- RUBIN, E. S.; CHEN, C.; RAO, A. B. Cost and performance of fossil fuel power plants with CO₂ capture and storage. **Energy Policy**, v. 35, p. 4444-4454, 2007.
- RYU, S. Y.; BALCERSKI, W.; LEE, T. K.; HOFFMANN, M. R. Photocatalytic production of hydrogen from water with visible light using hybrid catalysts of CdS attached to microporous and mesoporous silicas. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, p. 18195- 18203, 2007.
- SAHU, S.; LIU, Y.; WANG, P.; BUNKER, C. E.; FERNANDO, K. A. S.; LEWIS, W. K.; GULIANTS, E. A.; YANG, F.; WANG, J.; SUN, Y. P. Visible-Light Photoconversion of Carbon Dioxide into Organic Acids in an Aqueous Solution of Carbon Dots. **Langmuir**, v. 30, p. 8631–8636, 2014.
- SARKAR, S.; DAS, R.; CHOI, H.; BHATTACHARJEE, C. Involvement of process parameters and various modes of application of TiO₂ nanoparticles in heterogeneous photocatalysis of pharmaceutical wastes – a short review. **Royal Society of Chemistry**, v. 4, p. 57250-57266, 2014.
- SCHWANKE, A. et al. Materiais mesoporosos: um caminho acessível. (EDUFRN, 2016).
- SCIBIOH, M. A.; VISWANATHAN, B. Electrochemical reduction of carbon dioxide: a status report. **Proceedings of the Indian National Science Academy**, v. 70A, n. 03, p. 407-462, 2004.
- SHAMELI, K.; AHMAD, M. B.; ZARGAR, M.; YUNUS, W. M. Z. W.; IBRAHIM, N. A. Fabrication of silver nanoparticles doped in the zeolite framework and antibacterial activity. **International Journal of Nanomedicine**, v.6, p.331–341, 2011.
- SHU, Y., SHAO, Y., WEI, X., WANG, X., SUN, Q., ZHANG, Q., & LI, L. Synthesis and characterization of Ni-MCM-41 for methyl blue adsorption. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 214, p. 88-94, 2015.
- SINGH, V.; IGNACIO J.; BELTRAN, C.; RIBOT, J. C.; NAGPAL, P. Photocatalysis Deconstructed: Design of a New Selective Catalyst for Artificial Photosynthesis. **Nano Letters**, v. 14, n. 2, p. 597–603, 2014.
- SONG, H.; CHEN, C.; ZHANG, H.; HUANG, J.; Rapid decolorization of dyes in heterogeneous Fenton-like oxidation catalyzed by Fe-incorporated Ti-HMS molecular sieves. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, p. 460–467, 2016.
- SONI, K.; RANA, B.S.; SINHA, A.K.; BHAUMIK, A.; NANDI, M.; KUMAR, M.; DHAR, G.M. 3-D ordered mesoporous KIT-6 support for effective hydrodesulfurization catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 90, p. 55–63, 2009.
- SPIGARELLI, B. P.; KAWATRA, S. K. Opportunities and challenges in carbon Dioxide capture. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 1, p. 69–87, 2013.
- SRIKANT, V.; CLARKE, D. R. On the optical band gap of zinc oxide. **Journal of Applied Physics**, v. 83, n. 10, p. 5447-5451, 1998.

