



## FOTORREDUÇÃO CATALÍTICA DE CO<sub>2</sub> PARA GERAÇÃO DE PRODUTOS DE ALTO TEOR ENERGÉTICO

Priscilla Nogueira Paulino

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: Vera Maria Martins Salim  
Neuman Solange de Resende

Rio de Janeiro  
Março de 2011

FOTORREDUÇÃO CATALÍTICA DE CO<sub>2</sub> PARA GERAÇÃO DE PRODUTOS DE  
ALTO TEOR ENERGÉTICO

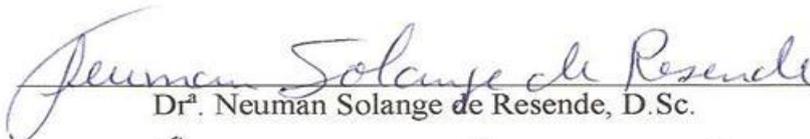
Priscilla Nogueira Paulino

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

Examinada por:



Prof.<sup>a</sup>. Vera Maria Martins Salim, D.Sc.



Dr.<sup>a</sup>. Neuman Solange de Resende, D.Sc.



Dr. Edisson Morgado Junior, D.Sc.



Prof. Fabio Barboza Passos, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MARÇO DE 2011

Paulino, Priscilla Nogueira

Fotorredução catalítica de CO<sub>2</sub> para geração de produtos de alto teor energético / Priscilla Nogueira Paulino – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2011.

XIII, 83 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Vera Maria Martins Salim

Neuman Solange de Resende

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2011.

Referencias Bibliográficas: p. 70-81.

1. Fotorredução Catalítica de CO<sub>2</sub>. I. Salim, Vera Maria Martins *et al.*. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

*“Pensamos demasiadamente  
Sentimos muito pouco  
Necessitamos mais de humildade que de máquinas.  
Mais de bondade e ternura que de inteligência.  
Sem isso, a vida se tornará violenta e tudo se perderá”*

(Charles Chaplin)

## AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família, em especial aos meus pais, Maurício e Márcia, por sempre acreditarem em mim e não medirem esforços para me auxiliar ao longo da minha jornada de estudos. Obrigada por serem meu exemplo de vida, meu alicerce e minha maior motivação.

Ao Gaspar, por sempre estar presente nos últimos 7 anos. Obrigada pela ajuda e compreensão nos momentos cruciais deste trabalho. E acima de tudo, obrigada pelo seu amor.

Às minhas orientadoras, Vera Maria Martins Salim e Neuman Solange de Resende, pela orientação, conhecimentos transmitidos, apoio ao contínuo crescimento profissional e acima de tudo, pela amizade.

Ao Núcleo de Catálise (NUCAT) por todo suporte para a realização desta dissertação, especialmente à Maria Auxiliadora (Dora), Antônio José (Macarrão), Antônio Roberto (Toninho) e Ayr.

Ao Laboratório de Fenômenos Interfaciais (GRIFIT) pelo apoio concedido. À Amanda Gerhardt e Celia da Rosa, obrigada pela amizade e maravilhosa convivência.

Aos meus amigos Luciana, Leon, Francisco e Estevão, que juntos enfrentamos a dura jornada de um curso de Mestrado no Programa de Engenharia Química da COPPE. Obrigada pelos conselhos, críticas, companheirismo nos momentos de alegria e de tristeza.

Aos professores e funcionários do Programa de Engenharia Química da COPPE.

Ao CNPQ pelo apoio financeiro.

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

## FOTORREDUÇÃO CATALÍTICA DE CO<sub>2</sub> PARA GERAÇÃO DE PRODUTOS DE ALTO TEOR ENERGÉTICO

Priscilla Nogueira Paulino

Março/2011

Orientadores: Vera Maria Martins Salim  
Neuman Solange de Resende

Programa: Engenharia Química

Tendo como motivações a utilização de CO<sub>2</sub> como matéria-prima, que além de barata, auxilia na diminuição deste poluente na atmosfera, e a geração de produtos de alto teor energético (CH<sub>4</sub> e CH<sub>3</sub>OH), a fotorredução catalítica de CO<sub>2</sub> foi estudada. A reação foi conduzida em fase líquida, em batelada, a 25 °C, com o fotocatalisador (1 g/L) em suspensão, usando como fonte de irradiação uma lâmpada UV-C (18W, 254 nm). Foram preparados fotocatalisadores a base dos óxidos de titânio (TiO<sub>2</sub>), cobre (CuO) e zinco (ZnO). O TiO<sub>2</sub> comercial (P-25, Degussa) foi utilizado como referência para os demais materiais. Foram empregadas as técnicas de adsorção de N<sub>2</sub>, FRX, MEV-EDS, DRX, DRS UV<sub>vis</sub> e TPD-CO<sub>2</sub> para caracterização dos fotocatalisadores. Todos os catalisadores possuem de 36 a 52 m<sup>2</sup>/g de área específica e energias de bandgap variaram entre 3,0-3,3 eV. Os resultados de TPD-CO<sub>2</sub> registram diferentes forças de adsorção de CO<sub>2</sub> nos fotocatalisadores. Nos testes de desempenho, a produção obtida de CH<sub>4</sub> para os fotocatalisadores ficou na faixa de 126 a 184 μmol/g<sub>cat</sub>, para 24h de irradiação. Observou-se uma crescente formação de CH<sub>4</sub>, na seguinte ordem: TiO<sub>2</sub> (P-25) ~ TiO<sub>2</sub> < 2%CuO/TiO<sub>2</sub> < 2%CuO-19%ZnO/TiO<sub>2</sub>. Os resultados indicaram que a interação CO<sub>2</sub>-fotocatalisador apresentou influencia na atividade fotocatalítica.

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

## PHOTOCATALYTIC REDUCTION OF CO<sub>2</sub> FOR GENERATION OF HIGH ENERGETIC CONTENT PRODUCTS

Priscilla Nogueira Paulino

March/2011

Advisors: Vera Maria Martins Salim  
Neuman Solange de Resende

Department: Chemical Engineering

The photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> was studied having as motivations the application of CO<sub>2</sub> as a raw material, which not only has a low cost, how assists for the reduction this pollutant in the atmosphere, and the generation of high energy products (CH<sub>4</sub> and CH<sub>3</sub>OH). The reaction was performed in liquid phase, batch, at 25°C, with the photocatalyst (1 g/L) maintained in suspension. UV-C lamp (18W, 254 nm) was used as radiation source. Photocatalysts were prepared based on the oxides of titanium, copper and zinc. Commercial TiO<sub>2</sub> (P-25, Degussa) was used as reference for the materials prepared. It was used the techniques of N<sub>2</sub> adsorption, XRF, SEM-EDS, XRD, DRS UV<sub>vis</sub> and TPD-CO<sub>2</sub> for the photocatalysts characterization. It was obtained catalysts with specific area of 36 to 52 m<sup>2</sup>/g and the bandgap energies varied from 3.0 to 3.3 eV. The results of TPD-CO<sub>2</sub> have recorded different strengths of CO<sub>2</sub> adsorption in the photocatalysts. In the performance tests, CH<sub>4</sub> production achieved for the tested photocatalysts was in the range of 126 to 184 μmol/g<sub>cat</sub> after 24 hours of irradiation. It was observed an increasing formation of CH<sub>4</sub> in the following order: TiO<sub>2</sub> (P-25) ~ TiO<sub>2</sub> < 2% CuO/TiO<sub>2</sub> < 2% CuO-19%ZnO/TiO<sub>2</sub>. The results indicated that the CO<sub>2</sub>-photocatalyst interaction has influence on the photocatalytic activity.

## ÍNDICE

|  |    |
|--|----|
| 1. Introdução.....   | 1  |
| 2. Revisão Bibliográfica.....  | 6  |
| 2.1. Dióxido de Carbono.....   | 6  |
| 2.2. Fotocatálise.....   | 10 |
| 2.2.1. Fundamentos e Histórico da Fotocatálise.....  | 10 |
| 2.2.2. Aplicações da Fotocatálise.....   | 14 |
| 2.3. Fotocatalisadores.....  | 16 |
| 2.3.1. Dióxido de Titânio.....   | 21 |
| 2.3.2. Óxido de Zinco.....   | 23 |
| 2.3.3. Óxido de Cobre.....   | 24 |
| 2.4. Fotorredução Catalítica de CO <sub>2</sub> .....  | 26 |
| 2.5. Sistemas Reacionais.....  | 28 |
| 2.6. Mecanismos Propostos para a Fotorredução Catalítica de CO <sub>2</sub> .....                            | 33 |
| 2.7. Considerações Finais.....   | 36 |
| 3. Materiais e Métodos.....  | 37 |
| 3.1. Preparação dos Fotocatalisadores.....   | 37 |
| 3.2. Caracterização dos Fotocatalisadores.....   | 38 |
| 3.2.1. Adsorção Física de N <sub>2</sub> .....   | 38 |
| 3.2.2. Fluorescência de Raios-X (FRX).....   | 39 |
| 3.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura com detectores de Energia<br>Dispersiva de Raios-X (MEV-EDS)..... | 39 |
| 3.2.4. Difração de Raios-X (DRX).....  | 40 |
| 3.2.5. Espectroscopia de Reflectância Difusa no UV <sub>vis</sub> (DRS).....                                 | 41 |
| 3.2.6. Dessorção a Temperatura Programada de CO <sub>2</sub> .....   | 43 |
| 3.3. Teste de Desempenho - Fotorredução de CO <sub>2</sub> com água.....                                     | 44 |

|  |    |
|--|----|
| 4. Resultados e Discussão.....   | 47 |
| 4.1. Caracterização dos Fotocatalisadores.....   | 47 |
| 4.1.1. Caracterização Textural.....  | 47 |
| 4.1.2. Composição Química.....   | 48 |
| 4.1.3. Caracterização Morfológica.....   | 49 |
| 4.1.4. Difração de Raios-X (DRX).....  | 51 |
| 4.1.5. Espectroscopia de Reflectância Difusa no UV <sub>vis</sub> (DRS).....   | 54 |
| 4.1.6. Dessorção a Temperatura Programada de CO <sub>2</sub> .....   | 57 |
| 4.2. Teste de Desempenho.....  | 62 |
| 5. Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros.....  | 67 |
| 5.1. Conclusões.....   | 67 |
| 5.2. Sugestões para Trabalhos Futuros.....   | 68 |
| 6. Referências Bibliográficas.....   | 70 |
| Apêndice A – Curvas de Calibração para Quantificação dos Produtos na Fotorredução<br>Catalítica de CO <sub>2</sub> ..... | 82 |

## LISTA DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 1.1</b> – Possibilidades de processos que utilizam CO <sub>2</sub> como matéria-prima. Adaptado de SONG, (2006).....  | 2  |
| <b>Figura 1.2</b> – Número de publicações no site “Web of Science” com o tópico “Photocatalytic reduction CO <sub>2</sub> ”.....  | 4  |
| <b>Figura 2.1</b> – Concentração de CO <sub>2</sub> atmosférico ao longo dos anos. Fonte: <a href="http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/">http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/</a> .....   | 7  |
| <b>Figura 2.2</b> – Representação esquemática do sequestro de CO <sub>2</sub> . Adaptado de <a href="http://cienciahoje.uol.com.br/colunas/do-laboratorio-para-a-fabrica/a-poluicao-cultado-hidrogenio">http://cienciahoje.uol.com.br/colunas/do-laboratorio-para-a-fabrica/a-poluicao-cultado-hidrogenio</a> ..... | 9  |
| <b>Figura 2.3</b> – Diagrama de níveis de energia mostrando a energia de bandgap de alguns semicondutores, em pH=0. As escalas de energia estão em relação ao vácuo e ao eletrodo normal de hidrogênio (ENH). (Fonte: CHOI, 2006).....  | 16 |
| <b>Figura 2.4</b> – Representação das bandas de condução e valência nos materiais.....  | 17 |
| <b>Figura 2.5</b> – Fotoativação de um material semicondutor.....   | 18 |
| <b>Figura 2.6</b> – Espectro solar. Fonte: <a href="http://satelite.cptec.inpe.br/uv/img/espectro_percentual.jpg">http://satelite.cptec.inpe.br/uv/img/espectro_percentual.jpg</a> .....  | 19 |
| <b>Figura 2.7</b> – Espectro de DRS UV <sub>vis</sub> de fotocatalisadores à base de TiO <sub>2</sub> implantado com íons (a) V, (b) Cr, (c) Fe e (d) Ni (MATSUOKA <i>et al.</i> , 2007).....   | 20 |
| <b>Figura 2.8</b> – Estruturas cristalinas das fases (a) anatásio, (b) rutilo e (c) brookita. Adaptado de FUJISHIMA <i>et al.</i> , (2008).....   | 22 |
| <b>Figura 2.9</b> – Efeito da quantidade de espécies de cobre sobre a produção de metanol em 6h de irradiação (temperatura de reação 60 °C). Fonte: SLAMET <i>et al.</i> , 2005.....  | 26 |

|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 2.10</b> – Esquema representativo da fotorredução catalítica de CO <sub>2</sub> com água....  | 27 |
| <b>Figura 2.11</b> – Desenho esquemático da instalação experimental para a fotorredução de CO <sub>2</sub> sob a luz solar concentrada utilizada por GUAN <i>et al.</i> (2003).....                                       | 28 |
| <b>Figura 2.12</b> – Esquema do fotorreator utilizado por SASIREKHA <i>et al.</i> (2006).....   | 29 |
| <b>Figura 2.13</b> – Esquema do fotorreator empregado por TAN <i>et al.</i> (2007).....   | 29 |
| <b>Figura 2.14</b> – Esquema do fotorreator utilizado por WU (2009).....  | 30 |
| <b>Figura 2.15</b> – Sistemas reacionais empregados: (a) líquido, TSENG <i>et al.</i> , 2002; e (b) gasoso, TAN <i>et al.</i> , 2006.....   | 31 |
| <b>Figura 3.1</b> – Condição de “reflexão” de Bragg.....  | 40 |
| <b>Figura 3.2</b> – Esquema da unidade de fotorredução catalítica de CO <sub>2</sub> .....  | 44 |
| <b>Figura 3.3</b> – Esquema e foto do reator fotocatalítico.....  | 45 |
| <b>Figura 3.4</b> – Unidade completa de fotossíntese artificial.....  | 46 |
| <b>Figura 4.1</b> – Fotografias dos fotocatalisadores (a) TiO <sub>2</sub> , (b) 2%CuO/TiO <sub>2</sub> e (c) 2%CuO-19%ZnO/TiO <sub>2</sub> .....   | 48 |
| <b>Figura 4.2</b> – Micrografias de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo dos fotocatalisadores (a) TiO <sub>2</sub> , (b) 2%CuO/TiO <sub>2</sub> , (c) 2%CuO-19%ZnO/TiO <sub>2</sub> .....            | 49 |
| <b>Figura 4.3</b> – Micrografia de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo de uma região do material e análise da energia de dispersão de raios-X do fotocatalisador 2%CuO-19%ZnO/TiO <sub>2</sub> ..... | 50 |
| <b>Figura 4.4</b> – Difratoograma do dióxido de titânio e padrões das fases contidas no material.....   | 51 |
| <b>Figura 4.5</b> – Gráfico gerado pelo software “FullProof” para a estimativa de quantificação das fases presentes no TiO <sub>2</sub> preparado.....  | 52 |

