

VALIDAÇÃO DE MODELOS APLICADOS AO ESTUDO DA EFICIÊNCIA DA  
FOTORREDUÇÃO DO CO<sub>2</sub>

Laís Gomide Gandini

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: Neuman Solange de Resende  
Fabio Souza Toniolo

Rio de Janeiro  
Dezembro de 2021

VALIDAÇÃO DE MODELOS APLICADOS AO ESTUDO DA EFICIÊNCIA DA  
FOTORREDUÇÃO DO CO<sub>2</sub>

Laís Gomide Gandini

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO  
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA DA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS  
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM  
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Orientadores: Neuman Solange de Resende

Fabio Souza Toniolo

Aprovada por: Dr<sup>a</sup>. Neuman Solange de Resende

Prof. Fabio Souza Toniolo

Prof. Fabio Barboza Passos

Prof<sup>a</sup>. Marla Azário Lansarin

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

DEZEMBRO DE 2021

Gandini, Laís Gomide

Validação de modelos aplicados ao estudo da eficiência da fotorredução do CO<sub>2</sub> / Laís Gomide Gandini – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2021.

XV, 89 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Neuman Solange de Resende

Fabio Souza Toniolo

Dissertação (mestrado) – UFRJ/COPPE//Programa de Engenharia Química, 2021.

Referências Bibliográficas: p. 80-87.

1. Fotorredução do CO<sub>2</sub>. 2. Modelo cinético 3. Rendimento quântico. I. Resende, Neuman Solange de *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Validação de modelos aplicados ao estudo da eficiência da fotorredução do CO<sub>2</sub>.

# AGRADECIMENTOS

Sou grata por ter saúde, mental e física, para desenvolver este trabalho e contribuir com a pesquisa brasileira, com a ciência e a educação, principalmente em tempos de negacionismo e de pandemia da COVID-19.

Aos meus pais, Solange e Alencar, por todo amor, dedicação, suporte e paciência comigo e com a nossa família. Agradeço o apoio e a compreensão da escolha dos meus caminhos profissionais e pessoais. Mesmo de longe, sinto o acolhimento de vocês nessa etapa do mestrado. Aos meus irmãos, Luciana e Leandro, meus maiores exemplos que sempre me ajudaram e se mostraram ser luz na minha vida. Aos meus sobrinhos amados, Marina, Augusto e Joaquim, minha alegria de viver. A minha avó, Dalva, que está sempre orando por nós e preocupada com o nosso bem-estar.

À Nath, minha madrinha de mestrado, pelos materiais de estudo e pelas dicas de pós-graduação e sobre o Rio de Janeiro. Agradeço, também, por ter conhecido pessoas maravilhosas nessa jornada e ter feito parte da turma do PEQ 2019.1 que me ensinou que equilíbrio é tudo e que é necessário foco, fé e determinação. Aos momentos felizes (e também aos de muitos anseios) passados com o pessoal do MasterPEQ e do PEQSports. À Flavinha, Mari, Davids, Gui, Dands, Gi e Luanito, cada um com sua peculiaridade, que me deram apoio e motivação para entregar o meu melhor. Aos amigos do treino, em especial o Victinho, pela paciência e fé no meu desenvolvimento. Às queridas do 1024, Isa e Nat, que são como irmãs, pela compreensão de todo o processo e que estão sempre na torcida. Às amigas Lílian e Amanda por anos de amizade e entendimento. Ao Robson, por ter se tornado meu porto seguro.

Aos meus orientadores, Neuman de Resende e Fabio Toniolo, pela confiança, paciência e dedicação na orientação deste trabalho e pela colaboração para o meu crescimento profissional. Aos demais professores do PEQ pelo conhecimento transmitido. Ao Miguel, à Dora e ao Alexander que mesmo tendo mudado as direções desse estudo se mostraram solícitos. À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de mestrado concedida.

Obrigada a todos que me deram suporte para tornar este trabalho realidade!

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

## VALIDAÇÃO DE MODELOS APLICADOS AO ESTUDO DA EFICIÊNCIA DA FOTORREDUÇÃO DO CO<sub>2</sub>

Laís Gomide Gandini

Dezembro/2021

Orientadores: Neuman Solange de Resende

Fabio Souza Toniolo

Programa: Engenharia Química

O presente trabalho teve como motivação o reaproveitamento de CO<sub>2</sub> para a geração de produtos de maior valor agregado por meio de fotocatalise. Um modelo cinético que descreve a fotorredução do CO<sub>2</sub> com a H<sub>2</sub>O foi desenvolvido. Além disso, foi utilizado o *software Photoreac* para análise de modelos cinéticos da literatura para essa reação. As eficiências fotocatalíticas para condição de desempenho de 70°C, solução de 0,1M de NaOH e fotocatalisador 2%-CuO/19%-ZnO/TiO<sub>2</sub> foram calculadas. A baixa conversão dessa fotorredução foi analisada por meio de parâmetros reacionais, geométricos do reator e de iluminação. Potência de lâmpada, volume reacional, concentração de fotocatalisador, comprimento e raio do fotorreator foram avaliados acerca da sua influência na absorção de fótons. O modelo proposto neste trabalho foi validado por meio de dados experimentais e obteve um coeficiente de determinação de  $R^2 = 0,99$  para a condição de 20°C, solução de 0,1M de NaOH e fotocatalisador 8%-CuO/18%-ZnO/TiO<sub>2</sub>. Já os modelos do *Photoreac* apresentaram  $R^2 = 0,93$ . Quanto aos rendimentos fotônico e quântico totais desse experimento foram encontrados valores de 5,66% e 25,88%, respectivamente. Dos parâmetros estudados, a fonte luminosa mostrou a maior influência na fotoeficiência do processo, seguida do volume reacional e da concentração de fotocatalisador.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

VALIDATION OF MODELS APPLIED TO THE STUDY OF THE EFFICIENCY OF  
PHOTOREDUCTION OF CO<sub>2</sub>

Laís Gomide Gandini

December/2021

Advisors: Neuman Solange de Resende

Fabio Souza Toniolo

Department: Chemical Engineering

The present work was motivated by the reuse of CO<sub>2</sub> to generate higher value-added products through photocatalysis. A kinetic model that describes the photoreduction of CO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>O was developed. In addition, *Photoreac* software was used to analyze kinetic models from the literature for this reaction. The photocatalytic efficiencies of the condition of 70°C, 0.1M NaOH solution and 2%-CuO/19%-ZnO/TiO<sub>2</sub> photocatalyst were calculated. The low conversion of this photoreduction was analyzed through reactional, reactor geometry and lighting parameters. Lamp power, reaction volume, photocatalyst concentration, photoreactor length and radius were discussed about their influence on photon absorption. The model proposed in this work was validated through experimental data and obtained a determination coefficient of  $R^2 = 0.99$  for the condition of 20°C, 0.1M NaOH solution and 8%-CuO/18%-ZnO/TiO<sub>2</sub> photocatalyst. The *Photoreac* models presented  $R^2 = 0.93$ . As for the total photonic and quantum yields of this experiment, values of 5.66% and 25.88% were found, respectively. From the studied parameters, the light source showed the greatest influence on the photoefficiency of the process, followed by the reaction volume and the photocatalyst concentration.

# Sumário

Capítulo 1 – Introdução .....	1
1.1 Motivação .....	1
1.2 Objetivos .....	5
Capítulo 2 – Revisão bibliográfica .....	6
2.1 Fotorredução do CO <sub>2</sub> com água .....	6
2.2 Modelos cinéticos .....	10
2.3 Eficiências fotocatalíticas .....	14
2.3.1 Rendimento quântico e eficiência quântica .....	14
2.3.2 Rendimento fotônico e eficiência fotônica .....	17
2.4 Parâmetros reacionais .....	18
2.5 Parâmetros referentes ao fotocatalisador .....	20
2.6 Parâmetros relativos às fases e modos de operação .....	24
2.7 Parâmetros relacionados à geometria e à iluminação do fotorreator .....	26
2.7.1 Balanço de radiação .....	29
2.8 Considerações finais .....	33
Capítulo 3 – Metodologia .....	34
3.1 Desenvolvimento dos modelos cinéticos .....	34
3.1.1 Sistema reacional .....	37
3.1.2 Cálculos relativos à conversão do CO <sub>2</sub> .....	39
3.2 Obtenção dos parâmetros e ajuste dos modelos cinéticos .....	41
3.3 Determinação das eficiências fotocatalíticas .....	43
3.3.1 Cálculo da incidência de fótons e do rendimento fotônico .....	43
3.3.2 Cálculo do número de mol de fótons absorvidos e do rendimento quântico ..	44
3.4 Análise da influência de parâmetros sobre a incidência e absorção de fótons .....	45

Capítulo 4 – Resultados e discussões .....	49
4.1 Validação dos modelos cinéticos .....	49
4.1.1 Modelo desenvolvido neste trabalho .....	49
4.1.2 Modelos da literatura.....	55
4.2 Cálculo da conversão do CO <sub>2</sub> .....	57
4.3 Cálculo dos rendimentos fotocatalíticos .....	62
4.3.1 Rendimento fotônico .....	62
4.3.2 Rendimento quântico .....	66
4.4 Análise da influência de parâmetros de projeto na absorção de luz .....	67
Capítulo 5 - Conclusões e sugestões para trabalhos futuros.....	77
5.1 Conclusões .....	77
5.2 Sugestões para trabalhos futuros.....	78
Capítulo 6 - Referências bibliográficas .....	80
Capítulo 7 - Apêndice.....	88
7.1 Unidade de fotorredução do CO <sub>2</sub> .....	88
7.2 Curva de dissolução do CO <sub>2</sub> na solução de NaOH .....	89

# Lista de Figuras

<b>Figura 1.1:</b> Emissões globais de CO <sub>2</sub> relacionadas à energia, 1990-2021 (Adaptada de IEA <a href="https://www.iea.org/reports/global-energy-review-2021/CO2-emissions">https://www.iea.org/reports/global-energy-review-2021/CO2-emissions</a> ).....	1
<b>Figura 1.2:</b> Possíveis produtos da redução do CO <sub>2</sub> e suas aplicações (Adaptada de LIN et al., 2020).....	2
<b>Figura 1.3:</b> Comparação entre o número de publicações nos últimos 5 anos sobre catálise e fotocatálise do CO <sub>2</sub> . ....	3
<b>Figura 2.1:</b> As energias de band gap, em pH = 0, de vários semicondutores estão relacionadas com alguns pares redox para certas reações. As escalas de energia estão em relação ao vácuo e ao eletrodo normal de hidrogênio (ENH) (Adaptada de CHOI (2006)). .....	20
<b>Figura 2.2:</b> a) Reator com fase gasosa. b) Reator com fase líquida. c) Reator com fases gasosa e líquida. (Adaptada de CHEN et al. (2017)).....	25
<b>Figura 2.3:</b> Esquema do fotorreator utilizado por KOČÍ et al. (2011). ....	27
<b>Figura 2.4:</b> Três diferentes tipos de iluminação em fotorreatores: a) Fotorreator do tipo coletor parabólico com iluminação solar (YANG <i>et al.</i> , 2018). b) Fotorreator tubular com iluminação externa de LED (ZAMFIRESCU <i>et al.</i> , 2013). c) Fotorreator tubular com iluminação interna por meio de lâmpada de Hg (PAULINO <i>et al.</i> , 2016; FERREIRA NETO, 2015). ....	28
<b>Figura 2.5:</b> Balanço de fótons da radiação luminosa. ....	30
<b>Figura 3.1:</b> Rota reacional proposta para a fotorredução do CO <sub>2</sub> com a H <sub>2</sub> O (Adaptada de FERREIRA NETO, 2015). ....	35
<b>Figura 3.2:</b> Interface do Photoreac relativa à análise do modelo cinético.....	37

<b>Figura 3.3:</b> a) Fotorreator usado por FERREIRA NETO (2015). b) Dimensões do reator fotocatalítico. ....	38
<b>Figura 3.4:</b> Interface do Photoreac relativa à absorção e ao espalhamento de fótons no fotorreator. ....	47
<b>Figura 4.1:</b> Análise de sensibilidade paramétrica do modelo cinético para o experimento 1 da amostra às 20h de reação. ....	52
<b>Figura 4.2:</b> Comparação entre as taxas experimentais e a proposta pelo modelo para as condições 1, 3, 4 e 6. ....	54
<b>Figura 4.3:</b> Interface do Photoreac sobre a correlação dos dados experimentais com os modelos cinéticos propostos. ....	57
<b>Figura 4.4:</b> Quantidade de produtos formados por tempo de amostra. ....	59
<b>Figura 4.5:</b> Rendimento fotônico (%) por produto formado. ....	63
<b>Figura 4.6:</b> Rendimento quântico (%) por produto formado. ....	67
<b>Figura 4.7:</b> a) Influência da potência da lâmpada e do comprimento do reator sobre o fator OVRPA. b) Influência da potência da lâmpada e o raio do reator sobre o fator OVRPA. c) Influência da potência da lâmpada e do volume reacional sobre o fator OVRPA. d) Influência da potência da lâmpada e da concentração de catalisador sobre o fator OVRPA. ....	69
<b>Figura 4.8:</b> Influência do raio do fotorreator na OVRPA, tendo em vista a influência também dos parâmetros: a) potência da lâmpada; b) concentração de catalisador; c) volume reacional e d) comprimento do fotorreator. ....	74
<b>Figura 4.9:</b> Distribuição da energia luminosa no fotorreator visto em corte transversal. ....	75
<b>Figura 7.1:</b> Esquema da unidade de fotorredução de CO <sub>2</sub> (FERREIRA NETO, 2015). ....	88

**Figura 7.2:** Dissolução do CO<sub>2</sub> em solução de NaOH (FERREIRA NETO, 2015)..... 89

# Lista de Tabelas

<b>Tabela 2.1:</b> Principais produtos da redução de CO <sub>2</sub> e os potenciais de redução correspondentes com referência ao ENH em pH 7 em soluções aquosas, 25°C e pressão de gás de 1atm. Adaptada de KULANDAIVALU et al. (2020).....	7
<b>Tabela 2.2:</b> Mecanismos sugeridos por KOČÍ et al. (2010) para a fotorredução do CO <sub>2</sub> com a H <sub>2</sub> O em fase líquida.....	9
<b>Tabela 2.3:</b> Exemplos de modelos cinéticos para a fotorredução do CO <sub>2</sub> com a H <sub>2</sub> O..	13
<b>Tabela 2.4:</b> Eficiências fotocatalíticas para a fotorredução do CO <sub>2</sub> com a H <sub>2</sub> O.....	16
<b>Tabela 2.5:</b> Fotocatalisadores usados em trabalhos que estudaram a fotorredução do CO <sub>2</sub> com a H <sub>2</sub> O. ....	23
<b>Tabela 3.1:</b> Reações globais dos produtos hidrocarbonados obtidos pela fotorredução do CO <sub>2</sub> com a H <sub>2</sub> O. ....	36
<b>Tabela 3.2:</b> Propriedades dos fotocatalisadores utilizados por FERREIRA NETO (2015). .....	38
<b>Tabela 3.3:</b> Dados do reagente CO <sub>2</sub> . ....	39
<b>Tabela 3.4:</b> Produtos hidrocarbonados obtidos no teste conduzido a 70°C e 0,1M de NaOH, com fotocatalisador 2%-CuO/19%-ZnO/TiO <sub>2</sub> .....	40
<b>Tabela 3.5:</b> Condições experimentais usadas para validar o modelo cinético proposto neste trabalho.....	42
<b>Tabela 3.6:</b> Modelos cinéticos sugeridos pelo Photoreac (ACOSTA-HERAZO et al., 2020).....	43
<b>Tabela 3.7:</b> Dimensões e variáveis relevantes para a absorção de fótons. ....	46
<b>Tabela 3.8:</b> Parâmetros do fotorreator variados e analisados. ....	47

<b>Tabela 4.1:</b> Parâmetros do modelo e coeficientes de determinação para as condições 1, 3, 4 e 6. ....	51
<b>Tabela 4.2:</b> Total de produtos carbonados em $\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$ , concentração de $\text{CO}_2$ e energia acumulada por tempo no fotorreator. ....	56
<b>Tabela 4.3:</b> Quantidade de matéria do $\text{CO}_2$ no fotorreator. ....	59
<b>Tabela 4.4:</b> Conversão de $\text{CO}_2$ por tempo de amostragem. ....	60
<b>Tabela 4.5:</b> Quantidade de produtos obtidos após 20 horas de fotorreação e o respectivo coeficiente estequiométrico de elétrons usados na reação global de cada produto. ....	63
<b>Tabela 4.6:</b> Parâmetros termodinâmicos de algumas conversões do $\text{CO}_2$ (Adaptada de ZHENG, 2017). ....	65

# Lista de abreviaturas

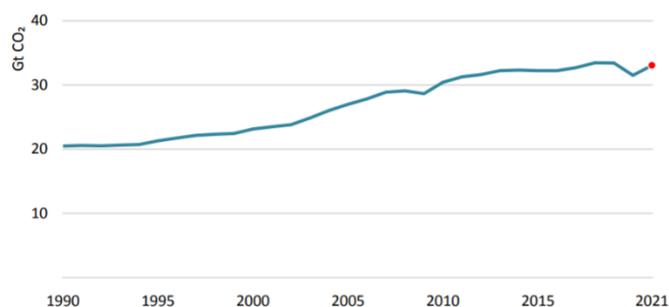
A	Área
C	Concentração
CH <sub>3</sub> OH	Metanol
CH <sub>4</sub>	Metano
CO	Monóxido de carbono
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
·CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Radical carboxil
CuO	Óxido de cobre (II)
Cu <sub>2</sub> O	Óxido de cobre (I)
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Eteno
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Etano
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	Propeno
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Propano
ENH	Eletrodo normal de hidrogênio
ETR	Equação de transferência de radiação
HC	Hidrocarboneto
HCOH	Formaldeído
HCOOH	Ácido fórmico
H <sub>2</sub>	Hidrogênio
H <sub>2</sub> O	Água
I	Intensidade luminosa
IUPAC	União Internacional da Química Pura e Aplicada
k	Velocidade específica
K	Constante de adsorção
L	Comprimento do fotorreator
LVRPA	Taxa volumétrica local de absorção de fótons
L-H	Hipóteses de Langmuir-Hinshelwood
m	Massa
MFIF	Mol de fótons incidentes no fotorreator

MFAF	Mol de fótons absorvidos pelo fotocatalisador
MM	Massa molar
MSF	Modelo de espalhamento e absorção de radiação de seis fluxos
n	Número de reagentes adsorvidos
N	Quantidade de matéria
NaOH	Hidróxido de sódio
OVRPA	Taxa volumétrica geral de absorção de fótons
P	Potência da lâmpada
$P_i$	Pressão parcial do gás i
Q	Energia acumulada por área
r	Taxa de reação, $\mu\text{mol}/(\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h})$
R	Raio do fotorreator
$R^2$	Coefficiente de determinação
$R^2_{\text{adj}}$	Coefficiente de determinação ajustado
t	Tempo
T	Temperatura
$\text{TiO}_2$	Dióxido de titânio
$V_r$	Volume reacional
$V_t$	Volume total
X	Conversão
z	Número de reagentes mais produtos
ZnO	Óxido de Zinco
$\alpha$	Ordem de reação referente à intensidade da luz
$\gamma$	Coefficiente de transmissão da parede do reator
$\eta$	Rendimento fotônico
$\lambda$	Comprimento de onda
$\nu$	Coefficiente estequiométrico
$\tau$	Espessura óptica do espaço de reação
$\Phi$	Rendimento quântico
$\omega$	Albedo de espalhamento

# Capítulo 1 – Introdução

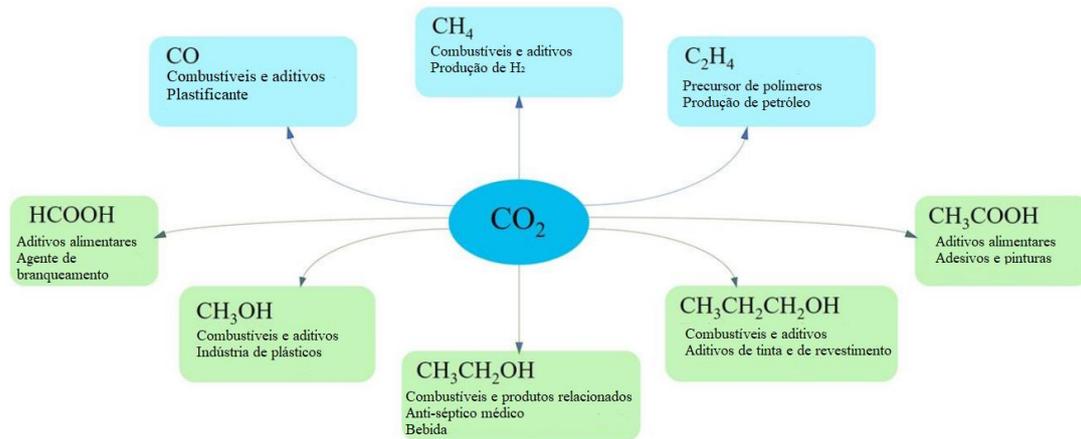
## 1.1 Motivação

Com o crescimento demográfico e econômico e o desmatamento de florestas em larga escala, a concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera chegou a 420 ppm em junho de 2021, segundo a curva de Keeling. Em 2020, houve uma menor emissão desse gás, devido à recessão causada pela pandemia de COVID-19, todavia esses níveis voltaram a crescer como mostra a Figura 1.1. Essa alta emissão de CO<sub>2</sub> tem consequências nas mudanças climáticas, o que pode provocar danos sobre biomas e a produção de alimentos.



**Figura 1.1:** Emissões globais de CO<sub>2</sub> relacionadas à energia, 1990-2021 (Adaptada de IEA <https://www.iea.org/reports/global-energy-review-2021/CO2-emissions>).

Em 2018, 37 bilhões de toneladas métricas de CO<sub>2</sub> foram emitidas no globo, porém apenas 0,5% disso foi reutilizado (FOUST, 2019). Para diminuir o impacto desse gás poluente, é necessário que ele seja reduzido a produtos de maior valor agregado. Essa redução pode gerar produtos como monóxido de carbono, metano, metanol, ácido fórmico dentre outros. A Figura 1.2 mostra alguns compostos obtidos nesse processo e quais suas aplicações. Muitos deles têm poder combustível ou podem ser aditivos para essa indústria. Além disso, tem-se produtos com utilização na indústria alimentícia e de plásticos (LIN *et al.*, 2020).



**Figura 1.2:** Possíveis produtos da redução do  $\text{CO}_2$  e suas aplicações (Adaptada de LIN et al., 2020).

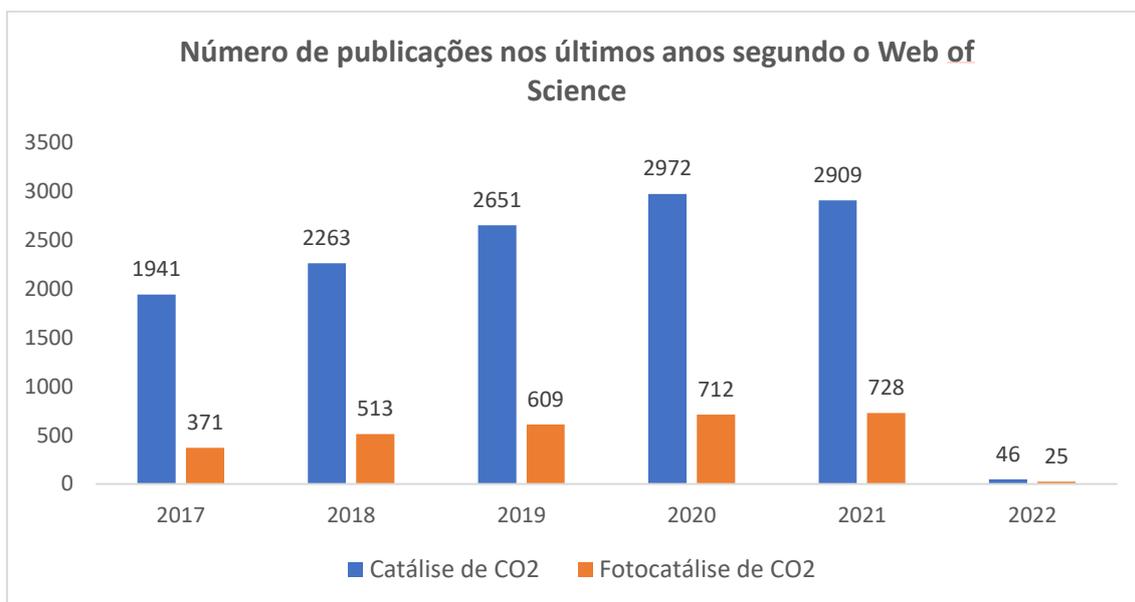
Uma alternativa para a obtenção de produtos mais agregados a partir do  $\text{CO}_2$  como reagente é por meio de fotocatalise. Com o auxílio de um agente redutor, por exemplo a água, a presença de um catalisador, em geral um semicondutor, e fonte luminosa de energia consegue-se converter o dióxido de carbono.

Há quase 50 anos, a fotocatalise ganhou destaque com FUJISHIMA e HONDA (1972) e seus estudos vêm crescendo em diversos campos de pesquisa, como engenharia de materiais, engenharia de reatores, modelagem teórica e computacional e desenvolvimento de processos. Busca-se a conversão da luz solar em energia química de maneira eficaz, o que torna essa tecnologia referência em sustentabilidade e econômica em termos de fonte luminosa (BAI *et al.*, 2015).

Em comparação ao processo tradicional de catálise, a fotocatalise está menos consolidada na redução do  $\text{CO}_2$  como mostra o gráfico na Figura 1.3 que compara o número de estudos publicados nos últimos 5 anos na base de dados *Web of Science*, acessada em novembro de 2021. Nota-se que o número de artigos sobre fotocatalise foi cerca de 4 vezes menor que o de processos catalíticos tradicionais. Contudo, percebe-se um crescimento nesse número tanto para catálise quanto para fotocatalise devido à importância do tema ambiental sobre captura e uso de  $\text{CO}_2$ .

A fotocatalise ainda apresenta um baixo rendimento fotônico e quântico. Para aumentar as eficiências desse processo, pesquisas relacionadas ao desenvolvimento de um modelo cinético que descreva a taxa de formação de determinado produto ou de

consumo do reagente CO<sub>2</sub>, à engenharia de materiais com o intuito de melhorar o desempenho dos fotocatalisadores usados na reação, ao desenvolvimento de processos que traz informações acerca dos parâmetros reacionais e à engenharia de fotorreatores para a melhor incidência luminosa no sistema reacional têm crescido.



**Figura 1.3:** Comparação entre o número de publicações nos últimos 5 anos sobre catálise e fotocatalise do CO<sub>2</sub>.

Com relação ao modelo cinético de fotorredução do CO<sub>2</sub>, deve-se levar em conta além do balanço de massa do sistema e da velocidade específica cinética que varia com a temperatura do processo, a influência dos fótons emitidos pela fonte luminosa. Muitas expressões têm sido desenvolvidas de acordo com a rota reacional dos produtos obtidos (TAN *et al.*, 2017). O conhecimento do modelo cinético auxilia a definição dos demais parâmetros do sistema fotorreacional como um todo, por isso sua importância.

Temperatura, pressão, pH e agente redutor são exemplos de variáveis reacionais que influenciam a eficiência da fotorredução do CO<sub>2</sub>. Esses parâmetros estão relacionados à dissolução desse gás no meio líquido reacional e, portanto, a sua adsorção no fotocatalisador que se encontra inserido nessa fase (VARIAR *et al.*, 2021). A interação do CO<sub>2</sub> com o fotocatalisador está ligada à cinética dessa reação e à conversão desse reagente, de maneira que quanto maior a solubilidade desse gás no meio, mais chance de

choques com a superfície do catalisador e, conseqüentemente, de eventos de fotorredução do CO<sub>2</sub>.

Cada fotocatalisador tem propriedades específicas, como área de superfície e energia de *band gap*, que podem determinar a absorção de fótons e a formação dos produtos (LIU e LI., 2014). Semicondutores são os materiais mais usados, por apresentarem valores de *band gap* intermediário entre condutores e isolantes. Isto é, a energia exigida para separar cargas na sua superfície, quando excitados por fonte luminosa, não é tão alta quanto a dos isolantes nem tão baixa quanto a dos condutores que acarretaria um tempo desprezível dessa separação do par elétron/lacuna e não auxiliaria a reação de interesse. Além disso, a concentração do fotocatalisador assim como sua distribuição no fotorreator, fixo ou fluidizado no meio, devem ser projetadas para uma boa eficiência da fotorreação.