- SRINIVAS, B.; SHUBHAMANGALA, B.; LALITHA, K.; REDDY, P. A. K.; KUMARI, V. D. SUBRAHMANYAM, M.; DE, B. R. Photocatalytic Reduction of CO₂ over Cu-TiO₂/Molecular Sieve 5A Composite. **Photochemistry and Photobiology**, v. 87, p. 995–1001, 2011.
- SUBRAHMANYAM, M.; KANECO, S.; ALONSO-VANTE, N. A screening for the photo reduction of carbon dioxide supported on metal oxide catalysts for C1–C3 selectivity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 23, p. 169–174, 1999.
- SUN, J.; LIU, N.; ZHAI, S.; XIAO, Z.; AN, Q.; HUANG, D. Gold-titania/protonated zeolite nanocomposite photocatalysts for methyl orange degradation under ultraviolet and visible irradiation. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 25, p. 286–293, 2014.
- SZOSTAK, R. Molecular sieves: **Principles of synthesis and identification**. Van Nostrand Reinhold, 1989.
- TAHIR, M.; AMIN, N. S. Advances in visible light responsive titanium oxide-based photocatalysts for CO₂ conversion to hydrocarbon fuels. **Energy Conversion and Management**, v. 76, p. 194–214, 2013a.
- TAHIR, M.; AMIN, N. S. Photocatalytic CO₂ reduction and kinetic study over In/TiO₂ nanoparticles supported microchannel monolith photoreactor. **Applied Catalysis A: General**, v. 467, p. 483–496, 2013b.
- TANG, C.; HOU, W.; LIU, E.; HU, X.; FAN, J. CeF₃/TiO₂ composite as a novel visible-light-driven photocatalyst based on upconversion emission and its application for photocatalytic reduction of CO₂. **Journal of Luminescence**, v. 154, p. 305–309, 2014.
- TSENG, I. H.; CHANG, W. C.; WU, J. C. S. Photoreduction of CO₂ using sol–gel derived titania and titania-supported copper catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 37, p. 37–48, 2002.
- TSENG, I. H.; WU, J. C. S.; CHOU, H. Y. Effects of sol–gel procedures on the photocatalysis of Cu/TiO₂ in CO₂ photoreduction. **Journal of Catalysis**, v. 221, p. 432–440, 2004.
- USUBHARATANA, P.; MCMARTIN, D.; VEA WAB, A.; TONTIWACHWUTHIKUL, P. Photocatalytic Process for CO₂ Emission Reduction from Industrial Flue Gas Streams. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, p. 2558–2568, 2006.
- WANG, D.; WANG, W.; WANG, Q.; GUO, Z.; YUAN, W. Spatial separation of Pt and IrO₂ cocatalysts on SiC surface for enhanced photocatalysis. **Materials Letters**, v. 201, p. 114–117, 2017a.
- WANG, J.; JI, G.; LIU, Y.; GONDAL, M. A.; CHANG, X. Cu₂O/TiO₂ heterostructure nanotube arrays prepared by na electrodeposition method exhibiting enhanced photocatalytic activity for CO₂ reduction to metanol. **Catalysis Communications**, v. 46, p. 17–21, 2014b.
- WANG, J-J.; JING, Y. H.; OUYANG, T.; ZHANG, Q.; CHANG, C-T. Photocatalytic reduction of CO₂ to energy products using Cu–TiO₂/ZSM-5 and Co–TiO₂/ZSM-5 under low energy irradiation. **Catalysis Communications**, v. 59, p. 69–72, 2015a.
- WANG, S.; WANG, X. Photocatalytic CO₂ reduction by CdS promoted with a zeolitic imidazolate framework. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 162, p. 494–500, 2015b.
- WANG, S.; ZHAO, C.; WANG, D.; WANG, Y.; LIU, F. cOH-initiated heterogeneous oxidation of methyl orange using an Fe–Ce/MCM-41 catalyst. **RSC Advances**, v. 6, p. 18800, 2016.
- WANG, W. N., AN, J. W., RAMALINGAM, B., MUKHERJEE, S., NIEDZWIEDZKI, D. M., GANGOPADHYAY, S., BISWAS, P., Size and Structure Matter: Enhanced CO₂

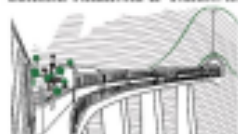
- Photoreduction Efficiency by Size-Resolved Ultrafine Pt Nanoparticles on TiO₂ Single Crystals. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, p. 11276–11281, 2012.
- WANG, Y.; CHEN, J.; LEI, X.; REN, Y. Preparation of microporous zeolites TiO₂/SSZ-13 composite photocatalyst and its photocatalytic reactivity. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 250, p. 9–17, 2017b.
- WANG, Y.; LI, B.; ZHANG, C.; CUI, L.; KANG, S.; LI, X.; ZHOU, L. Ordered mesoporous CeO₂-TiO₂ composites: Highly efficient photocatalysts for the reduction of CO₂ with H₂O under simulated solar irradiation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 130–131, p. 277–284, 2013.
- WANG, Y.; WANG, FCHEN, Y.; ZHANG, Z.; LI, B.; KANG, S.; LI, X.; CUI, L. Enhanced photocatalytic performance of ordered mesoporous Fe-doped CeO₂ catalysts for the reduction of CO₂ with H₂O under simulated solar irradiation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 147, p. 602–609, 2014a
- WANG, Z. Y.; CHOU, H. C.; WU, J. C. S.; TSAI, D. P.; MUL, G. CO₂ photoreduction using NiO/InTaO₄ in optical-fiber reactor for renewable energy. **Applied Catalysis A: General**, v. 380, p. 172–177, 2010b.
- WANG, Z.; TERAMURA, K.; HOSOKAWA, S.; TANAKA, T. Photocatalytic conversion of CO₂ in water over Ag-modified La₂Ti₂O₇. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 163, p. 241–247, 2015c.
- WHITE, J. C.; DUTTA, P. K. Assembly of nanoparticles in zeolite Y for the photocatalytic generation of hydrogen from water. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, p. 2938–2947, 2011.
- WU, H-Y.; BAI, H.; WU, J. C. S. Photocatalytic Reduction of CO₂ Using Ti-MCM-41 Photocatalysts in Monoethanolamine Solution for Methane Production. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, p. 11221–11227, 2014.
- WU, J. C. S.; LIN, H. M. Photoreduction of CO₂ to methanol via TiO₂ photocatalyst. **International Journal of Photoenergy**, v. 7, p. 115–119, 2005.
- WU, S., HAN, Y., ZOU, Y. C., SONG, J. W., ZHAO, L., DI, Y., LIU, S. Z., XIAO, F. S., “Synthesis of heteroatom substituted SBA-15 by the “pH-adjusting” method”. **Chemistry of Materials**, v. 16, p. 486–492, 2004.
- XIA, X. H.; JIA, Z. J.; YU, Y.; LIANG, Y.; WANG, Z.; MA, L. L. Preparation of multi-walled carbon nanotube supported TiO₂ and its photocatalytic activity in the reduction of CO₂ with H₂O. **Carbon**, v. 45, p. 717–721, 2007.
- XING, Z.; ZONG, X.; PAN, J.; WANG, L. On the engineering part of solar hydrogen production from water splitting: Photoreactor design. **Chemical Engineering Science**, v. 104, p. 125–146, 2013.
- XIONG, Z.; ZHAO, Y.; ZHANG, J.; ZHENG, C. Efficient photocatalytic reduction of CO₂ into liquid products over cerium doped titania nanoparticles synthesized by a sol-gel auto-ignited method. **Fuel Processing Technology**, v. 135, p. 6–13, 2015.
- XU, J., WANG, W., SUN, S., WANG, L. Enhancing visible-light-induced photocatalytic activity by coupling with wide-band-gap semiconductor: a case study on Bi₂WO₆/TiO₂, **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 111 p. 126–132, 2012.
- YAMASHITA, H.; FUJII, Y.; ICHIHASHI, Y.; ZHANG, S. G.; IKEUE, K.; PARK, D. R.; KOYANO, K.; TATSUMI, T.; ANPO, M. Selective formation of CH₃OH in the photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on titanium oxides highly dispersed within zeolites and mesoporous molecular sieves. **Catalysis Today**, v. 45, p. 221–227, 1998.