|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 4.6</b> – Difratoograma do TiO <sub>2</sub> comercial (P-25) e padrão da fase rutilo.....   | 52 |
| <b>Figura 4.7</b> – Comparação dos difratogramas de 2% CuO/TiO <sub>2</sub> e TiO <sub>2</sub> .....  | 53 |
| <b>Figura 4.8</b> – Difratoograma do 2% CuO-19% ZnO/TiO <sub>2</sub> e ficha da fase “zincita”.....   | 54 |
| <b>Figura 4.9</b> – Espectros de DRS UV <sub>vis</sub> para os fotocatalisadores.....   | 55 |
| <b>Figura 4.10</b> – Espectros para cálculos de bandgap pelo método da extrapolação.....  | 56 |
| <b>Figura 4.11</b> – Espectros para cálculos de bandgap pelo método da derivação.....   | 56 |
| <b>Figura 4.12</b> – Os vários modos de adsorção do CO <sub>2</sub> , HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> e CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> . Adaptado de MARKOVITS <i>et al.</i> , (1996)..... | 58 |
| <b>Figura 4.13</b> – Comparação dos perfis de dessorção a temperatura programada de CO <sub>2</sub> dos fotocatalisadores.....  | 59 |
| <b>Figura 4.14</b> – Perfil de dessorção a temperatura programada de CO <sub>2</sub> do dióxido de titânio.....   | 60 |
| <b>Figura 4.15</b> – Perfil de dessorção a temperatura programada de CO <sub>2</sub> da amostra 2% CuO/TiO <sub>2</sub> .....   | 61 |
| <b>Figura 4.16</b> – Perfil de dessorção a temperatura programada de CO <sub>2</sub> da amostra 2% CuO-19% ZnO/TiO <sub>2</sub> .....   | 61 |
| <b>Figura 4.17</b> – Formação de CH <sub>4</sub> em relação ao tempo de irradiação.....   | 63 |
| <b>Figura 4.18</b> – Produção total de CH <sub>4</sub> após 24 horas de irradiação.....   | 63 |
| <b>Figura 4.19</b> – Formação de CO em relação ao tempo de irradiação.....  | 65 |
| <b>Figura A.1</b> – Curvas de Calibração para quantificação de CH <sub>4</sub> .....  | 82 |
| <b>Figura A.2</b> – Curvas de Calibração para quantificação de CH <sub>3</sub> OH.....  | 82 |
| <b>Figura A.3</b> – Curvas de Calibração para quantificação de CO.....  | 83 |

## LISTA DE TABELAS

|   |    |
|---|----|
| <b>Tabela 2.1</b> – Histórico da fotocatalise e seu desenvolvimento ao longo dos anos.....              | 11 |
| <b>Tabela 2.2</b> – Os avanços no desenvolvimento de tecnologias eficientes com TiO <sub>2</sub> .....  | 13 |
| <b>Tabela 2.3</b> – Sistemas reacionais empregadas para estudo da fotorredução de CO <sub>2</sub> ..... | 31 |
| <b>Tabela 2.4</b> – Condições reacionais empregadas para estudo da fotorredução de CO <sub>2</sub> ...  | 32 |
| <b>Tabela 4.1</b> – Caracterização textural dos fotocatalisadores.....                                  | 47 |
| <b>Tabela 4.2</b> – Composição química dos fotocatalisadores.....                                       | 48 |
| <b>Tabela 4.3</b> – Valores de bandgap dos fotocatalisadores.....                                       | 57 |
| <b>Tabela 4.4</b> – Quantidade máxima dessorvida de CO <sub>2</sub> .....                               | 62 |
| <b>Tabela 4.5</b> – Dados de formação de CH <sub>4</sub> relatados na literatura.....                   | 65 |

# 1. Introdução

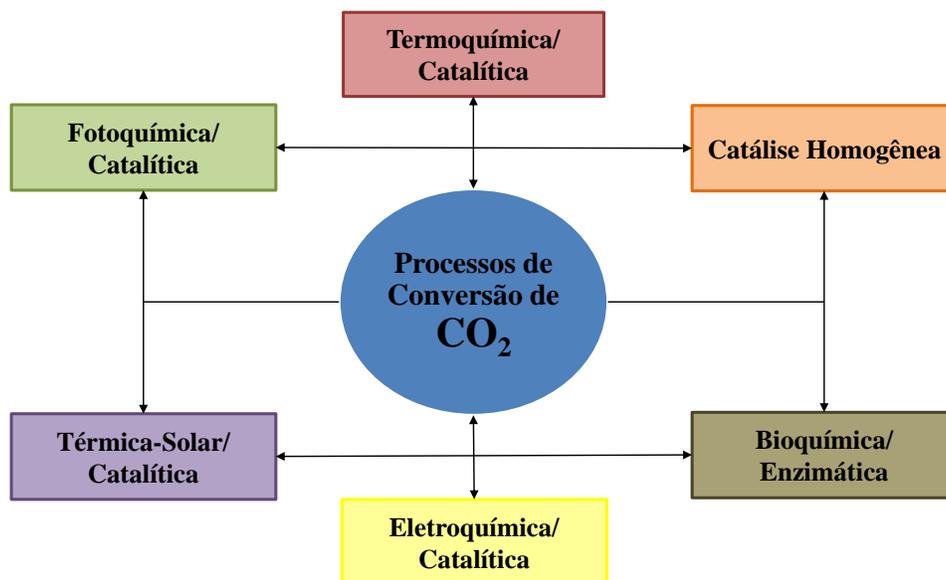
Na história das civilizações, o século 20 pode ser caracterizado como um século de um crescimento explosivo do consumo de energia e rápido aumento da população mundial, juntamente com o ritmo sem precedentes das invenções de novas tecnologias e a expansão cada vez maior de materiais sintéticos. Uma das maiores evoluções no século 20 foi a dos transportes. Invenções de carros, caminhões e aviões, juntamente com os trens movidos a motores e embarcações criaram um novo mundo que se tornou cada vez mais dependente da queima de combustíveis hidrocarbonetos, tais como gasolina e óleo diesel. Centrais elétricas, eletrodomésticos, computadores pessoais e telefones celulares móveis eletrizaram o mundo, que está cada vez mais dependente da eletricidade gerada pela maior parte dos recursos baseados em carbono, como carvão e gás natural.

Os problemas ambientais devido às emissões de poluentes provenientes da queima de combustíveis sólidos, líquidos e gasosos em vários sistemas de energia estacionária e móvel, bem como as emissões de fábricas tornaram-se também grandes problemas globais, envolvendo não apenas os poluentes como  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$  e material particulado, mas também os gases do efeito estufa (GEE), como o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e metano ( $\text{CH}_4$ ). Não entrando no mérito de o  $\text{CO}_2$  ser o grande vilão do Efeito Estufa devido às divergências existentes entre os inúmeros pesquisadores da área, existe o interesse mundial em reduzir as emissões de GEE.

O  $\text{CO}_2$  é um gás incolor e inodoro, serve como fonte de carbono para a fotossíntese das plantas e estava presente na atmosfera, segundo KEELING e WHORF (2005), com uma concentração volumétrica de 0,038% em Dezembro de 2004. A utilização de energia nas sociedades modernas de hoje baseia-se na combustão de combustíveis carbonosos, sendo predominantes os três combustíveis fósseis: carvão, petróleo e gás natural. A oxidação ou combustão completa de qualquer substância orgânica à base de carbono produz  $\text{CO}_2$ , entretanto até recentemente, o gás  $\text{CO}_2$  era considerado inofensivo. Este gás tem um papel importante no ciclo do carbono da Terra, e é um ingrediente necessário para o ciclo de vida de animais e plantas.

Para tentar solucionar esses problemas ocasionados pelo excesso de CO<sub>2</sub> na atmosfera, um dos processos estudados hoje é o sequestro do gás carbônico. O sequestro de carbono refere-se a processos de absorção e armazenamento de CO<sub>2</sub> atmosférico, tendo como finalidade conter e reverter o acúmulo deste gás, visando à diminuição do Efeito Estufa. O processo consiste em, por exemplo, transportar o gás para o fundo dos oceanos e poços cobertos por camadas de rocha. Entretanto, é um método que ainda não tem mensurado as consequências que podem ocorrer no ecossistema.

Com este cenário, torna-se necessário o desenvolvimento de tecnologias eficazes para a utilização de CO<sub>2</sub>, para assim, tentar conter a liberação de grandes quantidades deste gás para a atmosfera. O CO<sub>2</sub> pode ser usado como reagente em vários processos químicos catalíticos, homogêneos ou heterogêneos, fotocatalíticos, processos bioquímicos e de conversões eletrocatalíticas, como ilustrado na Figura 1.1. Muitos desses processos são objetos de pesquisa em laboratório, e poucos têm alcançado produção em larga escala. O desenvolvimento de processos alternativos de produção, que utilizam CO<sub>2</sub> como matéria-prima ou na co-alimentação, podem efetivamente auxiliar na diminuição dos transtornos causados por este gás. Assim, pesquisas relacionadas à fotossíntese artificial (fotorredução catalítica de CO<sub>2</sub>) são bem recentes e apresentam várias motivações.



**Figura 1.1** – Possibilidades de processos que utilizam CO<sub>2</sub> como matéria-prima.

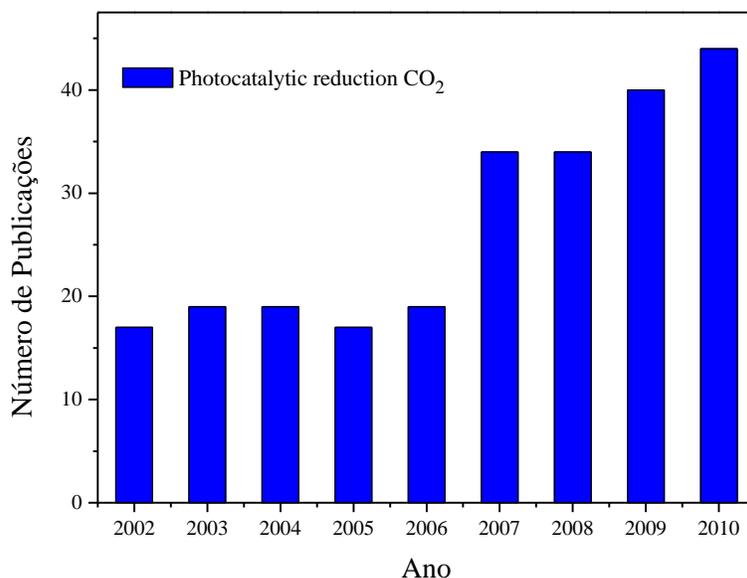
Adaptado de SONG (2006).

A “fotossíntese artificial” deriva da observação de um processo da natureza: a fotossíntese realizada pelas plantas. A clorofila das plantas é um típico fotocatalisador natural. A diferença entre os dois processos é que a clorofila transforma energia luminosa solar em energia química, processando  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CO}_2$  para geração de  $\text{O}_2$  e glicose; enquanto o fotocatalisador necessita de uma irradiação UV para ativação do material, e conseqüentemente transformar  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CO}_2$  em compostos orgânicos como, por exemplo, metano, metanol e etanol. O mecanismo pelo qual ocorre a reação de fotorredução catalítica de  $\text{CO}_2$  ainda não está definitivamente esclarecido, existindo divergências entre os vários pesquisadores do assunto.

A fotorredução catalítica de  $\text{CO}_2$  é uma vertente das pesquisas em fotocatalise, na qual essa é geralmente considerada como a catálise de uma reação fotoquímica em uma superfície de um catalisador, que utiliza uma irradiação para ativar o sólido, usualmente um semicondutor inorgânico. A fotocatalise heterogênea vem se mostrando uma tecnologia bastante promissora, com grupos de pesquisa estudando diversas aplicações, além da fotorredução do  $\text{CO}_2$ , como síntese orgânica, destruição de microrganismos (bactérias e vírus), aplicação em superfícies auto-limpantes, degradação ambiental, entre outras.

Em 1972, FUJUSHIMA e HONDA foram os primeiros pesquisadores a utilizar com sucesso a fotocatalise, em que foi realizada a foto-oxidação da água em eletrodos de  $\text{TiO}_2$ . Várias pesquisas foram realizadas a partir daí, e em 1995 ANPO e IKEYE publicaram os primeiros trabalhos sobre a utilização da fotocatalise para reaproveitamento de  $\text{CO}_2$ .

Para exemplificar, uma pesquisa foi realizada no site “*Web of Science*” em Fevereiro/2011 para se comparar os tópicos “Photocatalysis” e “Photocatalytic reduction  $\text{CO}_2$ ”. Foi encontrado um número total de artigos de 9591 e 350, respectivamente para cada tópico. Na Figura 1.2, pode-se verificar a quantidade de publicações obtidas no período de 2002 a 2010 pelo tópico “Photocatalytic reduction  $\text{CO}_2$ ”, verificando que o interesse em relação à fotorredução catalítica de  $\text{CO}_2$  vem crescendo consideravelmente na última década.