O projeto do fotorreator é uma área de estudo ampla na fotocatalise. A determinação da fonte luminosa – sua geometria e disposição no fotorreator, potência e comprimento de onda – sugere características do reator (ZAMFIRESCU *et al.*, 2013). Na literatura há uma grande variedade de fotorreatores, porém a sua escolha é algo específico da fotorreação desejada, sendo interessante, portanto, prever e tratar possíveis dados anteriores da reação para que se faça um bom projeto do fotorreator.

Embora modelar e simular um fotorreator iluminado seja uma tarefa árdua, pois requer uma combinação de conhecimentos em energia luminosa, geometria óptica, transferência radiativa, ciência dos materiais e engenharia de reação fotoquímica (ACOSTA-HERAZO *et al.*, 2020), essa modelagem e simulação é uma ferramenta útil que possibilita aperfeiçoar as projeções acerca da fonte luminosa, do tipo de reator, da concentração de catalisador dentre outros parâmetros.

Trabalhos experimentais são mais comuns nessa área. Todavia, a utilização de *softwares* que contenham dados sobre sistemas fotorreacionais auxilia no desenvolvimento e na resolução matemática dos balanços de radiação. Apesar de existir poucas ferramentas computacionais que já possuam informações a respeito de fotorreações, o uso dessas ferramentas tem muito a contribuir para o estudo da fotorredução do gás de efeito estufa CO<sub>2</sub>. Assim, aliar trabalhos teóricos, realizados com o auxílio de *softwares*, com dados de trabalhos experimentais pode levar a novas informações para melhorar o rendimento de reações fotocatalíticas.

## 1.2 Objetivos

Este trabalho tem como objetivo geral validar modelos cinéticos para a fotorredução do CO<sub>2</sub> em fase líquida com fotocatalisador à base de titânio a partir de dados experimentais de um trabalho anterior do grupo (FERREIRA NETO, 2015). Os objetivos específicos para isso são:

- Desenvolver um modelo cinético que descreva a fotorredução do CO<sub>2</sub> com a H<sub>2</sub>O.
- Calcular e avaliar os rendimentos fotocatalíticos obtidos com a fotorredução do CO<sub>2</sub> com a H<sub>2</sub>O em um fotoreator anular.
- Analisar a influência das variáveis reacionais, temperatura, pH, concentração do fotocatalisador e teor de cobre nesse material, na fotoconversão do CO<sub>2</sub>.
- Avaliar a influência de parâmetros geométricos do fotoreator e da radiação luminosa com relação à incidência e à absorção de fótons por meio da ferramenta computacional *Photoreac* disponível na literatura (ACOSTA-HERAZO *et al.*, 2020).

# Capítulo 2 – Revisão bibliográfica

A fotocatalise é um processo sustentável que transforma a energia luminosa em energia química. A pesquisa nessa área tem crescido de maneira expressiva nos últimos anos devido à síntese de vários produtos, como combustível limpo de hidrogênio (H<sub>2</sub>), à conversão de CO<sub>2</sub>, entre outras questões ambientais.

## 2.1 Fotorredução do CO<sub>2</sub> com água

As conversões da molécula de CO<sub>2</sub> são, em sua maioria, reações endotérmicas, como a de fotossíntese. Ela apresenta baixa solubilidade em água, 1,7 g/L nas CNTP, o que dificulta reações heterogêneas em meio aquoso. É um produto com baixo valor energético, tendo em vista sua entalpia de formação com valor de -393,5 kJ/mol, adequado, portanto, para aproveitamento energético.

Para quaisquer reações de fotorredução do CO<sub>2</sub>, o primeiro passo é a formação de radicais  $\cdot\text{CO}_2^-$  que tem um potencial de equilíbrio muito negativo de -1,90V frente ao eletrodo normal de hidrogênio (ENH). Esta etapa é considerada limitante devido à grande energia necessária para transformar a molécula linear de CO<sub>2</sub> no radical aniônico não linear  $\cdot\text{CO}_2^-$  (KULANDAIVALU *et al.*, 2020).

A quebra fotocatalítica da molécula da água é de suma importância no processo de redução do CO<sub>2</sub>, porque ela é o agente redutor dessa situação. A energia luminosa separa a molécula de H<sub>2</sub>O e fornece íons H<sup>+</sup> e radicais H $\cdot$  que contribuem para a formação de radicais intermediários presentes no mecanismo de fotorredução do CO<sub>2</sub> (LI *et al.*, 2010).

A rota de formação de determinado produto proveniente da fotorreação do dióxido de carbono informa acerca da quantidade de elétrons envolvidos. A Tabela 2.1 mostra alguns desses possíveis produtos e o potencial elétrico necessário para cada reação (KULANDAIVALU *et al.*, 2020).

**Tabela 2.1:** Principais produtos da redução de CO<sub>2</sub> e os potenciais de redução correspondentes com referência ao ENH em pH 7 em soluções aquosas, 25°C e pressão de gás de 1atm. Adaptada de KULANDAIVALU *et al.* (2020).

Reação	Produto	E° (V vs. ENH)
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HCOOH}$	Ácido fórmico	-0,61
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	Monóxido de carbono	-0,53
$\text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$	Formaldeído	-0,48
$\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	Metanol	-0,38
$2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$	Etileno	-0,34
$2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O}$	Etanol	-0,33
$2\text{CO}_2 + 14\text{H}^+ + 14\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$	Etano	-0,27
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	Hidrogênio	-0,42

KOČÍ *et al.* (2010) sugeriram as rotas reacionais exibidas na Tabela 2.2 para a fotorredução do CO<sub>2</sub> com a H<sub>2</sub>O em fase líquida utilizando o TiO<sub>2</sub> como fotocatalisador. A reação R1 mostra a formação do par elétron-lacuna com a absorção de energia luminosa pelo material fotocatalítico. R2 representa a formação do íon Ti<sup>3+</sup> que atrai os reagentes para a superfície do fotocatalisador. R3 descreve a recombinação de cargas formadas liberando calor para o meio. De R4 a R6 vê-se a formação do íon H<sup>+</sup> e do radical H·, importantes espécies proveniente da molécula de água para a redução do dióxido de carbono. A partir de R7, em que o radical ·CO<sub>2</sub><sup>-</sup> é formado, tem-se o início das etapas de redução do CO<sub>2</sub>.

No mecanismo I, é observada a formação de ácido fórmico (HCOOH) - R8 e R9 - e de formaldeído (HCOH) – R10 e R11 - que podem continuar reduzindo para formar metanol (CH<sub>3</sub>OH) – R12 e R13. O metanol pode quebrar suas ligações, formar o radical metil (·CH<sub>3</sub>) que se liga ao radical H· e então metano (CH<sub>4</sub>) é formado – R14 e R15. Por outro lado, no mecanismo II, forma-se primeiramente monóxido de carbono (CO) por meio da reação entre os radicais ·CO<sub>2</sub><sup>-</sup> e H· - R16. De R17 a R21, são mostradas as etapas para se conseguir o radical metil nesse mecanismo. Em seguida, o ·CH<sub>3</sub> pode reagir com os radicais H· ou OH· e formar, respectivamente, CH<sub>4</sub> e CH<sub>3</sub>OH.

Embora a hipótese do mecanismo I, KOČÍ *et al.* (2010) não a consideraram em seu estudo, já que não foi vista a formação de formaldeído. ABDULLAH *et al.* (2019) na

obtenção de metanol e consideraram a rota em que logo se forma CO (mecanismo II da Tabela 2.2), além da oxidação parcial do monóxido de carbono com oxigênio que pode ser considerada uma rota paralela indesejada. Já ZHANG *et al.* (2017) obtiveram ácido fórmico e metanol no estudo de fotorredução do CO<sub>2</sub> com H<sub>2</sub>O em fase líquida com catalisador (grafeno)-TiO<sub>2</sub>. Isso indica que a fotorredução seguiu pelo menos o mecanismo I. No entanto, os pesquisadores desse trabalho observaram que os parâmetros de taxa calculadas dos produtos finais e intermediários (incluindo radicais) indicaram que a formação de CH<sub>3</sub>OH foi principalmente derivada de  $\cdot\text{CO}^-$  (mecanismo II) em vez de HCOOH (mecanismo I).

**Tabela 2.2:** Mecanismos sugeridos por KOČÍ et al. (2010) para a fotorredução do CO<sub>2</sub> com a H<sub>2</sub>O em fase líquida.

$\text{TiO}_2 \xrightarrow{h\nu} e^- (\text{TiO}_2) + h^+ (\text{TiO}_2)$	(R1)
$[(\text{Ti}^{4+}-\text{O}^{2-}) \xrightarrow{h\nu} (\text{Ti}^{3+}-\text{O}^-)^*]$	(R2)
$e^- (\text{TiO}_2) + h^+ (\text{TiO}_2) \xrightarrow{h\nu} \text{calor}$	(R3)
$h^+ + \text{H}_2\text{O}_{\text{ads}} \xrightarrow{(\text{Ti}^{3+}-\text{O}^-)^*} \cdot\text{OH} + \text{H}^+$	(R4)
$3h^+ + \cdot\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_{\text{ads}} \xrightarrow{(\text{Ti}^{3+}-\text{O}^-)^*} \text{O}_2 + 3\text{H}^+$	(R5)
$\text{H}^+ + e^- \xrightarrow{(\text{Ti}^{3+}-\text{O}^-)^*} \cdot\text{H}$	(R6)
$\text{CO}_2 + e^- \xrightarrow{(\text{Ti}^{3+}-\text{O}^-)^*} \text{O}-\text{C}-\text{O}^-$	(R7)
Mecanismo I	
$\text{O}-\text{C}-\text{O}^- + \text{H}^+ \xrightarrow{(\text{Ti}^{3+}-\text{O}^-)^*} \text{HO}-\text{C}=\text{O}$	(R8)
$\text{HO}-\text{C}=\text{O} + \cdot\text{H} \xrightarrow{(\text{Ti}^{3+}-\text{O}^-)^*} \text{HCOOH}$	(R9)
$\text{HCOOH} + \cdot\text{H} \xrightarrow{(\text{Ti}^{3+}-\text{O}^-)^*} \text{H}-\text{C}(\text{OH})-\text{OH}$	(R10)
$\text{H}-\text{C}(\text{OH})-\text{OH} + \cdot\text{H} \xrightarrow{(\text{Ti}^{3+}-\text{O}^-)^*} \text{H}-\text{CO}-\text{H} + \text{H}_2\text{O}$	(R11)
$\text{H}-\text{CO}-\text{H} + \cdot\text{H} \xrightarrow{(\text{Ti}^{3+}-\text{O}^-)^*} \text{H}-\text{C}(\text{OH})-\text{H}$	(R12)
$\text{H}-\text{C}(\text{OH})-\text{H} + \cdot\text{H} \xrightarrow{(\text{Ti}^{3+}-\text{O}^-)^*} \text{CH}_3\text{OH}$	(R13)
$\text{CH}_3\text{OH} + \cdot\text{H} \xrightarrow{(\text{Ti}^{3+}-\text{O}^-)^*} \cdot\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	(R14)
$\cdot\text{CH}_3 + \cdot\text{H} \xrightarrow{(\text{Ti}^{3+}-\text{O}^-)^*} \text{CH}_4$	(R15)
Mecanismo II	
$\text{O}-\text{C}-\text{O}^- + \cdot\text{H} \xrightarrow{(\text{Ti}^{3+}-\text{O}^-)^*} \text{CO} + \text{OH}^-$	(R16)
$\text{CO} + e^- \xrightarrow{(\text{Ti}^{3+}-\text{O}^-)^*} \cdot\text{CO}^-$	(R17)
$\cdot\text{CO}^- + \cdot\text{H} \xrightarrow{(\text{Ti}^{3+}-\text{O}^-)^*} \text{C} + \text{OH}^-$	(R18)
$\text{C} + \cdot\text{H} \xrightarrow{(\text{Ti}^{3+}-\text{O}^-)^*} \cdot\text{CH}$	(R19)
$\cdot\text{CH} + \cdot\text{H} \xrightarrow{(\text{Ti}^{3+}-\text{O}^-)^*} \text{CH}_2$	(R20)
$\text{CH}_2 + \cdot\text{H} \xrightarrow{(\text{Ti}^{3+}-\text{O}^-)^*} \cdot\text{CH}_3$	(R21)
$\cdot\text{CH}_3 + \cdot\text{H} \xrightarrow{(\text{Ti}^{3+}-\text{O}^-)^*} \text{CH}_4$	(R15)
$\cdot\text{CH}_3 + \cdot\text{OH} \xrightarrow{(\text{Ti}^{3+}-\text{O}^-)^*} \text{CH}_3\text{OH}$	(R22)

Um melhor entendimento dos mecanismos de reação da fotorredução do CO<sub>2</sub> leva ao desenvolvimento de modelos cinéticos que informam acerca da taxa de formação de determinado produto em condições reacionais específicas. Com o ajuste do modelo e com o cálculo dos seus parâmetros, é possível levantar evidências de qual rota é preferencial.

## 2.2 Modelos cinéticos

Um modelo cinético constitui a descrição matemática do curso da reação para cada etapa em função dos componentes do sistema. A modelagem cinética é uma ferramenta que fornece uma melhor compreensão dos mecanismos de reações. O resultado dessa modelagem é um modelo parametrizado. No caso de reações fotocatalisadas, além dos termos relativos à concentração dos reagentes, são incluídos, na composição do modelo, os termos referentes ao fotocatalisador e à fonte luminosa na composição do modelo (THOMPSON *et al.*, 2020).

Usando uma abordagem empírica, a taxa de reação é uma medida da atividade fotocatalítica expressa pela quantidade de matéria que reagiu por unidade de tempo e por unidade de volume de reação. A fotocatalise tem a complexidade adicional do envolvimento da luz na ativação de algumas etapas catalíticas ao iluminar sítios ativos. Isso significa que o espaço de reação não pode ser definido por um único parâmetro, uma vez que tanto a quantidade de fotocatalisador quanto a de luz são necessárias para quantificar a taxa de reação em um ponto particular do espaço de reação (THOMPSON *et al.*, 2020).

A maioria dos estudos parte das considerações de Langmuir-Hinshelwood (L-H) que diz que a superfície do catalisador contém um número definido de sítios igualmente ativos e, portanto, possuem a mesma entalpia de adsorção. A energia liberada por um sítio não é perturbada caso os sítios vizinhos já estejam ocupados. Cada sítio pode adsorver somente uma molécula. Como a adsorção é um fenômeno dinâmico caracterizado pela adsorção e dessorção contínua de moléculas, quando o sistema se encontra em equilíbrio, as taxas de adsorção e dessorção são iguais (TAHIR e AMIN, 2013a). Assume-se que a taxa de reação é proporcional às concentrações dos reagentes elevadas a uma potência (ABDULLAH *et al.*, 2019).

Utilizando as considerações de L-H e adicionando um termo referente à contribuição luminosa em reações fotocatalíticas, tem-se uma expressão do tipo:

$$r = kI^\alpha \frac{\prod_{i=1}^n K_i P_i}{(1 + \sum_{i=1}^z K_i P_i)^n} \quad (2.1)$$

Em que  $r$  é a taxa de reação ( $\mu\text{mol}/(\text{g}_{\text{cat}}.\text{h})$ ),  $k$  é a velocidade de taxa ( $\mu\text{mol}/(\text{g}_{\text{cat}}.\text{h})$ ),  $I$  é a intensidade luminosa ( $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ ),  $\alpha$  é a ordem de reação referente à intensidade da luz (adimensional),  $K_i$  representam as constantes de adsorção de equilíbrio para reagentes ( $\text{bar}^{-1}$ ),  $P_i$  refere-se às pressões parciais de cada reagente e produto (bar),  $n$  indica o número de reagentes adsorvidos que estão envolvidos na reação superficial elementar e  $z$  indica todos os reagentes e produtos. Para reações em fase líquida, aproxima-se  $P_i$  para concentração de cada reagente e produto (TAHIR e AMIN, 2013a).

Na literatura, algumas rotas para a fotorredução do  $\text{CO}_2$  com a  $\text{H}_2\text{O}$  podem ser encontradas, já que os caminhos para essa fotoconversão ainda não estão completamente definidos (HABISREUTINGER *et al.*, 2013). A depender da rota reacional considerada e/ou produto de interesse, a equação de taxa pode sofrer mudanças. Quanto mais se conhece a respeito da distribuição da fonte luminosa, da absorção de fótons pelo fotocatalisador no volume do fotorreator e da formação do par elétron-lacuna, mais informações poderão contribuir para o desenvolvimento do modelo cinético proposto para esse sistema reacional.

A Tabela 2.3 mostra diferentes exemplos de modelos para a fotorredução do  $\text{CO}_2$  com a  $\text{H}_2\text{O}$ . Nota-se diferenças entre os modelos devido à rota assumida e às hipóteses como a do estado pseudo-estacionário para radicais intermediários. Alguns trabalhos focaram na formação de determinado produto, como o de ABDULLAH *et al.* (2019) que sugeriram um modelo para o metanol. KOČÍ *et al.* (2010) estudaram a fotorredução do  $\text{CO}_2$  e encontraram um modelo para a formação de  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  e  $\text{CH}_3\text{OH}$ , diferindo apenas os valores dos parâmetros, isto é, um modelo menos específico que o de ABDULLAH *et al.* (2019). Em ambos os trabalhos foi assumido que a taxa de reação é proporcional à fração de sítios ocupados pelo reagente  $\text{CO}_2$ . Consideraram também a oxidação do  $\text{CO}$  que levou à produção indesejada de  $\text{CO}_2$ . Isso poderia ter sido amenizado com a adição de  $\text{ZnO}$  no fotocatalisador à base de titânio conforme visto por SHIFU *et al.* (2008). KOČÍ *et al.* (2010) estudaram o sistema em regime transiente, obtendo um modelo em que se calcula o tempo para obter determinada concentração de  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  ou  $\text{CH}_3\text{OH}$ , enquanto

ABDULLAH *et al.* (2019), em regime estacionário, obtiveram expressão de taxa reacional em função da concentração de CH<sub>3</sub>OH.

Na expressão de TAN *et al.* (2017), que também estudou o sistema em regime estacionário, é possível comparar os valores da constante de adsorção da água ( $K_{H_2O} = 8,070 \text{ bar}^{-1}$ ) com a do dióxido de carbono ( $K_{CO_2} = 0,0193 \text{ bar}^{-1}$ ), vendo que para o fotocatalisador usado há maior afinidade deste com a molécula de água, já que a constante de adsorção da H<sub>2</sub>O é consideravelmente maior que a do CO<sub>2</sub>. Todavia, o trabalho de TAHIR e AMIN (2013a) também calculou o valor das constantes de adsorção de H<sub>2</sub>O e de CO<sub>2</sub> para o fotocatalisador usado e viu que  $K_{CO_2} = 30 \text{ bar}^{-1}$  e  $K_{H_2O} = 0,75 \text{ bar}^{-1}$  mostrando, portanto, maior afinidade do CO<sub>2</sub> com o fotocatalisador de montmorilonita em TiO<sub>2</sub> frente ao fotocatalisador híbrido de TiO<sub>2</sub> rico em oxigênio suportado por óxido de grafeno do trabalho de TAN *et al.* (2017).

Alguns parâmetros dos modelos da literatura já apresentam um valor que é o produto da influência acerca da adsorção dos reagentes e da irradiação luminosa. Os trabalhos de TAN *et al.* (2017) e de TAHIR e AMIN (2013a) calculam explicitamente o valor de  $\alpha$  como 0,044 e 0,6, respectivamente. Por conseguinte, a ordem de reação referente à intensidade da luz para o estudo de TAN *et al.* (2017) é maior, ou seja, nesse caso, a fonte de luz foi capaz de influenciar mais a taxa da reação.

KHALILZADEH e SHARIATI (2018), diferente dos outros estudos mencionados que trabalharam com as considerações de L-H, usaram a isoterma de Sips para o desenvolvimento do modelo cinético. Essa isoterma é uma combinação das isotermas de Langmuir e Freundlich e considera a heterogeneidade da superfície do adsorvente e as interações entre as moléculas adsorvidas (TÓTH, 2001). Nesse caso, os pesquisadores obtiveram os valores de 22,74 bar<sup>-1</sup> e 145,2 bar<sup>-1</sup> para os coeficientes de afinidade do CO<sub>2</sub> e da H<sub>2</sub>O, respectivamente, com a superfície do fotocatalisador. Assim como TAN *et al.* (2017), KHALILZADEH e SHARIATI (2018) observaram uma maior afinidade da molécula de H<sub>2</sub>O com o catalisador. Nos dois trabalhos foram utilizados fotocatalisadores à base de TiO<sub>2</sub> que é um composto hidrofílico.

Quanto à influência da energia luminosa na equação de taxa, KHALILZADEH e SHARIATI (2018) encontraram o valor de  $\alpha = 0,65$  para a ordem de reação referente à intensidade da luz, valor próximo ao encontrado no trabalho de TAN *et al.* (2017) ( $\alpha = 0,6$ ).

**Tabela 2.3:** Exemplos de modelos cinéticos para a fotorredução do CO<sub>2</sub> com a H<sub>2</sub>O.

Fotocatalisador	Fonte de luz	Modelo cinético	Produtos obtidos	Referência
MMT/TiO <sub>2</sub>	Refletor com lâmpada Hg, 200W, para UV	$t - t_0 = -k_5 \log \left( 1 - \left( \frac{P}{k_6} \right)^{1/2} \right) - k_7 (P^{3/2})$	CH <sub>4</sub> CO	TAHIR e AMIN (2013a)
CeO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	Luz visível	$t = \frac{(C_{CH_3OH})^3}{3k_4}$ $t = k_6 \lg(1 - k_7 (C_{CH_3OH})^{3/2}) + k_8 (C_{CH_3OH})^{3/2}$	CH <sub>3</sub> OH	ABDULLAH <i>et al.</i> (2019)
TiO <sub>2</sub> anatásio	Lâmpada Hg, 8W, 254 nm	$t = k_{10} \log(1 - k_{11} c^{3/2}) + k_{12} c^{3/2}$	CO CH <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> OH	KOČÍ <i>et al.</i> (2010)
5GO-OTiO <sub>2</sub>	Lâmpada de arco de Xe, 500W com filtro de UV ( $\lambda > 400$ nm)	$r = 15.953 \left( \frac{P_{H_2O} P_{CO_2}}{(1 + 8.070 P_{H_2O} + 0.0193 P_{CO_2})^2} \right)$	CH <sub>4</sub> CO C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	TAN <i>et al.</i> (2017)
Fe-N/TiO <sub>2</sub>	Luz visível 70W	$r = 83302.04 \frac{(P_{CO_2} \cdot P_{H_2O})^{0.813}}{(1 + 12.68(P_{CO_2})^{0.813} + 57.24(P_{H_2O})^{0.813})^2}$	CH <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> OH	KHALILZADEH e SHARIATI (2018)

A modelagem, embora às vezes ainda limitada à geometria do fotoreator, é essencial para um melhor entendimento da fotorredução do CO<sub>2</sub>. Os parâmetros dos modelos podem guiar a elaboração de projetos que trabalhem em condições mais favoráveis à conversão dos reagentes influenciando a escolha do fotocatalisador, a intensidade luminosa e a temperatura reacional.

## **2.3 Eficiências fotocatalíticas**

Para discutir o desempenho de um sistema fotocatalítico, calculam-se as eficiências do processo com relação à formação de determinado produto ou de todos eles. Conceitos como eficiência fotônica, eficiência quântica, rendimento fotônico e rendimento quântico são aplicados em fotocatalise para avaliar a energia luminosa envolvida nos processos reacionais. No entanto, constata-se na literatura distorções envolvendo esses conceitos. Também as variações nas fontes de luz, geometrias do reator e condições experimentais gerais dificultam e limitam a comparação de trabalhos em termos de eficiência fotocatalítica (SERPONE, 1997).

### **2.3.1 Rendimento quântico e eficiência quântica**

De acordo com as recomendações da IUPAC (BRASLAVSKY *et al.*, 2011), o rendimento quântico de um processo fotocatalítico é definido como a razão entre o número de eventos de reações úteis induzidos pelo catalisador e o número de fótons absorvidos a um comprimento de onda específico. O rendimento quântico compara e quantifica a formação de determinado produto em relação ao aproveitamento da energia luminosa. Quando a radiação policromática é utilizada, os valores médios de comprimento de onda correspondentes são usados no cálculo e nesse caso tem-se o conceito de eficiência quântica (MARUGÁN *et al.*, 2016).

Os valores relatados para as eficiências quânticas estão geralmente abaixo de 10%, o que significa que menos de um décimo dos fótons absorvidos são usados na reação de interesse, enquanto o restante deles é dissipado como calor após a recombinação das cargas geradas (MARUGÁN *et al.*, 2016).

Todavia, o número de fótons absorvidos por cada produto varia com o mecanismo reacional que pode envolver várias etapas (OHTANI, 2010). Além disso, a absorção luminosa pelo fotocatalisador depende da sua distribuição no reator, da sua concentração, do comprimento de onda incidente e do espalhamento da luz no meio. Tendo em vista a complexidade do processo fotorreativo, os trabalhos atuais usam do conceito de rendimento quântico aparente.

A Tabela 2.4 mostra alguns trabalhos da literatura que calcularam eficiência ou rendimento quântico para a fotorredução do CO<sub>2</sub> com a H<sub>2</sub>O. Nota-se que todos os trabalhos citados, exceto o de SORCAR *et al.* (2019), obtiveram valores menores que 1% para o rendimento quântico. SORCAR *et al.* (2019) apresentaram um valor mais expressivo para a eficiência quântica aparente relativa ao metano (86%). Ressalta-se que SORCAR *et al.* (2019) conseguiram uma alta formação de CH<sub>4</sub> (3,0mmol/g<sub>cat</sub>), enquanto os outros estudos apresentaram produtos na unidade de μmol/g<sub>cat</sub>, ou seja, 1000 vezes menores apesar de condições similares de incidência luminosa. Nesse caso, o material fotocatalítico usado por SORCAR *et al.* (2019), que possui o menor valor de *band gap* entre os três estudos, apresentou melhor desempenho para a reação de fotorredução do CO<sub>2</sub>.

TAN *et al.* (2017), embora tenham usado uma lâmpada de alta potência (500W), encontraram valores bem baixos para o rendimento quântico aparente, pois irradiaram uma área muito grande, o que pode ter espalhado a radiação incidente dificultando a absorção pelo fotocatalisador. NGUYEN e WU (2008), mesmo irradiando a reação por um tempo de 4 horas, menor que o de outros estudos, obtiveram valor um pouco maior para o rendimento quântico do metano e do eteno. LI *et al.* (2010) iluminaram o sistema pelo mesmo tempo que NGUYEN e WU (2008), mas usaram uma intensidade luminosa menor com outra fonte de luz e ainda assim encontraram rendimentos maiores. Nesse caso, a área maior do catalisador em sílica favoreceu maior rendimento da reação. PAULINO *et al.* (2016) trabalharam com a fotorredução do CO<sub>2</sub> com a H<sub>2</sub>O em fase líquida por 24 horas sob iluminação UVC de 18W. Devido à grande área a ser iluminada com uma potência luminosa menor comparada a de outros estudos, o que explica os valores de rendimento obtidos serem um pouco maiores é o tempo de reação superior.