- YAMASHITA, H.; OKAZAKI, M.; IKEUE, K.; ANPO, M. Photocatalytic Reduction of CO₂ with H₂O on Ti-Containing Mesoporous Silica Hydrophobically Modified Using Fluoride Ions. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 153, p. 289-294, 2004.
- YAMASHITA, H.; SHIGA, A.; KAWASAKI, S.; ICHIHASHI, Y.; EHARA, S.; ANPO, M. Photocatalytic synthesis of CH₄ and CH₃OH from CO₂ and H₂O on highly dispersed active titanium oxide catalysts. **Energy Conversion and Management**, v. 36, n. 6-9, p. 617-620, 1995.
- YANG, C. C.; VERNIMMEN, J.; MEYNEN, V.; COOL, P.; MUL, G. Mechanistic study of hydrocarbon formation in photocatalytic CO₂ reduction over Ti-SBA-15. **Journal of Catalysis**, v. 284, p. 1-8, 2011a.
- YANG, C. C.; YU, Y. H.; LINDEN, V. D. B.; WU, J. C. S.; MUL, G. Artificial photosynthesis over crystalline TiO₂-based catalysts: fact or fiction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, p. 8398-8406, 2010.
- YANG, H. C.; LIN, H. Y.; CHIEN, Y. S.; WU, J. C. S.; WU, H. H. Mesoporous TiO₂/SBA-15, and Cu/TiO₂/SBA-15 Composite Photocatalysts for Photoreduction of CO₂ to Methanol. **Catalysis Letters**, v. 131, p. 381-387, 2009a.
- YANG, H.C., LIN, H.Y., CHIEN, Y.S., WU, J.C.S., WU, H. H. **Catalysis Letters**, v. 131, p. 381-387, 2009b.
- YANG, X.; XIAO, T.; EDWARDS, P. P. The use of products from CO₂ photoreduction for improvement of hydrogen evolution in water splitting. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, p. 6546-6552, 2011b.
- YASIN, A. S.; OBAID, M.; EL-NEWEHY, M. H.; AL-DEYAB, S. S.; BARAKAT, N. A. M. Influence of Ti_xZr_(1-x)O₂ nanofibers composition on the photocatalytic activity toward organic pollutants degradation and water splitting. **Ceramics International**, v. 41, p. 1-10, 2015.
- YUE, Y. H., GÉDÉON, A., BONARDET, J. L., D'ESPINOSE, J. B., MELOSH, N., "Direct incorporation of Al in SBA mesoporous materials: characterization, stability and catalytic activity". **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 129, p. 209 - 218, 2000.
- ZHANG, L.; MOHAMED, H. H.; DILLERT, R.; BAHNEMANN, D. Kinetics and mechanisms of charge transfer processes in photocatalytic systems: A review. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 13, p. 263-276, 2012.
- ZHANG, N.; OUYANG, S.; LI, P.; ZHANG, Y.; XI, G.; KAKO, T.; YE, J. Ion-exchange synthesis of a micro/mesoporous Zn₂GeO₄ Photocatalyst at room temperature for photoreduction of CO₂. **ChemComm Communication**, v. 47, p. 2041-2043, 2011a.
- ZHANG, Q. H.; HAN, W. D.; HONG, Y. J.; YU, J. G. Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on Pt-loaded TiO₂ catalyst. **Catalysis Today**, v. 148, p. 335-340, 2009.
- ZHANG, Q.; LI, Y.; ACKERMAN, E. A.; GAJDARDZISKA-JOSIFOVSKA, M.; LI, H. Visible light responsive iodine-doped TiO₂ for photocatalytic reduction of CO₂ to fuels. **Applied Catalysis A: General**, v. 400, p. 195-202, 2011b.
- ZHAO, C.; LIU, L.; ZHANG, Q.; WANG, J.; LI, Y. Photocatalytic conversion of CO₂ and H₂O to fuels by nanostructured Ce-TiO₂/SBA-15 composites. **Catalysis Science & Technology**, v. 2, p. 2558-2568, 2012a.
- ZHAO, D.; FENG, J.; HUO, Q.; MELOSH, N.; FREDRICKSON, G. H.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. **Science**, v. 279, n. 5350, p. 548-552, 1998.