**Figura 1.2** – Número de publicações no site “Web of Science” com o tópico “Photocatalytic reduction CO<sub>2</sub>”.

As pesquisas relacionadas à fotossíntese artificial possuem duas grandes motivações, sendo a primeira delas a possibilidade de aproveitamento do CO<sub>2</sub> como matéria-prima e, a segunda, a diminuição dos gastos energéticos de processos industriais empregando a luz solar como fonte de irradiação.

Uma linha de pesquisa relacionada à fotorredução catalítica de CO<sub>2</sub> é sobre a cinética da reação. Pesquisadores que já realizaram um estudo cinético publicam mecanismos para tentar explicar seus resultados. No entanto, há vários fatores que devem ser levados em consideração na hora de montar um mecanismo, como os reagentes empregados, as condições de reação e o fotocatalisador.

Outra linha de pesquisa é o desenvolvimento de materiais visando vencer o desafio de aproveitamento da energia solar como fonte de irradiação. Os semicondutores empregados na fotocatalise, como por exemplo, TiO<sub>2</sub> e ZnO, necessitam de um comprimento de onda de até aproximadamente 365nm para que o material seja fotoativado. Analisando o espectro solar, apenas 7% da luz solar possui comprimentos de onda abaixo

de 380nm e, cerca de 44%, entre 380 e 770 nm. Assim, as pesquisas visando essa finalidade, consistem no desenvolvimento de materiais que absorvam comprimentos de onda na região da luz visível.

O dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) é o fotocatalisador mais utilizado na fotocatalise heterogênea por reunir características bastante interessantes. Como uma alternativa adequada para o fotocatalisador  $\text{TiO}_2$ , o  $\text{ZnO}$  tem uma energia de bandgap similar (3,2 eV), maior eficiência quântica e maior eficiência fotocatalítica do que  $\text{TiO}_2$ . XU *et al.* (2010), sugeriu que os custos de  $\text{ZnO}$  são inferiores ao do  $\text{TiO}_2$  para a descoloração de corantes orgânicos em soluções aquosas. O óxido de cobre tem sido bastante estudado na fotorredução catalítica de  $\text{CO}_2$ . A presença de cobre associada ao fotocatalisador desempenha um papel importante na produção de metanol, aumentando significativamente a produção deste produto quando comparado a resultados de reação com o fotocatalisador, por exemplo,  $\text{TiO}_2$ .

Com este panorama, este trabalho tem como objetivo geral desenvolver processos alternativos de produção que utilizam  $\text{CO}_2$  como matéria-prima ou na co-alimentação de processos químicos. Os objetivos específicos são a preparação e caracterização de fotocatalisadores, além da montagem da unidade de teste catalítico. Esta última etapa consiste na concepção e construção do fotorreator e sua adaptação na unidade, viabilizando as avaliações de desempenho dos materiais preparados através da reação de fotorredução do  $\text{CO}_2$  com água.

## 2. Revisão Bibliográfica

### 2.1. Dióxido de Carbono

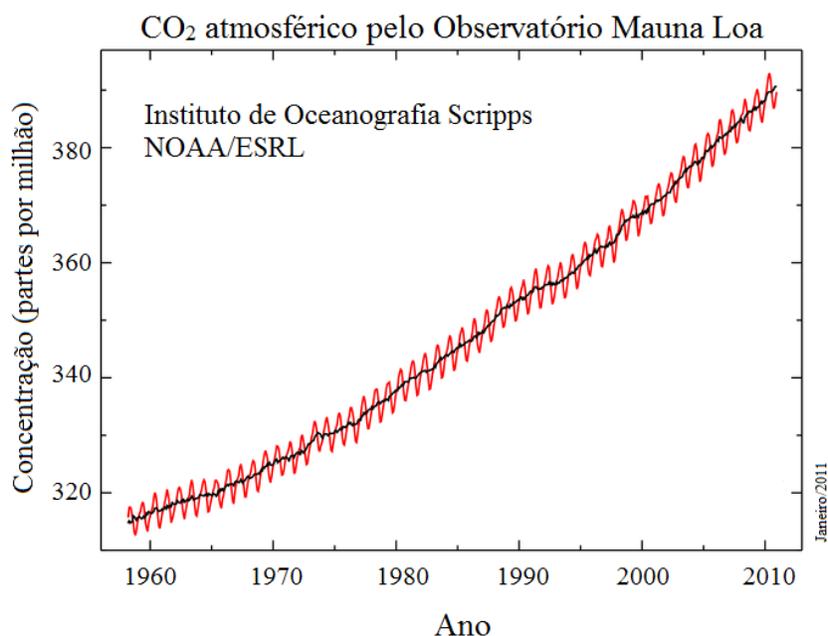
O dióxido de carbono é um gás ligeiramente tóxico, inodoro e incolor. É 1,4 vezes mais pesado que o ar, evapora a  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  a pressão atmosférica e pode interagir de forma violenta com bases fortes, especialmente em altas temperaturas. O gás carbônico é um gás essencial à vida no planeta, visto que é um dos compostos necessários para a realização da fotossíntese das plantas. O  $\text{CO}_2$  possui aplicações em diversos setores industriais, como na indústria alimentícia, fabricação de extintores de incêndios, tratamentos estéticos, desengalgação de couro, expansão de espumas de poliuretano, lavagem de polpa de celulose e também é aplicado como fluido supercrítico. Ele é um dos compostos mais lançados na atmosfera pelo homem, e é produzido em todas as partes do planeta.

As emissões de poluentes na atmosfera são feitas por todos os países do mundo, independentemente de sua evolução industrial. Após a Revolução Industrial, as concentrações de  $\text{CO}_2$  na atmosfera aumentaram devido ao crescimento econômico. As emissões deste gás decorrem principalmente da queima de combustíveis derivados do petróleo, aterros sanitários, processos de uso da terra como desmatamentos e agricultura, indústrias, veículos, termelétricas e vulcões. Como resposta a essas emissões, tem-se a intensificação do fenômeno chamado Efeito Estufa.

Existem vários estudos nesta linha, apontando o gás carbônico como o maior responsável pelas mudanças climáticas que vem ocorrendo no planeta (SCHIERMEIER, 2011). Uma das maiores consequências apontadas é o aquecimento global em que estimativas dizem que o dióxido de carbono é responsável por mais de 80% da poluição que o gera (Fonte: [http://www.wwf.org.br/natureza\\_brasileira/reducao\\_de\\_impactos2/clima/mud/](http://www.wwf.org.br/natureza_brasileira/reducao_de_impactos2/clima/mud/)). A outra vertente de pesquisas gira em torno de que este gás não é o grande vilão da história. Pesquisadores como Ricardo Felício e Luiz Molion, da Universidade de São Paulo (USP) e Universidade Federal de Alagoas (UFAL), respectivamente, não aceitam a ideia de que o crescimento das emissões de dióxido de carbono possa ser uma das maiores variáveis responsável pelos acontecimentos climáticos. Estes dois pesquisadores contestam a teoria proposta de que o aquecimento global possui bases científicas e que ele

seja gerado devido à ação antrópica, afirmando que pesquisas realizadas nesta área são manipuladas em prol de interesses econômicos e políticos.

Mesmo com estas duas visões, um consenso geral é de que as quantidades de CO<sub>2</sub> emitidas à atmosfera podem ser diminuídas e para tal é necessário empenho de órgãos de pesquisa, indústrias e governo. Estudos realizados pelo NOAA/ESRL no Observatório Mauna Loa (Havaí) mostram que a quantidade de dióxido de carbono no ar atmosférico aumentou mais de 20% quando são comparados dados de 1958 e 2007, mostrados na Figura 2.1.



**Figura 2.1** – Concentração de CO<sub>2</sub> atmosférico ao longo dos anos. Fonte: <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/>.

De acordo com SILVA *et al.* (2004), é estimado que em 1998, o Brasil tenha emitido, pelo menos 285 milhões de toneladas de carbono, das quais cerca de 85 milhões foram consequência da queima de combustíveis fósseis (71% do uso de combustíveis líquidos, 15,6% da queima de carvão mineral e 4% de gás natural) e esse número seria

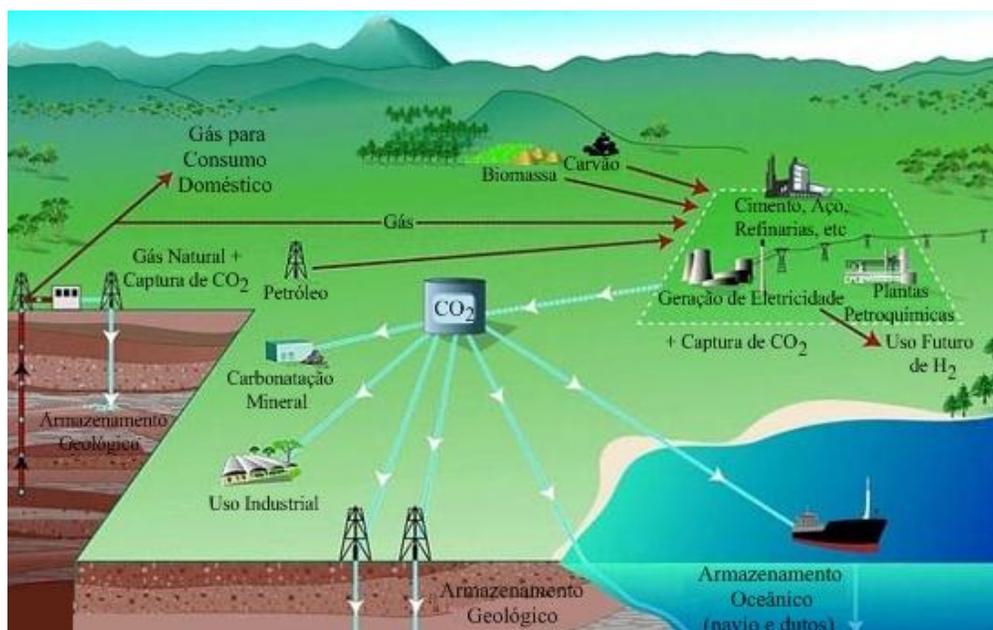
relativamente baixo quando comparado às emissões provenientes da queima de combustíveis fósseis de outros países. Este valor é baixo devido ao fato de a matriz energética brasileira ser considerada relativamente limpa pelos padrões internacionais, uma vez que se baseia na energia hidrelétrica. A maior parte das emissões do Brasil (2/3) provém de atividades de uso da terra, tais como o desmatamento e as queimadas, o que, atualmente, representa 3% das emissões globais.

As nações participantes da Convenção de Mudança Climática (Rio92), que ocorreu em junho de 1992 na cidade do Rio de Janeiro, se comprometeram a ratificar uma convenção a fim de desenvolver mecanismos que diminuíssem as emissões dos gases causadores do efeito estufa. Um destes mecanismos que ganhou grande visibilidade foi a absorção de CO<sub>2</sub>, através dos projetos de sequestro de carbono. Este conceito foi consagrado pela Conferência de Kyoto e trata-se de uma modalidade dentro do Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL). O interesse e o investimento no sequestro de carbono e a comercialização de créditos de carbono são as formas através das quais indústrias e os países industrializados podem equilibrar suas emissões e mantê-las em níveis seguros. As normas e regras de comercialização e as quantidades de carbono retidas pela vegetação ainda não são totalmente conhecidas e estabelecidas, ressaltando assim a importância dos projetos de pesquisa desenvolvidos nesta área.

YU (2004) diz que em se tratando do objetivo central da convenção do clima, o sequestro de carbono trata-se de uma medida paliativa e não permanente, embora possa trazer benefícios ecológicos secundários. Existe uma variação no custo de absorção de CO<sub>2</sub> que está associado a diversos fatores como: diferenças regionais no clima, variações existentes na qualidade do solo, diferenças no manejo, tempo para corte e tecnologias utilizadas pelas empresas, diferenças administrativas das empresas e diferenças metodológicas de aferição dos dados tabulados.

Segundo BAIRD (2002), ao invés de ser liberado na atmosfera, o CO<sub>2</sub> pode ser removido dos gases de exaustão das usinas termelétricas que queimam combustíveis fósseis, como no esquema mostrado na Figura 2.2. Em casos como esse, o CO<sub>2</sub> capturado é armazenado em um local, evitando sua liberação para o ar, podendo ser sequestrado por submersão nas profundezas dos oceanos, onde seria dissolvido, ou em aquíferos muito

profundos embaixo da terra ou do mar, ou em poços de petróleo e de gás vazios, ou em minas de carvão desativadas. Nas proximidades do fundo do mar, o dióxido de carbono reagiria com o carbonato de cálcio sólido formado pelas conchas marinhas para produzir bicarbonato de sódio solúvel. Outra sugestão para evitar a liberação de CO<sub>2</sub> na atmosfera envolve a criação de esferas sólidas gigantes de CO<sub>2</sub> sólido, ou gelo-seco e seu posterior isolamento e estocagem abaixo de -79 °C. Novas florestas servem como sumidouros naturais de gás carbônico, porém, o processo pode ser temporário, pois se essas florestas forem derrubadas e transformadas em matéria-prima, um dia a madeira apodrecerá ou será queimada quando usada como combustível, e então o gás carbônico é novamente liberado para atmosfera.



**Figura 2.2** – Representação esquemática do sequestro de CO<sub>2</sub>. Adaptado de <http://cienciahoje.uol.com.br/colunas/do-laboratorio-para-a-fabrica/a-poluicao-oculta-do-hidrogenio>.

Com este cenário, é verificada a necessidade de desenvolvimento de processos químicos que utilizem o dióxido de carbono como matéria-prima. Um dos processos que

vem sendo recentemente estudados é a fotossíntese artificial que consiste na fotorredução catalítica de  $\text{CO}_2$ .

## **2.2. Fotocatálise**

### **2.2.1. Fundamentos e Histórico da Fotocatálise**

Catálise é o processo onde participa uma substância que altera a velocidade de uma transformação química dos reagentes sem ela ser alterada ou consumida no final, sendo esta substância conhecida como catalisador. Ele aumenta a velocidade de uma reação através da redução da energia de ativação, devido à mudança de mecanismo da reação que não seria realizada sem a presença deste catalisador. De modo geral, fotocatálise é uma reação que usa a luz para ativar uma substância que modifica o mecanismo de uma reação química sem participar em si. E o fotocatalisador é a substância que pode alterar a taxa de reação química com a irradiação de luz.