**Tabela 2.4:** Eficiências fotocatalíticas para a fotorredução do CO<sub>2</sub> com a H<sub>2</sub>O.

Fotocatalisador	Fonte de luz		Produtos obtidos	Eficiência fotocatalítica	Referências
5GO-OTiO <sub>2</sub>	Lâmpada: arco de Xe, filtro de UV ( $\lambda > 400$ nm) 500W	I = 81 mW/cm <sup>2</sup> Área irradiada = 863900 cm <sup>2</sup> Tempo de luz = 8h	CH <sub>4</sub> CO C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	$\Phi_{\text{aparente}} = 0,0103\%$	TAN <i>et al.</i> (2017)
Nanocompósito de Cu/TiO <sub>2</sub> / sílica mesoporosa	Lâmpada de Xe (250-400nm),	I = 2,4 mW/cm <sup>2</sup> Área irradiada=2,83 cm <sup>2</sup> Tempo de luz = 4h	CO CH <sub>4</sub>	Rendimento quântico: $\Phi_{\text{CO}} = 0,85\%$ $\Phi_{\text{CH}_4} = 0,56\%$	LI <i>et al.</i> (2010)
Nanopartículas de Cu-Pt / TiO <sub>2</sub> (azul, reduzida)	Simulador solar de Xe, filtro AM1.5, 100 W,	I = 100 mW/cm <sup>2</sup> Área irradiada = 4,9cm <sup>2</sup> Tempo de luz = 6h	CH <sub>4</sub> C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Eficiência de fotoconversão (Joule produto formado/Joule energia luminosa gasta): 1% Eficiência quântica aparente: 86%	SORCAR <i>et al.</i> (2019)
Zn-Cu/TiO <sub>2</sub> 1g/L	Lâmpada de Hg UVC ( $\lambda = 254\text{nm}$ ) 18W	Área irradiada = 816,6cm <sup>2</sup> Tempo de luz = 24h	CO CH <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> OH H <sub>2</sub>	$\Phi_{\text{CO}} = 1,45\%$ $\Phi_{\text{CH}_4} = 0,70\%$	PAULINO <i>et al.</i> (2016)
Cu-Fe/TiO <sub>2</sub>	Lâmpada de Hg UVA e UVC 150W	I = 225 mW/cm <sup>2</sup> Tempo de luz = 4h	CH <sub>4</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	$\Phi_{\text{CH}_4} = 0,025\%$ $\Phi_{\text{C}_2\text{H}_4} = 0,024\%$	NGUYEN e WU (2008)

A comparação entre os estudos não é tão simples. Vários fatores devem ser levados em consideração nessa análise, como a intensidade luminosa medida em  $\mu\text{W}/\text{cm}^2$  (quanto maior essa intensidade mais energia por tempo é emitida para o sistema), a área que vai receber essa fonte luminosa (uma menor área tem menos chance de dispersão da luz), o comprimento de onda da fonte de luminosa, já que cada comprimento de onda possui uma carga energética, o tempo de irradiação e a quantidade elétrons que foram convertidos para se obter determinado produto. Essa variedade de parâmetros leva à possibilidade de projetos com diferentes produtos, rendimentos e custos.

Para sistemas heterogêneos, o cálculo do rendimento quântico é feito com o auxílio de equipamentos como o radiômetro que mede o fluxo de radiação. A medição é feita no meio com e sem o material absorvedor de fótons, isto é, o fotocatalisador. A diferença apresentada nesse instrumento informa acerca da radiação absorvida. Isso facilita a comparação entre as eficiências quânticas de estudos que utilizam reatores, fontes luminosas e fotocatalisadores similares (SERPONE, 1997).

### **2.3.2 Rendimento fotônico e eficiência fotônica**

A eficiência fotônica é definida como a eficiência na utilização dos fótons de um processo fotocatalítico em relação à quantidade total de fótons incidentes no sistema, e não apenas aqueles que foram absorvidos. O rendimento fotônico tem significado semelhante ao da eficiência fotônica, porém, nesse caso, a quantidade de fótons incidentes no sistema é proveniente de uma radiação monocromática (SERPONE, 1997).

O parâmetro eficiência fotônica, que também é denominado de rendimento quântico aparente na literatura, representa um limite inferior do rendimento quântico verdadeiro do processo, pois nem toda a radiação incidente ao reator será absorvida pelos catalisadores. A vantagem dessa definição é que a irradiação incidente pode ser facilmente medida experimentalmente por procedimentos actinométricos ou radiométricos. Além disso, o rendimento quântico aparente dá uma ideia da eficiência global do processo, pois integra não só a eficiência da reação catalítica (que seria o rendimento quântico) mas também a eficiência do material fotocatalítico em absorver a luz disponível (que depende não apenas das suas propriedades ópticas, mas também da

concentração do catalisador) e a eficiência do projeto do reator na otimização da distribuição da luz para absorção máxima.

Resumindo, a eficiência fotônica inclui o efeito das variáveis de projeto e operação como a geometria do reator ou o a concentração de catalisadores, enquanto o rendimento quântico é um valor intrínseco da atividade fotocatalítica do material semiconductor (MARUGÁN *et al.*, 2016).

Para MENDIVE e CURTIA (2016), na maioria dos casos, os valores de eficiência fotônica são baixos e não excedem 1%, ou seja, 99% de todos os fótons disponíveis não são utilizados pelo processo. Ainda não é claro o que ocorre com os fótons não aproveitados, não se tem informação sobre suas trajetórias, atividades, energias ou sua dissipação como calor ou radiação. O conhecimento do destino desses fótons não usados é de grande importância para o avanço da fotocatalise.

## **2.4 Parâmetros reacionais**

Variáveis reacionais, como temperatura e pH são fatores que influenciam a conversão do CO<sub>2</sub>. Eles podem alterar a adsorção e dessorção de reagentes e produtos na superfície do fotocatalisador (MAHMUDI *et al.*, 2013).

Para reações em que o fotocatalisador é um sólido disperso no meio líquido, quanto mais o reagente estiver inserido nessa fase maior a chance de fotorredução do dióxido de carbono (MAHMUDI *et al.*, 2013). Baseado em informações termodinâmicas, consegue-se prever se o CO<sub>2</sub> estará, em sua maioria, dissolvido no meio líquido ou na sua forma gasosa. No entanto, há poucos estudos na literatura a respeito das condições operacionais que informam da dissolução e da quantidade convertida do dióxido de carbono (FERREIRA NETO, 2015). A relação de quantidade de matéria dos reagentes envolvidos deve garantir que haja agente redutor, como a H<sub>2</sub>O, em quantidade suficiente para que o CO<sub>2</sub> possa reduzir.

A constante de Henry para o soluto CO<sub>2</sub> e o solvente água aumenta com o aumento de temperatura numa faixa de 298K-425K. As moléculas de CO<sub>2</sub> em temperaturas mais elevadas apresentam maior pressão parcial e maior velocidade devido à energia térmica

do sistema. De acordo com PERRY e GREEN (1997), uma maior temperatura desfavorece a solubilidade do CO<sub>2</sub> em H<sub>2</sub>O. Contudo, LIU *et al.* (2012) e FERREIRA NETO (2015) observaram que a temperaturas mais elevadas, houve maior fotorredução do CO<sub>2</sub>, já que há maior probabilidade de choque efetivo entre os reagentes levando à reação desejada.

O trabalho de TAHIR e AMIN (2013b) corrobora com esses estudos. A fotorredução do CO<sub>2</sub> aconteceu nesse caso em fase gasosa, eles observaram a influência das temperaturas 70°C, 80°C e 100°C e viram que há maior formação de produtos na maior temperatura. A 70°C, encontraram apenas CO, já a 100°C notaram a formação de CH<sub>4</sub>. SLAMET *et al.* (2005), que utilizaram fase aquosa para a fotorredução do CO<sub>2</sub>, notaram um aumento na produção de metanol quando passaram da temperatura de 40°C para a de 100°C e atribuíram isso à rápida dessorção de produtos da superfície do catalisador.

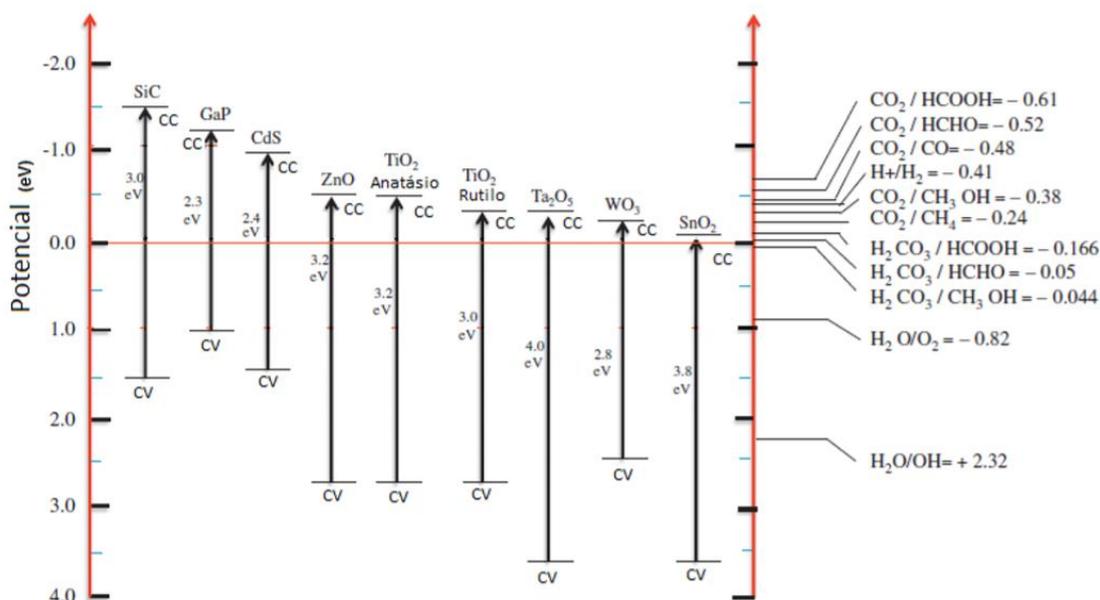
No intuito de aumentar a solubilidade do CO<sub>2</sub> no sistema, adiciona-se NaOH no meio. O maior pH decorrente da adição dessa base leva à formação de carbonatos aumentando a disponibilidade do CO<sub>2</sub> na fase líquida. TSENG *et al.* (2004) observaram maior formação de metanol quando se adicionou NaOH no sistema fotocatalítico. BAHADORI *et al.* (2018) estudaram o efeito do pH 7,5 e do pH 14 na fotorredução do CO<sub>2</sub>, os resultados mostraram que em pH alcalino houve um aumento no rendimento dos produtos. Apesar da adição da base melhorar a conversão do CO<sub>2</sub>, pois aumenta a solubilidade desse gás no meio aquoso, FERREIRA NETO (2015) observou que dentre as concentrações de 0,1; 0,2 e 0,3M de NaOH, a menor delas levou a um melhor teste de desempenho de fotorredução do CO<sub>2</sub>. Os valores de concentração mais altos da base NaOH deslocam os equilíbrios dos íons formados no meio aquoso com o aumento do pH.

Além da dissolução do CO<sub>2</sub>, a afinidade desse gás com o fotocatalisador usado é importante para uma boa eficiência da reação. O material fotocatalítico é um parâmetro que apresenta características como tipo, área superficial, *band gap*, disposição e concentração no fotorreator que merecem ser analisadas.

## 2.5 Parâmetros referentes ao fotocatalisador

Termodinamicamente, para que uma reação fotocatalítica aconteça, é necessário que haja um alinhamento da energia de *band gap* do fotocatalisador e o potencial redox dos reagentes (XIAO *et al.*, 2019). A habilidade do semiconductor de fazer a transferência eletrônica depende se o acceptor de elétron tem um potencial mais positivo do que a banda de condução do semiconductor e se o doador de elétron tem um potencial mais negativo do que a banda de valência. Assim o acceptor de elétrons pode sofrer a redução no fotocatalisador absorvendo os elétrons excitados e o doador sofrer a oxidação ao doar elétrons para as lacunas. As energias de *band gap* de vários semicondutores estão relacionadas com alguns pares redox na Figura 2.1 para determinadas reações.

Os materiais fotocatalíticos mais comuns são os óxidos ou sulfetos semicondutores, como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ , devido às suas propriedades especiais de absorção de luz, estruturas morfológicas, estrutura eletrônica, propriedades de *band gap*, características do transporte de carga e vida útil dos estados excitados (KUMARI *et al.*, 2019).



**Figura 2.1:** As energias de *band gap*, em pH = 0, de vários semicondutores estão relacionadas com alguns pares redox para certas reações. As escalas de energia estão em relação ao vácuo e ao eletrodo normal de hidrogênio (ENH) (Adaptada de CHOI (2006)).

Espera-se que os materiais fotocatalisadores, quando recebem incidência luminosa, passem pela seguinte sequência de etapas: absorção de luz, separação e transferência de carga e reações na superfície (XIAO *et al.*, 2019). Porém, após a fotoexcitação, os elétrons que foram para a banda de condução e as lacunas formadas na banda de valência tendem a se recombinar no bulk ou na superfície dos fotocatalisadores, ou seja, os elétrons voltam a preencher as lacunas geradas com a energia luminosa. Isto é uma das principais perdas na eficiência da utilização da luz e muita atenção é dedicada à melhoria da separação de cargas. A introdução de espécies na rede cristalina dos materiais fotocatalíticos pode alterar muito sua absorção óptica e suprimir a recombinação do par de carga elétron-lacuna. Modificações da superfície incluindo deposição de nanopartículas metálicas, modificações com ácidos inorgânicos, dopagem elementar, heterojunções com outros semicondutores e implantação de íons metálicos são exemplos de estratégias para melhorar a atividade fotocatalítica (HUMAYUN *et al.*, 2018; SHAYEGAN *et al.*, 2018).

O  $\text{TiO}_2$  é um óxido semicondutor de alta relevância em processos fotocatalíticos, porém apresenta alto valor de *band gap* (3,2 eV) demandando, então, fonte luminosa com carga energética na faixa de comprimento de onda da luz UV. Trabalhos visando aumentar sua absorção luminosa avaliam, por exemplo, a eficácia da junção dos semicondutores  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZnO}$ . Ambos os semicondutores têm alta abundância natural, baixa toxicidade e custo, além de apresentarem características fotoquímicas. SHIFU *et al.* (2008) analisaram fotocatalisador a base de  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2$  para duas reações de degradação específicas, de redução e de oxidação. Com a adição de  $\text{ZnO}$ , uma melhora no efeito fotorredutor foi vista, já no efeito foto-oxidante houve uma diminuição.

Promotores, isto é, substâncias que aumentam a atividade catalítica quando não são catalisadores, também são usados para modificar a superfície do semicondutor. Os promotores podem variar desde metais como a platina, prata, rutênio, ródio e cobre a óxidos para direcionar a reação fotocatalítica a formação de determinado produto desejado. Os óxidos mais estudados são os óxidos de cobre ( $\text{CuO}$  e  $\text{Cu}_2\text{O}$ ), óxido de zinco e óxido de zircônio. Os metais e óxidos possuem a função de melhorar a fotoeficiência destes fotocatalisadores. O contato entre o semicondutor e o metal (óxido) envolve uma redistribuição da carga elétrica. Segundo TSENG *et al.* (2002), o metal serve como um “sequestrador” de elétrons e proíbe a recombinação de lacunas e elétrons.

REÑONES *et al.* (2017) modificaram o TiO<sub>2</sub> com lantânio que funcionou como promotor na fotorredução do CO<sub>2</sub> com a H<sub>2</sub>O. Embora essa inserção não tenha alterado o valor de *band gap* do fotocatalisador com relação ao do TiO<sub>2</sub> puro, eles perceberam que com a introdução desse metal, houve uma maior eficiência quântica na redução do CO<sub>2</sub> levando a maiores quantidades de CO e CH<sub>4</sub> formados. O metal, nesse caso, foi importante evitando a recombinação do par/elétron lacuna garantindo que mais fótons absorvidos tenham sido utilizados para a reação de redução do CO<sub>2</sub> beneficiando reações multi-elétrons. TASBIHI *et al.* (2018) usaram Pt/TiO<sub>2</sub>-COK-12 como fotocatalisador da redução do CO<sub>2</sub> e notaram que a adição do metal Pt direciona a seletividade da reação para a produção de CH<sub>4</sub>. Com apenas o fotocatalisador TiO<sub>2</sub>, CO foi o principal produto. Observaram também a formação de uma pequena quantidade de CH<sub>3</sub>OH. Pt é um metal nobre que encarece o processo, porém sua quantidade ideal observada no estudo foi de apenas 0,5% no fotocatalisador.

PAULINO *et al.* (2016) e FERREIRA NETO (2015), em estudos anteriores do grupo, analisaram a fotorredução do CO<sub>2</sub> em meio líquido e observaram maior formação de CH<sub>4</sub> quando inseriram cobre no fotocatalisador à base de titânio e zinco. Nota-se que a adição do metal contribui para maior redução do dióxido de carbono. Assim como TASBIHI *et al.*, esses pesquisadores notaram maior seletividade com a adição do metal no fotocatalisador de TiO<sub>2</sub>. LI *et al.* (2010) tiveram resultados similares para a seletividade do fotocatalisador Cu/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>. O uso da sílica possibilitou uma boa dispersão do dióxido de titânio nesse substrato assim como foi observado por TASBIHI *et al.* (2018). Com essa área superficial grande, houve um aumento na adsorção dos reagentes CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O favorecendo a fotoconversão do CO<sub>2</sub>.

A Tabela 2.5 resume os fotocatalisadores utilizados na literatura citada para a fotorredução do CO<sub>2</sub> com a H<sub>2</sub>O e seus respectivos produtos, mostrando a viabilidade desse processo em escala laboratorial.

**Tabela 2.5:** Fotocatalisadores usados em trabalhos que estudaram a fotorredução do CO<sub>2</sub> com a H<sub>2</sub>O.

<b>Fotocatalisador</b>	<b>Propriedades</b>	<b>Produtos principais</b>	<b>Referência</b>
La/TiO <sub>2</sub>	S <sub>BET</sub> = 152 m <sup>2</sup> /g E <sup>o</sup> <sub>bg</sub> = 3,2 eV	CO CH <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	REÑONES <i>et al.</i> (2017)
Pt/TiO <sub>2</sub> -COK-12	S <sub>BET</sub> = 226 m <sup>2</sup> /g E <sup>o</sup> <sub>bg</sub> = 3,1 eV	CO CH <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> OH H <sub>2</sub>	TASBIHI <i>et al.</i> (2018)
Cu-Zn/TiO <sub>2</sub>	S <sub>BET</sub> = 43 m <sup>2</sup> /g E <sup>o</sup> <sub>bg</sub> = 3,02 eV	CO CH <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> OH H <sub>2</sub>	PAULINO <i>et al.</i> (2016)
Cu/TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	S <sub>BET</sub> = 386,2 m <sup>2</sup> /g E <sup>o</sup> <sub>bg</sub> = 3,1 eV	CO CH <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	LI <i>et al.</i> (2010)

Além das características intrínsecas do fotocatalisador, sua disposição no fotorreator é um fator importante a ser considerado. Catalisadores imobilizados em uma superfície do fotorreator faz com que parte de área ativa do material catalítico não seja aproveitada no processo. Uma alternativa para isso é fluidizar o fotocatalisador, fazendo-o ficar suspenso ou circular de maneira controlada durante a reação. Para que isso aconteça, pode-se ventilar internamente o reator, girá-lo ou utilizar um agitador. Em todos os casos, atenção ao fluxo de reagentes e produtos deve ser dada para que eles não sofram influência dessa movimentação (CASADO *et al.*, 2017).

A concentração do fotocatalisador no meio reacional influencia a eficiência de maneira a aumentar ou diminuir a disponibilidade de sítios ativos para a reação e a chance de absorção luminosa. Todavia, o aumento exagerado da concentração do fotocatalisador pode tornar o meio opaco, interferindo na absorção de energia proveniente da fonte

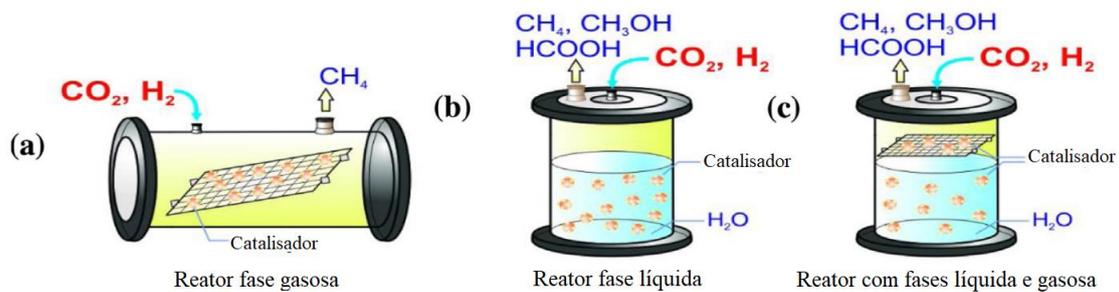
luminosa e, desse modo, na conversão da reação (HORN e GREMETZ, 2020). Embora haja mais fotocatalisador por volume de reator para absorver a luz, o excesso desse material pode blindar certas partículas de absorver energia luminosa refletindo esses feixes e dificultando a absorção de fótons por toda massa de catalisador. Essa questão do fotocatalisador é ainda mais complexa quando se analisa outras propriedades físico-químicas desse material e o meio em que ele é inserido (GRČIĆ e LI PUMA, 2013).

ALARCÓN *et al.* (2018) estudaram a dependência da concentração do catalisador 15Ni-10Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com a temperatura. Viram que em temperaturas mais baixas, uma maior quantidade de catalisador é necessária. Já com o aumento da temperatura, a necessidade de catalisador diminuiu. A 673K a quantidade de catalisador requerida foi 25 vezes menor que a 473K. Esse estudo mostra a correlação de parâmetros e como o projeto do sistema reacional é complexo e integrado.

Além de parâmetros reacionais e aos ligados ao fotocatalisador, há variáveis operacionais nesse processo. As fases em que reação acontece (gás-sólido, gás-líquido-sólido ou líquido-sólido) assim como o modo de reação (batelada, semi-batelada ou contínuo) também são capazes de influenciar a taxa de formação dos produtos da fotorredução do CO<sub>2</sub>.

## **2.6 Parâmetros relativos às fases e modos de operação**

Os reatores fotocatalíticos são divididos em dois subsistemas, um bifásico e outro com três fases. CHEN *et al.* (2017) investigaram a fotorredução do CO<sub>2</sub> com reatores trabalhando em fase gasosa, líquida ou gasosa e líquida, como mostrado na Figura 2.2 que indica em qual ou quais fases o catalisador se encontra. Para a fase gás-líquido obtiveram o resultado mais expressivo para a reação entre o CO<sub>2</sub> e o H<sub>2</sub>, sendo o principal produto o metanol. No reator de fase gasosa, observaram apenas a formação de CH<sub>4</sub>. Após 2 horas de reação, notaram que metano nos reatores que continham fase líquida não era mais observado, provavelmente porque reagia com o CO<sub>2</sub> formando CO que continuou reduzindo com os agentes H<sub>2</sub>O e/ou H<sub>2</sub>.



**Figura 2.2:** a) Reator com fase gasosa. b) Reator com fase líquida. c) Reator com fases gasosa e líquida. (Adaptada de CHEN et al. (2017)).

Além da fase de reação, o modo operacional pode variar num fotorreator, sendo, por exemplo, batelada ou contínuo. PAULINO *et al.* (2016) e FERREIRA NETO (2015) trabalharam com um fotorreator batelada em fase líquida para a redução do  $\text{CO}_2$ , obtiveram  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}$ . Mais metano é gerado em um sistema batelada do que em sistema contínuo devido ao  $\text{CO}$  intermediário permanecer dentro do reator e obter maior irradiação.

Apesar de reatores contínuos apresentarem baixos rendimentos devido ao curto tempo de residência, a seletividade do produto é maior. POMILLA *et al.* (2018) obtiveram metanol, etanol, formaldeído e acetona em um fotorreator contínuo de membrana com fotocatalisador de  $\text{C}_3\text{N}_4$ . Esse estudo mostrou que com um tempo de contato de 2s, a seletividade do metanol foi de 54,6% e a do etanol foi de 45,4%.

RIBEIRO *et al.* (2021) estudaram a fotorredução do  $\text{CO}_2$  com a  $\text{H}_2\text{O}$  em um fotorreator diferencial contínuo gasoso. Observaram que a taxa de fluxo dos reagentes usando um fotorreator contínuo controla a limitação de transferência de massa. Viram também que a produção de  $\text{CO}$  atingiu um máximo e depois diminuiu gradativamente com o tempo, o que pode ter sido causado por desativação do fotocatalisador ou por oxidação do  $\text{CO}$  a  $\text{CO}_2$ , comum em estudos que utilizam fluxo contínuo.

Além dos parâmetros de reação, dos parâmetros do fotocatalisador e dos parâmetros operacionais, tem-se os do fotorreator, ou seja, do dispositivo que irá suportar as condições. Variáveis como geometria, dimensões e fonte luminosa estão relacionadas à escolha do reator.

## 2.7 Parâmetros relacionados à geometria e à iluminação do fotorreator

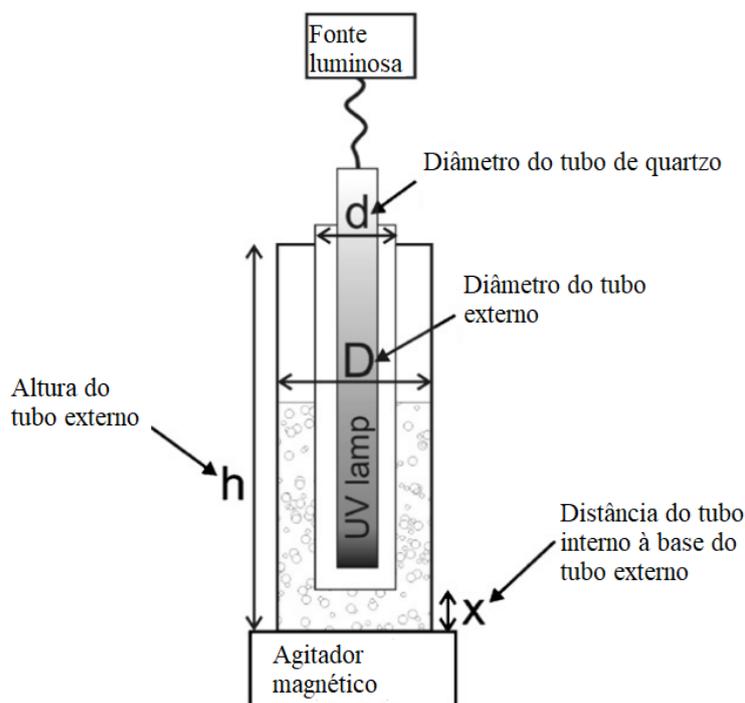
Nos fotorreatores, os fotocatalisadores encontram-se suspensos em solução ou fixados em substratos. Nesse aparato, os reagentes são postos em contato para formar produtos. O fotorreator ajuda a aumentar a eficiência da fotorredução de CO<sub>2</sub>, influenciando no processo de coleta de luz, minimizando a perda de fótons, melhorando a separação dos produtos e afetando a recombinação dos transportadores de carga e a área específica reativa do fotocatalisador. A construção padrão do sistema de fotorreação do dióxido de carbono constitui-se de um cilindro de CO<sub>2</sub> purificado, reator, encamisamento de água, lâmpada de irradiação UV / visível, partícula de catalisador suspensa ou fixa no meio, tubos de vidro necessários para interconexão dos dispositivos e sistema de filtro para filtrar os raios de comprimento de onda específicos (VARIAR *et al.*, 2021).

Os fotorreatores podem ter várias geometrias, materiais e fontes luminosas distintas. O seu projeto deve levar em consideração a reação trabalhada e suas condições (VARIAR *et al.*, 2021). Características como volume e área interna são calculadas no projeto para que se obtenha o máximo de conversão. Isso acontece quando o volume permite o choque efetivo das moléculas reagentes, ou seja, não é tão grande a ponto de dificultar essa interação, nem tão pequeno que facilite reações paralelas ou reversa.

TAHIR e AMIN (2013a) compararam o rendimento da fotorredução do CO<sub>2</sub> em um reator celular com um monólito e observaram que nesse último houve maior conversão dos reagentes, devido à maior área específica iluminada e utilização eficiente da luz. Além disso, o estudo mostrou que aumentando em até 5cm o comprimento do monólito, o rendimento para o metano cresceu. No entanto, ao aumentar mais de forma gradual esse comprimento, houve um decréscimo gradual no rendimento do metano. Essa diminuição no rendimento foi atribuída à irradiação ineficaz da luz em um maior comprimento do monólito.

KOČÍ *et al.* (2011) estudaram a influência da geometria do fotorreator na fotorredução do CO<sub>2</sub> através do volume reacional. Eles observaram que, ao variar o diâmetro externo e/ou a distância X, mostrada na Figura 2.3, o menor volume de reação apresentou rendimento maior para a formação de produtos provenientes da fotorredução do CO<sub>2</sub>. Notaram que à medida que o volume do reator aumentava, os rendimentos

diminuíam; isso é explicado por uma diferença significativa na proporção dos volumes da fase líquido-gás; à medida que a proporção aumenta, a mistura diminui. Além disso, um volume reacional maior dificulta os choques efetivos da reação e aumenta as chances de espalhamento da luz. Para fotorreatores de lama, é importante que haja uma mistura perfeita da fase líquida.