- ZHAO, D.; SUN, J.; LI, Q.; STUCKY, G. D. Morphological control of highly ordered mesoporous silica SBA-15. **Chemistry of Materials**, v. 12, n. 2, p. 275 – 279, 2000.
- ZHAO, Z.; FAN, J.; WANG, J.; LI, R. Effect of heating temperature on photocatalytic reduction of CO₂ by N-TiO₂ nanotube catalyst. **Catalysis Communications**, v. 21, p. 32–37, 2012b.
- ZHOU, K.; HU, X. Y.; CHEN, B. Y.; HSUEH, C. C.; ZHANG, Q.; WANG, J.; LIN, Y. J.; CHANG, C. T.; Synthesized TiO₂/ZSM-5 composites used for the photocatalytic degradation of azo dye: Intermediates, reaction pathway, mechanism and bio-toxicity. **Applied Surface Science**, v. 383, p. 300–309, 2016.
- ZHU, C. L. WANG, L. KONG, X. YANG, S. ZHENG, F. CHEN, F. MAIZHI AND H. ZONG, Photocatalytic degradation of azo dyes by supported TiO₂ UV in aqueous solution. **Chemosphere**, v. 41, p. 303–309, 2000.

Anexo A

Catálise Acadêmica & Industrial



19º Congresso Brasileiro de Catálise e
IX Congresso Mercosul de Catálise
17 a 21 de setembro de 2017 | Ouro Preto, Minas Gerais



Avaliação do método de incorporação de titânio em zeólita ZSM-5 na produção de hidrogênio a partir da fotólise catalítica da água

Patrícia H. Yassue-Cordeiro^{1*}, Heveline Enzweiler¹, Cássio H. Zandonai¹, Joelma R. Melo¹, Marcelino L. Gimenes¹, Nádia R. C. Fernandes¹

¹ Laboratório de Catálise/Departamento de Engenharia Química/Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR, Brasil.

*email: patricia.yassue@gmail.com¹

Resumo-Abstract

RESUMO – O sucesso de uma reação fotocatalítica para produção de hidrogênio a partir da água utilizando luz UV, fortemente depende das propriedades físico-químicas do fotocatalisador. Esta, por sua vez, depende do método de incorporação da fase ativa no suporte zeolítico. Assim, neste trabalho, 20%TiO₂ foi incorporado em zeólita ZSM-5 por três métodos distintos: impregnação com refluxo de solvente (TiZ/R), método sol-gel (TiZ/S/G) e pelo método alternativo de deposição física simples (TiZ/D). Apesar das amostras TiZ/R e TiZ/D apresentarem a mesma energia de *band gap*, TiZ/D apresentou um maior tamanho de cristalito de titânio na superfície da zeólita, que favoreceu a recombinação dos elétrons e lacunas fotogeradas, apresentando um menor número de elétrons disponíveis para reagir com H⁺ e consequentemente foi o fotocatalisador que menos produziu H₂. A elevada atividade do fotocatalisador TiZ/R foi decorrente da zeólita ZSM-5 controlar o tamanho do cristalito de titânio formado, tanto na superfície zeolítica como também no interior dos canais e cavidades, mostrando que, o método de impregnação com refluxo de solvente é o mais adequado para a produção de H₂.

Palavras-chave: fotólise catalítica da água, produção de hidrogênio, titânio, ZSM-5.

ABSTRACT – The success of a photocatalytic reaction to produce hydrogen from water using UV light strongly depends on the physicochemical properties of the photocatalyst. This, in turn, depends on the incorporation method of the active phase in the zeolite support. In this work, 20% TiO₂ was incorporated in ZSM-5 zeolite by three different methods: Solvent reflux impregnation (TiZ/R), sol-gel method (TiZ/S/G) and by the alternative simple physical deposition method (TiZ/D). Although TiZ/R and TiZ/D samples presented the same band gap energy, TiZ/D presented a larger size of titanium crystallite on the zeolite surface, which favored the recombination of the electrons and photogenerated gaps, presenting a smaller number of electrons available to react with H⁺ and consequently it was the least efficient photocatalyst to produce H₂. The high activity of the TiZ/R photocatalyst it was due the ZSM-5 zeolite controlling the size of the crystallite of titanium formed on the zeolite surface and also within the channels and gaps, showing that the solvent reflux impregnation method is the most suitable for H₂ production.

Keyword: catalytic photolysis of water, production of hydrogen, titanium, ZSM-5.

Introdução

O hidrogênio é um composto químico de grande importância na indústria. Atualmente também é considerado o combustível do futuro, um combustível limpo. Contudo, atualmente, cerca de 95% do hidrogênio produzido é proveniente de fontes fósseis (1), especialmente através da reforma de hidrocarbonetos, dentre os quais o uso de metano tem-se destacado.

Para constituir um processo sustentável, a produção de hidrogênio precisa partir de fontes alternativas, pois a produção deste a partir de fontes fósseis, além de torná-lo não renovável, gera subprodutos poluentes, como o monóxido e o

dióxido de carbono. Por todas essas razões é importante o desenvolvimento de processos para a produção de hidrogênio a partir de fontes renováveis abundantes como por exemplo, a fotólise catalítica da água (decomposição fotocatalítica). Este processo é uma tecnologia promissora, visto que o hidrogênio pode ser obtido diretamente a partir da água com o emprego de luz solar (2,3).