Vários autores e pesquisadores atribuem a FUJISHIMA e HONDA (1972) a primeira grande realização da fotocatálise, por seus experimentos de foto-oxidação da água em eletrodos de  $\text{TiO}_2$ . Entretanto, anteriormente a esta data, pesquisadores já observavam indícios deste tipo de reação. Como exemplo, pode ser citado o pesquisador RENZ, da Universidade de Lugano (Suíça), que relatou em 1921, que o dióxido de titânio é reduzido parcialmente durante a iluminação com luz solar, na presença de compostos orgânicos como a glicerina, transformando o dióxido de titânio de coloração branca para uma cor escura, como cinza, azul ou mesmo preta. Poucos anos depois, BAUR e PERRET, no Instituto Federal Suíço de Tecnologia, fizeram o primeiro relato, em 1924, sobre a deposição fotocatalítica de um sal de prata sobre óxido de zinco para produzir prata metálica. Mesmo nesta data, os autores suspeitavam de que tanto a oxidação e redução estivessem ocorrendo simultaneamente e propuseram o mecanismo da reação apresentado pelas Equações (2.1) a (2.3).



Durante a década de 1950, o desenvolvimento da fotocatalise foi deslocado para estudos com óxido de zinco devido a sua energia de bandgap ser igual a do dióxido de titânio. Nas Tabelas 2.1 e 2.2 (adaptada de KITANO *et al.*, 2007a) são apresentados um histórico da fotocatalise e os avanços no desenvolvimento de tecnologias empregando fotocatalisadores de TiO<sub>2</sub>.

**Tabela 2.1** – Histórico da fotocatalise e seu desenvolvimento ao longo dos anos.

| Ano  | Acontecimentos Científicos  | Pesquisador (es) | Local                                 |
|------|---|------------------|---------------------------------------|
| 1921 | TiO <sub>2</sub> reduzido parcialmente devido iluminação com luz solar, em presença de compostos orgânicos. Fenômenos semelhantes com CeO <sub>2</sub> e Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | RENZ             | Universidade de Lugano (Suíça)        |
| 1924 | Deposição fotocatalítica de um sal de prata sobre óxido de zinco para produzir prata metálica. Suspeitas de que redução e oxidação ocorram simultaneamente                              | BAUR e PERRET    | Instituto Federal de Tecnologia Suíço |
| 1927 | Propuseram simultâneas oxidação e redução para explicar a produção de peróxido de hidrogênio com ZnO  | BAUR e NEUWEILER | Instituto Federal de Tecnologia Suíço |
| 1932 | Relato de redução fotocatalítica de AgNO <sub>3</sub> a Ag <sup>0</sup> e AuCl a Au <sup>0</sup> em óxidos iluminados, TiO <sub>2</sub> e Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                | RENZ             | Universidade de Lugano (Suíça)        |

**Tabela 2.1** – Histórico da fotocatalise e seu desenvolvimento ao longo dos anos (cont.).

| Ano          | Acontecimentos Científicos  | Pesquisador (es)        | Local                             |
|--------------|---|-------------------------|-----------------------------------|
| 1938         | Decomposição fotocatalítica de tintas contendo titânia como pigmento em ar. Proposta de que TiO <sub>2</sub> atua como catalisador para acelerar a oxidação fotoquímica | GOODEVE e KITCHENER     | University College (Londres)      |
| 1949         | Elaboração de uma explicação para o fenômeno da escamação de pinturas em termos de um mecanismo redox   | JACOBSEN                | National Lead Company (EUA)       |
| Década de 50 | Desenvolvimento da fotocatalise foi deslocado para ZnO  | JACOBSEN                | National Lead Company (EUA)       |
| 1965         | Primeiros estudos que mostram que é possível oxidar compostos orgânicos a CO <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> O  | MCLINTOCK e RITCHIE     | Universidade de Edinburgh         |
| 1972         | Fotólise da água com eletrodo de TiO <sub>2</sub>   | HONDA e FUJISHIMA       | Universidade de Tóquio            |
| 1977         | Primeira proposta de que TiO <sub>2</sub> iluminado pode ser utilizado para purificação da água através da decomposição fotocatalítica de poluentes                     | FRANK e BARD            | Universidade do Texas e de Tóquio |
| 1995         | Aplicações onde um número relativamente pequeno de fótons UV poderiam ser usados para realizar as reações na superfície de TiO <sub>2</sub>                             | FUJISHIMA e LINSEBIGLER | Universidade de Tóquio            |
| 1995         | Primeira proposta de reaproveitamento de CO <sub>2</sub> pela fotorredução catalítica   | ANPO <i>et al.</i>      | Universidade de Tóquio            |

**Tabela 2.2** – Os avanços no desenvolvimento de tecnologias eficientes com TiO<sub>2</sub>.

| <b>Ano</b> | <b>Tópicos</b>  | <b>Pesquisador (es)</b> |
|------------|---|-------------------------|
| 1972       | Efeito da fotossensibilização do eletrodo de TiO <sub>2</sub>   | HONDA e FUJISHIMA       |
| 1979       | Célula fotoeletroquímica  | BARD                    |
| 1980       | Decomposição da H <sub>2</sub> O em materiais Pt/TiO <sub>2</sub>   | SATO e WHITE            |
| 1980       | Decomposição fotoeletroquímica e fotocatalítica da água   | WAGNER e SOMORJAI       |
| 1984       | Desenvolvimento de fotocatalisador com sítio singular de óxido de Ti altamente ativo em vidro poroso de SiO <sub>2</sub>  | ANPO e KUBOKAWA         |
| 1986       | Efeito do tamanho na quantização de nanopartículas de TiO <sub>2</sub>  | ANPO e KUBOKAWA         |
| 1991       | Células solares usando nanopartículas de TiO <sub>2</sub> e moléculas de corante  | O'REGAN e GRÄTZEL       |
| 1994       | Fotocatalisadores dopando TiO <sub>2</sub> com íon de metal   | CHOI e HOFFMANN         |
| 1994       | Aplicação em questões ambientais  | SOPYAN e HASHIMOTO      |
| 1997       | Concepção do fotocatalisador Ti/Zeólita altamente ativo para decomposição direta de NO a N <sub>2</sub> e O <sub>2</sub>  | ANPO e YAMASHITA        |
| 1997       | Redução fotocatalítica de CO <sub>2</sub> com H <sub>2</sub> O com película fina de fotocatalisador de sítio singular de óxido de Ti em zeólita                     | ANPO e YAMASHITA        |
| 1998       | TiO <sub>2</sub> permitindo a absorção e funcionamento, sob irradiação de luz visível (mediante a aplicação de um metal pelo método de síntese de inserção de íons) | YAMASHITA               |
| 2001       | Dopagem de TiO <sub>2</sub> com C, S, N   | ASAHI                   |
| 2002       | Sm <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub> como fotocatalisador estável para a oxidação da água sob irradiação de luz visível                    | ISHIKAWA e DOMEN        |

**Tabela 2.2** – Os avanços no desenvolvimento de tecnologias eficientes com TiO<sub>2</sub> (cont.).

| <b>Ano</b> | <b>Tópicos</b>  | <b>Pesquisador (es)</b> |
|------------|---|-------------------------|
| 2002       | Preparação de filme de fotocatalisador sensível a luz visível de TiO <sub>2</sub> pelo método de deposição por plasma   | TAKEUCHI e ANPO         |
| 2005       | Desenvolvimento de filmes finos de fotocatalisadores de TiO <sub>2</sub> dopados com N mais eficazes e mais eficientes na sensibilização à luz visível                                  | KITANO e ANPO           |
| 2006       | Aplicação em película fina de fotocatalisadores de TiO <sub>2</sub> sensíveis a luz visível para a decomposição em grande escala de H <sub>2</sub> O em H <sub>2</sub> e O <sub>2</sub> | KITANO e ANPO           |
| 2007       | Evolução da quebra de H <sub>2</sub> O em H <sub>2</sub> e O <sub>2</sub> usando filmes de TiO <sub>2</sub> sensíveis a luz visível   | ANPO e MATSUOKA         |

### **2.2.2. Aplicações da Fotocatálise**

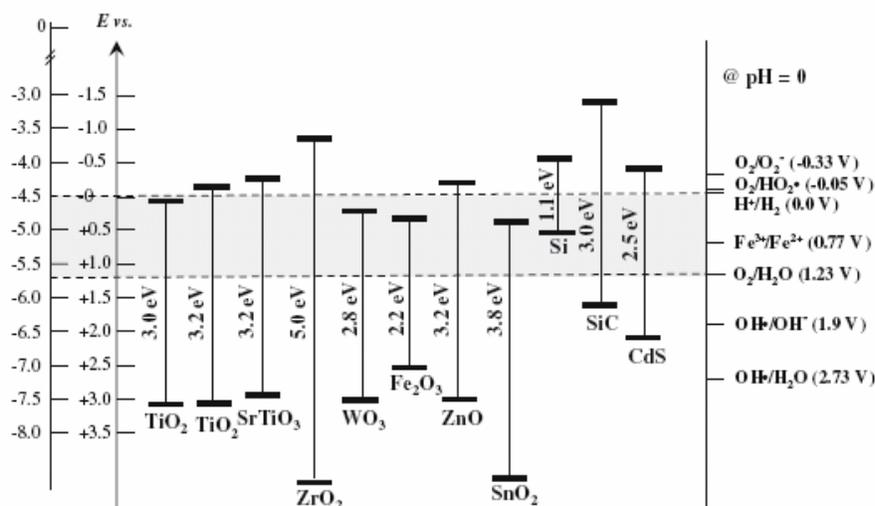
A fotocatalise vem sendo estudada para aplicação em diversas áreas. Algumas dessas aplicações são degradação de poluentes (orgânicos e metais pesados), antibactericida, efeito desodorizante, superfícies auto-limpantes, entre várias outras.

- Efeito esterilizante: o fotocatalisador não só mata as células de bactérias, mas também decompõe a própria célula. O TiO<sub>2</sub> vem sendo considerado mais eficaz do que qualquer outro agente anti-bacteriano, porque a reação fotocatalítica funciona mesmo quando há células que cobrem a superfície e quando as bactérias estão ativamente em propagação.
- Efeito desodorizante: Sobre a aplicação de desodorização, os radicais hidroxila aceleram a dispersão de quaisquer compostos orgânicos voláteis destruindo as ligações moleculares. Isso ajuda a combinar os gases orgânicos para a formação de uma única molécula que não é prejudicial aos seres humanos, aumentando assim a eficiência de limpeza do ar.

- Purificador de ar: A reação fotocatalítica dos óxidos pode ser aplicado para a redução ou eliminação de compostos no ar poluído, tais como  $\text{NO}_x$ , fumaça de cigarro, assim como compostos orgânicos voláteis decorrentes de diversos materiais de construção. Além disso, a alta reatividade fotocatalítica pode ser aplicada para proteger lâmpadas de casas e muros nos túneis, bem como para evitar que tendas brancas se tornem escuras.
- Autolimpante: A maioria das paredes exteriores dos edifícios se suja de gases dos escapamentos de automóveis, que contem componentes oleosos. Quando os materiais da construção original são revestidos com um fotocatalisador, proporcionam a auto-limpeza de edifícios, tornando sua superfície oxidante e hidrofílica. Os hidrocarbonetos da exaustão dos automóveis são oxidados e a sujeira nas paredes se lava com as chuvas, mantendo o exterior do edifício limpo em todos os momentos.
- Fotoeletrolise da água: Geração de gás hidrogênio e oxigênio pela quebra da água foram uma das primeiras pesquisas bem sucedidas da fotocatalise, realizadas por FUJISHIMA e HONDA, 1972. Muitos estudos continuam sendo realizados nesta linha por diversos pesquisadores, como por exemplo, por DOMEN e colaboradores.
- Purificação de água: O fotocatalisador juntamente com a iluminação UV pode oxidar os poluentes orgânicos e materiais tóxicos em  $\text{CO}_2$  e água e também podem desinfetar certas bactérias. Esta tecnologia é muito mais eficaz na remoção de compostos orgânicos perigosos, em matar uma variedade de bactérias e alguns vírus no tratamento secundário das águas residuais.
- Fotossíntese artificial: Ao contrário da fotodegradação de poluentes que é baseada na oxidação de compostos químicos, a fotossíntese artificial é realizada a partir da fotorredução catalítica do  $\text{CO}_2$ . Ela tem como objetivo, produzir compostos de interesse energético replicando o fenômeno da fotossíntese realizada pelas plantas.

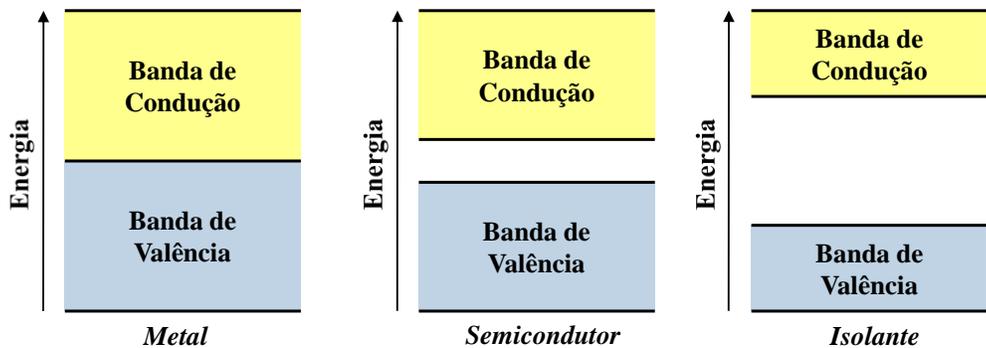
### 2.3. Fotocatalisadores

Os materiais empregados como fotocatalisadores são semicondutores inorgânicos. Eles são sólidos cristalinos, cuja condutividade elétrica é intermediária a de materiais condutores e isolantes. Os materiais que preenchem essa exigência são os óxidos ou sulfetos, como por exemplo:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ . A Figura 2.3 mostra a bandgap de alguns destes materiais.