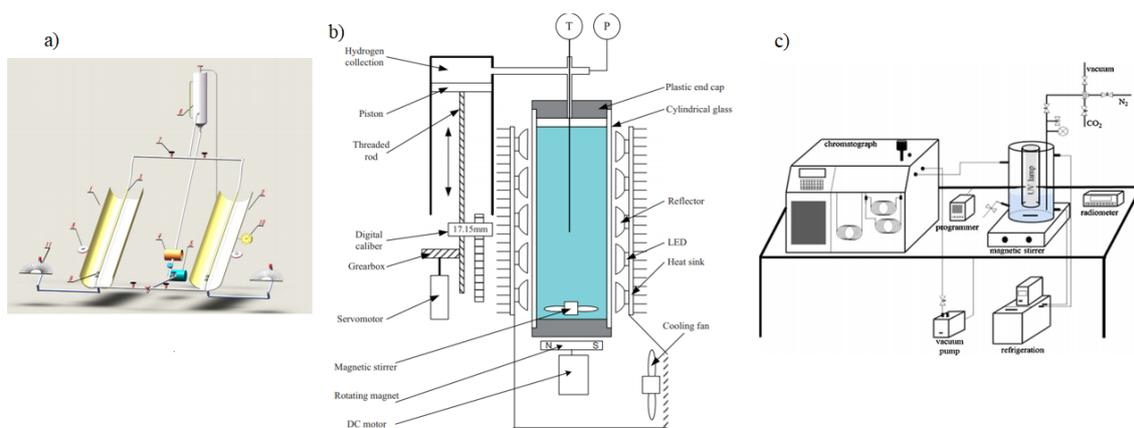
**Figura 2.3:** Esquema do fotorreator utilizado por KOČÍ et al. (2011).

O material do reator deve ser bem escolhido no projeto, pois é necessário que ele permita a passagem da radiação luminosa sem sofrer grandes mudanças, caso a fonte de luz seja externa. Exemplos disso são o quartzo e a sílica fundida devido à boa faixa de transparência, particularmente na faixa de luz UV, porém são materiais que encarecem o reator (KHAN e TAHIR, 2019).

Tradicionalmente, lâmpadas de mercúrio, xenônio ou simuladores solares são usados como fonte luminosa, no entanto apresentam algumas desvantagens no que diz respeito à durabilidade e eficiência luminosa e, após o consumo, alguns podem gerar resíduos tóxicos, além do custo elevado (WANG e LIM, 2010). O diodo emissor de luz (em Inglês *light emitting diode* - LED) pode fornecer luzes de diferentes comprimentos

de onda monocromáticos e tem vantagens como eficiência óptica no fornecimento de fótons para os fotocatalisadores, vida útil longa e pode se apresentar em designs compactos (RADWAN *et al.*, 2016).

Na Figura 2.4, há exemplos de estudos mostrando uma diversidade de iluminação em fotorreatores. A iluminação solar utilizada por YANG *et al.* (2018) é o que mais se deseja em termos de fotocatalise, já que é uma fonte natural de luz, porém sua captura não é simples e sua fotoeficiência ainda necessita de estudos de otimização. Por outro lado, ZAMFIRESCU *et al.* (2013) aproveitaram das vantagens do LED que iluminou externamente toda a lateral do fotorreator tubular. PAULINO *et al.* (2016) e FERREIRA NETO (2015) usaram uma lâmpada de Hg no comprimento de onda UVC, em que o fotocatalisador apresenta maior absorção de energia, disposta internamente no fotorreator. Essas duas últimas fontes, em comparação à luz solar, encarecem o processo, porém pode-se escolher o comprimento de onda emitido e a potência da lâmpada, diferente da iluminação natural.

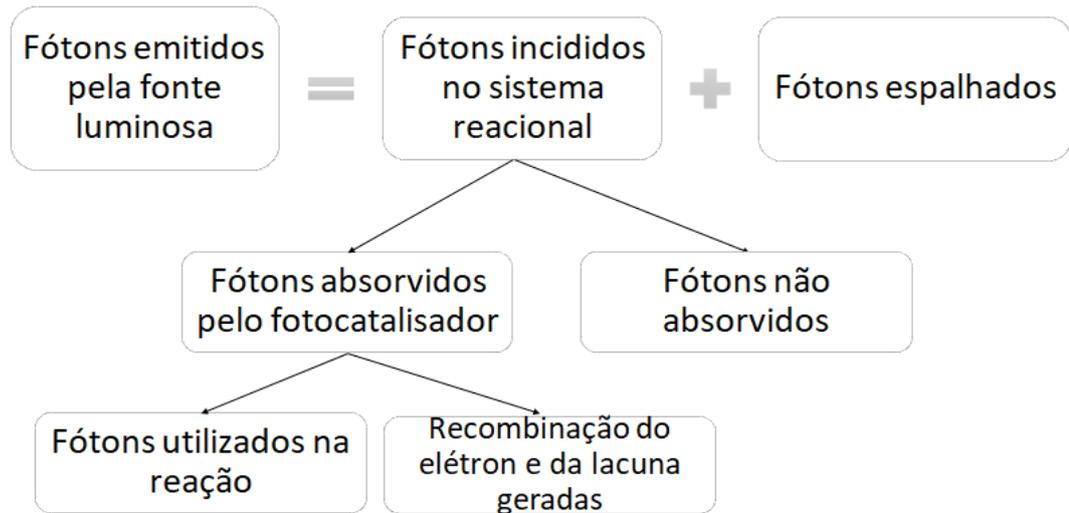


**Figura 2.4:** Três diferentes tipos de iluminação em fotorreatores: a) Fotorreator do tipo coletor parabólico com iluminação solar (YANG *et al.*, 2018). b) Fotorreator tubular com iluminação externa de LED (ZAMFIRESCU *et al.*, 2013). c) Fotorreator tubular com iluminação interna por meio de lâmpada de Hg (PAULINO *et al.*, 2016; FERREIRA NETO, 2015).

### 2.7.1 Balanço de radiação

O projeto de reatores fotocatalíticos pode ser desenvolvido por meio das equações de conservação de momento, de energia e de massa do sistema, de forma semelhante aos reatores químicos convencionais. As equações de momento e de balanço de massa possuem as mesmas expressões que aquelas correspondentes aos reatores térmicos, pois dependem do comportamento dinâmico de fluido do reator (bem misturado, *plug-flow*, dispersão axial etc.), do mecanismo de transferência de massa (difusão e/ou convecção) e da expressão correspondente à taxa de reação levando em consideração a estequiometria das reações químicas. Por outro lado, o tradicional balanço de entalpia, que descreve os fluxos de calor e perfis de temperatura em reatores químicos térmicos, é substituído em reatores fotoquímicos pelo balanço de energia radiativa. Isto porque as reações são fotoquimicamente e não termicamente ativadas. Dessa forma, os perfis de temperatura e os efeitos térmicos na etapa da reação química, em geral, podem ser desprezados, embora possam ser relevantes em alguns dos processos físicos acoplados à reação, como transferência de massa e adsorção. Em contraste, a resolução da equação de transferência de radiação (ETR) torna-se relevante para a simulação de reatores fotocatalíticos (MARUGÁN *et al.*, 2016).

Quando a radiação se propaga através da matéria (gás, poeira, líquido), essa radiação incidente pode ser absorvida ou espalhada pela matéria ou a radiação emitida pela matéria pode se anexar à radiação incidente. Como resultado, a intensidade da radiação pode mudar temporal, espacial e direcionalmente (KATO e FUKUE, 2020). A Figura 2.5 simplifica o que pode ocorrer com a radiação, isto é, a fonte luminosa emite fótons que podem incidir no volume do fotorreator ou dispersarem. Dos fótons que atingem o meio reacional, uma parte é absorvida pelo fotocatalisador e a outra é espalhada internamente. A radiação absorvida, caso apresente energia suficiente para superar a energia de *band gap* do material fotocatalítico, pode ser utilizada para separar cargas na superfície do fotocatalisador auxiliando a reação. Por fim, a radiação absorvida que separou cargas, porém não participou da formação de produtos, tende a ser liberada por meio da recombinação do par de elétron e lacuna emitindo calor.



**Figura 2.5:** Balanço de fótons da radiação luminosa.

No caso de fonte luminosa de lâmpadas tubulares com emissão superficial, o arco luminoso descarregado entre os eletrodos induz a emissão de radiação gerada por uma determinada substância que recobre a superfície interna da lâmpada. Como resultado, a emissão real é produzida pela superfície da lâmpada, por exemplo lâmpadas de luz negra, lâmpadas actínicas etc (ALFANO *et al.*, 2016). A intensidade da radiação espectral incidente na parede do reator quando se usa uma lâmpada tubular é dada por:

$$I_{\lambda}^0(\theta, \varphi) = \gamma_{R,\lambda} P_{\lambda} / 2\pi^2 R_L L_L$$

Em que  $\gamma_{R,\lambda}$  é o coeficiente de transmissão da parede do reator,  $P_{\lambda}$  a potência de emissão da lâmpada,  $R_L$  é o raio da lâmpada e  $L_L$  o comprimento da lâmpada.

No desenvolvimento da ETR, é possível obter a taxa volumétrica local de absorção de fótons (em inglês *local volumetric rate of photon absorption* - LVRPA) que é encontrada por meio de modelos matemáticos (ACOSTA-HERAZO *et al.*, 2020). As técnicas numéricas mais comuns para resolver a ETR em meios heterogêneos são o método das ordenadas discretas (OD), o método de Monte Carlo (MC) e o método dos volumes finitos (VF). Há, também, um método mais simplificado para resolver a ETR que usa modelos de absorção e espalhamento de radiação de “dois fluxos” ou “seis fluxos” (ALFANO *et al.*, 2016).

O modelo de espalhamento e absorção de radiação de seis fluxos (MSF), que considera o espalhamento de fótons nas direções cartesianas, se mostrou bastante compatível com a solução exata da ETR. O MSF simplifica a representação matemática da LVRPA no espaço de reação.

O modelo MSF assume que as partículas fotocatalíticas são distribuídas uniformemente no espaço de reação, a absorção de radiação pelo fluido e pelas espécies dissolvidas é desprezível, os fótons são absorvidos ou espalhados ao colidir com uma partícula fotocatalítica, a dispersão segue a rota de uma das seis direções das coordenadas cartesianas e pode-se aplicar a geometria óptica (GRČIĆ e LI PUMA, 2013).

Os dois parâmetros adimensionais mais importantes para a modelagem de um reator fotocatalítico são o albedo de espalhamento,  $\omega$ , que caracteriza as propriedades ópticas do fotocatalisador (a fração de energia dispersa) e a espessura óptica do espaço de reação,  $\tau$ , que é uma medida do grau de opacidade do fotorreator. O albedo de espalhamento  $\omega$  requer uma correção ( $\omega_{\text{corr}}$ ) no MSF, que é uma função das probabilidades de espalhamento para frente, para trás e para os lados ( $p_f$ ,  $p_b$  e  $p_s$ , respectivamente). As probabilidades  $p_f$ ,  $p_b$  e  $p_s$  são iguais a 0,11, 0,71 e 0,045, respectivamente, para uma função de fase de esfera grande com refletância difusa (LI PUMA, 2005).

COLINA-MÁRQUEZ *et al.* (2009) usaram o MSF para descrever a degradação de poluentes aquosos em reatores fotocatalíticos heterogêneos de forma simples e precisa, assim como fizeram GRČIĆ e LI PUMA (2013) e MUESES *et al.* (2013). Yang *et al.* (2018) usaram o MSF a fim de estimar valores para os parâmetros operacionais ideais de um fotorreator cilíndrico para aplicação em larga escala.

MOREIRA e LI PUMA (2021) compararam o MSF com o método das ordenadas discretas para a modelagem de um fotorreator anular e viram que o MSF também oferece uma avaliação tão precisa do campo de radiação quanto o OD. Já BELTRÁN *et al.* (2021) validaram uma adaptação do MSF em seu estudo, pois trabalharam com um fotorreator tubular iluminado externamente por quatro lâmpadas e o MSF é baseado em fotorreator anular com uma lâmpada central, contudo viram apenas pequenas diferenças sendo adequado, então, usar o método MSF para simplificar a equação de transferência radiativa. Esses autores corroboram com a ideia do modelo de seis fluxos, já que é

matematicamente mais simples e auxilia nos aspectos importantes para o desenvolvimento de uma maior escala para fotorreatores heterogêneos, área que ainda muito se encontra em projetos de laboratório.

Mesmo com os métodos matemáticos citados para simplificar a ETR, o desenvolvimento de *softwares* para auxiliar a elaboração e os cálculos de projeto de fotorreatores ou para a melhor compreensão da fotorreação traz facilidades para os pesquisadores da área da fotocatalise.

A modelagem e simulação computacional de fotorreatores permite que pesquisadores e engenheiros entendam o papel dos parâmetros de projeto e condições operacionais sem realizar um número excessivo de experimentos. No entanto, modelar um fotorreator não é uma tarefa simples, pois requer bastante conhecimento em energia luminosa, geometria óptica, transferência de radiação, ciência dos materiais e engenharia de reação fotoquímica (ACOSTA-HERAZO *et al.*, 2020).

A implementação de pacotes comerciais para simulações de fotorreatores é limitada. Pacotes de simulação para fábricas de produtos químicos, como Aspen HYSYS® (Aspen Technology, Inc., Bedford, MA, EUA) ou Aspen plus® (Aspen Technology, Inc., Bedford, MA, EUA), não incorporam reatores fotocatalíticos. Por outro lado, a modelagem e simulação de fotorreatores podem ser realizadas em pacotes de Fluidodinâmica Computacional (CFD), como COMSOL Multiphysics® (COMSOL, Inc., Burlington, MA, EUA) e ANSYS® Fluent (ANSYS, Inc., Southpointe, PA, EUA), porém, como eles não possuem módulos dedicados à engenharia de fotorreatores, as simulações são realizadas adaptando os módulos existentes. Esta configuração dos módulos CFD deve ser realizada manualmente pelo usuário. Uma alternativa é realizar a codificação direta do modelo do fotorreator em uma linguagem de programação.

Com o intuito de criar um *software* acessível, menos complicado e que contenha informações sobre fotocatalise, ACOSTA-HERAZO *et al.* (2020) desenvolveram uma ferramenta computacional utilizando o Matlab com uma interface simples. A biblioteca possui dados experimentais de fotodegradação de poluentes aquosos que utiliza o fotocatalisador  $\text{TiO}_2$ . Denominado *Photoreac*, esse *software* de livre acesso traz informações acerca da probabilidade de absorção de fótons, provenientes da luz solar, no volume do fotorreator, que é calculada pelo método MSF, e do comportamento cinético

geral do processo fotocatalítico. Para isso parâmetros como a geometria e as dimensões do fotorreator, a concentração do fotocatalisador, a concentração inicial de reagentes, o volume reacional e a radiação incidente são dados inseridos para a análise da simulação.

## 2.8 Considerações finais

Este capítulo abordou aspectos relativos à fotocatalise do  $\text{CO}_2$ , como sua redução com a  $\text{H}_2\text{O}$ , modelos cinéticos dessa reação e parâmetros relevantes a serem considerados na elaboração de projetos. A molécula de  $\text{CO}_2$  é bastante estável e necessita de energia para ser reduzida, porém os mecanismos de sua fotoconversão com a água ainda não estão completamente estabelecidos na literatura.

As expressões matemáticas usadas para representar essa reação diferem das expressões de processos termicamente ativados devido à inserção de termos referentes à energia luminosa incidida no sistema. A determinação dos parâmetros do modelo cinético auxilia a medida da atividade fotocatalítica dessa reação.

Conforme exposto na revisão bibliográfica, a maior parte dos sistemas fotorreativos ainda apresenta baixa eficiência. A complexidade do entendimento acerca dos caminhos ópticos da luz utilizada assim como da excitação dos fotocatalisadores usados nesse processo ainda é desafiador para a obtenção de melhores rendimentos quânticos da fotorredução do  $\text{CO}_2$ .

Parâmetros reacionais, fases e modo de operação, fotocatalisador, fotorreator e fonte luminosa são variáveis que podem alterar a dissolução do  $\text{CO}_2$  no meio aquoso e a sua conversão. Neste sentido, estudar como tais parâmetros e fatores influenciam os rendimentos e a cinética da fotorredução do  $\text{CO}_2$  com a  $\text{H}_2\text{O}$  auxilia o desenvolvimento de modelos cinéticos mais próximos da realidade de dados experimentais.

# Capítulo 3 – Metodologia

## 3.1 Desenvolvimento dos modelos cinéticos

No intuito de encontrar uma expressão que descreva a fotorredução do CO<sub>2</sub> com a H<sub>2</sub>O, um modelo cinético é sugerido a partir da rota reacional mostrada na Figura 3.1. Foram admitidas as considerações de Langmuir-Hinshelwood, a lei da conservação da massa, sistema perfeitamente misturado e sem limitação de transporte de massa. Além disso, foi considerado que cada molécula absorve um fóton, as reações são elementares, a hipótese do estado pseudo-estacionário para as espécies intermediárias e reações paralelas escuras foram desprezadas.

A expressão de consumo do CO<sub>2</sub> com a H<sub>2</sub>O foi dada pela soma das taxas de formação dos hidrocarbonetos encontrados no estudo, como mostra a equação 3.1.



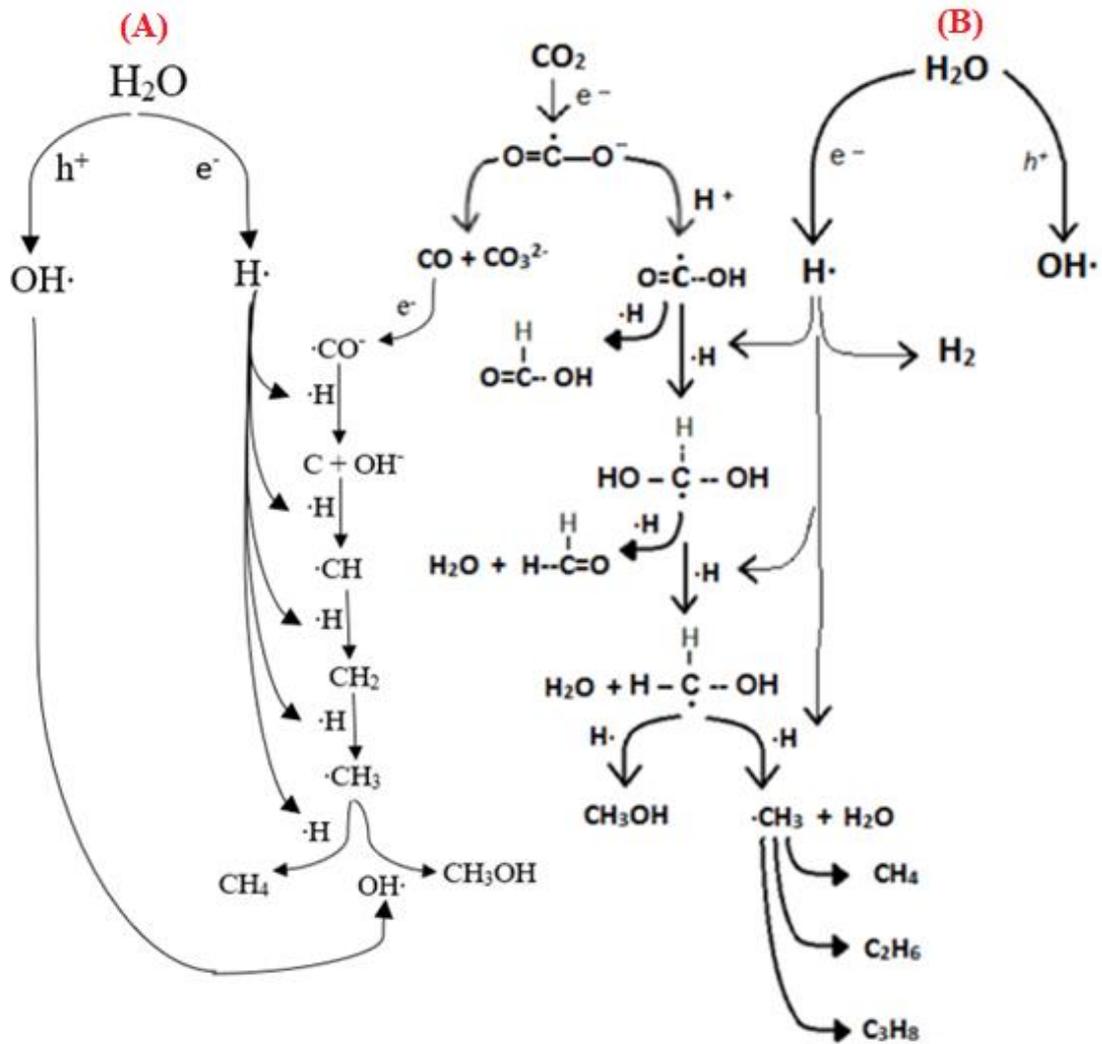
$$-r_{\text{CO}_2} = r_{\text{CH}_3\text{OH}} + r_{\text{HCOH}} + r_{\text{HCOOH}} + r_{\text{CH}_4} + 2 r_{\text{C}_2\text{H}_4} + 2 r_{\text{C}_2\text{H}_6} + 3 r_{\text{C}_3\text{H}_6} + 3 r_{\text{C}_3\text{H}_8} \quad (3.1)$$

A equação 3.2 descreve a taxa de consumo dos reagentes considerando que eles são adsorvidos competitivamente nos mesmos sítios ativos de superfície do catalisador, mas com constantes de adsorção e dessorção diferentes. Nessa expressão,  $k$  é a velocidade específica do sistema analisado, o termo  $I^\alpha$  traz informações da influência da luz sendo  $I$  a intensidade luminosa e  $\alpha$  a ordem de reação relativa a essa intensidade luminosa.  $K_i$  representa a constante de adsorção do composto  $i$  e  $n$  é o número de espécies adsorvidas no fotocatalisador (TAN *et al.*, 2017). A partir disso, foi desenvolvido o modelo cinético proposto neste trabalho.

$$r = kI^\alpha \frac{\prod_{i=1}^n K_i P_i}{(1 + \sum_{i=1}^n K_i P_i)^n} \quad (3.2)$$

As pressões parciais  $P_i$  de cada componente foram aproximadas para  $C_i$  que representa a sua concentração no meio líquido. Assim para o sistema estudado, a equação 3.2 se torna:

$$r = kI^\alpha \frac{K_{CO_2}C_{CO_2}K_{H_2O}C_{H_2O}}{(1 + K_{CO_2}C_{CO_2} + K_{H_2O}C_{H_2O})^2} \quad (3.3)$$



**Figura 3.1:** Rota reacional proposta para a fotorredução do  $CO_2$  com a  $H_2O$  (Adaptada de FERREIRA NETO, 2015).

O cálculo das concentrações de  $CO_2$  e de  $H_2O$  consumidos foi feito a partir das equações 3.4 e 3.5, respectivamente. A quantidade, em  $\mu\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}}$ , de cada hidrocarboneto ( $C_{HCi}$ ) obtido foi multiplicada pelo coeficiente estequiométrico ligado ao  $CO_2$  ( $\nu_{iCO_2}$ ) na

reação global para a formação desse hidrocarboneto específico. Em seguida, somou-se os valores obtidos com cada produto formado. De maneira similar, esse cálculo é realizado para o outro reagente, H<sub>2</sub>O. As reações globais dos produtos obtidos são representadas na Tabela 3.1, nelas o coeficiente estequiométrico de cada reagente é mostrado.

$$C_{CO_2} = \sum v_{iCO_2} \cdot C_{HCi} \quad (3.4)$$

$$C_{H_2O} = \sum v_{iH_2O} \cdot C_{HCi} \quad (3.5)$$

**Tabela 3.1:** Reações globais dos produtos hidrocarbonados obtidos pela fotorredução do CO<sub>2</sub> com a H<sub>2</sub>O.

Metanol	$CO_2 (aq) + 2 H_2O (l) \rightarrow CH_3OH (aq) + 3/2 O_2 (g)$
Formol	$CO_2 (aq) + H_2O (l) \rightarrow CH_2O (aq) + 3/2 O_2 (g)$
Ácido fórmico	$CO_2 (aq) + H_2O (l) \rightarrow CH_2O_2 (aq) + 1/2 O_2 (g)$
Metano	$CO_2 (aq) + 2 H_2O (l) \rightarrow CH_4 (g) + 2 O_2 (g)$
Eteno	$2 CO_2 (aq) + 2 H_2O (l) \rightarrow C_2H_4 (g) + 3 O_2 (g)$
Etano	$2 CO_2 (aq) + 3 H_2O (l) \rightarrow C_2H_6 (g) + 7/2 O_2 (g)$
Propeno	$3 CO_2 (aq) + 3 H_2O (l) \rightarrow C_3H_6 (g) + 9/2 O_2 (g)$
Propano	$3 CO_2 (aq) + 4 H_2O (l) \rightarrow C_3H_8 (g) + 5 O_2 (g)$

Com os resultados da equação 3.4, foi possível calcular, por meio do método diferencial, a taxa de reação experimental, isto é, a relação entre a quantidade de CO<sub>2</sub> consumido pelo tempo da amostra analisada. Assim, foi feita uma comparação entre as taxas de reação experimental e a proposta pelo modelo da equação 3.3.

Além do modelo proposto neste trabalho, foi utilizado o *software Photoreac* para comparar qual dos modelos cinéticos desse *software* que mais se encaixa na fotorredução do CO<sub>2</sub> discutida nesse texto. A Figura 3.2 mostra a interface em que são adicionadas informações das condições operacionais e dos resultados experimentais obtidos com a fotorreação.

CONDICIONES DE OPERACION

REACTOR

Reactor Placa Plana

Reactor CPC

Reactor OMTP

CONTAMINANTES

Acido Dicloraécico

4-Clorofenol

Azul de metileno

Fenol

Otro

Concentración Cotaminante y Catalizador

ppm

TiO2  g/L

Peso Molecular  g/mol

Nº datos

Ok

Datos experimentales

C exp (ppm)	Q acum (J/m2)	Tiempo (h)

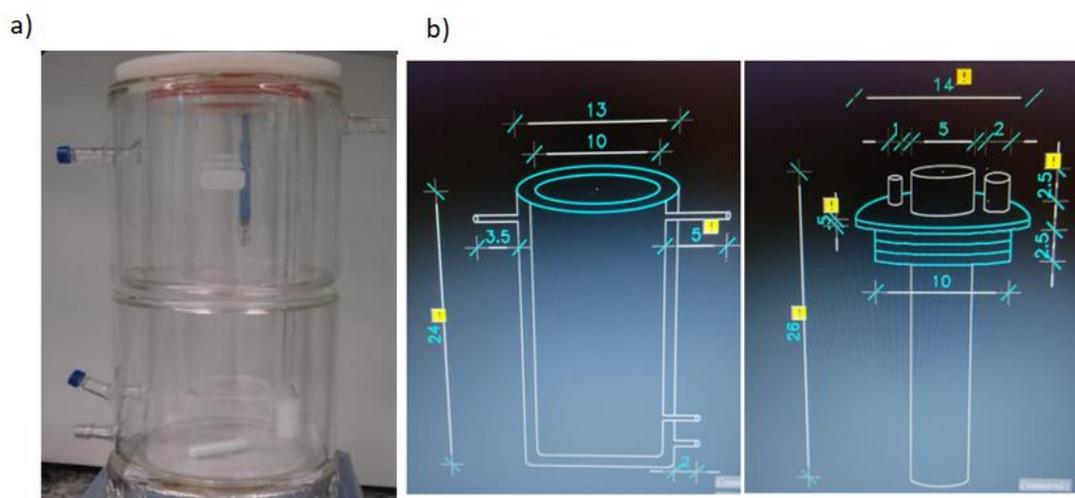
Aceptar

Inicio

**Figura 3.2:** Interface do Photoreac relativa à análise do modelo cinético.

### 3.1.1 Sistema reacional

Os dados experimentais aqui analisados foram obtidos por FERREIRA NETO (2015) em um trabalho anterior do grupo. O sistema apresentado na Figura 3.3a mostra o fotorreator de bancada, cujo volume interno é de 1180mL e o volume reacional de 400mL. O equipamento tem uma geometria anular, parede interna de quartzo, entre a lâmpada e o meio reacional, e paredes externas, do encamisamento, de vidro pirex. A iluminação foi feita por uma lâmpada UV-C de vapor de Hg de baixa pressão (Puritec 18 W, 254 nm, diâmetro 14 mm, comprimento 214 mm, OSRAM) situada no centro do reator. Para medições de intensidade luminosa foi utilizado um radiômetro (ILT1700, International Light Technologies) com fibra ótica de 1,5 m. As medidas, em cm, do fotorreator e da lâmpada são mostradas na Figura 3.3b.