A utilização de suportes porosos é um método interessante para melhorar a atividade fotocatalítica (4). Essa estratégia possibilita o controle da dispersão, interação e posição de partículas de compostos ativos depositados no suporte poroso (5). Dentre estes, as zeólitas apresentam uma alta razão

superfície-volume, facilitam o acesso aos locais reativos na superfície dos catalisadores, aumentam a difusão dos reagentes e produtos, e assim, beneficiam consideravelmente o rendimento de processos fotocatalíticos (6, 7, 8).

Fox e Pettit (9) impregnaram CdS em zeólitas Y, LZ-Y52 e 13X, e verificaram que a incorporação de cocatalisadores, Pt e ZnS, resultava em melhora da atividade catalítica para a produção de H_2 . Rayalu *et al.* (10) incorporou heteropolíacido e cobalto na matriz de TiO₂/zeólita Y e verificou que a produção de hidrogênio aumentou 17,5 vezes quando comparado com titânia mássica comercial P25, sob luz visível.

Contudo, a eficiência da produção de hidrogênio obtida até então ainda não é atrativa para aplicações práticas, mostrando que o estudo dos fotocatalisadores aplicados neste processo e o seu aprimoramento não são apenas desejados, são altamente necessários. Assim, o objetivo deste trabalho é avaliar como o método de incorporação da fase ativa, dióxido de titânio, influencia no processo de fotólise catalítica da água para a produção de H_2 .

Experimental

Para avaliar como o método de incorporação da fase ativa no suporte zeolítico influencia na atividade do fotocatalisador, 20% de TiO₂ foram incorporados em ZSM-5 (Fábrica Carioca de Catalisadores- Rio de Janeiro-RJ) por três metodologias distintas: método de impregnação por refluxo de solvente (TiZ/R), método sol-gel (TiZ/SO) e deposição física simples (TiZ/D).

No método de impregnação por refluxo de solvente, isopropóxido de titânio IV (97%, Aldrich) foi adicionado em uma suspensão contendo zeólita e isopropanol em atmosfera inerte (nitrogênio) utilizando uma *Glove bag* (AtmosBag, Aldrich). A mistura foi então mantida sob agitação durante 1 h com refluxo do solvente a 90 °C. O condensador foi removido após esse período para a evaporação de isopropanol até a formação de uma lama. O material resultante foi seco a 80°C por 12 h e calcinado a 500°C por 3h. No método sol-gel (11), também em atmosfera inerte, isopropóxido de titânio foi adicionado em uma solução contendo etanol e ácido nítrico e agitada por 30 min. Zeólita ZSM-5 foi então adicionada à solução, que foi agitada por mais 1 h. Posteriormente foi adicionado água, na mesma quantidade de ácido nítrico, a 70°C. Após formado o gel, este foi seco em estufa a 80°C/12 h e calcinado a 400°C/2 h. Como método alternativo (sem atmosfera inerte), titânio já na forma de óxido comercial (99,5%, Sigma Aldrich) foi incorporado na zeólita pelo método de deposição física simples. TiO₂ foi adicionado em água deionizada e ultrassonificado por 1 h a 45°C. Adicionou-se a zeólita e agitou-se por 20 min. Secou-se o sólido em estufa a 100 °C/12 h e, em seguida, calcinou-se a amostra a 500 °C por 3h.

As características físico-químicas dos catalisadores foram avaliadas pelas análises de ressonância magnética nuclear com polarização cruzada e rotação no ângulo mágico do ²⁹Si e do ²⁷Al (Varian, modelo Mercury plus 300), microscopia eletrônica de varredura (MEV) com detectores de energia dispersiva de raios X (Shimadzu SuperScan SS-550), espectroscopia fotoacústica, difração de raios X (Bruker D8 Advance) e análise textural (Quantum Chrome).

Para a avaliação fotocatalítica foram realizadas reações de produção de hidrogênio a partir da fotólise catalítica da água utilizando um reator cilíndrico de aço inoxidável, com volume interno de 1 L e lâmpada UV de 7 W. O meio reacional, colocado no reator, foi: água, etanol (10% como reagente de sacrifício) e 900 mg catalisador. Antes da iluminação, gás argônio foi borbulhado através da suspensão por um tempo de 20 min a 10 mL/min para retirar o oxigênio presente no meio. Para o acompanhamento da reação foram retiradas amostras gasosas em intervalos de tempo pré-determinados e analisadas utilizando um cromatógrafo Varian 3300 equipado com detector de condutividade térmica (TCD) e coluna Carboxen 1004.

Resultados e Discussão

Observa-se pela Figura 1 que a zeólita ZSM-5 apresentou picos de silício coordenados com nenhum alumínio [Si(0Al)] e um alumínio [Si(1Al)] em sua rede estrutural, referentes a -111,55 ppm e -106,22 ppm, respectivamente. A razão molar de Si/Al estrutural determinada foi de 19,4, sendo esperada para este suporte devido ao seu processo de síntese, onde a quantidade de silício utilizada é muito superior à quantidade de alumínio.