**Figura 2.3** – Diagrama de níveis de energia mostrando a energia de bandgap de alguns semicondutores, em pH=0. As escalas de energia estão em relação ao vácuo e ao eletrodo normal de hidrogênio (ENH). (Fonte: CHOI, 2006).

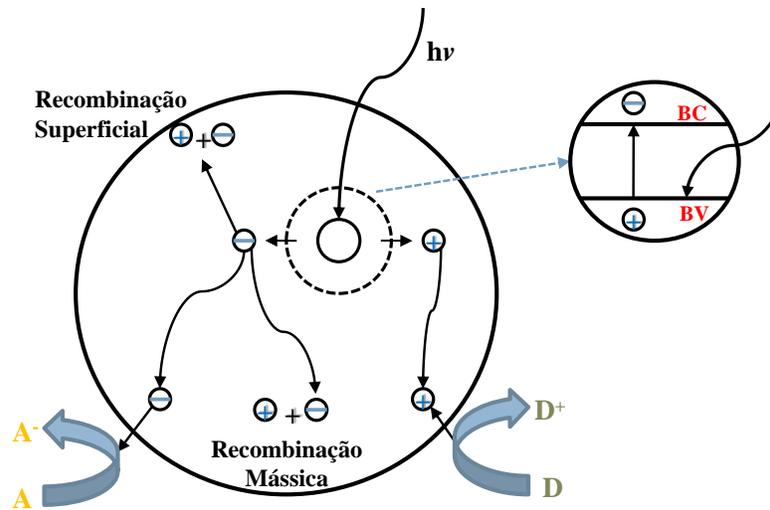
Os semicondutores são caracterizados por duas bandas de energia: uma banda de valência (BV) e uma de condução (BC), como ilustrado na Figura 2.4. Os metais não necessitam de que um elétron receba energia para que ele vá da banda de valência para a banda de condução, ele consegue transitar livremente entre essas duas bandas. Já os materiais isolantes, o elétron não consegue migrar da banda de valência para a banda de condução mesmo recebendo energia.



**Figura 2.4** – Representação das bandas de condução e valência nos materiais.

Quando um semicondutor é fotoativado com uma irradiação UV, com comprimento de onda abaixo de 400 nm, gera-se um par elétron-lacuna na superfície do semicondutor, ocorrendo a transição eletrônica de um elétron, formando assim, sítios oxidantes e redutores, de elevada reatividade, capazes de catalisar reações químicas, conforme representado na Figura 2.5. A fotoativação do semicondutor ocorre quando o fotocatalisador é iluminado por um fóton de energia igual ou maior que a da diferença entre a banda de valência e a banda de condução, em que esta diferença é conhecida como energia de bandgap. Assim, há a migração de elétrons ( $e^-$ ) para a banda de condução e formação de lacunas ( $h^+$ ) na banda de valência do semicondutor. O material portador de cargas geradas ( $e^-$  e  $h^+$ ) pode reagir com espécies doadoras ou aceptoras de elétrons adsorvidas na superfície do semicondutor ou presentes nas interfaces sólido-líquido ou sólido-gás, ou ainda se recombinar, dissipando a energia absorvida. Esta recombinação pode ocorrer no interior da estrutura do fotocatalisador ou na superfície, desativando-o através da liberação de energia térmica, prejudicando dessa forma, a atividade fotocatalítica do semicondutor.

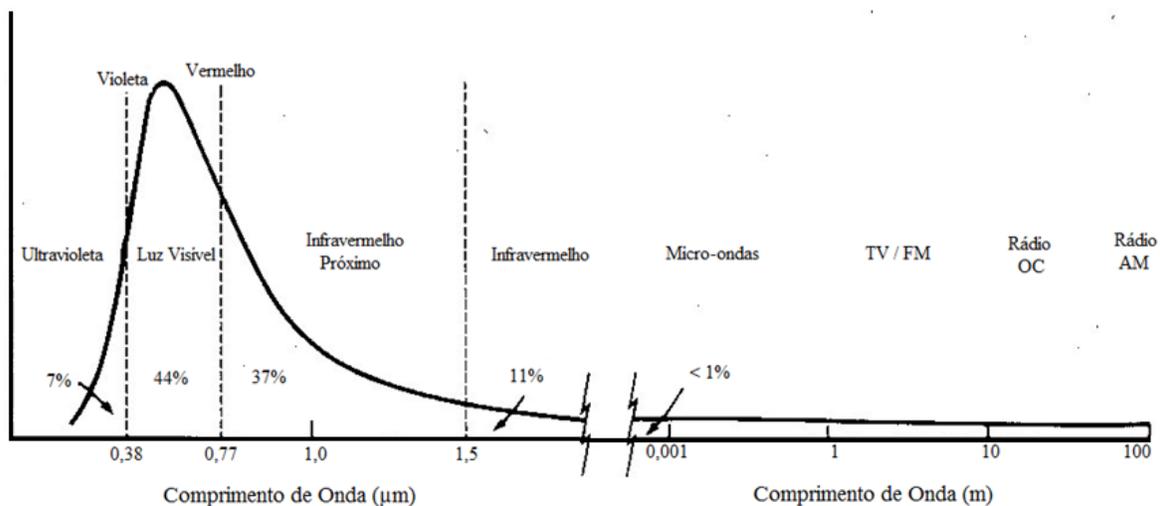
As características dos materiais que afetam a atividade fotocatalítica são: a área específica da superfície, a fase cristalina, os defeitos da superfície, a presença de dopantes e/ou impurezas e o tamanho das partículas agregadas.



**Figura 2.5** – Fotoativação de um material semiconductor.

O desenvolvimento de novos fotocatalisadores, como citado anteriormente, vem sendo realizado em duas direções. Uma é a inserção de heteroátomos nos materiais semicondutores para a viabilização da luz solar como fonte de irradiação para a fotoativação. Contudo, para que isto se torne uma realidade, há a necessidade de se desenvolver novos materiais que possibilitem o melhor aproveitamento da energia fornecida pelo sol.

Os semicondutores empregados na fotocatalise, como por exemplo,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZnO}$ , necessitam de um comprimento de onda de até aproximadamente 365nm para que o material seja fotoativado. Como se pode notar na Figura 2.6, apenas 7% da luz solar possui comprimentos abaixo de 400nm. O sol emite radiação em praticamente todos os comprimentos de onda do espectro eletromagnético, entretanto 44% do total de radiação emitida por ele tem comprimento de onda entre 380 e 770 nm.

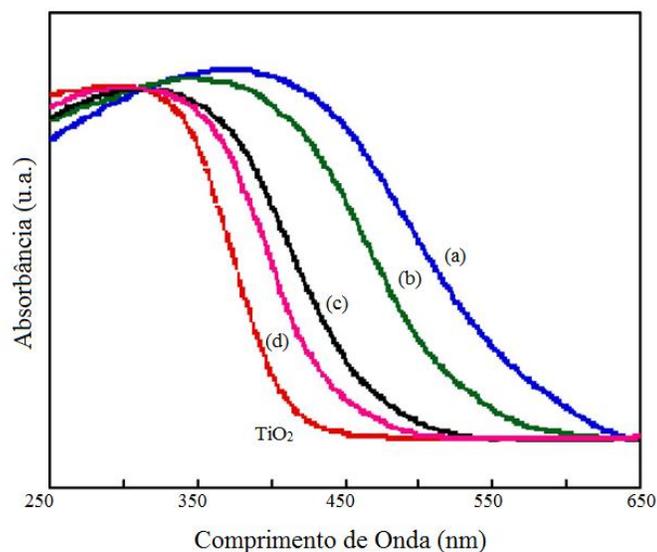


**Figura 2.6** – Espectro solar. Fonte:

[http://satelite.cptec.inpe.br/uv/img/espectro\\_percentual.jpg](http://satelite.cptec.inpe.br/uv/img/espectro_percentual.jpg).

Assim, para desenvolvimento de novos fotocatalisadores para o aproveitamento de luz solar na faixa da luz visível, vêm sendo estudados diversos procedimentos. Por exemplo, tal objetivo pode ser alcançado dopando o fotocatalisador com íons de metais de transição, como o La, Ni, Mn e Fe, ou com átomos de N e S (XU *et al.*, 2010). MATSUOKA e colaboradores, em 2007, publicaram um estudo sobre os efeitos na energia de bandgap do dióxido de titânio com a inserção de átomos como Ni, Fe, V e Cr. Eles notaram que a energia de bandgap dos materiais implantados com íons metálicos modificou-se para as regiões de luz visível, dependendo da quantidade e tipo dos íons metálicos implantados, como mostrado na Figura 2.7.

Analisando os resultados apresentados por MATSUOKA *et al.* (2007) pode-se observar que o número de elétrons contidos na camada de valência dos metais implantados influencia no valor final de bandgap. Quanto maior o número de elétrons contidos na última camada eletrônica do metal, menor é o comprimento de onda necessário para excitar um elétron da banda de valência.



**Figura 2.7** – Espectros de DRS UV<sub>vis</sub> de fotocatalisadores à base de TiO<sub>2</sub> implantado com íons (a) V, (b) Cr, (c) Fe e (d) Ni (MATSUOKA *et al.*, 2007).

Pela Equação (2.4), nota-se que o comprimento de onda é inversamente proporcional ao valor da energia de bandgap dos materiais. Com a inserção de metais com maior número de elétrons na banda de valência, mais estável fica a estrutura destes materiais e assim, é necessária uma maior energia para excitar um elétron da banda de valência para a banda de condução.

$$E_{fóton} = \frac{h.c}{\lambda} \quad (2.4)$$

Fotocatalisadores à base de ZnO e TiO<sub>2</sub>, dopados com nitrogênio, foram estudados intensivamente em relação a sua atividade fotocatalítica para a oxidação de compostos orgânicos (BALCERSKI *et al.*, 2007; MURASE *et al.*, 2004; JANSEN e LETSCHERT, 2000; LU *et al.*, 2006; LI e HANEDA, 2003; WANG *et al.*, 2001). No entanto, a mesma atividade dos fotocatalisadores na fotorredução é raramente relatada.

Nesta mesma linha de estudo para aproveitamento da luz solar como fonte de irradiação, o que vem sendo bastante estudado recentemente também é o emprego de nanoestruturas, como por exemplo, de TiO<sub>2</sub>. Em 2009, KOČÍ *et al.* e ZHANG *et al.*, publicaram trabalhos sobre a fotorredução catalítica de CO<sub>2</sub> com água utilizando

nanopartículas de dióxido de titânio. Segundo estes autores, os motivos pelos quais as nanoestruturas influenciam na atividade fotocatalítica do fotocatalisador ainda não são bem esclarecidos, entretanto, existem evidências de que elas auxiliam na dinâmica da recombinação dos pares  $e^-$  e  $h^+$ .

A segunda direção apresentada pelos pesquisadores para o desenvolvimento de fotocatalisadores segue a linha de utilização de promotores nos materiais semicondutores. Estes promotores podem variar desde metais nobres, como a platina, a óxidos para direcionar a reação fotocatalítica a formação de determinado produto desejado. Além da platina já citada, outros metais estudados são a prata, rutênio, ródio e cobre. Quanto aos óxidos, os mais estudados são os óxidos de cobre (CuO e Cu<sub>2</sub>O), óxido de zinco, óxido de zircônia. Os metais e óxidos além da função de promotores possuem a função de melhorar a fotoeficiência destes fotocatalisadores. O contato entre TiO<sub>2</sub> e metal (óxido) em geral, envolve uma redistribuição da carga elétrica. Na presença de clusters de metal, os elétrons são enriquecidos devido ao alinhamento dos níveis de Fermi do metal e de semicondutores, que é a barreira de Schottky. Segundo TSENG *et al.* (2002), o metal em seguida, serve como um “sequestrador” de elétrons e proíbe a recombinação de lacunas e de elétrons. Além disso, a rápida transferência de elétrons excitados para o cluster de metal aumenta a separação das lacunas e elétrons, promovendo de forma significativa a fotoeficiência.

Como neste trabalho foram empregados os óxidos TiO<sub>2</sub>, CuO e ZnO, suas características e aplicações serão melhor abordadas.

### **2.3.1. Dióxido de Titânio**

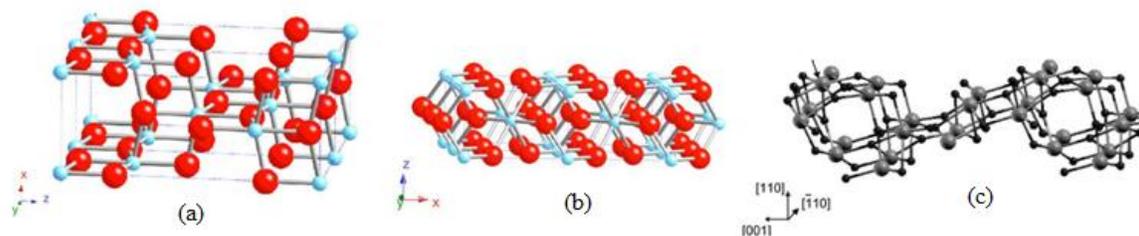
O dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) é o material mais comumente utilizado na fotocatalise heterogênea por reunir as seguintes características: não tóxico, baixo custo, insolubilidade em água, fotoestabilidade, estabilidade química em uma ampla faixa de pH, possibilidade de imobilização sobre sólidos, alta atividade catalítica.

A energia necessária para ativar o TiO<sub>2</sub> é cerca de 3,2 eV, que corresponde à radiação UV de comprimento de onda menor que 387 nm. Isto possibilita a utilização da

luz solar como fonte de radiação, uma vez que comprimentos de onda nesta faixa representam, aproximadamente, 3 % do espectro solar que atinge a superfície terrestre, o que reduziria os custos do processo.

O TiO<sub>2</sub> P-25 da Degussa é o material empregado na maioria dos trabalhos envolvendo fotocatalise e ele apresenta cerca de 80% da fase cristalina anatásio e 20% rutilo em sua estrutura (TAN *et al.*, 2006). A área específica é de aproximadamente de 50 ±15 m<sup>2</sup>/g e o tamanho de partícula de 30 nm (BHATKHANDE *et al.*, 2001). Seu emprego em diversos trabalhos na fotocatalise se deve ao excelente desempenho fotocatalítico apresentado nos estudos feitos com este material. Segundo MILLS *et al.* (1993), essa composição de fase citada acima é modificada após calcinação à 800°C por 5 horas.