**Figura 3.3:** a) Fotorreator usado por FERREIRA NETO (2015). b) Dimensões do reator fotocatalítico.

Fotocatalisadores à base de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  e  $\text{CuO}$  foram utilizados e suas propriedades mais relevantes para o sistema reacional em questão são mostradas na Tabela 3.2.

**Tabela 3.2:** Propriedades dos fotocatalisadores utilizados por FERREIRA NETO (2015).

Fotocatalisador	$S_{\text{BET}}$	$\text{TiO}_2$	$\text{ZnO}$	$\text{CuO}$	Razão	$e_{bg}^o$
	( $\text{m}^2/\text{g}$ )	(%m/m)			$\text{TiO}_2/\text{ZnO}$	
$\text{TiO}_2$	78 ( $\pm 8$ )	100	-	-	-	3,22
Zn/Ti	63 ( $\pm 6$ )	80,4	19,5		4,1	3,19
2Cu/Zn/Ti	67 ( $\pm 7$ )	78,7	19,2	2,0	4,0	3,00
5Cu/Zn/Ti	64 ( $\pm 6$ )	76,7	18,7	5,1	4,0	2,95
8Cu/Zn/Ti	55 ( $\pm 5$ )	73,8	18,0	8,1	4,0	2,88

Com o sistema reacional apresentado, foram obtidos produtos por grama de fotocatalisador provenientes da fotorredução do  $\text{CO}_2$  com a  $\text{H}_2\text{O}$ . Amostras foram retiradas das fases gasosa e líquida e estudadas a partir de cromatografia. A unidade dos testes catalíticos é mostrada no Apêndice 7.1.

### 3.1.2 Cálculos relativos à conversão do CO<sub>2</sub>

A Tabela 3.3 informa dados do reagente CO<sub>2</sub> que foram usados para os cálculos de concentração e conversão. A vazão de CO<sub>2</sub> utilizado no fotorreator saturou a solução de H<sub>2</sub>O e NaOH. Assim, com os dados da Tabela 3.3, foi calculado a quantidade de matéria de CO<sub>2</sub> inicialmente presente no fotorreator. Por meio da equação 3.7 e a partir da massa de CO<sub>2</sub> dissolvida, obtida pela equação 3.6, a quantidade de matéria de CO<sub>2</sub> que saturou a solução foi obtido. Para o cálculo da quantidade de matéria de CO<sub>2</sub> na fase gasosa foi assumida a equação dos gases ideais (equação 3.8). A quantidade de matéria total de CO<sub>2</sub> presente no início da reação (equação 3.9) foi dado pela soma das equações 3.7 e 3.8.

**Tabela 3.3:** Dados do reagente CO<sub>2</sub>.

CO <sub>2</sub>	
Vazão (mL/min)	1000
Tempo de borbulhamento (min)	30
Massa molar (g/mol)	44,01
Densidade a 1atm e 0°C (kg/m <sup>3</sup> )	1,98
Dissolução CO <sub>2</sub> em 0,2M NaOH 700 rpm (mg/mL)	900

$$m_{CO_2 \text{ dissolvida}} = CO_{2 \text{ dissolvido}} \left( \frac{mg}{mL} \right) \times V_r \quad (3.6)$$

$$N_{CO_2 \text{ dissolvido}} = \frac{m_{CO_2 \text{ dissolvida}}}{MM_{CO_2}} \quad (3.7)$$

$$N_{CO_2 \text{ fase gasosa}} = \frac{P \times V}{R \times T} \quad (3.8)$$

$$N_{total} = N_{(CO_2)_0} = n_{CO_2 \text{ dissolvido}} + n_{CO_2 \text{ fase gasosa}} \quad (3.9)$$

Os produtos encontrados na condição experimental de 70°C, solução de 0,1M de NaOH e fotocatalisador 2%-CuO/19%-ZnO/TiO<sub>2</sub> são mostrados na Tabela 3.4.

**Tabela 3.4:** Produtos hidrocarbonados obtidos no teste conduzido a 70°C e 0,1M de NaOH, com fotocatalisador 2%-CuO/19%-ZnO/TiO<sub>2</sub>.

t (h)	Produtos (μmol/g <sub>cat</sub> )							
	MeOH	Formol	Ácido Fórmico	Metano	Eteno	Etano	Propeno	Propano
0	0	0	0	0	0	2,51	0	0
1	0	0	0	1,55	0	3,20	1,13	1,39
2	8,20	0	0	2,89	0	5,30	1,75	3,79
3	0	0	0	4,05	0	7,44	3,78	4,98
4	19,57	10,74	0	5,29	3,08	7,65	4,38	6,73
5	23,80	0	0	6,53	9,83	8,47	5,41	7,92
6	32,57	17,42	0	7,73	11,82	9,43	6,29	9,25
7	64,89	9,70	249,66	9,18	14,44	9,42	7,40	10,66
8	88,68	30,50	418,70	10,34	17,19	10,56	8,42	11,51
20	113,35	41,13	416,96	32,02	47,71	19,89	19,04	26,07

A concentração de CO<sub>2</sub> ao longo do tempo que resta no fotorreator foi calculada com o auxílio da equação 3.10 e do cálculo do consumo de CO<sub>2</sub> por tempo de amostragem. A quantidade, em número de mol, de CO<sub>2</sub> que resta no fotorreator é calculada pela equação 3.11 em que  $N_{(CO_2)_0}$  se refere à quantidade de matéria de CO<sub>2</sub> presente no fotorreator no tempo inicial,  $C_{cat}$  a concentração do fotocatalisador,  $V_r$  o volume reacional. A equação 3.12 calcula a quantidade de matéria de H<sub>2</sub>O ( $N_{H_2O}$ ).

Na equação 3.13,  $Q$  é a energia acumulada por área no fotorreator e  $I$  é intensidade luminosa medida pelo radiômetro. A conversão, em porcentagem, de CO<sub>2</sub>, a cada instante de amostra coletada foi obtida por meio da equação 3.14.

$$C_{CO_2}(ppm) = \frac{N_{CO_2}}{N_{H_2O} + N_{CO_2}} \times 10^6 \quad (3.10)$$

$$N_{CO_2}(mol) = N_{(CO_2)o} - [\sum(Ni \times vi) \times C_{cat} \times V_r] \quad (3.11)$$

$$N_{H_2O}(mol) = \frac{\rho_{H_2O} \times V_{H_2O}}{MM_{H_2O}} \quad (3.12)$$

$$Q (J/m^2) = \frac{I \times \text{tempo de irradiação (h)} \times 3600}{\text{área iluminada}} \quad (3.13)$$

$$X_{CO_2}(\%) = \frac{N_{(CO_2)o} - N_{CO_2}}{N_{(CO_2)o}} \times 100 \quad (3.14)$$

### 3.2 Obtenção dos parâmetros e ajuste dos modelos cinéticos

Com o auxílio do *software Polymath 5.1* foi possível determinar os valores dos parâmetros do modelo usando o método de regressão não-linear de Levenberg–Marquardt. Foi garantido 95% de confiança para que o modelo de regressão seja estável e estatisticamente válido. Foram analisados os coeficientes de determinação  $R^2$  e  $R^2_{adj}$  (ajustado).

Os experimentos utilizados para validar o modelo elaborado são mostrados na Tabela 3.5. Com esse universo amostral de dados, a equação 3.3 é válida para temperaturas de [20°C, 70°C], soluções com [0,1 mol/L de NaOH; 0,3 mol/L de NaOH] e fotocatalisadores à base de TiO<sub>2</sub> e ZnO com teores de óxido de cobre de [0%, 8%].

**Tabela 3.5:** Condições experimentais usadas para validar o modelo cinético proposto neste trabalho.

Experimento	Condições		
	T (°C)	Concentração NaOH (mol/L)	Teor de cobre (%)
1	20	0,1	8
2	70	0,1	0
3	70	0,1	2
4	70	0,1	5
5	70	0,1	8
6	70	0,3	8

O experimento 3 da Tabela 3.5, considerada pelo estudo de FERREIRA NETO (2015) o que mostrou melhor desempenho para a fotorredução de CO<sub>2</sub> com a H<sub>2</sub>O, foi usado para a realização de uma análise de sensibilidade dos parâmetros do modelo no tempo de amostragem de 20 horas. Os parâmetros do modelo – velocidade específica, ordem de reação referente à luminosidade e constantes de adsorção do CO<sub>2</sub> e da H<sub>2</sub>O - foram alteradas em ± 50% para essa análise.

Além disso, o experimento 3 também foi utilizado para validar os modelos do *software Photoreac*. As expressões matemáticas de cada modelo desenvolvido pela literatura (COLINA-MÁRQUEZ *et al.*, 2009; ZALAZAR *et al.*, 2005; BALLARI *et al.*, 2009; MUESES *et al.*, 2013) e os respectivos parâmetros de ajuste são mostrados na Tabela 3.6. O coeficiente de determinação dos quatro modelos foram comparados.

**Tabela 3.6:** Modelos cinéticos sugeridos pelo Photoreac (ACOSTA-HERAZO et al., 2020).

Modelo cinético	Expressão matemática	Parâmetros de ajuste
Langmuir-Hinshelwood COLINA-MÁRQUEZ <i>et al.</i> (2009)	$\langle -r_i \rangle_{VR} = \frac{K_{Kin} k^{L-H} C_i}{1 + k^{L-H} C_i} (E_g)^{0,5}$	$k^{L-H}$ (L/mol), $K_{Kin}$ (mol L <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> W <sup>-0,5</sup> )
ZALAZAR <i>et al.</i> (2005)	$\langle -r_i \rangle_{VR} = - \frac{\varphi_g^{eff} E_g}{\frac{1}{2} + \left[ \frac{1}{4} + K_{Kin} \frac{\varphi_g^{eff} E_g}{2 c_{cat}^2 C_i C_{O_2}} \right]^{0,5}}$	$\varphi_g^{eff}$ (mol s <sup>-1</sup> W <sup>-1</sup> ), $K_{Kin}$ (mol s kg <sup>2</sup> m <sup>-9</sup> )
BALLARI <i>et al.</i> (2009)	$\langle -r_i \rangle_{VR} = -2 \frac{\alpha_1}{k_p} \left[ -1 + \sqrt{1 + k_p \frac{\alpha_2 E_g}{C_i}} \right] C_i$	$\alpha_1$ (cm s <sup>-1</sup> ), $\alpha_2$ (mol W <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )
MUESES <i>et al.</i> (2013)	$\langle -r_i \rangle_{VR} = -2 \frac{\alpha_1}{k_p} \left[ -1 + \sqrt{1 + \frac{k_p}{\alpha_1} \varphi_g^{eff} E_g} \right] \frac{k^{L-H} C_i}{1 + k^{L-H} C_i}$	$\alpha_1$ (mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ), $\varphi_g^{eff}$ (mol s <sup>-1</sup> W <sup>-1</sup> ), $k^{L-H}$ (m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )

### 3.3 Determinação das eficiências fotocatalíticas

Com relação ao experimento 3 da Tabela 3.5, as eficiências fotocatalíticas totais e para cada produto obtido no sistema reacional foram calculadas. Os valores encontrados foram comparados com os da literatura.

#### 3.3.1 Cálculo da incidência de fótons e do rendimento fotônico

O número de mol de fótons incidentes no fotorreator (MFIF) foi calculado por meio da equação 3.15 (FERREIRA NETO, 2015). O fluxo de fótons incidentes foi medido com auxílio do radiômetro utilizado em diversos pontos do reator com uma fibra ótica.

$$MFIF = \frac{\text{Fluxo de fótons incidentes } (W/cm^2) \times \text{Área}(cm^2) \times \text{Tempo de irradiação } (s)}{\text{Energia de cada fóton } (J/fóton) \times \text{Número de Avogadro } (fótons/mol)} \quad (3.15)$$

Com o valor de mol de fótons incidentes, o rendimento fotônico ( $\eta_i$ ) da iluminação utilizada na obtenção de um produto específico  $i$  foi determinado conforme descrito na equação 3.16. No numerador dessa equação, tem-se o produto da quantidade de matéria obtida para um determinado produto  $i$  e o número de elétrons líquidos envolvidos nessa fotoconversão ( $v_{ei}$ ). O rendimento fotônico total ( $\eta_t$ ) engloba todos os produtos e foi calculado pela equação 3.17 (MARUGÁN *et al.*, 2016).

$$\eta_i (\%) = \frac{\text{Mol do produto } i \times v_{ei}}{MFIF} \times 100 = \frac{N_i \times C_{cat} \times V_r \times v_{ei}}{MFIF} \times 100 \quad (3.16)$$

$$\eta_t (\%) = \frac{\sum_i \text{Mol do produto } i \times v_{ei}}{MFIF} \times 100 = \frac{\sum_i N_i \times C_{cat} \times V_r \times v_{ei}}{MFIF} \times 100 \quad (3.17)$$

Além do rendimento relativo aos fótons incidentes, foi possível calcular as eficiências referentes aos fótons absorvidos pelo fotocatalisador. Isto é, dos fótons emitidos pela lâmpada e que incidem no sistema reacional o quanto disso foi assimilado pelo material fotocatalítico.

### 3.3.2 Cálculo do número de mol de fótons absorvidos e do rendimento quântico

Com dados do radiômetro e da geometria do fotorreator, foi calculado o número de mol de fótons absorvidos (MFAF) de acordo com a equação 3.18 (FERREIRA NETO, 2015).

$$MFAF = \frac{\text{Fluxo de fótons asorvidos } (W/cm^2) \times \text{Área}(cm^2) \times \text{Tempo de irradiação } (s)}{\text{Energia de cada fóton } (J/fóton) \times \text{Número de Avogadro } (fótons/mol)} \quad (3.18)$$

O rendimento quântico ( $\Phi$ ) que depende do número de elétrons envolvidos,  $v_{ei}$ , da quantidade de matéria de cada produto formado e do número de mol de fótons absorvidos pelo fotocatalisador, foi obtido pela equação 3.19. O rendimento quântico total ( $\Phi_t$ ), que engloba todos os produtos, foi calculado pela equação 3.20 (TAN *et al.*, 2017).

$$\Phi_i = \frac{\text{Mol do produto } i \times v_{ei}}{MFAF} \times 100 = \frac{N_i \times C_{cat} \times V_r \times v_{ei}}{MFAF} \times 100 \quad (3.19)$$

$$\Phi_t (\%) = \frac{\sum_i \text{Mol do produto } i \times v_{ei}}{MFIF} \times 100 = \frac{\sum_i N_i \times C_{cat} \times V_r \times v_{ei}}{MFIF} \times 100 \quad (3.20)$$

### 3.4 Análise da influência de parâmetros sobre a incidência e absorção de fótons

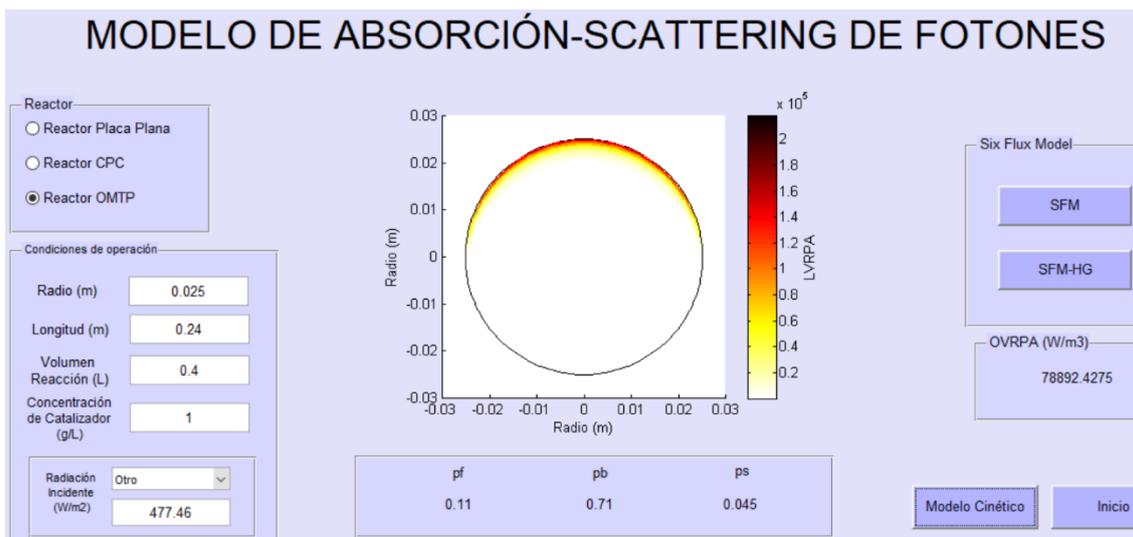
Os parâmetros, aqui estudados, que influenciam a trajetória e o aproveitamento dos fótons são raio, comprimento e área do fotorreator, potência nominal da lâmpada e volume reacional. Um fotorreator tubular foi considerado para essa análise. Suas dimensões foram baseadas nas do fotorreator dos experimentos de FERREIRA NETO (2015) conforme sugere os valores da Tabela 3.7. O seu diâmetro foi avaliado como a diferença entre o diâmetro externo do tubo, que contém o meio reacional, e o do tubo interno, da lâmpada. O parâmetro  $\beta$ , mostrado na Tabela 3.7, relaciona o volume reacional ( $V_r$ ) com o volume total ( $V_t$ ) do fotorreator.

**Tabela 3.7:** Dimensões e variáveis relevantes para a absorção de fótons.

Raio do fotorreator (m)	0,025
Comprimento do fotorreator (m)	0,24
Área do fotorreator (m <sup>2</sup> )	0,0377
Potência nominal (W)	18
Radiação emitida (W/m <sup>2</sup> )	477,46
Volume reacional (L)	0,4
Volume ocupado pela lâmpada (L)	0,269
$\beta=V_r/V_t$	0,849

Essas medidas foram inseridas na aba do modelo de absorção e espalhamento de fótons do *software Photoreac*, mostrada na Figura 3.4, que utiliza o modelo MSF para o balanço de radiação. Assim, informações da quantidade de energia por tempo e volume (OVRPA, do inglês *overall volumetric rate of photon absorption*) que o material fotocatalítico absorve foram obtidas. A Figura 3.4 também exhibe, por meio da região mais escura da representação do corte do fotorreator, onde há maior chance dessa absorção (ACOSTA-HERAZO *et al.*, 2020).

Os autores do *software* consideram que o comprimento do fotorreator se estende no eixo horizontal e a iluminação é externa (solar) e acima do mesmo. Para os experimentos analisados, a radiação emitida foi calculada como a relação da potência da lâmpada utilizada pela área iluminada.



**Figura 3.4:** Interface do Photoreac relativa à absorção e ao espalhamento de fótons no fotorreator.

**Tabela 3.8:** Parâmetros do fotorreator variados e analisados.

<b>Raio do fotorreator (m)</b>			
0,0125	0,025	0,05	
<b>Comprimento do fotorreator (m)</b>			
0,24		0,48	
<b>Volume reacional (L)</b>			
0,4	0,8		1,2
<b>Potência da lâmpada (W)</b>			
18	36	50	100
<b>Concentração de fotocatalisador (g/L)</b>			
0,5	1	2	

A Tabela 3.8 mostra os valores dos parâmetros analisados e destaca em cinza os valores de referência do fotorreator utilizado no trabalho experimental. No estudo da influência do fotocatalisador, este foi aproximado para o TiO<sub>2</sub> na ferramenta computacional. Os valores escolhidos para os parâmetros foram baseados na sua

recorrência na literatura e/ou com o propósito de economia de material e/ou de espaço do fotorreator.

# Capítulo 4 – Resultados e discussões

## 4.1 Validação dos modelos cinéticos

### 4.1.1 Modelo desenvolvido neste trabalho

A partir das condições experimentais de (i) temperatura, (ii) concentração de NaOH e (iii) teor de cobre avaliadas por FERREIRA NETO (2015) em trabalho anterior do grupo, as quais são mostradas na Tabela 3.5, e o modelo proposto pela equação 3.3, foi possível obter os parâmetros do modelo cinético e os coeficientes de determinação para cada experimento. Os resultados são apresentados na Tabela 4.1.

A condição 1 (20°C, 0,1M de NaOH e 8% de cobre) mostrou o melhor coeficiente de determinação ( $R^2 = 0,99$ ). Nessa situação foi utilizada uma temperatura mais baixa o que leva à necessidade de se aproveitar melhor a intensidade luminosa, como mostra a ordem de reação  $\alpha$  próxima da unidade, sendo a maior observada dentre os experimentos. Em seguida, a condição 6 (70°C, 0,3M de NaOH e 8% de cobre) foi a que mais se encaixou no modelo analisado, apresentando  $R^2 = 0,91$ .

ALARCÓN *et al.* (2018) mostraram que a temperatura de 200°C foi requerida uma quantidade 25 vezes maior de fotocatalisador comparada ao experimento a 400°C. Isto quer dizer que na menor temperatura, foi preciso maior massa de fotocatalisador para que mais sítios ativos estivessem disponíveis a receber os fótons da fonte luminosa. No caso da condição 1 analisada neste estudo, a menor temperatura foi compensada no modelo cinético pela maior influência de parâmetros luminosos. Em ambos os trabalhos, foi necessário um melhor uso da fonte de luz e isso pode ser feito por meio da variável concentração de fotocatalisador.

Com relação aos parâmetros, notou-se que a velocidade específica  $k$ , a 70°C, foi similar para os fotocatalisadores com 5 e 8% de cobre (condições 4 e 6, respectivamente). Para a mesma temperatura, com um aumento maior no teor de cobre (de 2 para 8%),  $k$  diminuiu. A influência luminosa, nesse caso de fotocatalisador com 8% de cobre, pode

ter sido mais significativa do que a temperatura, já que o valor de *band gap* do fotocatalisador diminui com a inserção de cobre facilitando a separação de carga com a absorção de luz o que é interessante para a taxa de formação dos hidrocarbonetos.

As constantes de adsorção  $K_{CO_2}$  em todos os testes foram menores do que as constantes  $K_{H_2O}$ , indicando uma maior afinidade dos catalisadores pela molécula de água. Como os fotocatalisadores são compostos majoritariamente por  $TiO_2$  que é hidrofílico, explica-se a atração maior pela  $H_2O$ . Isso também foi observado nos estudos de TAN *et al.* (2017) e KHALILZADEH e SHARIATI (2018).

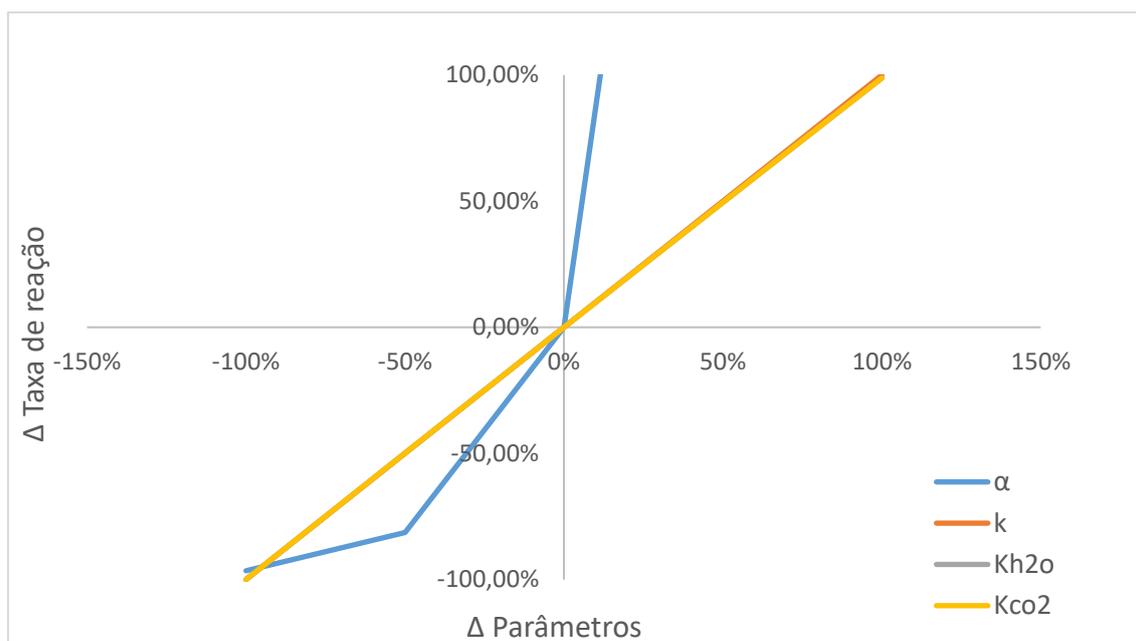
Para o mesmo material catalítico (condições 1 e 6), a constante de adsorção do  $CO_2$  se mostrou menor a uma maior temperatura. O escape desse composto a temperatura mais elevada para a fase gasosa contribui para a menor constante de adsorção nesse caso. Além disso, o experimento 6 foi feito com uma maior concentração de NaOH, indicando que o equilíbrio da solução pode ter se deslocado de maneira a dificultar a interação do  $CO_2$  com a superfície do catalisador. Isso corrobora com o resultado encontrado por FERREIRA NETO (2015) que afirma que a 0,1M de NaOH há um melhor desempenho da fotorredução do  $CO_2$  com a  $H_2O$  do que a 0,3M de NaOH.

O parâmetro  $\alpha$  foi maior do que 0,5 em todos os experimentos estudados. Foi utilizada uma lâmpada cuja incidência luminosa estava na ordem de grandeza de  $10^{-6}$   $W/cm^2$  diferente de muitos trabalhos na literatura que usaram uma intensidade luminosa na faixa de  $10^{-3}$   $W/cm^2$  (KHALILZADEH e SHARIATI (2018); TAN *et al.*, 2017; TAHIR e AMIN, 2013a). Essa menor incidência de fótons luminosos no sistema reacional em estudo nesta dissertação leva a um maior expoente no termo I do modelo cinético para compensar a taxa de formação dos produtos. Percebe-se a importância de uma fonte luminosa que emita fótons suficientes para a reação e/ou de um sistema que permita a incidência dos fótons emitidos pela lâmpada.

**Tabela 4.1:** Parâmetros do modelo e coeficientes de determinação para as condições 1, 3, 4 e 6.

Experimento	Condições			Parâmetros					
	T (°C)	Concentração NaOH (mol/L)	Teor de cobre (%)	k (μmol/g <sub>cat</sub> h)*(cm <sup>2</sup> /μW) <sup>α</sup>	α	K <sub>H2O</sub> (g <sub>cat</sub> /μmol)	K <sub>CO2</sub> (g <sub>cat</sub> /μmol)	R <sup>2</sup>	R <sup>2</sup> ajustado
1	20	0,1	8	1,79E+04	0,904	3,51E-05	73,8E-07	0,9876	0,9802
3	70	0,1	2	3,66E+04	0,721	0,84E-02	1,37E-07	0,7622	0,6195
4	70	0,1	5	0,97E+04	0,781	2,13E-02	1,97E-07	0,7379	0,5807
6	70	0,3	8	0,95E+04	0,779	2,17E-02	2,95E-07	0,9106	0,8570

Para as condições 2 (70°C, 0,1M de NaOH e 0% de cobre) e 5 (70°C, 0,1M de NaOH e 8% de cobre), o modelo não se ajustou. O teor de cobre influencia a absorção luminosa, atuando como um sítio ativo para a reação. No experimento 2 não há cobre enquanto no experimento 5, o teor de 8% foi suficiente para acarretar aglomeração do fotocatalisador diminuindo sua área específica (FERREIRA NETO, 2015).