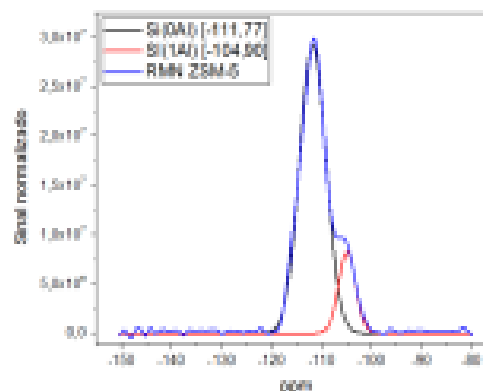
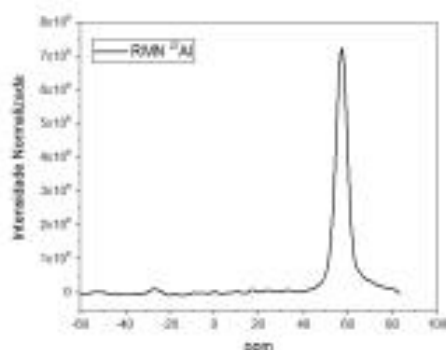
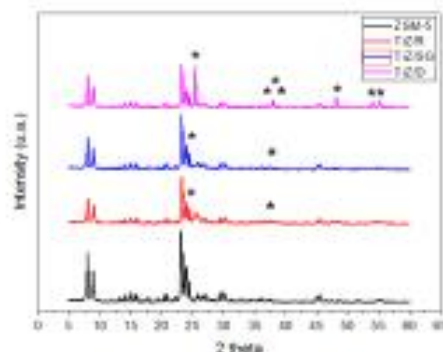


Figura 1. RMN de ²⁹Si

Na Figura 2 observou-se a presença de alumínios tetraédricos, pico em 57,03 ppm, e a ausência de pico em aproximadamente 0 ppm, o que indica a inexistência de alumínio extra rede (octaédrico).

Figura 2. RMN de ^{27}Al

Observou-se pela análise de DRX (Figura 3) que, de uma maneira geral, houve diminuição das intensidades relativas dos picos característicos zeolíticos obtidas após a incorporação da fase ativa, devido ao bloqueamento parcial dos poros com pequenos óxidos de titânio, não havendo qualquer modificação brusca estrutural do suporte. Foi também observado a presença de picos característicos da fase cristalina anatase para todas as amostras com titânio. Estes, apresentaram maior intensidade na amostra TiZD, principalmente o pico em $25,5^\circ$, característico de fase anatase (12), indicando maiores tamanhos de cristalinidade de titânio presentes mais na superfície da zeólita, do que nas amostras TiZ/R e TiZ/SO. Assim, observa-se que nos métodos de impregnação com refluxo de solvente e sol-gel, o dióxido de titânio é formado também no interior dos canais zeolíticos, não estando presente na forma de aglomerados superficiais, sendo a ZSM-5 responsável por controlar o tamanho do cristalito da fase ativa, como também observado por outro autor (13). Observa-se também que não foram encontrados picos de reflexão característicos da fase rutilo do óxido de titânio. Esta fase cristalina não é ativa para a fotólise catalítica da água (14). Isso ocorre porque a banda de condução da rutilo possui potencial mais positivo que o de redução da água (15), não cumprindo assim com um dos mais importantes requisitos básicos deste processo fotocatalítico.

Figura 3. Difratogramas das amostras
* fase cristalina anatase do TiO_2

Pelas análises de MEV observou-se que o procedimento de impregnação com refluxo de solvente não alterou a morfologia da amostra quando comparada com a ZSM-5 pura, sendo observado formas poliédricas regulares e o mesmo tamanho de partícula (Figura 4 a e b). Como nesta amostra é possível verificar uma grande semelhança com o suporte puro (Figura 4 a) é possível afirmar que o titânio se encontra nos poros do catalisador, como sugerido a partir da análise de DRX. Contrariamente, o mesmo não foi observado pelo método sol-gel, sendo observado pequenas aglomerações de suporte zeolítico (Figura 4 c). Maiores aglomerações são observadas na amostra na qual o titânio foi incorporado por deposição física (Figura 4 d). Este fato pode ser decorrente de forças eletrostáticas geradas pela presença de elevada quantidade de titânio presente na superfície da zeólita resultando na formação de grumos e compactação, resultado coerente com o de DRX.

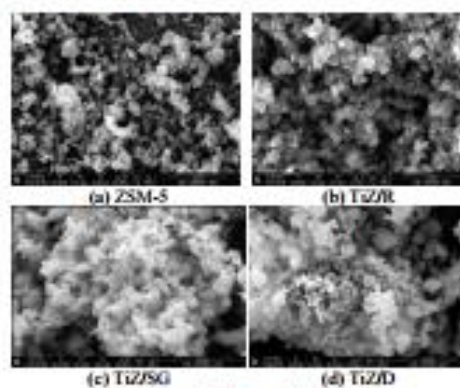


Figura 4. Análise morfológica

Observa-se na Figura 5 que as isotermas de adsorção/dessorção, obtidas para a zeólita ZSM-5, com ou sem a incorporação de titânio são do tipo I, típica de sólidos microporosos, onde a quantidade adsorvida tende a um limite quando P/P₀ tende a 1 (16). Observa-se uma diminuição do volume de N₂ adsorvido em todas as zeólitas submetidas aos procedimentos de incorporação da fase ativa, o que pode indicar a presença de cátions de titânio dentro dos poros zeolíticos.