Há três tipos principais de estruturas polimórficas de TiO<sub>2</sub>: rutilo, anatásio e brookita. Como ilustrado na Figura 2.8, as fases anatásio e rutilo possuem estrutura cristalina tetragonal, e a fase brookita ortorrômbica. A fase rutilo é considerada por ZHANG e BANFIELD (2000) a fase mais estável para partículas acima de 35 nm de tamanho. Segundo FUJISHIMA *et al.*, (2008), anatásio é a fase mais estável para as nanopartículas abaixo de 11 nm e a fase brookita pode ser a mais estável para as nanopartículas na faixa de 11-35 nm. Estas estruturas têm diferentes atividades para reações fotocatalíticas, sendo que a fase anatásio apresenta uma taxa de formação de radicais •OH mais alta que as formas rutilo e brookita (TANAKA *et al.*, 1993). Segundo FOX e DULAY (1993), isso se dá devido à fase rutilo não ser capaz de adsorver O<sub>2</sub> e, conseqüentemente, a recombinação do elétron com a vacância é bastante elevada.



**Figura 2.8** – Estruturas cristalinas das fases (a) anatásio, (b) rutilo e (c) brookita. Adaptado de FUJISHIMA *et al.*, (2008).

A forma anatásio também apresenta maior rendimento quântico, pois é formada a temperaturas menores que 600°C, o que favorece a formação de partículas com grande área específica e grande densidade de sítios ativos na superfície. A atividade do catalisador é relacionada com seu rendimento quântico e, essa medida é igual à quantidade de moles de produto formado por mol de fóton emitido (TSENG *et al.*, 2002). Em relação à brookita, devido à dificuldade de sua síntese, ela é raramente estudada. Contudo, OZAWA *et al.* (2005), sintetizou um TiO<sub>2</sub> rico em fase anatásio e brookita, através do método sol-gel e este material obtido proporcionou um aumento da atividade fotocatalítica em comparação à fase anatásio pura.

### 2.3.2. Óxido de Zinco

Óxido de zinco é um dos materiais semicondutores mais importantes hoje devido a sua ampla gama de aplicações, tais como catálise, revestimento ótico, e isto se deve as suas notáveis propriedades ópticas e eletrônicas. Assim como o TiO<sub>2</sub>, o ZnO apresenta como características principais a grande disponibilidade, baixo custo e não ser tóxico, além de possuir uma energia de bandgap semelhante ao TiO<sub>2</sub>, 3,37 eV. Um dos problemas relacionados a este fotocatalisador é a fotocorrosão que geralmente ocorre ao ser iluminado pela radiação UV, o que resulta na queda da atividade fotocatalítica em solução aquosa (DIJKEN *et al.*, 1998).

Alguns problemas ainda precisam ser resolvidos na aplicação do ZnO, tais como a recombinação rápida do par elétron-lacuna fotogerado. Portanto, a melhoria da atividade fotocatalítica por modificação deste óxido tornou-se um tema bastante interessante entre os pesquisadores nos últimos anos (SHIFU *et al.*, 2009).

A fim de tornar o ZnO adequado para ser fotoativado pela energia solar com boa eficiência, vários estudos são realizados para a modificação de ZnO por adição de um outro composto semicondutor, como também vem sendo feito com o TiO<sub>2</sub>. Há também uma série de publicações recentes sobre nanocompósitos de CuO/ZnO, porém, a maioria deles são usados para a síntese do metanol, a produção de hidrogênio e como sensor de gás, e alguns usados para fotodegradação de poluentes.

O óxido de zinco é um dos componentes do catalisador industrial de síntese de metanol, que consiste também de Cu e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , em que acelera a transformação de  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$  e CO na síntese a baixa temperatura e pressão. O  $\text{CO}_2$  é um componente essencial do gás de síntese, já que os mecanismos propostos por autores como ASKGAARD *et al.* (1995) e NAKAMURA *et al.* (1996), exigem a adsorção de  $\text{CO}_2$  antes da hidrogenação para formação de metanol.

WANG *et al.* (2005) afirmaram que o catalisador de cobre pode funcionar muito bem em uma síntese de metanol, mas a atividade aumenta de forma significativa para o cobre suportado pelo ZnO, que por si só, possui uma atividade de síntese de metanol insignificante. Segundo VESBORG *et al.* (2009), a natureza do efeito sinérgico de metal-suporte do Cu/ZnO é muito debatido na literatura e várias explicações são possíveis para este efeito: a tensão induzida do suporte no Cu, espécies de Zn segregadas no cobre e a formação de liga de Cu e Zn. A importância relativa dos diversos efeitos ainda é um assunto bastante visado e é possível que vários efeitos sejam relevantes simultaneamente, dependendo da preparação do catalisador e do ambiente de reação.

### 2.3.3. Óxido de Cobre

Fotocatalisadores a base de dióxido de titânio contendo cobre como promotor tem um custo efetivo melhor em comparação com a utilização de metais nobres como promotores, e mostraram alta atividade fotocatalítica no tratamento de gases poluentes de acordo com XU e SUN, 2009. Estes méritos incentivaram as investigações sobre a utilização de fotocatalisadores promovidos por cobre para a geração fotocatalítica de hidrogênio. SREETHAWONG e YOSHIKAWA (2005), relataram que  $\text{TiO}_2$  contendo cobre mostrou uma atividade de geração de hidrogênio de cerca de duas vezes superior em comparação com o valor ideal do fotocatalisador contendo níquel.

A dopagem com estes metais, como Fe, Zn, Cu, Ni e V, essencialmente diminui a energia de bandgap do  $\text{TiO}_2$  para a fotoexcitação e, simultaneamente, reduz a taxa de recombinação dos pares elétron-lacuna fotogerados. Além de dopar o fotocatalisador, a adição de “catador de lacunas” ou um “doador de elétrons de sacrifício” pode aumentar a

eficiência dos fotorredução de água para H<sub>2</sub>. O “catador de lacunas” reage irreversivelmente com as lacunas fotogeradas suprimindo a recombinação de elétrons e lacunas na superfície do semiconductor. Isto leva a uma maior taxa de redução fotocatalítica da água em hidrogênio (YOONG *et al.*, 2009).

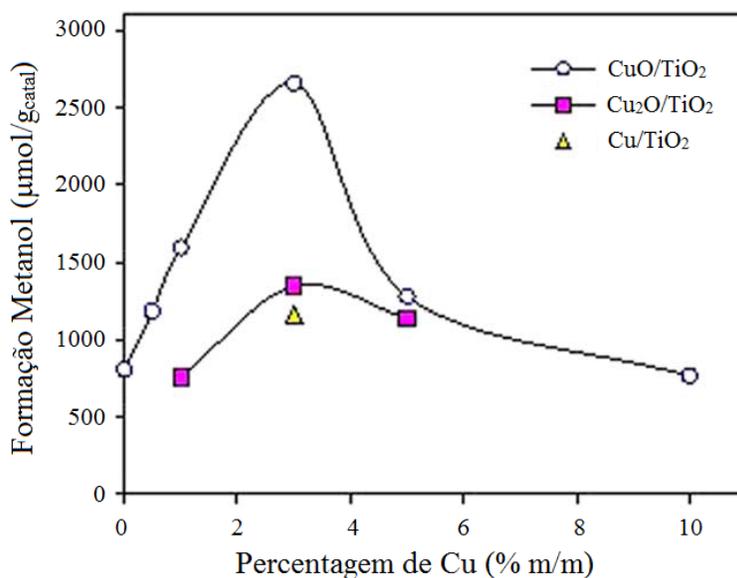
TSENG e colaboradores em 2002, publicaram um trabalho no qual utilizavam fotocatalisadores Cu/TiO<sub>2</sub> para a produção de metanol a partir da fotorredução catalítica de CO<sub>2</sub> com água. Neste estudo, eles variaram o percentual mássico (%m/m) de cobre metálico no fotocatalisador, entre 0,6 e 6%. Após a avaliação dos materiais na fotorreação, os autores notaram que a formação de metanol aumentava com a percentagem de cobre contida no fotocatalisador, entretanto, depois diminuía quando o percentual excedia 2% (%m/m). Uma das justificativas para este resultado foi que a quantidade de cobre metálico em excesso sobre o TiO<sub>2</sub> pode mascarar a superfície do óxido, reduzindo sua capacidade de fotoativação. Assim, eles concluíram que a quantidade ideal de cobre metálico sobre TiO<sub>2</sub> para se potencializar a formação de metanol é de cerca de 2% (%m/m).

Em 2005, SLAMET *et al.*, realizaram um estudo comparativo entre o emprego das diversas espécies de cobre sobre o dióxido de titânio: cobre metálico e os óxidos de cobre – CuO e Cu<sub>2</sub>O. Os autores avaliaram fotocatalisadores contendo de 0,5 a 10% (%m/m) CuO/TiO<sub>2</sub>, 3,0% Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> e 3% Cu/TiO<sub>2</sub>. A Figura 2.9 demonstra que CuO é o dopante mais ativo em comparação com as outras espécies de cobre. A consideração na seleção do óxido de cobre como dopante é baseado em seu valor de potencial redox, o que representa sua capacidade de capturar elétrons. Os valores do potencial redox para Cu<sup>+</sup> e Cu<sup>2+</sup> são:



Teoricamente, o maior valor de potencial redox de Cu<sup>+</sup> deveria habilitá-lo como um acceptor de elétrons mais efetivo, atenuando a recombinação do par elétron-lacuna. No entanto, devido à interação relativamente forte do TiO<sub>2</sub> com o Cu<sub>2</sub>O implantado nos sítios vagos de TiO<sub>2</sub>, o dopante com mais potencial redox positivo captura excessivamente

elétrons da banda de condução. Consequentemente, os elétrons presos pelos dopantes são mais difíceis de serem transformados em espécies adsorvidas na superfície do fotocatalisador e, portanto, podem desempenhar o papel de um centro de recombinação elétron-lacuna.



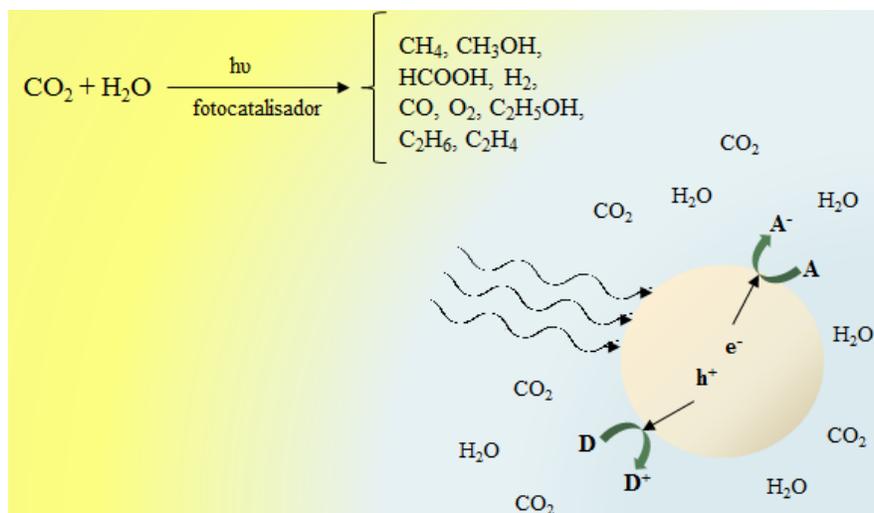
**Figura 2.9** – Efeito da quantidade de espécies de cobre sobre a produção de metanol em 6h de irradiação (temperatura de reação 60 °C). Fonte: SLAMET *et al.*, 2005.

Neste estudo, 3% em peso de óxido de cobre sobre TiO<sub>2</sub> foi um fotocatalisador altamente eficiente para fotorredução CO<sub>2</sub>. O cobre é um caçador de elétrons eficaz e capaz de proibir a recombinação de pares elétrons-lacunas, e, portanto, promove significativamente a fotoeficiência. Assim, foi verificado que CuO é uma espécie dopante que realmente tem uma contribuição significativa na melhoria da fotorredução CO<sub>2</sub> para a formação de metanol.

## 2.4. Fotorredução Catalítica de CO<sub>2</sub>

A fotorredução catalítica de CO<sub>2</sub> é uma vertente da fotocatalise heterogênea e é uma tecnologia recente, sendo os primeiros estudos publicados na década de 1990. Ela também

é conhecida como fotossíntese artificial, nome obtido devido à semelhança do processo de fotossíntese realizado pelas plantas. A Figura 2.10 representa esquematicamente a reação e seus possíveis produtos.



**Figura 2.10** – Esquema representativo da fotorredução catalítica de CO<sub>2</sub> com água.

O mecanismo pelo qual a fotorredução catalítica de CO<sub>2</sub> procede ainda não está esclarecido, existindo diversas propostas publicadas por pesquisadores do tema. De modo geral, as pesquisas relacionadas com essa área se dividem em duas amplas áreas: desenvolvimento de fotocatalisadores e investigação do mecanismo da reação. A primeira área, que consiste no desenvolvimento de fotocatalisadores, pode ser realizada tanto no âmbito de utilização deste material em reações empregando a luz solar como fonte de irradiação UV, bem como no direcionamento de formação de produtos desejados com a inserção de substâncias como promotores. Já a segunda área, vem estudando o mecanismo das reações envolvidas fazendo modificações nos sistemas reacionais empregados.

Essa vertente da fotocatalise é bastante próspera por diversos motivos, sendo os principais a possibilidade de reaproveitamento do CO<sub>2</sub> largamente produzido em processos químicos, havendo a possibilidade de se produzir compostos de alto valor agregado, como o metano e o metanol; e a utilização da luz solar como fonte de radiação UV para a fotoativação do fotocatalisador, viabilizando energeticamente o processo.