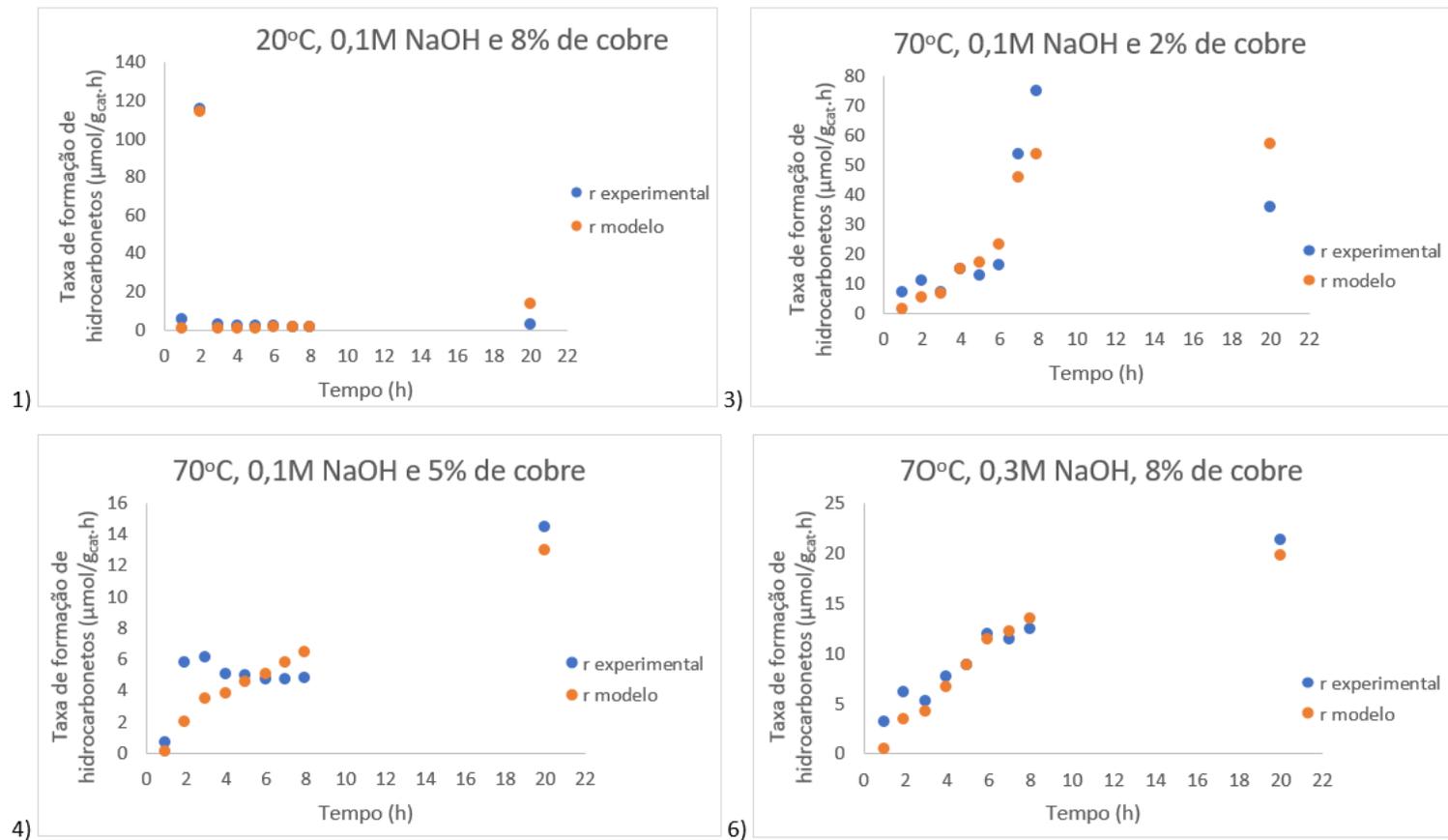
**Figura 4.1:** Análise de sensibilidade paramétrica do modelo cinético para o experimento 1 da amostra às 20h de reação.

A Figura 4.1 mostra a influência dos parâmetros velocidade específica ( $k$ ), ordem de reação relativa à luminosidade ( $\alpha$ ), constante de adsorção do  $\text{CO}_2$  ( $K_{\text{CO}_2}$ ) e constante de adsorção da  $\text{H}_2\text{O}$  ( $K_{\text{H}_2\text{O}}$ ). Uma variação de  $\pm 50\%$  em seus valores foi feita para essa análise de sensibilidade. O valor central (0% no gráfico) de cada um dos parâmetros foi o obtido com o modelo proposto neste trabalho para o experimento 1 cujo coeficiente de determinação foi de aproximadamente  $R^2 = 0,99$ . Todavia, para o parâmetro  $\alpha$  que varia de 0 a 1, o valor central considerado foi de 0,5. A análise de sensibilidade mostra que dentre os quatro parâmetros do modelo cinético, a ordem reação referente à luz é a que mais influencia na expressão do modelo (equação 3.3), já que a sua curva (em azul na Figura 4.1) é a mais inclinada, mais próxima do eixo vertical.

Para sistemas fotorreativos, a fonte luminosa apresenta significativa influência, porque a reação é fotoquimicamente ativada por meio da utilização dos fótons para separar cargas no fotocatalisador. Isto permite que os reagentes consigam superar o potencial eletroquímico das reações de redução do CO<sub>2</sub> com a H<sub>2</sub>O (MARUGÁN *et al.*, 2016).

Os demais parâmetros mostraram influenciar de maneira semelhante e diretamente proporcional, pois suas curvas praticamente se sobrepuseram e a inclinação delas está em torno de 45° com relação ao eixo x. Isso indica que, para as hipóteses assumidas para a construção do modelo cinético, a maior parte dos sítios do catalisador está vazia, representada pelo número 1 no denominador da equação 3.3 do modelo cinético, pois dessa maneira tem-se uma correlação direta entre a variação desses parâmetros e a variação na taxa de reação calculada.

Os gráficos da Figura 4.2 comparam de forma qualitativa os dados experimentais de taxa com aqueles calculados empregando-se o modelo cinético. O modelo desenvolvido neste trabalho mostrou ter influência da velocidade específica, da ordem de reação quanto à luminosidade e das constantes de adsorção. Deve-se levar em consideração que o universo de dados experimentais não é tão grande o que pode induzir a erros. Embora esse modelo necessite de ajustes, ele atendeu bem a alguns testes dentro do intervalo de 95% de confiança e se apresentou como uma direção para o desenvolvimento de modelos mais rigorosos para o melhor entendimento da fotorredução do CO<sub>2</sub> com a H<sub>2</sub>O.



**Figura 4.2:** Comparação entre as taxas experimentais e a proposta pelo modelo para as condições 1, 3, 4 e 6.

#### 4.1.2 Modelos da literatura

Foi usado o *software Photoreac* para estudar se alguma das expressões da sua biblioteca atende à fotorredução do CO<sub>2</sub> com a H<sub>2</sub>O discutida neste trabalho. Essa ferramenta computacional sugere quatro modelos para a degradação de poluentes por meio de fotocatalise com TiO<sub>2</sub> que podem ser vistos na Tabela 3.6.

O primeiro modelo, mostrado na Tabela 3.6, baseia-se nas hipóteses de Langmuir-Hinshelwood e foi desenvolvido semi-empiricamente por COLINA-MÁRQUEZ *et al.* (2009). Nele,  $\langle -r_i \rangle_{VR}$  é a taxa média de reação,  $K_{kin}$  representa a velocidade específica,  $k^{L-H}$  é a constante associada à adsorção dos reagentes na superfície do catalisador,  $E_g$  corresponde à intensidade luminosa e  $C_i$  é a concentração do reagente. Os parâmetros cinéticos obtidos com esta abordagem não podem ser usados para aumento de escala, uma vez que não são independentes do efeito de absorção de fótons e da intensidade luminosa.

O segundo modelo, de ZALAZAR *et al.* (2005), também tem sua abordagem nas considerações de Langmuir-Hinshelwood e foi desenvolvido a partir do mecanismo reacional. Apresenta de maneira explícita na sua expressão matemática a concentração do fotocatalisador ( $C_{cat}$ ) e a concentração de oxigênio ( $C_{O_2}$ ) usada na degradação analisada no estudo de ZALAZAR *et al.* (2005). O termo  $\phi_g^{eff}$  representa o rendimento quântico efetivo em mol/s.W, um parâmetro relevante para avaliar reações fotocatalíticas. Contudo, ainda não é uma expressão que descreve de forma precisa os efeitos da radiação absorvida.

BALLARI *et al.* (2009) deduziram, a partir do mecanismo reacional, uma expressão para a degradação do reagente ácido dicloroacético. Esse modelo é um caso particular do modelo de MUESES *et al.* (2013) para sistemas com alta adsorção molecular. Os termos  $\alpha_1$  e  $\alpha_2$  são constantes cinéticas independentes das condições de irradiação e o termo  $k_p = 2/S_g.C_{cat}$  é uma constante da partícula. Assim como os outros modelos, BALLARI *et al.* (2009) utilizaram das considerações de Langmuir-Hinshelwood, incluindo termos relativos à radiação ( $E_g$ ) e ao fotocatalisador ( $k_p$ ).

Por outro lado, o modelo de MUESES *et al.* (2013) associa uma equação de taxa modificada, derivada da abordagem cinética de Langmuir-Hinshelwood, a um novo modelo de rendimento quântico efetivo, que é baseado explicitamente nas propriedades

ópticas do catalisador e no fluxo de fótons incidente, mas independe da composição dos reagentes em solução. Os resultados mostram que esta abordagem é aplicável a outros sistemas de degradação fotocatalítica e é independente das condições de operação, da geometria e da escala do reator.

Os dados do trabalho de FERREIRA NETO (2015) para a condição 3 da Tabela 3.5 foram tratados antes de serem inseridos no *Photoreac* por meio das equações 3.4, 3.10 e 3.13. Elas foram usadas para obtenção de dados sobre a quantidade de matéria de CO<sub>2</sub> por grama de fotocatalisador consumidos, a concentração do CO<sub>2</sub> e a energia acumulada por área no fotorreator em cada tempo de amostra. Esses resultados são exibidos na Tabela 4.2.

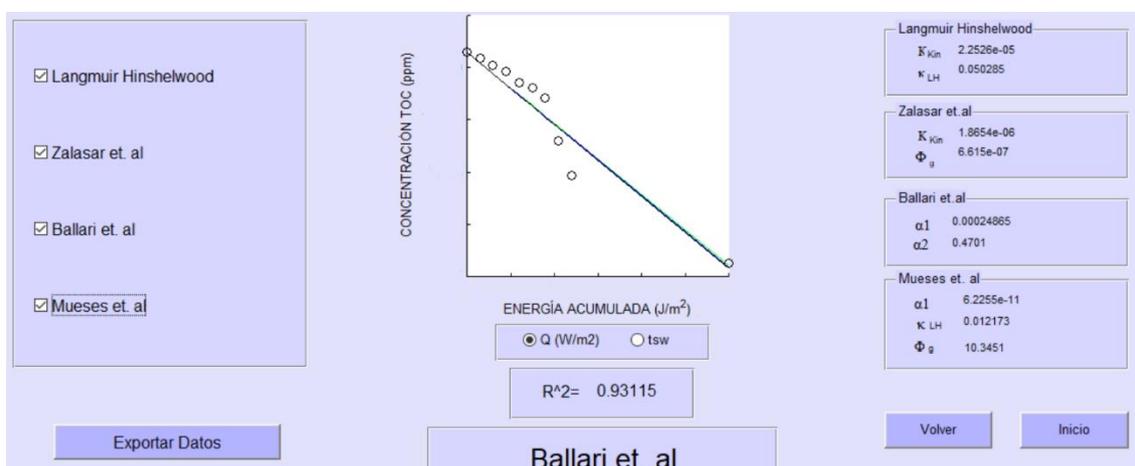
**Tabela 4.2:** Total de produtos carbonados em  $\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$ , concentração de CO<sub>2</sub> e energia acumulada por tempo no fotorreator.

Tempo (h)	Total de CO <sub>2</sub> consumidos ( $\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$ )	Concentração de CO <sub>2</sub> (ppm)	Q <sub>acum</sub> (J/m <sup>2</sup> )
0	5,02	269933,77	0
1	15,52	269933,35	29952
2	38,32	269932,82	59904
3	45,21	269932,40	89856
4	90,41	269931,65	119808
5	106,93	269931,29	149760
6	146,82	269930,57	179712
7	435,31	269927,50	209664
8	663,49	269925,07	239616
20	873,97	269918,89	599040

O presente estudo utiliza o CO<sub>2</sub> como um reagente, isto é, com uma concentração muito superior a dos poluentes, já os modelos sugeridos no *software* levam em consideração a fotodegradação de poluentes aquosos em concentrações bem baixas no sistema (na faixa de ppm). Diferentemente do TiO<sub>2</sub> puro considerado pelos modelos da Tabela 3.6, o fotocatalisador usado nos experimentos de FERREIRA NETO (2015) foi modificado por meio da adição de óxido de zinco e de óxido de cobre para melhor absorção de fótons. Além disso, a iluminação foi feita por uma lâmpada com

aproximadamente 1/3 do seu comprimento de onda emitido na faixa UV-C, bem distinto do que se tem com uma fonte de luz solar, usada nos modelos sugeridos pelo *Photoreac*, em que apenas uma pequena faixa desse espectro possui energia igual ou superior aos raios de luz UV que correspondem ao *band gap* do TiO<sub>2</sub>.

A Figura 4.3 mostra o gráfico referente a esses dados para os modelos sugeridos pelo *software*. O coeficiente de determinação R<sup>2</sup> para todos os modelos ficou em torno de 0,93, maior que o coeficiente de determinação (R<sup>2</sup> = 0,76) para a condição 3 encontrado no modelo proposto neste trabalho, e pouca diferença foi notada entre os modelos do *Photoreac* para o caso estudado da fotorredução do CO<sub>2</sub>.



**Figura 4.3:** Interface do *Photoreac* sobre a correlação dos dados experimentais com os modelos cinéticos propostos.

Além do modelo cinético, deve-se atentar às condições reacionais para se desenvolver uma fotorredução do CO<sub>2</sub> eficiente. O tópico a seguir discute alguns parâmetros operacionais que influenciam na conversão do dióxido de carbono.

## 4.2 Cálculo da conversão do CO<sub>2</sub>

A conversão do CO<sub>2</sub> é analisada por meio da quantidade de produtos formados. O gráfico da Figura 4.4 mostra a formação de produtos por tempo de amostra para o experimento a 70°C, 0,1M de NaOH e com 2%-CuO/19%-ZnO/TiO<sub>2</sub> como

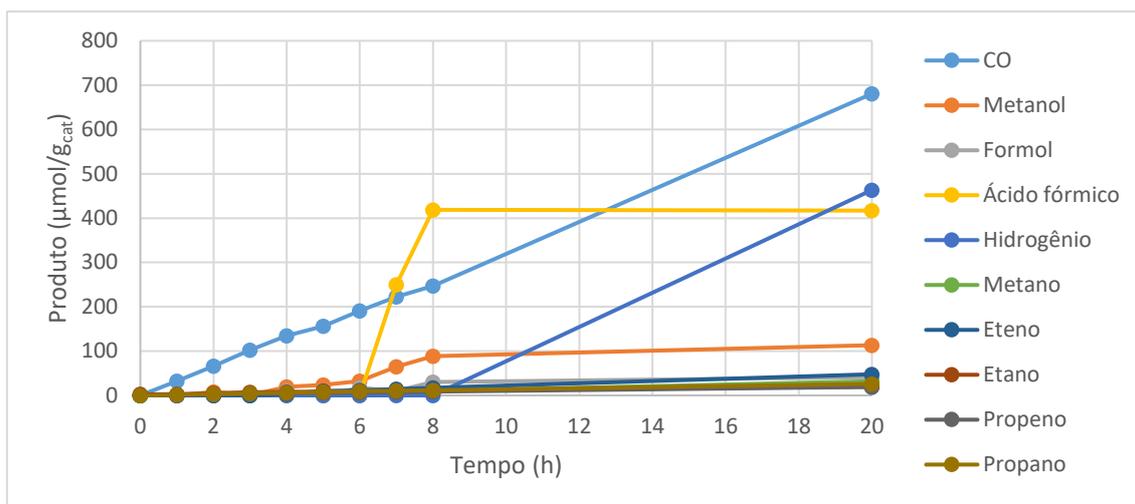
fotocatalisador (FERREIRA NETO, 2015). Ao longo do período de iluminação de 20 horas, sempre houve um acréscimo na quantidade de pelo menos algum produto no sistema reacional como foi observado nas análises de cromatografia de FERREIRA NETO (2015).

Destaca-se a formação de hidrogênio na amostra coletada em 20 horas de reação. O  $H_2$  é proveniente da  $H_2O$  que estava em excesso, por isso a alta formação desse gás. Contudo, ele foi observado apenas ao cessar a fotorreação indicando, então, que o radical  $H\cdot$ , seguiu reduzindo os compostos com carbono durante o período de iluminação, conforme sugerida pela rota proposta na Figura 3.1.

O CO é encontrado em todos os tempos de amostragem e em alta quantidade, quando comparado aos demais produtos. No final da fotorreação, como houve um intervalo maior de amostragem, viu-se que o monóxido de carbono foi um produto obtido em maiores concentrações, pois é mais simples de ser formado, já que envolve menos etapas na rota reacional.

O ácido fórmico começa a ser formado em 7 horas de reação e tem seu máximo, dentre os tempos em que houve coleta de amostra, às 8 horas. Na próxima amostragem, às 20 horas, nota-se que esse produto diminuiu sua quantidade no fotorreator. Isto indica que entre 7 e 20 horas do processo reacional o ácido fórmico começa a ser formado, atinge um máximo e depois praticamente estabiliza nesse valor. Uma hipótese é que ele pode ter sido continuamente formado e consumido ao longo do tempo, ou seja, um composto intermediário. A descoberta desse pico informa acerca do tempo reacional que favorece a formação desse produto, caso ele seja o de interesse.

A maioria dos produtos foi formada em baixa quantidade ressaltando que houve baixa conversão do reagente dióxido de carbono. Além disso, não se notou variação de concentração significativa ao longo das amostragens para a maior parte dos produtos por serem compostos mais complexos.



**Figura 4.4:** Quantidade de produtos formados por tempo de amostra.

A partir dos dados da Tabela 3.3 e das equações 3.6, 3.7, 3.8 e 3.9 do item 3.1.2, calculou-se os valores da massa de  $\text{CO}_2$  dissolvida na solução de 0,1M de NaOH, a respectiva quantidade de matéria desse reagente na solução aquosa e na fase gasosa, além da quantidade de matéria de dióxido de carbono total no fotorreator. Esses resultados são mostrados na Tabela 4.3:

**Tabela 4.3:** Quantidade de matéria do  $\text{CO}_2$  no fotorreator.

#### QUANTIDADE DE $\text{CO}_2$

Massa de $\text{CO}_2$ dissolvida (g)	360
Quantidade de matéria de $\text{CO}_2$ dissolvido	8,18
Quantidade de matéria de $\text{CO}_2$ gasoso	0,027
Quantidade de matéria de $\text{CO}_2$ total	8,21

Para a determinação da massa de  $\text{CO}_2$  dissolvida em solução, foi considerada a curva de dissolução apresentada no trabalho de FERREIRA NETO (2015) - Apêndice 7.2 - que mostrou que, com 30 minutos de agitação a 700 rpm e vazão de  $\text{CO}_2$  de 1000 mL/min, a saturação do  $\text{CO}_2$  foi alcançada e corresponde a 900 mg/mL.

O cálculo da conversão do CO<sub>2</sub> foi realizado por meio da equação 3.14 e com o auxílio da equação 3.11. Os resultados da conversão do reagente dióxido de carbono são mostrados na Tabela 4.4.

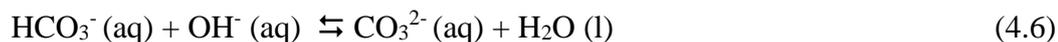
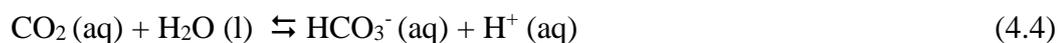
**Tabela 4.4:** Conversão de CO<sub>2</sub> por tempo de amostragem.

<b>Tempo (h)</b>	<b>Conversão CO<sub>2</sub> (%)</b>
0	4,89E-05
1	3,40E-04
2	7,22E-04
3	9,76E-04
4	1,53E-03
5	1,75E-03
6	2,31E-03
7	3,97E-03
8	5,29E-03
20	9,55E-03

Os valores apresentados na Tabela 4.4 indicam uma baixa conversão do reagente. FERREIRA NETO (2015) observou que dentre as temperaturas usadas em seu estudo, a maior (70°C) apresentou melhor eficiência quântica para a fotorreação em análise. Todavia, de acordo com SILVA *et al.* (2017), a dissolução do CO<sub>2</sub> diminui com o aumento de temperatura. Dessa maneira, apesar de uma temperatura maior que a do ambiente favorecer os choques efetivos da reação, isso também pode acarretar maior quantidade de CO<sub>2</sub> que passa da solução aquosa para a fase gasosa. Como o fotocatalisador encontrava-se disperso no meio aquoso, perder CO<sub>2</sub> para a fase gasosa no fotorreator não é interessante em termos de conversão desse reagente. Mesmo estando o CO<sub>2</sub> ainda dentro do fotorreator, é dificultada a interação do CO<sub>2</sub> com o fotocatalisador, pois esta fica limitada na interface do gás com o fotocatalisador da solução.

TSENG *et al.* (2004) viram que a adição de NaOH favorece a fotorredução do CO<sub>2</sub> em meio líquido, já que obtiveram maior rendimento de metanol quando essa base foi adicionada no meio. Além disso, FERREIRA NETO (2015) observou a influência da concentração de NaOH. A concentração desse composto apresentou relação inversa quanto ao rendimento quântico da reação, isto é, uma menor concentração de NaOH

mostrou um maior rendimento quântico. O hidróxido de sódio foi usado com o intuito de melhorar a dissolução do CO<sub>2</sub> no meio líquido, porém é uma substância que influencia o pH da solução e com isso a forma como o reagente CO<sub>2</sub> se encontra na mesma (ÁMEZ, 2013). As reações que ocorrem em solução são sintetizadas como se segue:



De acordo com o princípio de Le Chatelier, uma solução com pH mais alto apresenta muitos íons OH<sup>-</sup> (aq) que consomem os íons H<sup>+</sup> (aq) gerados pelo equilíbrio da reação entre o CO<sub>2</sub> (aq) e a H<sub>2</sub>O (l), deslocando os equilíbrios das reações 4.4, 4.5 e 4.6 para o sentido dos produtos. No entanto, esse equilíbrio é dinâmico e continua a variar. Percebe-se que, no caso de uma solução com pH básico, a formação dos íons carbonato e bicarbonato é preferencial. Quando muito CO<sub>2</sub> se encontra dissolvido, ultrapassando o limite de solubilidade desse gás na fase aquosa, há escape de dióxido de carbono para a fase gasosa, o que não contribui para a fotorreação.

Assim, a concentração de NaOH, bem como a temperatura reacional, influenciam na dissolução do CO<sub>2</sub> na fase aquosa e com isso na sua fotoconversão. Todavia, não só esses fatores influenciam o sistema reacional. A energia luminosa é um parâmetro essencial para o bom desempenho do fotocatalisador na redução do CO<sub>2</sub>, assim como a concentração do material fotocatalítico, a disposição deste no fotorreator e os parâmetros geométricos desse último.

### 4.3 Cálculo dos rendimentos fotocatalíticos

Além de dados sobre a conversão do CO<sub>2</sub>, é possível calcular eficiências associadas a determinado produto ou à soma de todos eles que foram gerados pela fotorredução do CO<sub>2</sub> com a H<sub>2</sub>O. Essas medidas dão informações sobre o aproveitamento da energia luminosa em termos de incidência no fotorreator e de absorção pelo fotocatalisador.

Embora a lâmpada utilizada nos experimentos de FERREIRA NETO (2015) possua mais de um comprimento de onda, considerou-se a iluminação UV-C de 254nm que é o comprimento de onda predominante. Nesse caso, a eficiência é denominada de rendimento.

#### 4.3.1 Rendimento fotônico

Para o cálculo de rendimento fotônico, utiliza-se as equações 3.15, 3.16 e 3.17 do tópico 3.3.1. Primeiro, foi calculado o número de mol de fótons incidentes no fotorreator com o valor fornecido pelo radiômetro para o fluxo de fótons incidentes conforme a equação 3.15:

$$MFIF = \frac{\text{Fluxo de fótons incidentes } (W/cm^2) \times \text{Área}(cm^2) \times \text{Tempo de irradiação } (s)}{\text{Energia de cada fóton } (J/fóton) \times \text{Número de Avogadro } (fótons/mol)}$$

$$MFIF = \frac{832 (\mu W/cm^2) \times 377(cm^2) \times (20 \times 3600) (s)}{7,82 \times 10^{-19} (J/fóton) \times 6,02 \times 10^{23} (fótons/mol)}$$

$$MFIF = 0,048 \text{ mol}$$

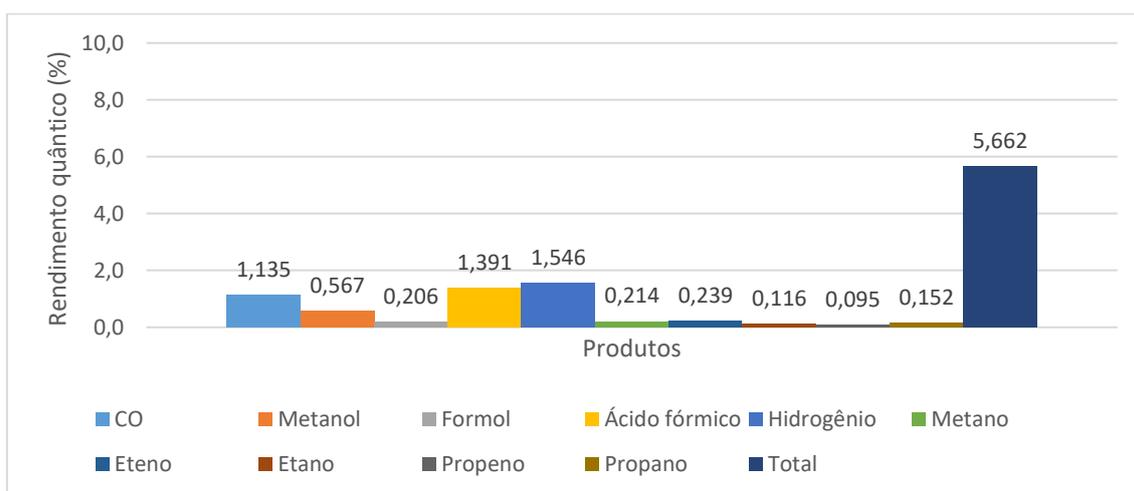
Os valores dos produtos obtidos após as 20 horas de iluminação, que se encontram na Tabela 3.4, são multiplicados pela concentração de 1g/L do fotocatalisador utilizado e pelo volume reacional de 0,4L. Assim obtemos a quantidade de produtos em mol no tempo de 20 horas de fotorreação como mostra a Tabela 4.5. *v<sub>e</sub>* que informa quantos

elétrons são utilizados em cada fotoconversão para a obtenção do respectivo produto também é mostrado na Tabela 4.5.

**Tabela 4.5:** Quantidade de produtos obtidos após 20 horas de fotorreação e o respectivo coeficiente estequiométrico de elétrons usados na reação global de cada produto.

	$\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$	mol	$v_e$
CO	680,51	2,72E-04	2
Metanol	113,35	4,53E-05	6
Formol	41,13	1,65E-05	6
Ácido fórmico	416,96	1,67E-04	4
Hidrogênio	463,28	1,85E-04	4
Metano	32,02	1,28E-05	8
Eteno	47,71	1,91E-05	6
Etano	19,89	7,96E-06	7
Propeno	19,03663	7,61E-06	6
Propano	26,06618	1,04E-05	7

De posse da Tabela 4.5 e do valor de MFIF, calculou-se o rendimento fotônico de cada produto e, também, do total de produtos. Os valores encontrados são mostrados na Figura 4.5.



**Figura 4.5:** Rendimento fotônico (%) por produto formado.

A Figura 4.5 mostra que hidrogênio, ácido fórmico e monóxido de carbono são os produtos da fotorredução do  $\text{CO}_2$  com a  $\text{H}_2\text{O}$  com maiores rendimentos fotônicos. De acordo com os dados de cromatografia, esses produtos foram formados em maior quantidade após 20 horas de reação. Conforme mostra a rota reacional proposta na Figura 3.1 esses produtos são mais facilmente obtidos, porque envolvem menos etapas intermediárias; já os demais produtos, mais complexos, exigem mais reações intermediárias.

A Tabela 4.6 mostra os valores de energia livre de Gibbs para cada fotorreação, sendo todos eles positivos, ou seja, todas essas fotorreações não são espontâneas. Todavia, os produtos mais complexos apresentam valores de  $\Delta G$  ainda maiores evidenciando que para formá-los em maior quantidade é necessário adicionar mais energia no sistema (ZHENG, 2017).