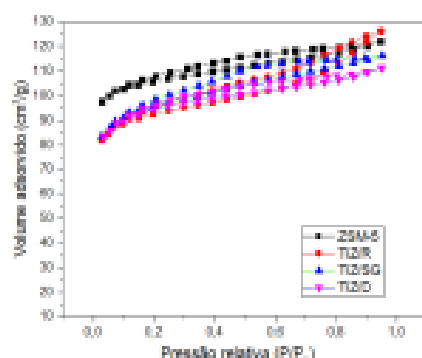


Figura 5. Isotermas de adsorção de N₂

Observa-se na Tabela 1, que após a incorporação de dióxido de titânio houve redução da área específica e de volume de microporos em todas as amostras. Este efeito aumenta com o teor de titânio superficial obtido pela análise de EDX. Ou seja, as análises de EDX e textural corroboram com as de DRX, mostrando que TiZ/D apresenta maior quantidade e maiores tamanhos de cristaltos de dióxido de titânio na superfície zeolítica quando comparada com as amostras TiZ/R e TiZ/S/G.

Tabela 1. Resultados das análises de EDX e textural

Amostra	Teor Mássico por EDX (%)	Área específica (m ² /g)	Volume de microporos (cm ³ /g)
ZSM-5	-	308	0,137
TiZ/R	19,8	283	0,121
TiZ/S/G	19,6	279	0,109
TiZ/D	20,5	274	0,092

Apesar de resultados distintos nas análises de DRX, EDX e textural, pela análise de espectroscopia fotoacústica foi verificado que as amostras TiZ/R e TiZ/D apresentaram energias de *band gap* muito semelhantes, de 3,22 eV e

3,18 eV, respectivamente, e absorção na região de 400 nm (Figura 6). Estas energias de *band gap* também indicam que o titânio presente está na forma cristalina anatase, próxima a 3,2 eV (17), corroborando com o resultado obtido pela análise de DRX. O fotocatalisador TiZ/S/G preservou um deslocamento significativo da banda no sentido de comprimentos de onda maiores, mais próximas da região do visível com energia de *band gap* de 3,02 eV.

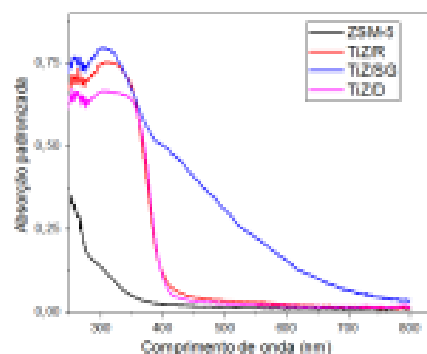


Figura 6. Análise de fotoacústica

Para a determinação do melhor método de incorporação de titânio na zeólita, foram realizados testes de produção de hidrogênio a partir da fotólise catalítica da água (Figura 7). Observa-se que, apesar dos fotocatalisadores TiZ/R e TiZ/D apresentarem a mesma energia de *band gap*, estes não apresentaram o mesmo comportamento com relação à produção de hidrogênio.

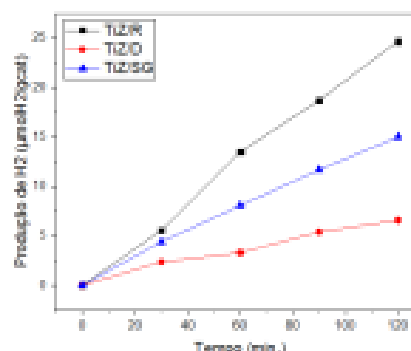


Figura 7. Produção de hidrogênio

A amostra TiZ/R apresentou a maior produção devido ao seu menor tamanho de cristálo de titânio na superfície da zeólita. Quanto menor o tamanho de partícula, menor será o

caminho a ser percorrido pelos portadores de carga fotoexcitados até chegar à superfície, dessa forma, menor será a probabilidade de ocorrer uma recombinação volumétrica do par elétron-lacuna (18,19,20). Assim, na amostra TiZrD, pelo maior tamanho de cristalito de titânio, houve recombinação dos elétrons e lacunas foto gerados, havendo dissipação de energia, e consequentemente, menor número de elétrons era disponível para reagir com H^+ e consequentemente produzir H_2 .

Na maior parte dos trabalhos publicados na literatura observa-se que a produção de hidrogênio aumenta linearmente com o tempo de irradiação (21), assim como observado neste trabalho. Esse perfil linear da produção de hidrogênio estabelece que a taxa de reação possa ser aproximada como de ordem zero (22). Os resultados dos ajustes cinéticos são apresentados na Tabela 2. Assim como esperado, as reações fotocatalíticas se ajustaram ao modelo de ordem zero, sendo que o catalisador TiZr apresentou a maior produção final de H_2 e consequentemente maior velocidade específica de reação.