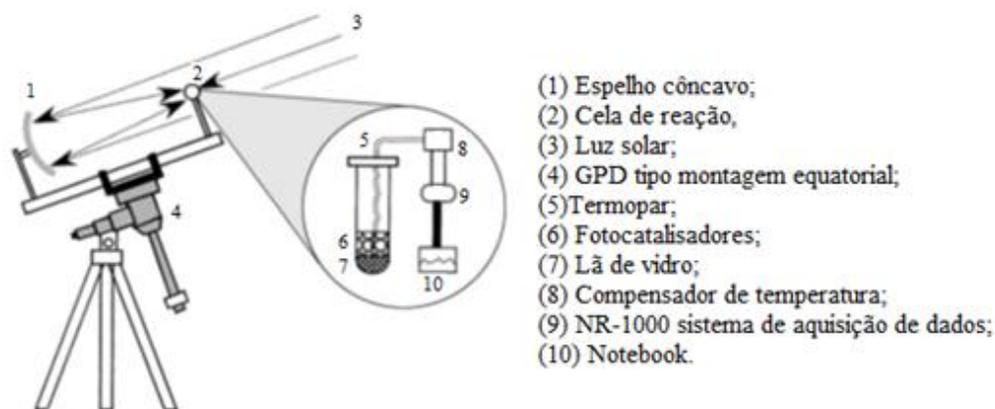
## 2.5. Sistemas Reacionais

Os sistemas reacionais empregados na fotorredução catalítica de  $\text{CO}_2$  constituem uma parte bastante importante da pesquisa desta linha. Neles são avaliados os desempenhos dos fotocatalisadores e para isso, o projeto de uma unidade e do reator precisa ser bem elaborado. O projeto de um reator fotocatalítico pode ser classificado de diferentes maneiras:

- Forma de uso do fotocatalisador: em suspensão ou suportado;
- Tipo de iluminação: artificial ou solar;
- A posição da fonte de luz: submersa, externa ou distributiva.

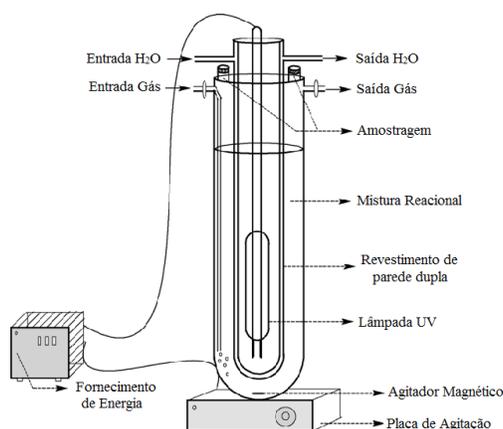
Além disso, a escolha do tipo de operação do reator é importante: sistema em batelada ou contínuo. Normalmente, os reatores que trabalham em sistemas contínuos, são reatores onde o fotocatalisador encontra-se suportado, imobilizado e o meio reacional é gasoso. Já os sistemas em batelada empregam o fotocatalisador em suspensão em um meio reacional líquido.

O tipo de iluminação depende do fotocatalisador empregado, devido à energia de bandgap do material. GUAN *et al.* (2003) montou uma instalação experimental para realizar a fotorredução catalítica de  $\text{CO}_2$ , representada pela Figura 2.11, empregando como fotocatalisador  $\text{Cu/ZnO/K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ .



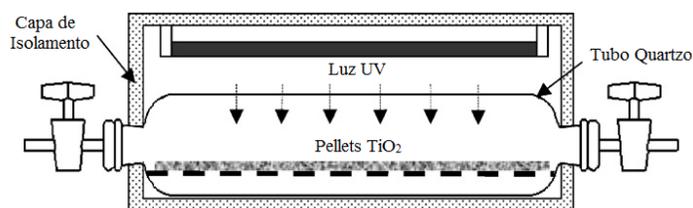
**Figura 2.11** – Desenho esquemático da instalação experimental para a fotorredução de  $\text{CO}_2$  sob a luz solar concentrada utilizada por GUAN *et al.* (2003).

Já a posição da fonte de irradiação depende do que se deseja da unidade. A posição submersa é empregada em sistemas reacionais líquidos, em reator batelada conforme o esquema representado na Figura 2.12, utilizado por SASIREKHA *et al.* (2006).



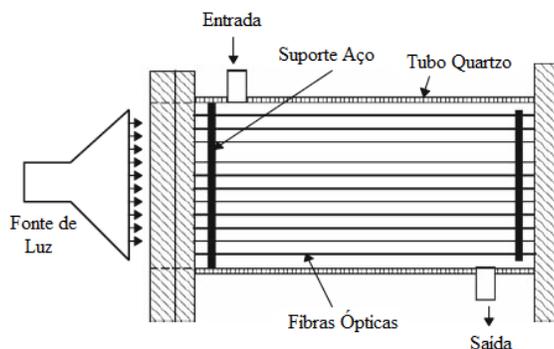
**Figura 2.12** – Esquema do fotorreator utilizado por SASIREKHA *et al.* (2006).

A posição de irradiação externa é bastante empregada em sistemas reacionais contínuos em meios gasosos. TAN *et al.*, em 2007, publicaram um trabalho utilizando uma lâmpada UV fora do fotorreator cujo esquema de sua unidade é ilustrado na Figura 2.13.



**Figura 2.13** – Esquema do fotorreator empregado por TAN *et al.* (2007).

Em relação à posição distributiva, um exemplo é a fibra óptica. Ela vem sendo estudada em diversos ramos da fotocatalise. WU (2009) utilizou fibras ópticas revestidas de TiO<sub>2</sub>, Cu/TiO<sub>2</sub> e Ag/TiO<sub>2</sub>, mostradas na Figura 2.14, para a produção de metanol na fotorredução catalítica de CO<sub>2</sub> em meio gasoso.

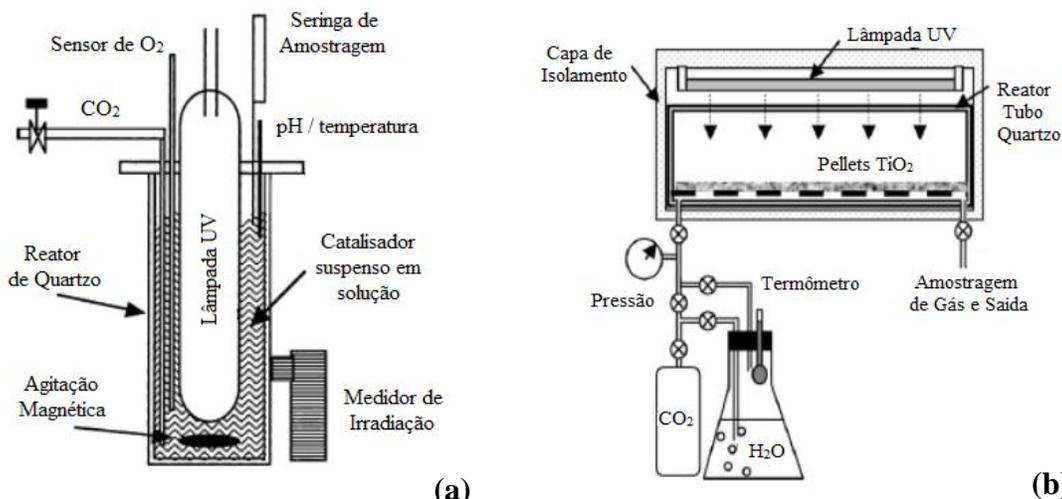


**Figura 2.14** – Esquema do fotoreator utilizado por WU (2009).

Resumindo, a fotorredução catalítica de  $\text{CO}_2$  vem sendo estudada em reatores fotocatalíticos que apresentam configurações com o fotocatalisador em suspensão no meio reacional ou imobilizado em suportes. Para se escolher com qual das duas possibilidades irá se trabalhar, é necessário conhecer as vantagens e desvantagens de cada uma.

A configuração com o fotocatalisador em suspensão tem-se mostrado mais eficiente em relação a sistemas com o fotocatalisador imobilizado (POZZO *et al.*, 1997). Essa eficiência é devido à grande área de contato para a reação e uma grande área superficial iluminada por unidade de volume de fotocatalisador. Também possibilita limitações mínimas à transferência de massa (TURCHI e OLLIS, 1988; PUMA e YUE, 2001). A maior desvantagem ao se utilizar fotocatalisadores sólidos suspensos é a dificuldade de remoção do fotocatalisador do meio reacional (ALEXIADIS e MAZZARINO, 2005). A utilização do fotocatalisador suportado evita essa etapa de separação, no entanto, as taxas de reação podem ser limitadas devido à transferência de massa e pela baixa razão entre a área de superfície iluminada e o volume do catalisador imobilizado (HOFFMANN *et al.*, 1995; PUMA e YUE, 2001). Ainda segundo POZZO *et al.* (1997), o grande número de variáveis envolvidas no processo fotocatalítico torna difícil encontrar uma base comum de comparação entre o desempenho dessas duas configurações.

Assim, os sistemas em fase líquida empregando o fotocatalisador em suspensão e o sistema em fase gasosa utilizando o fotocatalisador imobilizado em diversos suportes, representados na Figura 2.15, são os mais empregados para os estudos da fotorredução catalítica de  $\text{CO}_2$ .



**Figura 2.15** – Sistemas reacionais empregados: (a) líquido, TSENG *et al.*, 2002; e (b) gasoso, TAN *et al.*, 2006.

Nas Tabelas 2.3 e 2.4 são listados alguns dos sistemas reacionais empregados em publicações sobre a fotorredução catalítica de CO<sub>2</sub> e as condições reacionais aplicadas em cada trabalho, respectivamente.

**Tabela 2.3** – Sistemas reacionais empregados para estudo da fotorredução de CO<sub>2</sub>.

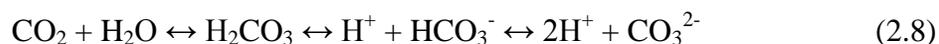
| Sistema Reacional  | Ano  | Pesquisador (es)           |
|--|------|----------------------------|
| <b>Fase Gasosa –<br/>Fotocatalisador Imobilizado</b>       | 1995 | YAMASHITA <i>et al.</i>    |
|  | 1998 | ANPO <i>et al.</i>         |
|  | 2002 | IKEUE <i>et al.</i>        |
|  | 2006 | TAN <i>et al.</i>          |
|  | 2007 | LO <i>et al.</i>           |
|  | 2009 | ZHANG <i>et al.</i>        |
| <b>Fase Líquida –<br/>Fotocatalisador em<br/>Suspensão</b> | 1999 | SUBRAHMANYAM <i>et al.</i> |
|  | 2002 | TSENG <i>et al.</i>        |
|  | 2006 | SASIREKHA <i>et al.</i>    |
|  | 2009 | KOČÍ <i>et al.</i>         |
|  | 2009 | ZHAO <i>et al.</i>         |

. **Tabela 2.4** – Condições reacionais empregadas para estudo da fotorredução de CO<sub>2</sub>.

| Pesquisador                          | Fotocatalisador  | Condições Reacionais          |                             |             | Produtos Obtidos  |
|--------------------------------------|--|-------------------------------|-----------------------------|-------------|---|
|                                      |  | Sistema                       | Fonte de Luz                | Temperatura |   |
| YAMASHITA <i>et al.</i> ,<br>1995    | TiO <sub>2</sub> /ZSM-5 e Y  | Gasoso                        | 75 W,<br>$\lambda > 280$ nm | 0 - 50 °C   | CH <sub>4</sub> , CH <sub>3</sub> OH                                      |
| ANPO <i>et al.</i> , 1998            | Pt/TiO <sub>2</sub> /MCM-48  | Gasoso                        | 75 W,<br>$\lambda > 280$ nm | 55 °C       | CH <sub>4</sub> , CH <sub>3</sub> OH                                      |
| SUBRAHMANYAM<br><i>et al.</i> , 1999 | 10% TiO <sub>2</sub> ou ZnO imobilizados<br>em suportes ácidos e básicos       | Líquido,<br>KHCO <sub>3</sub> | 250 mW                      | 25 °C       | CH <sub>4</sub> , CH <sub>3</sub> OH,<br>C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH |
| TSENG <i>et al.</i> , 2002           | Cu/TiO <sub>2</sub>  | Líquido,<br>NaOH              | 8 W, 254 nm                 | 50 °C       | CH <sub>3</sub> OH  |
| IKEUE <i>et al.</i> , 2002           | TiO <sub>2</sub> imobilizado em vidro e Zeólitas                               | Gasoso                        | 100 W, 254 nm               | 50 °C       | CH <sub>4</sub> , CH <sub>3</sub> OH                                      |
| TAN <i>et al.</i> , 2006             | TiO <sub>2</sub> (P-25) em pellets   | Gasoso                        | 1 W,<br>254 e 365 nm        | –           | CH <sub>4</sub>   |
| LO <i>et al.</i> , 2007              | TiO <sub>2</sub> (P-25) e ZrO <sub>2</sub> imobilizados<br>em pellets de vidro | Gasoso                        | 4 x 15W,<br>254 e 365 nm    | 43 °C       | CH <sub>4</sub> , CO e C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>                      |
| KOČÍ <i>et al.</i> , 2009            | Nanopartículas TiO <sub>2</sub>  | Líquido,<br>NaOH              | 8 W, 254 nm                 | 25 °C       | CH <sub>4</sub> , CH <sub>3</sub> OH, CO                                  |
| ZHAO <i>et al.</i> , 2009            | TiO <sub>2</sub> e Co/TiO <sub>2</sub>   | Líquido<br>NaOH               | 500 W                       | –           | CH <sub>3</sub> OH  |
| ZHANG <i>et al.</i> , 2009           | Nanotubos TiO <sub>2</sub> (P-25)  | Gasoso                        | 300 W, 365nm                | 50 °C       | CH <sub>4</sub>   |

Comparações entre os resultados obtidos pelos pesquisadores citados na Tabela 2.4 são complexas devido às diferenças existentes entre os sistemas reacionais empregados por cada um. Essas diferenças podem ser de variações nos volumes de fotorreatores a potências da fonte de irradiação UV utilizada.