**Tabela 4.6:** Parâmetros termodinâmicos de algumas conversões do CO<sub>2</sub> (Adaptada de ZHENG, 2017).

Produto	Reação líquida	$\Delta G^\circ$ (KJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\circ$ (KJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
Hidrogênio	$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\uparrow + \frac{1}{2} \text{O}_2\uparrow$	237,17	285,83	163,30
Monóxido de carbono	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}\uparrow + \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2\uparrow$	257,38	283,01	86,55
Ácido fórmico	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCOOH} + \frac{1}{2} \text{O}_2\uparrow$	269,86	254,34	-52,15
Formaldeído	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCHO} + \text{O}_2\uparrow$	528,94	570,74	140,25
Metanol	$\text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH} + \frac{3}{2} \text{O}_2\uparrow$	701,87	725,97	80,85
Etanol	$2 \text{CO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3 \text{O}_2\uparrow$	1325,56	1366,90	138,75
Propanol	$3 \text{CO}_2 + 4 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_7\text{OH} + \frac{9}{2} \text{O}_2\uparrow$	1962,94	2021,24	195,65
Metano	$\text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_4\uparrow + 2 \text{O}_2\uparrow$	818,18	890,57	242,90
Etano	$2 \text{CO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_6\uparrow + \frac{7}{2} \text{O}_2\uparrow$	1468,18	1560,51	309,80
Etileno	$2 \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4\uparrow + 3 \text{O}_2\uparrow$	1331,42	1411,08	267,30

Os valores de rendimento fotônico alcançados estão de acordo com a maior parte dos trabalhos da literatura em que menos de 1% da energia luminosa incidida é aproveitada no sistema reacional (MARUGÁN *et al.*, 2016). Neste trabalho, observou-se um rendimento fotônico total de 5,66%, maior que de outros estudos, que se deve à disposição central da lâmpada favorecendo a incidência luminosa de maneira mais uniforme no fotorreator. Parte dessa radiação incidente é absorvida e com isso pode-se calcular os rendimentos quânticos.

### 4.3.2 Rendimento quântico

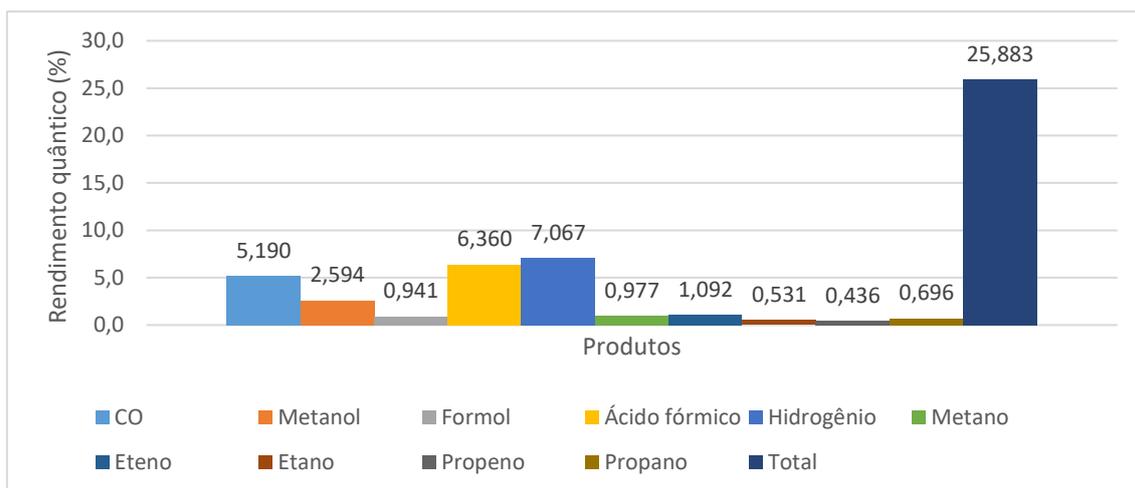
Para o cálculo de rendimento quântico, utilizou-se as equações 3.18, 3.19 e 3.20 do tópico 3.3.2. Primeiro, foi calculado o número de mol de fótons absorvidos pelo fotocatalisador. O fluxo de fótons absorvidos é a diferença entre o valor medido pelo radiômetro sem o meio reacional e com o meio reacional com o fotocatalisador. Assim, a equação 3.18 fica:

$$MFAF = \frac{\text{Fluxo de fótons asorvidos } (\mu W/cm^2) \times \text{Área}(cm^2) \times \text{Tempo de irradiação } (s)}{\text{Energia de cada fóton } (J/fóton) \times \text{Número de Avogadro } (fótons/mol)}$$

$$MFAF = \frac{(832 - 650) (\mu W/cm^2) \times 377(cm^2) \times (20 \times 3600) (s)}{7,82 \times 10^{-19} (J/fóton) \times 6,02 \times 10^{23} (fótons/mol)}$$

$$MFAF = 0,0105 \text{ mol}$$

Usando o valor de MFAF de 0,0105 mol, determinado com os dados experimentais, calculou-se o rendimento quântico de cada produto por meio da equação 3.19 e o rendimento quântico total com o auxílio da equação 3.20. Os resultados encontrados são mostrados na Figura 4.6.



**Figura 4.6:** Rendimento quântico (%) por produto formado.

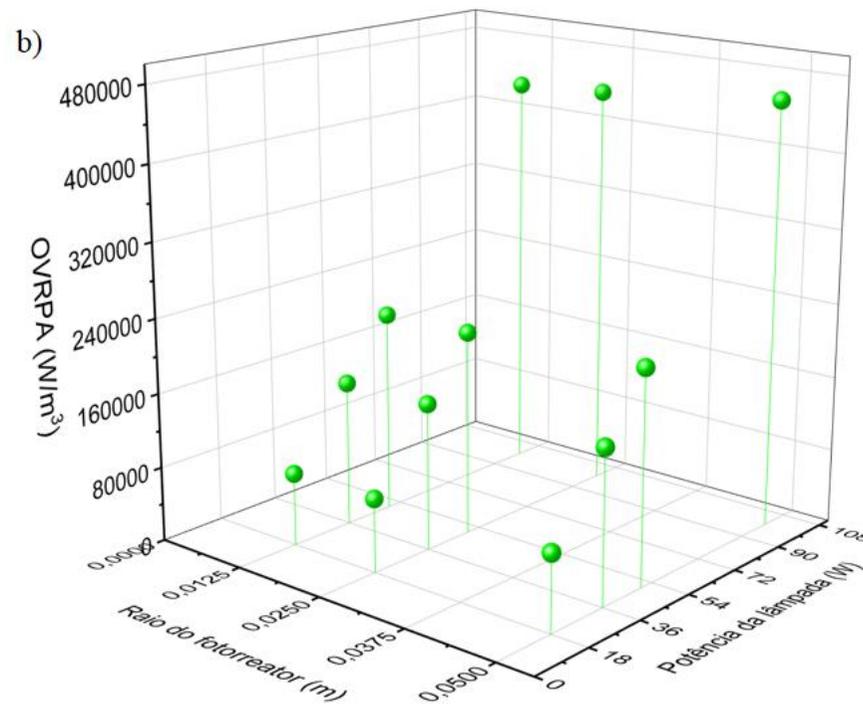
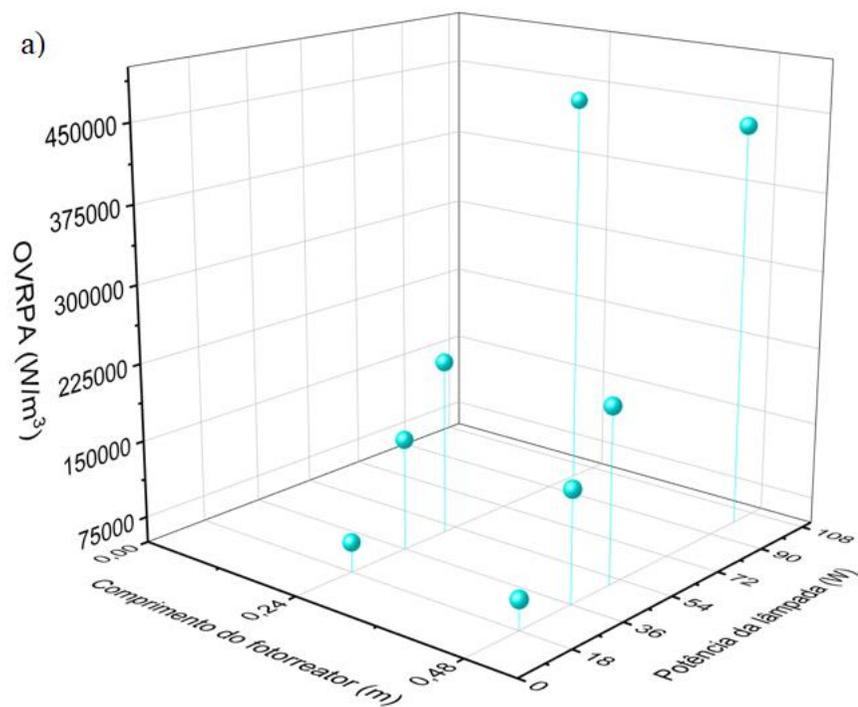
Similarmente ao rendimento fotônico, os produtos com maior rendimento quântico foram hidrogênio, ácido fórmico e monóxido de carbono. Os valores encontrados estão todos abaixo de 10% para cada produto formado, como é comum na literatura (NGUYEN e WU, 2008; LI *et al.*, 2010; PAULINO *et al.*, 2016). Já o valor do rendimento quântico total foi de 25,88%, isto é, cerca de um quarto dos fótons absorvidos foram utilizados na fotorredução do CO<sub>2</sub> com a H<sub>2</sub>O.

Os fótons absorvidos que não são utilizados na reação em estudo são emitidos como forma de calor quando se tem a recombinação do par elétron-lacuna que inicialmente utilizou da energia luminosa para a separação de cargas. Por outro lado, ainda não se sabe ao certo o que acontece com os fótons incididos e que não são aproveitados. O conhecimento da dispersão da radiação incidente é de grande valia no projeto do fotorreator.

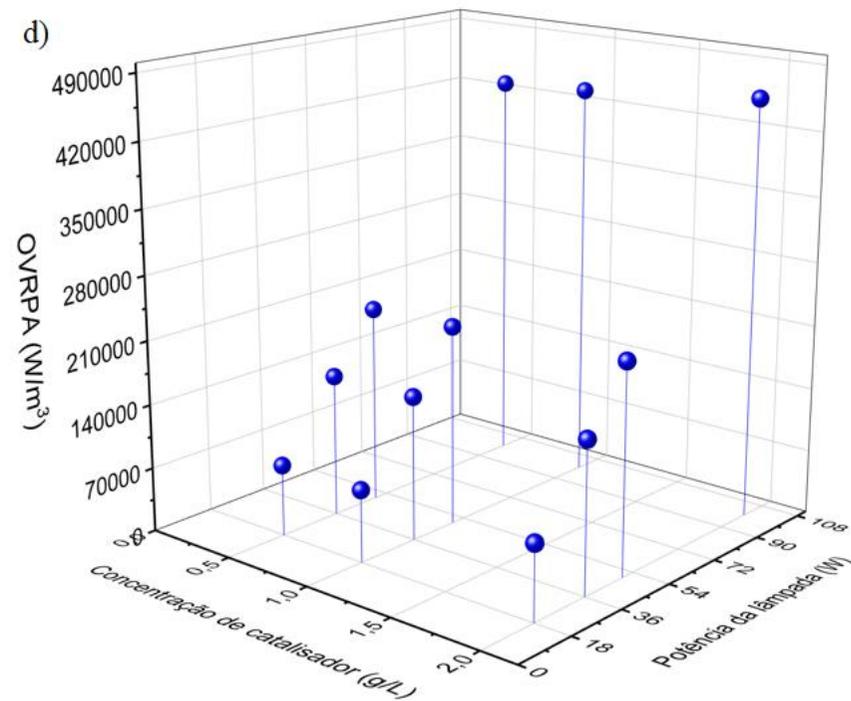
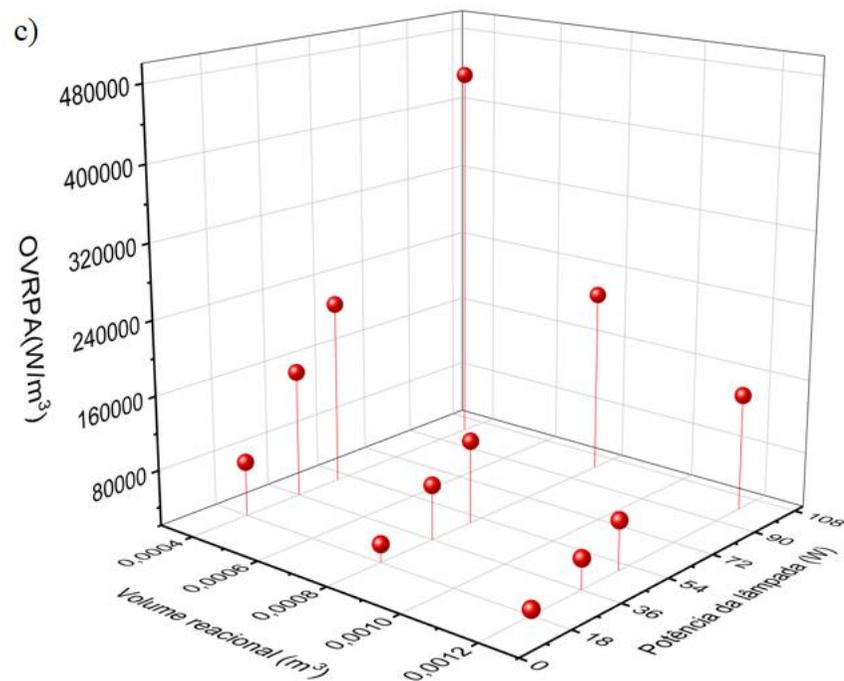
#### 4.4 Análise da influência de parâmetros de projeto na absorção de luz

A investigação de fatores como fonte e disposição da energia luminosa, concentração do fotocatalisador e parâmetros geométricos influencia no projeto do fotorreator. Essa análise teve como objetivo avaliar a incidência de luz e a sua respectiva absorção pelo fotocatalisador e, dessa forma, auxiliar a obtenção de maiores rendimentos na fotorredução do CO<sub>2</sub> com a H<sub>2</sub>O.

Com o auxílio do software *Photoreac*, os parâmetros raio, comprimento, volume reacional do fotoreator, concentração de fotocatalisador e potência da lâmpada foram estudados quanto à sua influência na absorção de fótons. Na Figura 4.7, tem-se o valor de OVRPA em função de alguns parâmetros avaliados.



**Figura 4.7:** a) Influência da potência da lâmpada e do comprimento do reator sobre o fator OVRPA. b) Influência da potência da lâmpada e o raio do reator sobre o fator OVRPA. c) Influência da potência da lâmpada e do volume reacional sobre o fator OVRPA. d) Influência da potência da lâmpada e da concentração de catalisador sobre o fator OVRPA.



**Figura 4.7:** (continuação) a) Influência da potência da lâmpada e do comprimento do reator sobre o fator OVRPA. b) Influência da potência da lâmpada e o raio do reator sobre o fator OVRPA. c) Influência da potência da lâmpada e do volume reacional sobre o fator OVRPA. d) Influência da potência da lâmpada e da concentração de catalisador sobre o fator OVRPA.

Os resultados mostram que o comprimento do reator (Figura 4.7a) não influenciou na absorção de fótons para a mesma potência. Ao dobrar o comprimento do fotorreator, o volume também dobra, porém a relação de energia por área cai pela metade. A princípio, pensaríamos que o fator OVRPA reduziria, porém mantendo a concentração de catalisador e a iluminação uniforme em todo o reator, observou-se que um aumento no comprimento não interfere na absorção de fótons nessas condições.

A disposição do sistema fotorreacional do *Photoreac* considera que a luz solar ilumina externamente o fotorreator tubular, que se encontra na horizontal, em contraste ao reator usado por FERREIRA NETO (2015) em que a iluminação foi feita por uma lâmpada central. O fotorreator do *software* não sofre interferência do comprimento do reator quanto à absorção de fótons, porque considera-se que a iluminação solar ainda alcançará esse aumento do comprimento e a concentração de fotocatalisador continua a mesma. Diferente do estudo de TAHIR e AMIN (2013a) em que comprimentos do monólito no fotorreator maiores que 5cm influenciaram negativamente o rendimento da produção de metano, já que houve, assim, uma irradiação ineficaz da luz em um maior comprimento de monólito.

Já variando o raio, passando de um raio de 1,25cm para o de referência de 2,5cm (o dobro), o fator OVRPA não dobra, mas multiplica por um fator de 1,012. Dobrando novamente o raio, a absorção multiplica por 1,043. Não há, então, uma relação direta com o raio (Figura 4.7b). Por isso, o valor intermediário desse parâmetro deve ser levado em consideração, já que aumentar indefinidamente essa variável, aumenta o caminho ótico da luz até a superfície do catalisador, especialmente se ele estiver disposto como uma monocamada imobilizada. Dentre as variáveis geométricas raio e comprimento do fotorreator, o raio teve uma influência um pouco maior.

Com relação ao volume reacional, quanto menor o seu valor, melhor é para a absorção luminosa, de maneira direta (Figura 4.7c), assim como foi observado no trabalho de KOČÍ *et al.* (2011) que estudaram a dependência dos rendimentos dos produtos no diâmetro do reator e no volume de fase líquida obtendo melhores resultados para o menor volume reacional analisado. Já a concentração de catalisador teve a mesma influência do raio (Figura 4.7d). O que indica que a forma com que o catalisador é disposto no volume influencia na absorção luminosa. Isso mostra a importância de se manter o fotocatalisador

com a maior área possível exposta à energia luminosa para que as fotoconversões aconteçam por meio da energia igual ou superior a de *band gap* do material.

Sobre a potência, seu aumento é proporcional à OVRPA, se mostrando mais impactante do que as outras variáveis. Esse é o fator que mais interferiu na OVRPA, sendo, então, sua escolha relevante no processo (VARIAR *et al.*, 2021). Uma lâmpada com potência maior apresenta um custo mais elevado, além de poder apresentar perdas na forma de calor influenciando na estabilidade da temperatura do meio reacional exigindo, dessa maneira, um sistema de resfriamento para manter a temperatura desejada no meio. Por outro lado, isso indica maior energia luminosa por tempo sendo inserida no sistema para ativar o fotocatalisador e aumentar a fotoeficiência da reação.

Não somente a potência, porém a disposição da fonte luminosa no sistema pode influenciar. Na análise em questão, a lâmpada UV originalmente disposta de maneira central no fotorreator anular foi aproximada para uma fonte de luz externa ao reator. Foi calculada a potência por área para se utilizar o *Photoreac*, todavia é de se esperar que no experimento haja uma maior absorção de fótons do que o previsto pelo *software*, já que a lâmpada está uniformemente próxima de todo o meio reacional, havendo somente o quartzo como separação.

Outro fator com relacionado à luz diz respeito ao comprimento de onda emitido pela lâmpada. Nos experimentos de FERREIRA NETO (2015), a lâmpada utilizada possuía potência nominal de 18W, sendo 5,5W na faixa de comprimento de onda entre 200 e 280nm, isto é, UV-C que corresponde à energia de *band gap* do fotocatalisador TiO<sub>2</sub>. Quase um terço da potência nominal da lâmpada usada é favorável à formação de pares de elétrons e lacunas no fotocatalisador, diferente da luz solar simulada no *Photoreac* em que apenas cerca de 9% são de radiação ultravioleta. Além disso, o fotocatalisador usado experimentalmente apresenta valor de *band gap* menor que o do TiO<sub>2</sub> P25 que o *software* trabalha, devido à inserção de cobre na sua composição, aceitando, assim, fonte de luz com energia mais baixa também.

Os gráficos da Figura 4.8 mostram de forma contínua a previsão dos parâmetros analisados com relação ao fator OVRPA para a geometria tubular. Caso outro fotorreator seja estudado, parte-se da disposição da fonte luminosa para depois investigar como os

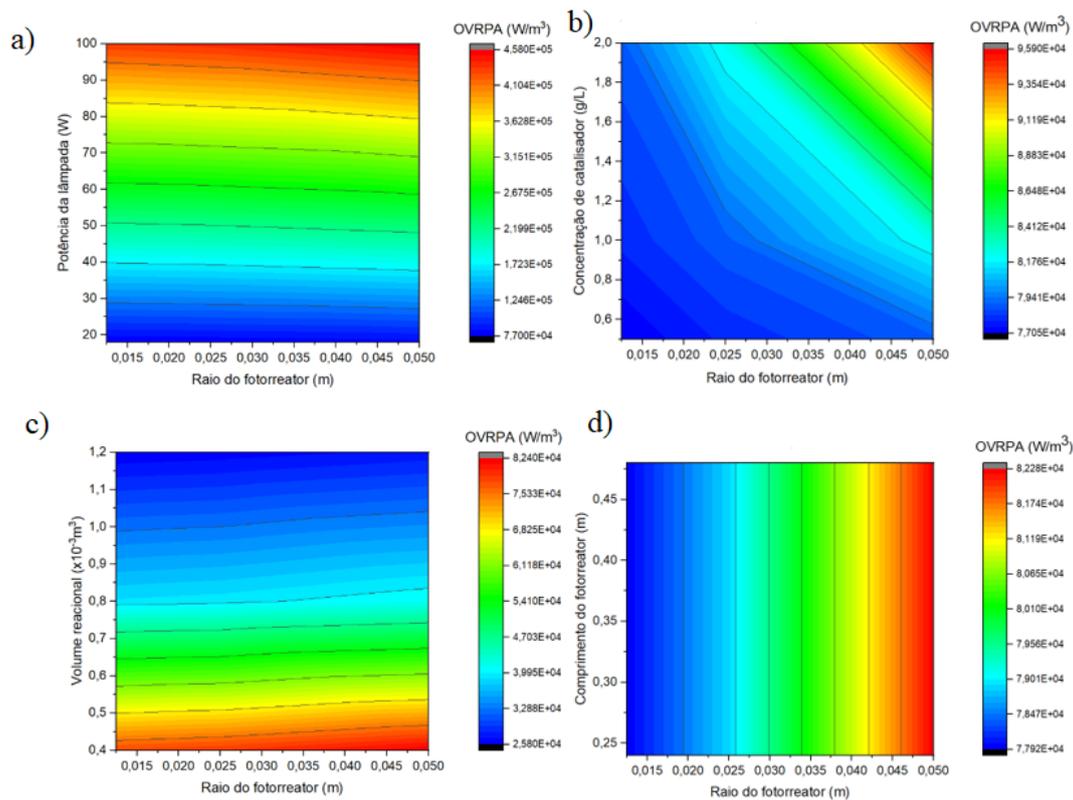
demais parâmetros serão melhor ajustados no intuito de reduzir fotocataliticamente o CO<sub>2</sub>.

A Figura 4.8a apresenta que o aumento da potência da lâmpada para o intervalo analisado de 18 W a 100 W, exibida no eixo y, levou à maiores valores de OVRPA mostrados nas cores amarela, laranja e vermelha do gráfico. Por outro lado, o raio do fotorreator representado pelo eixo x dos gráficos não mostrou influência significativa no fator relativo à absorção de fótons OVRPA. Isto reforça a ideia de que a lâmpada tem maior influência nesse fator em comparação ao raio do fotorreator na faixa de 0,015 a 0,05 m de raio, pois uma tendência quase linear na OVRPA é vista em uma mesma potência de lâmpada.

A concentração de catalisador (entre 0,5 e 2 g/L) mostrada na Figura 4.8b para fotorreatores de raio menor ou igual a 0,045 m não mostrou ser uma variável com expressiva influência no fator OVRPA pela cor azul do gráfico indicando OVRPA menores. Essa informação é relevante para não haver desperdício de massa de fotocatalisador já que para essa faixa de concentração, seu aumento não foi significativo para maior absorção de fótons. Um meio reacional muito concentrado dificulta a incidência luminosa e algumas partículas fotocatalíticas não são atingidas pelos fótons.

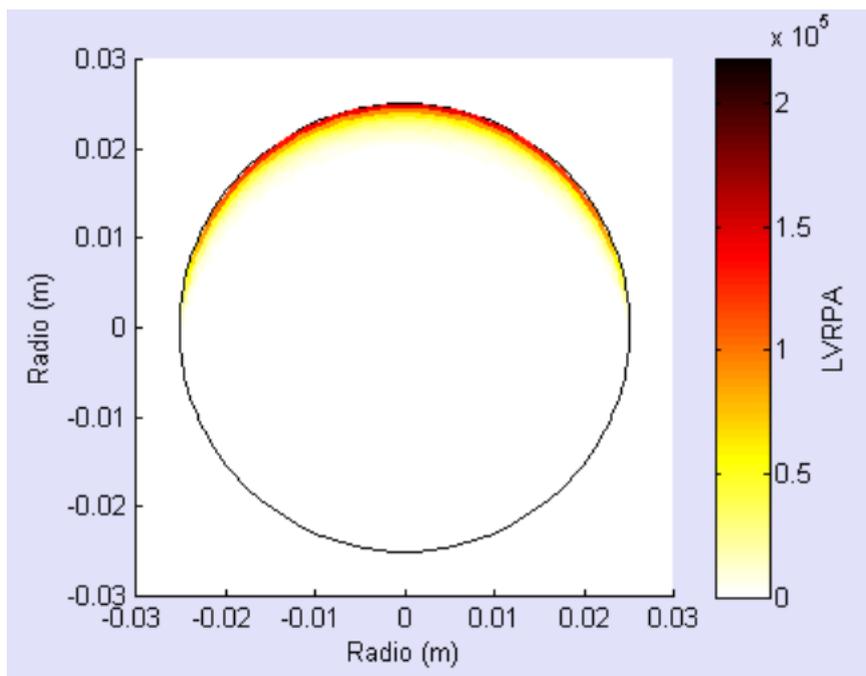
Na Figura 4.8c, o volume reacional mostrou favorecer a absorção de energia luminosa quanto menor for seu valor quando estudado na faixa de 0,4 a 1,2 L, como já havia sido visto na literatura (KOČÍ *et al.*, 2011), para fotorreatores com raio entre 0,015 e 0,05 m. Os eventos reacionais são favorecidos a volumes menores, pois aproximam os reagentes e diminuem o caminho óptico dos feixes luminosos.

Por fim, a Figura 4.8d compara valores de comprimento do fotorreator no intervalo de 0,25 a 0,45 m (eixo y) e raios entre 0,015 e 0,05 m (eixo x) quanto a suas influências no fator OVRPA. Para todos os raios analisados, o comprimento do fotorreator nessa faixa estudada não alterou a OVRPA. O *software Photoreac* considera que essa variação no tamanho do comprimento do fotorreator, mantendo as demais variáveis constantes, não é suficiente para diminuir a absorção de fótons, por isso os mesmos valores de OVRPA.



**Figura 4.8:** Influência do raio do fotorreator na OVRPA, tendo em vista a influência também dos parâmetros: a) potência da lâmpada; b) concentração de catalisador; c) volume reacional e d) comprimento do fotorreator.

A Figura 4.9 apresenta a posição no fotorreator onde há maior chance de absorção de fótons quando se utiliza um fotorreator tubular com iluminação externa. Notou-se que há uma concentração na parte superior do reator, onde se observa as cores amarelo e vermelho da escala da OVRPA à direita. Nesse corte transversal, foi possível observar que é interessante deixar o fotocatalisador disperso no meio de forma que não fique depositado no fundo do reator tubular, pois é onde menos se tem absorção luminosa. Da mesma forma, um volume reacional ou raio muito grandes dificultam o contato da radiação com o fotocatalisador, já que há um aumento do caminho óptico.



**Figura 4.9:** Distribuição da energia luminosa no fotoreator visto em corte transversal.

Este capítulo apresentou um modelo cinético que se mostrou adequado para as condições experimentais 1 (20°C, 0,1M de NaOH e 8% de cobre no fotocatalisador), 3 (70°C, 0,1M de NaOH e 2% de cobre no fotocatalisador), 4 (70°C, 0,1M de NaOH e 5% de cobre no fotocatalisador) e 6 (70°C, 0,3M de NaOH e 8% de cobre no fotocatalisador). Os dados experimentais de FERREIRA NETO (2015) também se ajustaram aos modelos da base de dados do *Photoreac*. Os parâmetros reacionais, os relativos ao fotocatalisador e os do fotoreator estudados neste trabalho podem influenciar os rendimentos da fotorredução do CO<sub>2</sub> com a H<sub>2</sub>O, sendo que a fonte luminosa foi a variável que mais se destacou na análise da absorção de fótons pelo fotocatalisador. Na análise de sensibilidade dos parâmetros do modelo cinético, a ordem de reação referente à fonte de luz foi o parâmetro que mostrou maior influência.