Tabela 2. Ajustes cinéticos-Ordem zero

Amostra	Produção final de H_2 em 2 h ($\mu\text{mol de } H_2/\mu\text{m}^2$)	Velocidade específica da reação k_{aprox} ($\mu\text{mol}/\mu\text{m}^2\cdot\text{min}$)	R^2
TiZr	24,7022	0,2083	0,9982
TiZrSG	15,0062	0,1285	0,9981
TiZrD	6,5903	0,0572	0,9914

A taxa de produção de hidrogênio (Figura 8) também foi maior utilizando o fotocatalisador TiZr, porém observa-se que para todas as amostras, a taxa de produção de H_2 se tornava constante em aproximadamente 60 min de reação.

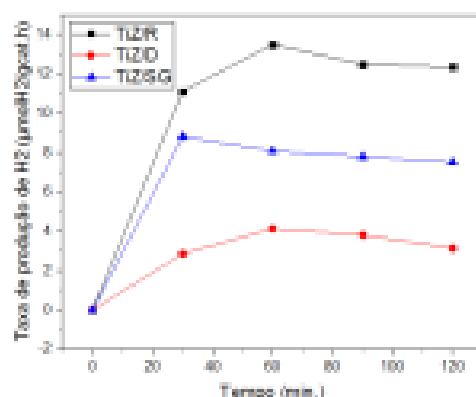


Figura 8. Taxa de produção de hidrogênio

Conclusões

A metodologia utilizada para a incorporação da fase ativa no suporte zeolítico influenciou fortemente nas propriedades físico-químicas e na atividade do fotocatalisador final. O melhor método foi o de impregnação com refluxo de solvente por apresentar o menor tamanho de cristalito de titânio na superfície do fotocatalisador.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES – Brasil, ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq – Brasil e ao Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa – COMCAP – UEM.

Referências

1. N. Dubey, N. K. Labhastwar, S. Devotta, S.S. Rayala, *Catal. Today*, 2007, 129, 428–434.
2. S. Onuratoom, S. Charadej, T. Sreethawong, *Int. J. Hydrogen. Energy*. 2011, 36, 5246–5261.
3. D. Jing, L. Guo, L. Zhao, X. Zhang, H. Liu, M. Li, S. Shen, G. Liu, X. Hu, X. Zhang, K. Zhang, L. Ma, P. Guo, *Int. J. Hydrogen. Energy*. 2010, 35, 7087–7097.
4. Y. Wang, Y. Fehen, Z. Zhang, B. Li, S. Kang, X. Li, X.; L. Cui, *Appl Catal B*, 2014, 147, 602–609.
5. S. A. Macías-Sánchez, R. Nava, V. Hernández-Morales, Y. J. Acosta-Silva, B. Pawelec, S. M. AL-Zahrani, R.M. Navarro, J.L.G. Fierro, *Int. J. Hydrogen. Energy*. 2013, 38, 11799–11810.
6. M. Marzowski, J. Yube, M. Jaroniec, *Materials Horizons*. 2015, 2, 261–278.
7. M. Hussain, P. Akhter, G. Saracco, N. Russo, *Appl Catal B*. 2015, 178-171, 53–65.
8. S.-H. Liu, P. Wang, *Int. J. Hydrogen. Energy*, 2002, 27, 859-862.
9. M. A. Fox, T. L. Pettit, *Langmuir*, 1989, 5, 1056-1061.
10. S. Rayala, N. Dubey, N. K. Labhastwar, S. Kagne, S. Devotta, *Int. J. Hydrogen. Energy*, 2007, 32, 2776 - 2783.
11. J.J. Wang, Y.H. Jing, T. Ouyang, Q. Zhang, C.-T. Chang, *Catal. Commun*. 2015, 59, 69-72.
12. T. Kamegawa; R. Kudo; D. Yamashita; H. Yamashita, *Microspor. Mesopor. Mat*. 2013, 165, 142-147
13. H.C. Yang, H.V. Liu, Y.S. Chien, J.C.S. Wu, H. H. Wu, *Catal. Lett*. 2009, 131, 381–387.
14. S. Onuratoom, S. Charadej, T. Sreethawong, *Int. J. Hydrogen. Energy*. 2011, 36, 5246-5261.
15. D. Jing, L. Guo, L. Zhao, X. Zhang, H. Liu, M. Li, S. Shen, G. Liu, X. Hu, X. Zhang, K. Zhang, L. Ma, P. Guo, *Int. J. Hydrogen. Energy*. 2010, 35, 7087-7097.

16. Figueiredo, J. L.; Ribeiro, F. R. *Catalise Autógena*. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1989.
17. A. Kudo; Y. Mizuki, *Chem. Soc. Rev.* 2009, 38, 253-278.
18. J. Mao, K. Li, T. Peng, *Catal. Sci. Tech.* 2013, 3, 2481-2498.
19. K. Li, X. Na, K.H. Park, M. Kheirshah, J. Tang, *Catal. Today*. 2014, 229, 3-12.
20. O. Ota, M. M. Martín-Valer, *Journal of L. Photochem. Photobiol., C* . 2015, 24, 16-42.
21. C. Wang, Q. Hu, J. Huang, L. Wu, Z. Deng, Z. Liu, Y. Liu, Y. Cao, *Appl. Surf. Sci.* 2013, 283, 188-192.
22. C.-C. Chan, C.-C. Chang, C.-H. Hsu, Y.-C. Wang, K.-Y. Chen, H.H. Lin, W.C. Huang, S.F. Cheng, *Int. J. Hydrogen. Energy*. 2014, 39, 1630-1639.