Foram assumidas hipóteses de Langmuir-Hinshelwood que consideram que a superfície do catalisador contém um número definido de sítios igualmente ativos, não levando em conta a heterogeneidade do material catalítico. Com um fotocatalisador a base titânio modificado com zinco e cobre, é possível de se obter uma superfície não homogênea que implique em outras considerações para o desenvolvimento do modelo

cinético. Além disso, no mecanismo proposto para este estudo, foi descartada a reação de oxidação do CO a CO<sub>2</sub>, embora não tenha sido medido concentrações de O<sub>2</sub> no sistema reacional de FERREIRA NETO (2015). Com as modificações no catalisador espera-se os efeitos fotorredutivos tenham se sobressaído em relação aos foto-oxidativos.

A base de dados do *Photoreac* considera como fotocatalisador o TiO<sub>2</sub> puro, o que leva a quantidades menores de fótons absorvidos (fator OVRPA) comparado ao que ocorreu nos experimentos de FERREIRA NETO (2015). No entanto, os cálculos relativos aos rendimentos fotocatalíticos com o auxílio das medidas do radiômetro fornecem informações a respeito da quantidade fótons absorvidos pelo fotocatalisador 2%-CuO/19%-ZnO/TiO<sub>2</sub>.

Este trabalho calculou também conversão do CO<sub>2</sub> para o experimento a 70°C, 0,1M de NaOH e 2% de cobre no fotocatalisador o que não é muito encontrado na literatura. Essa análise quantitativa leva ao questionamento sobre valores de parâmetros como volume reacional e volume total, além da quantidade de massa de reagentes realmente necessária para garantir a reação. No entanto, a baixa conversão encontrada se mostrou adequada para os estudos da cinética da fotorreação entre o CO<sub>2</sub> e a H<sub>2</sub>O.

Experimentos a diferentes condições de temperatura, pH, fotocatalisador, tempo de reação, modo e fase de operação, geometria e dimensões do fotorreator e fonte luminosa são necessários para aperfeiçoar esse processo e se obter melhores rendimentos fotônicos e quânticos. Por outro lado, a modelagem cinética desse sistema reacional assim como o uso de *softwares*, como o *Photoreac*, fornecem informações sobre o possível mecanismo dessa fotorreação que ainda está em discussão na literatura e mostram que parâmetros, como fonte luminosa, volume reacional e tipo de fotocatalisador, têm significativa relevância na absorção de fótons pelo fotocatalisador e com isso na conversão do CO<sub>2</sub> e no rendimento fotocatalítico.

# Capítulo 5 - Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

## 5.1 Conclusões

O presente trabalho teve como objetivo validar modelos cinéticos para a fotorredução do  $\text{CO}_2$  com a  $\text{H}_2\text{O}$  em fase líquida. O modelo desenvolvido mostrou-se adequado para as condições 1 (de menor temperatura entre as estudadas,  $20^\circ\text{C}$ ,  $0,1\text{M}$  de  $\text{NaOH}$  e 8% de cobre no fotocatalisador), 3 ( $70^\circ\text{C}$ ,  $0,1\text{M}$  de  $\text{NaOH}$  e 2% de cobre no fotocatalisador), 4 ( $70^\circ\text{C}$ ,  $0,1\text{M}$  de  $\text{NaOH}$  e 5% de cobre no fotocatalisador) e 6 ( $70^\circ\text{C}$ ,  $0,3\text{M}$  de  $\text{NaOH}$  e 8% de cobre no fotocatalisador) dos experimentos de FERREIRA NETO (2015) apresentando coeficiente de determinação  $R^2 = 0,99$  para a condição 1. Para as demais, notou-se que o modelo precisa de alguns ajustes, porém que serve de base para outros estudos.

Com relação aos parâmetros do modelo proposto, a constante de adsorção  $K_{\text{CO}_2}$  foi em todas as condições menor que  $K_{\text{H}_2\text{O}}$  mostrando, então, uma afinidade maior dos fotocatalisadores pela molécula de água. Para o teor de 8% de cobre no fotocatalisador, a velocidade específica cinética  $k$  foi menor do que para teores mais baixos a mesma temperatura. Como o cobre funciona como um sítio ativo e diminui o valor de *band gap* do fotocatalisador, a velocidade específica tem menos influência comparada às constantes de adsorção e à luminosidade para os outros experimentos também a  $70^\circ\text{C}$ . A ordem de reação  $\alpha$  relativa aos efeitos da intensidade da luz foi maior para o experimento a menor temperatura ( $\alpha = 0,9$ ) compensando essa menor temperatura. Para todos os experimentos, esse parâmetro está mais próximo da unidade o que indica alta influência dos efeitos luminosos no modelo cinético.

A respeito dos modelos do *Photoreac*, todos eles apresentaram valor similar para o coeficiente de determinação ( $R^2 = 0,93$ ) para a condição 3 a  $70^\circ\text{C}$ ,  $0,1\text{M}$  de  $\text{NaOH}$  e 2% de cobre no fotocatalisador. Embora tenham maior rigor quanto às propriedades ópticas,

esses modelos foram desenvolvidos baseados em mecanismos de outras reações fotocatalíticas, tendo, então, menor ajuste para os dados estudados.

Os valores de rendimentos encontrados para a fotoconversão do CO<sub>2</sub> com a H<sub>2</sub>O tanto fotônicos (por volta de 1%) quanto quânticos (em torno de 5%) são similares aos de vários trabalhos da literatura. Esses baixos valores levam ao questionamento sobre o trajeto dos fótons emitidos e à necessidade do desenvolvimento de materiais fotocatalíticos com menor taxa de recombinação do par elétron/lacuna.

Quanto à influência dos parâmetros relativos à absorção de fótons na reação estudada, a variável fonte luminosa foi a que mais se destacou. Em seguida, tem-se o volume reacional e a escolha do fotocatalisador. Conclui-se que a elaboração do projeto do fotorreator deve partir da fonte luminosa escolhida, ou seja, a potência da lâmpada, o comprimento de onda e sua disposição no sistema, devido a sua importância na eficiência do processo fotorreacional em questão.

## **5.2 Sugestões para trabalhos futuros**

Como a fotorredução do CO<sub>2</sub> com a H<sub>2</sub>O ainda não possui um mecanismo bem estabelecido na literatura assim como um modelo cinético que atenda a diversas situações e tendo em vista a importância de se reduzir o gás poluente dióxido de carbono, há a necessidade de melhorias e avanços nos estudos dessa área. Este trabalho fez um levantamento das principais variáveis para alcançar uma maior eficiência fotocatalítica na redução do CO<sub>2</sub>. A partir das discussões tratadas aqui, pode-se sugerir as seguintes abordagens para trabalhos futuros:

- Elaboração de novos modelos e/ou validação dos modelos aqui estudados por meio de dados de outros trabalhos experimentais.
- Aprimoramento do projeto de fotorreator por meio da escolha adequada da fonte luminosa assim como a sua disposição nesse aparato.
- Uso da técnica de traçado de raios para acompanhar a radiação incidente no fotorreator.

- Utilização de ferramentas computacionais, como a fluidodinâmica computacional para fotorreatores contínuos, com o propósito de modelar e simular fotorreatores com aplicação na redução do CO<sub>2</sub>.

## Capítulo 6 - Referências bibliográficas

- ABDULLAH, H., KHAN, M. M. R., YAAKOB, Z., et al. “A kinetic model for the photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> to methanol pathways”, **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 702, p. 012026, 2019.
- ACOSTA-HERAZO, R., CAÑAVERAL-VELÁSQUEZ, B., PÉREZ-GIRALDO, K., et al. “A MATLAB-Based Application for Modeling and Simulation of Solar Slurry Photocatalytic Reactors for Environmental Applications”, **Water**, v. 12, n. 8, p. 2196, 2020.
- ÁMEZ, P. G., 2013, **Estudo da Absorção de CO<sub>2</sub> de Gases Exaustos de Usinas Termelétricas em Reator Cilíndrico contendo Solução de NaOH**. Projeto de conclusão de curso, Escola Politécnica/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- ALARCÓN, A., GUILERA, J., ANDREU, T. “CO<sub>2</sub> conversion to synthetic natural gas: Reactor design over Ni–Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst”, **Chemical Engineering Research and Design**, v. 140, p. 155-165, 2018.
- ALFANO, O. M., CASSANO, A. E., MARUGÁN, J., et al. “Fundamentals of radiation transport in absorbing scattering media”, **Photocatalysis**, p. 349-366, 2016.
- BAHADORI, E., TRIPODI, A., VILLA, A., et al. “High pressure photoreduction of CO<sub>2</sub>: Effect of catalyst formulation, hole scavenger addition and operating conditions”, **Catalysts**, v. 8, n. 10, p. 430, 2018.
- BAI, S., JIANG, J., ZHANG Q., et al. “Steering charge kinetics in photocatalysis: intersection of materials syntheses, characterization techniques and theoretical simulations”, **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 10, p. 2893-2939, 2015.
- BALLARI, M. M., ALFANO, O. O., CASSANO, A. E. “Photocatalytic degradation of dichloroacetic acid. A kinetic study with a mechanistically based reaction model”, **Industrial & engineering chemistry research**, v. 48, n. 4, p. 1847-1858, 2009.

- BELTRÁN, F. J., RIVAS, F. J., GARCÍA-ARAYA, J. F. “Six Flux Model for the Central Lamp Reactor Applied to an External Four-Lamp Reactor”, **Catalysts**, v. 11, n. 10, p. 1190, 2021.
- BRASLAVSKY, S. E., BRAUN, A. M., CASSANO, A. E., et al. “Glossary of terms used in photocatalysis and radiation catalysis (IUPAC Recommendations 2011)”, **Pure and Applied Chemistry**, v. 83, n. 4, p. 931-1014, 2011.
- CASADO, C., MARUGÁN, J., TIMMERS, R., et al. “Comprehensive multiphysics modeling of photocatalytic processes by computational fluid dynamics based on intrinsic kinetic parameters determined in a differential photoreactor”, **Chemical Engineering Journal**, v. 310, p. 368-380, 2017.
- CHEN, C. Y., YU, J. C. C., NGUYEN, V. H. et al. “Reactor design for CO<sub>2</sub> photohydrogenation toward solar fuels under ambient temperature and pressure”, **Catalysts**, v. 7, n. 2, p. 63, 2017.
- CHOI, W. “Pure and modified TiO<sub>2</sub> photocatalysts and their environmental applications”, **Catalysis surveys from Asia**, v. 10, n. 1, p. 16-28, 2006.
- COLINA-MÁRQUEZ, J., MACHUCA-MARTÍNEZ, F., LI PUMA, G. “Photocatalytic mineralization of commercial herbicides in a pilot-scale solar CPC reactor: Photoreactor modeling and reaction kinetics constants independent of radiation field”, **Environmental science & technology**, v. 43, n. 23, p. 8953-8960, 2009.
- FERREIRA NETO, V. J. M, 2015. **Processo Fotocatalítico Aplicado à Geração de Energia – Redução Fotocatalítica de Dióxido de Carbono**. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- FOUST, T. D. **Comparative Economics of Carbon Capture into Alternative Dispositions, Routes, and End Products**. In: Report NREL/PR-5100-73573, National Renewable Energy Lab., Golden, CO (United States), 2019.
- FUJISHIMA, A., HONDA, K. “Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode”, **Nature**, v. 238, n. 5358, p. 37-38, 1972.
- GRČIĆ, I.; LI PUMA, G. “Photocatalytic degradation of water contaminants in multiple photoreactors and evaluation of reaction kinetic constants independent of photon

- absorption, irradiance, reactor geometry, and hydrodynamics”, **Environmental science & technology**, v. 47, n. 23, p. 13702-13711, 2013.
- HABISREUTINGER, S. N., SCHMIDT-MENDE, L., STOLARCZYK, J. K. “Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> on TiO<sub>2</sub> and other semiconductors”, **Angewandte Chemie (International ed. in English)**, v. 52, n. 29, p. 7372–408, 15 jul. 2013.
- HORN, C. R., GREMETZ, S. “A method to determine the correct photocatalyst concentration for photooxidation reactions conducted in continuous flow reactors”, **Beilstein journal of organic chemistry**, v. 16, n. 1, p. 871-879, 2020.
- HUMAYUN, M., RAZIQ, F., KHAN, A., et al. “Modification strategies of TiO<sub>2</sub> for potential applications in photocatalysis: a critical review”, **Green Chemistry Letters and Reviews**, v. 11, n. 2, p. 86-102, 2018.
- KATO, S., FUKUE, J. “Basic Equations for Radiative Transfer”. In: **Fundamentals of Astrophysical Fluid Dynamics**. Springer, Singapore, 2020. p. 403-431.
- KHALILZADEH, A., SHARIATI, A. “Photoreduction of CO<sub>2</sub> over heterogeneous modified TiO<sub>2</sub> nanoparticles under visible light irradiation: synthesis, process and kinetic study”, **Solar Energy**, v. 164, p. 251-261, 2018.
- KHAN, A. A., TAHIR, M. “Recent advancements in engineering approach towards design of photo-reactors for selective photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction to renewable fuels”, **Journal of CO<sub>2</sub> Utilization**, v. 29, p. 205-239, 2019.
- KOČÍ, K., OBALOVA, L., SOLCOVA, O. “Kinetic study of photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> over TiO<sub>2</sub>”, **Chemical and process engineering**, v. 31, p. 395-407, 2010.
- KOČÍ, K., RELI, M., KOZÁK, O., et al. “Influence of reactor geometry on the yield of CO<sub>2</sub> photocatalytic reduction”, **Catalysis today**, v. 176, n. 1, p. 212-214, 2011.
- KULANDAIVALU, T., MOHAMED, A. R., ALI, K. A., et al. “Photocatalytic carbon dioxide reforming of methane as an alternative approach for solar fuel production- a review”, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 134, p. 110363, 2020.

- KUMARI, M. M., KAKARLA, R. R., REDDY, N. R. et al. “Highly Stable Metal Oxide-Based Heterostructured Photocatalysts for an Efficient Photocatalytic Hydrogen Production”, **Nanophotocatalysis and Environmental Applications**. Springer, Cham, p. 17-40, 2019.
- LI, Y., WANG, W. N., ZHAN, Z. et al. “Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>O on mesoporous silica supported Cu/TiO<sub>2</sub> catalysts”, **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 100, n. 1-2, p. 386-392, 2010.
- LI PUMA, G. “Dimensionless analysis of photocatalytic reactors using suspended solid photocatalysts”, **Chemical Engineering Research and Design**, v. 83, n. 7, p. 820-826, 2005.
- LIN, R., GUO, J., LI, X., et al. “Electrochemical reactors for CO<sub>2</sub> conversion”, **Catalysts**, v. 10, n. 5, p. 473, 2020.
- LIU, G., HOIVIK, N., WANG, K. et al. “Engineering TiO<sub>2</sub> nanomaterials for CO<sub>2</sub> conversion/solar fuels”, **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 105, p. 53–68, out. 2012.
- LIU, L., LI, Y. “Understanding the reaction mechanism of photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>O on TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts: a review”, **Aerosol and air quality research**, v. 14, n. 2, p. 453-469, 2014.
- MAHMODI, G., SHARIFNIA, S., RAHIMPOUR, F., et al. “Photocatalytic conversion of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> using ZnO coated mesh: effect of operational parameters and optimization”, **Solar energy materials and solar cells**, v. 111, p. 31-40, 2013.
- MARUGÁN, J., VAN GRIEKEN, R., CASSANO, A. E., et al. “Photocatalytic Reactor Design”. In: SCHNEIDER, J., BAHNEMANN, D., YE, J., LI PUMA, G., DIONYSIOU, D. D., **Photocatalysis: Fundamentals and Perspectives**, v. 14 ed., chapter 15, Croydon, UK, The Royal Society of Chemistry, pp. 367-387, 2016.
- MENDIVE, C. B., CURTI, M., BAHNEMANN, D. “Current Issues Concerning the Mechanism of Pristine TiO<sub>2</sub> Photocatalysis and the Effects on Photonic Crystal Nanostructures”. In: SCHNEIDER, J., BAHNEMANN, D., YE, J., LI PUMA, G.,

- DIONYSIOU, D. D., **Photocatalysis: Fundamentals and Perspectives**, v. 14 ed., chapter 3, Croydon, UK, The Royal Society of Chemistry, pp. 51, 2016.
- MOREIRA, R. P. M., LI PUMA, G. “Multiphysics Computational Fluid-Dynamics (CFD) Modeling of Annular Photocatalytic Reactors by the Discrete Ordinates Method (DOM) and the Six-Flux Model (SFM) and Evaluation of the Contaminant Intrinsic Kinetics Constants”, **Catalysis Today**, v. 361, p. 77-84, 2021.
- MUESES, M. A., MACHUCA-MARTINEZ, F., LI PUMA, G. “Effective quantum yield and reaction rate model for evaluation of photocatalytic degradation of water contaminants in heterogeneous pilot-scale solar photoreactors”, **Chemical Engineering Journal**, v. 215, p. 937-947, 2013.
- NGUYEN, T. V., WU, J. C. S. “Photoreduction of CO<sub>2</sub> in an optical-fiber photoreactor: Effects of metals addition and catalyst carrier”, **Applied Catalysis A: General**, v. 335, n. 1, p. 112-120, 2008.
- 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, dez. 2010.
- PAULINO, P. N., SALIM, V. M. M., RESENDE, N. S. “Zn-Cu promoted TiO<sub>2</sub> photocatalyst for CO<sub>2</sub> reduction with H<sub>2</sub>O under UV light”, **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 185, p. 362-370, 2016.
- PERRY, R. H., GREEN, D. W. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**, 7th. ed., New York, McGraw-Hill Book Co., 1997.
- POMILLA, F., BRUNETTI, A., MARCÌ, G., et al. “CO<sub>2</sub> to liquid fuels: photocatalytic conversion in a continuous membrane reactor”, **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 6, n. 7, p. 8743-8753, 2018.
- RADWAN, E. K., YU, L., ACHARI, G., et al. “Photocatalytic ozonation of pesticides in a fixed bed flow through UVA-LED photoreactor”, **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 21, p. 21313-21318, 2016.

- REÑONES, P., FRESNO, F., FIERRO, J. L.G., et al. "Effect of La as Promoter in the Photoreduction of CO<sub>2</sub> Over TiO<sub>2</sub> Catalysts", **Topics in Catalysis**, v. 60, n. 15, p. 1119-1128, 2017.
- RIBEIRO, C. S., TAN, J. Z. Y., MAROTO-VALER, M. M., et al. "Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> over Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> in a continuous-flow differential photoreactor: Investigation of operational parameters", **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 2, p. 105097, 2021.
- SERPONE, N. "Relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis", **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 104, n. 1-3, p. 1-12, 1997.
- SHAYEGAN, Z., LEE, C. S.; HAGHIGHAT, F. "TiO<sub>2</sub> photocatalyst for removal of volatile organic compounds in gas phase—a review", **Chemical Engineering Journal**, v. 334, p. 2408-2439, 2018.
- SHIFU, C., WEI, Z., WEI, L., et al. "Preparation, characterization and activity evaluation of p–n junction photocatalyst p-ZnO/n-TiO<sub>2</sub>", **Applied Surface Science**, v. 255, n. 5, p. 2478–2484, dez. 2008.
- SILVA, L. A., CARVALHO, L. S., LOPES, W. A., et al. "Solubilidade e reatividade de gases", **Química nova**, v. 40, p. 824-832, 2017.
- SLAMET, NASUTION, H. W., PURNAMA, E., et al. "Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> on copper-doped Titania catalysts prepared by improved-impregnation method", **Catalysis Communications**, v. 6, n. 5, p. 313-319, 2005.
- SORCAR, S., HWNG, Y., LEE, J., et al. "CO<sub>2</sub>, water, and sunlight to hydrocarbon fuels: a sustained sunlight to fuel (Joule-to-Joule) photoconversion efficiency of 1%", **Energy & Environmental Science**, v. 12, n. 9, p. 2685-2696, 2019.
- TAHIR, M., AMIN, N. S. "Photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction with H<sub>2</sub>O vapors using montmorillonite/TiO<sub>2</sub> supported microchannel monolith photoreactor", **Chemical engineering journal**, v. 230, p. 314-327, 2013a.

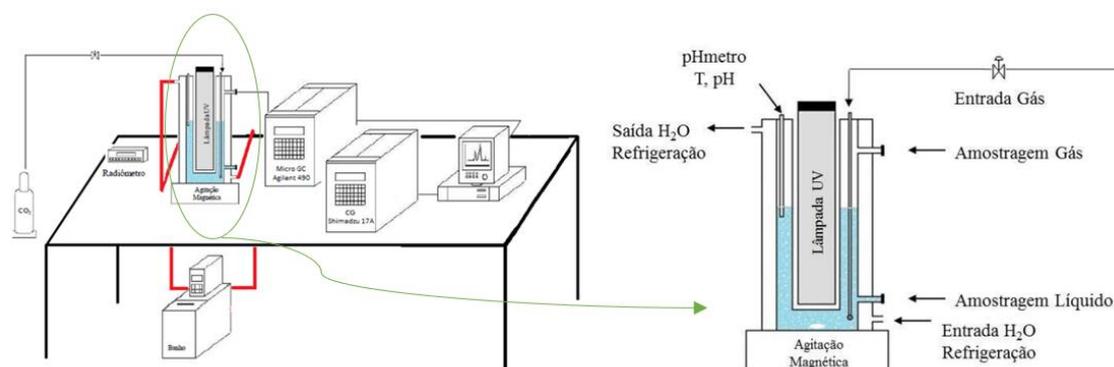
- TAHIR, M., AMIN, N. S. “Photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction and kinetic study over In/TiO<sub>2</sub> nanoparticles supported microchannel monolith photoreactor”, **Applied Catalysis A: General**, v. 467, p. 483-496, 2013b.
- TAN, L. L., ONG, W. J., CHAI, S. P., et al. “Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>O over graphene oxide-supported oxygen-rich TiO<sub>2</sub> hybrid photocatalyst under visible light irradiation: process and kinetic studies”, **Chemical Engineering Journal**, v. 308, p. 248-255, 2017.
- TASBIHI, Minoo, FRESNO, F., SIMON, U., et al. “On the selectivity of CO<sub>2</sub> photoreduction towards CH<sub>4</sub> using Pt/TiO<sub>2</sub> catalysts supported on mesoporous silica”, **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 239, p. 68-76, 2018.
- THOMPSON, W. A., FERNANDEZ, E. S., MAROTO-VALER, M. M. “Review and analysis of CO<sub>2</sub> photoreduction kinetics”, **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 8, n. 12, p. 4677-4692, 2020.
- TÓTH, J. **Adsorption, Theory, Modeling, and Analysis**. 1st edition, New York, Marcel Dekker, Inc., 2001.
- TSENG, I. H., CHANG, W. C.; WU, J. C. S. “Photoreduction of CO<sub>2</sub> using sol-gel derived titania and titania-supported copper catalysts”, **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 37, n. 1, p. 37-48, 2002.
- TSENG, I. H., WU, J. C. S., CHOU, H. Y. “Effects of sol-gel procedures on the photocatalysis of Cu/TiO<sub>2</sub> in CO<sub>2</sub> photoreduction”, **Journal of Catalysis**, v. 221, n. 2, p. 432-440, 2004.
- VARIAR, A. G., RAMYASHREE, M. S., AIL, V. U., et al. “Influence of various operational parameters in enhancing photocatalytic reduction efficiency of carbon dioxide in a photoreactor: A Review”, **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 99, p. 19-47, 2021.
- WANG, X.; LIM, T. T. “Solvothermal synthesis of C-N codoped TiO<sub>2</sub> and photocatalytic evaluation for bisphenol A degradation using a visible-light irradiated LED photoreactor”, **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 100, n. 1-2, p. 355-364, 2010.

- XIAO, M., WANG, Z., LYU, M., et al. “Hollow nanostructures for photocatalysis: advantages and challenges”, **Advanced Materials**, v. 31, n. 38, p. 1801369, 2019.
- YANG, Y., WEI, Q., LIU, H., et al. “Optimization of the radiation absorption for a scaled-up photocatalytic hydrogen production system”, **Solar Energy**, v. 160, p. 168-177, 2018.
- ZALAZAR, C. S., ROMERO, R. L., MARTÍN, C. A., et al. “Photocatalytic intrinsic reaction kinetics I: Mineralization of dichloroacetic acid”, **Chemical Engineering Science**, v. 60, n. 19, p. 5240-5254, 2005.
- ZAMFIRESCU, C., DINCER, I., NATERER, G. F., et al. “Quantum efficiency modeling and system scaling-up analysis of water splitting with  $Cd_{1-x}Zn_xS$  solid-solution photocatalyst”, **Chemical Engineering Science**, v. 97, p. 235-255, 2013.
- ZHANG, Q., LIU, F., HONG, J. M., et al. “Efficiency, mechanism and kinetics research of  $CO_2$  photo reduction by graphene- $TiO_2$  under visible light”, **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 17, n. 7, p. 5073-5080, 2017.
- ZHENG, Y., Zhang, W., Li, Y., et al. “Energy related  $CO_2$  conversion and utilization: advanced materials/nanomaterials, reaction mechanisms and technologies”, **Nano Energy**, v. 40, p. 512-539, 2017.

# Capítulo 7 - Apêndice

## 7.1 Unidade de fotorredução do CO<sub>2</sub>

FERREIRA NETO (2015) forneceu dados de fotorredução do CO<sub>2</sub>. Com auxílio de 0,1M de NaOH para dissolver o gás na fase aquosa e fotocatalisador 2%-CuO/19%-ZnO/TiO<sub>2</sub> em suspensão, as análises foram conduzidas em batelada a 70°C no seguinte esquema da Figura 7.1:

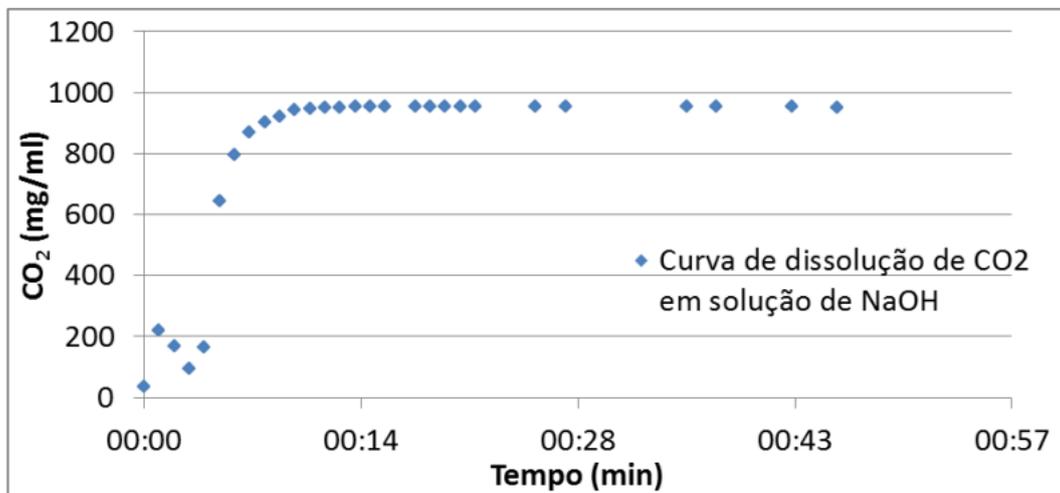


**Figura 7.1:** Esquema da unidade de fotorredução de CO<sub>2</sub> (FERREIRA NETO, 2015).

A concentração de fotocatalisador no meio reacional foi de 1 g/L. O CO<sub>2</sub>, de alto teor de pureza (99,99%, LINDE), foi alimentado por um tubo na parte superior do reator com extremidade próxima ao fundo, sendo borbulhado durante 30 minutos, com vazão volumétrica constante (1000 mL/min), para garantir a saturação da solução reacional. Observa-se pela Figura 7.1 acima, o acoplamento de cromatógrafo gasoso para análise das amostras.

## 7.2 Curva de dissolução do CO<sub>2</sub> na solução de NaOH

CO<sub>2</sub> na vazão de 1000mL/min foi introduzido no fotorreator sob agitação de 700rpm (FERREIRA NETO, 2015). O cálculo da quantidade de matéria de CO<sub>2</sub> na solução foi baseado no gráfico da Figura 7.2. Nota-se que após um tempo de 28 minutos, o valor de CO<sub>2</sub> dissolvido no meio não mudou mais, ou seja, atingiu-se a saturação desse gás no meio contendo NaOH. Assim, garantiu-se a maior disponibilidade desse reagente na solução que continha o fotocatalisador dispersado.



**Figura 7.2:** Dissolução do CO<sub>2</sub> em solução de NaOH (FERREIRA NETO, 2015).