Observando os sistemas líquidos empregados, nota-se que são utilizadas soluções de NaOH e KHCO<sub>3</sub> na maioria dos trabalhos. Segundo KANECO *et al.* (1998), o emprego da solução de NaOH tem duas finalidades, sendo a primeira justificada pela solução cáustica de NaOH dissolver mais CO<sub>2</sub> do que a água pura. A segunda é que a alta concentração de OH<sup>-</sup> na solução aquosa, pode atuar como forte “capturador” de lacunas e radicais •OH, reduzindo assim a recombinação de pares elétrons-lacunas. Assim, pode-se representar o equilíbrio entre a solução de NaOH e CO<sub>2</sub> pelas Equações (2.8) e (2.9).

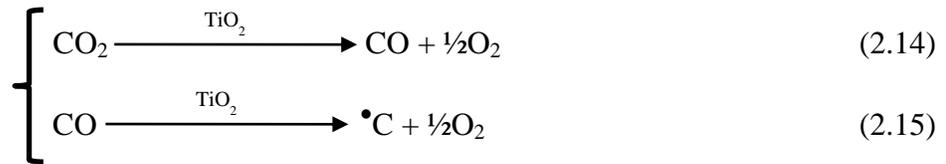
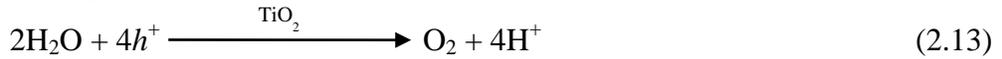
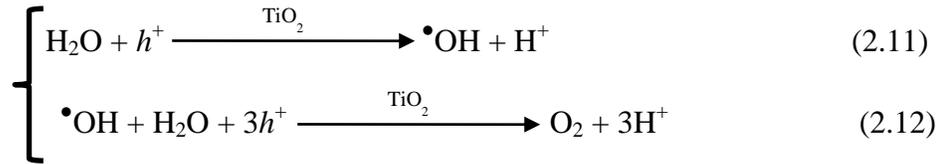


Com a formação de H<sup>+</sup> no equilíbrio da equação (2.8) e a dissociação do hidróxido de sódio na solução, há a formação de água envolvendo estes dois íons, H<sup>+</sup> e OH<sup>-</sup><sub>NaOH</sub>, fazendo com que o equilíbrio seja deslocado e havendo a formação de mais íons HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> e CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. A utilização de KHCO<sub>3</sub> tem como finalidade a maior concentração destes íons em solução, sem que haja a necessidade de sua formação pelo equilíbrio químico, como é o caso da solução de NaOH.

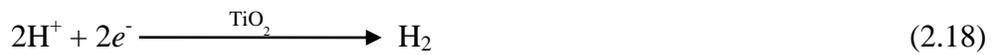
## 2.6. Mecanismos Propostos para a Fotorredução Catalítica de CO<sub>2</sub>

Encontram-se na literatura propostas de mecanismo para a fotorredução catalítica de CO<sub>2</sub> com água (ANPO *et al.*, 1995; YAHAYA *et al.*, 2004; SASIREKHA *et al.*, 2006; LO *et al.*, 2007; ZHANG *et al.*, 2009). Entretanto, existem várias divergências entre autores em relação a este assunto.

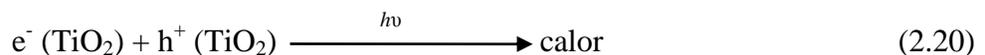
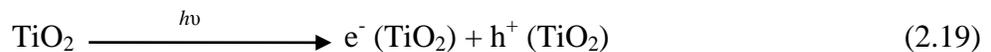
TAN *et al.* (2006) propuseram o mecanismo representado pelas equações (2.10) a (2.18) para obtenção de metano e gás hidrogênio em um sistema gasoso, empregando o TiO<sub>2</sub> (P-25) em pellets.

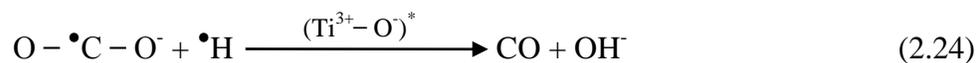
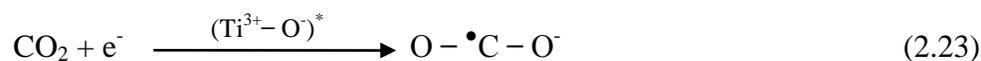
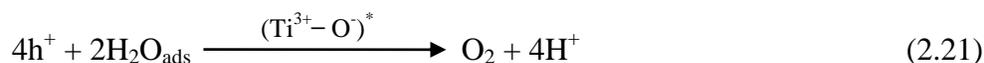


Resultando em,



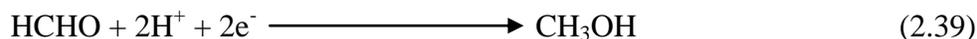
Já KOČÍ *et al.* (2009), baseou-se em uma hipótese semelhante a de TAN *et al.* (2006) para representar a formação de metanol obtida por ele, em um sistema em fase líquida, utilizando nanopartículas de TiO<sub>2</sub>. O mecanismo proposto por ele é apresentado nas Equações (2.19) a (2.33).





Em comum, estes dois mecanismos levantam a hipótese do CO ser intermediário da fotorredução catalítica de CO<sub>2</sub> para geração de seus diversos produtos. A presença de CO na mistura gasosa de produtos presumivelmente resultou da redução incompleta do CO<sub>2</sub>. Segundo TAN *et al.* (2006), isso pode ocorrer devido à quantidade insuficiente de H<sup>+</sup> produzidos a partir da quebra da H<sub>2</sub>O presente na mistura dos reagentes, resultando da recombinação de radicais  $\bullet C$  e oxigênio na superfície dos fotocatalisadores.

ZHAO *et al.* (2009) propôs um mecanismo, descrito pelas Equações (2.34) a (2.39), para averiguar a formação de CO e metanol obtidos em um sistema em fase líquida.



Diferentemente dos autores KOČÍ *et al.* (2009) e TAN *et al.* (2006), ZHAO *et al.* (2009) propôs que a formação de CH<sub>3</sub>OH ocorre a partir do intermediário HCHO, ao invés do CO. Uma análise destes mecanismos mostra que vários fatores interferem na fotorredução catalítica de CO<sub>2</sub> com água e que, para se realizar uma proposta de mecanismo, é necessária uma avaliação criteriosa de todas as variáveis envolvidas na reação.

## 2.7. Considerações Finais

A transformação do CO<sub>2</sub> em produtos químicos com aplicações mais amplas é considerada como uma das soluções para o problema do aumento da concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera. Devido à inércia química, apenas alguns processos catalíticos industriais que utilizam CO<sub>2</sub> como matéria-prima têm sido desenvolvidos.

Considerando todo este panorama mostrado na Revisão Bibliográfica, fica evidente a necessidade de aprofundar as pesquisas relacionadas à fotorredução catalítica de CO<sub>2</sub>. Essa tecnologia se mostra bastante promissora, apresentando a necessidade de desenvolvimentos de novos fotocatalisadores, aperfeiçoamento de materiais já existentes e melhorias nas unidades reacionais.

### 3. Materiais e Métodos

#### 3.1. Preparação dos Fotocatalisadores

O dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) foi preparado através da hidrólise lenta do isopropóxido de titânio (Ti(OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>), da Sigma-Aldrich. A reação foi realizada a temperatura ambiente, cerca de 25 °C conforme descrito por SANTOS (2007). Devido à instabilidade do reagente, a reação é realizada em atmosfera inerte, empregando uma câmara plástica preenchida previamente com N<sub>2</sub>. A reação ocorre conforme a estequiometria apresentada na Equação (3.1).



O precipitado obtido foi filtrado e lavado, seco em estufa a 120°C por 24h e calcinado a 550°C durante 6h com fluxo de ar (30 mL/min). O TiO<sub>2</sub> resultante deste procedimento foi utilizado na preparação dos demais fotocatalisadores.

O material CuO/TiO<sub>2</sub> foi preparado pelo método de impregnação seca, desejando-se obter um teor nominal de óxido de cobre de 2% (%m/m) e foi empregado como sal precursor o nitrato de cobre, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O, Merck. Após a impregnação, o material foi seco em estufa a 120°C por 24h e posteriormente calcinado a 500°C por 3h com fluxo de ar (30 mL/min). Este teor de 2% (%m/m) de CuO foi escolhido a partir dos estudos publicados por TSENG *et al.* (2002) e SLAMET *et al.* (2005). O primeiro constatou que teores de cobre acima de 2% sobre o TiO<sub>2</sub> diminuía a fotoeficiência do material. Já SLAMET e colaboradores demonstraram que fotocatalisadores promovidos com CuO apresentavam uma formação de metanol maior, quando comparados a cobre metálico e ao óxido Cu<sub>2</sub>O, contendo o mesmo teor de 2% (%m/m).

O fotocatalisador 2%CuO-19%ZnO/TiO<sub>2</sub> foi preparado pelo método de deposição co-precipitação empregado por BEHRENS (2009), sendo esta preparação realizada em meio aquoso a 65°C e com pH = 7, sendo este mantido constante pela adição do agente precipitante Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Vetec. Os sais precursores do CuO e ZnO foram o nitrato de cobre trihidratado Merck (Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O) e o nitrato de zinco hexahidratado Vetec (Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O), respectivamente. O teor nominal de óxido de cobre foi o mesmo do

fotocatalisador 2%CuO/TiO<sub>2</sub> e projetou-se uma razão mássica de 1:4 para o ZnO em relação ao TiO<sub>2</sub>. Após a adição dos sais precursores, o material foi envelhecido durante 2 horas nas mesmas condições reacionais. Em seguida, o material foi filtrado, lavado e seco em estufa a 120°C por 24h e posteriormente, calcinado a 500°C por 3h com fluxo de ar (30 mL/min).

Um dos materiais mais empregados nas pesquisas relacionadas à fotocatalise é o TiO<sub>2</sub> (P-25) fabricado pela Degussa, pois apresenta excelentes resultados neste tipo de reação. Assim, este material foi utilizado como referência para comparação com o TiO<sub>2</sub> preparado.

### **3.2. Caracterização dos Fotocatalisadores**

A seguir, são apresentadas as técnicas de caracterização empregadas para o estudo dos fotocatalisadores.

#### **3.2.1. Adsorção Física de N<sub>2</sub>**

As técnicas de caracterização textural baseiam-se na propriedade que têm as moléculas de um gás de serem atraídas por uma superfície sólida de tal forma que a concentração de moléculas na interface do sólido é maior do que na fase gasosa. Este enriquecimento na superfície é chamado de adsorção. Assim, busca-se analisar a adsorção física, que se caracteriza por envolver interações adsorvente/adsorbato relativamente fracas e ser pouco seletiva. Embora qualquer gás condensável possa ser usado, as medidas são mais confiáveis empregando moléculas pequenas e esféricas, e o adsorbato normalmente empregado é o N<sub>2</sub>. O princípio básico é variar a pressão parcial do N<sub>2</sub> gasoso em contato com a amostra e medir a quantidade de gás adsorvido.

Para a caracterização dos fotocatalisadores produzidos, foram feitas análises de área específica (método BET), volume de poros (método BJH, entre 17 e 3000 Å) e tamanho médio de poro (4V/A pelo método BET). A técnica empregada foi adsorção física de N<sub>2</sub>,

utilizando um equipamento Micromeritics ASAP 2010. Primeiramente, as amostras foram pré-tratadas sob vácuo a 300°C, durante 12 horas. Após resfriá-las e pesá-las, prosseguiu-se a obtenção das isotermas pelo método volumétrico, com a adsorção de N<sub>2</sub> a 77K.

### **3.2.2. Fluorescência de Raios-X (FRX)**

As análises de FRX foram realizadas em um aparelho Rigaku modelo RIX 3100. Foram analisados os fotocatalisadores 2%CuO/TiO<sub>2</sub> e 2%CuO-19%ZnO/TiO<sub>2</sub>, a fim de comparar o teor real de cada óxido com o teor nominal, além de detectar possíveis impurezas provenientes dos métodos de preparação.

Esta análise utiliza uma fonte geradora de raios-X, onde a radiação X tem energia suficiente para expulsar elétrons dos subníveis mais internos de um átomo. Deste modo, quando esta radiação é absorvida pela amostra, causa a remoção dos elétrons (elétron primário) dos subníveis mais internos dos átomos formando espécies excitadas. Estas, após um breve período de tempo, devem retornar ao estado fundamental, o que ocorre quando um elétron de um subnível mais externo ocupa a vacância formada. O processo é acompanhado de liberação de energia sob a forma de radiação X ou ejeção de um segundo elétron. As radiações emitidas, que apresentam comprimentos de onda característicos dos elementos que compõe a amostra, são coletadas e a medida dos seus comprimentos de onda é feita fazendo-se com que elas incidam sobre um cristal analisador conhecido e medindo-se os ângulos de difração. Com isso é possível a identificação e a quantificação dos elementos presentes na amostra, sendo necessário, contudo, o uso de padrões apropriados.

### **3.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura com detectores de Energia Dispersiva de Raios-X (MEV-EDS)**

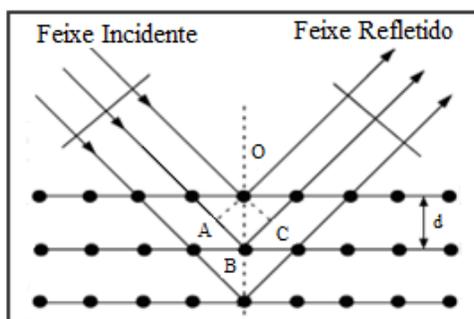
A microscopia eletrônica de varredura com detectores de energia dispersiva de raios-X é particularmente adequada para o estudo da morfologia de sólidos. No presente trabalho, está técnica foi empregada para obter informações sobre a deposição dos óxidos de cobre e zinco no dióxido de titânio e com isso, avaliar possíveis modificações na superfície dos

fotocatalisadores. Qualitativamente, pode-se também observar a dispersão das fases CuO e ZnO sobre o TiO<sub>2</sub>.

As análises de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FEG-SEM) foram realizadas num microscópio da FEI Company, modelo Quanta 400, com tensão máxima de operação de 30kV e resolução nominal de 1,2 nm em alto vácuo em SE (elétrons secundários). A tensão utilizada para a maior parte das análises dos materiais estudados foi de 20kV e as imagens foram adquiridas utilizando o detector de SE. As ampliações variaram de 5000x a 100000x. Detalhes sobre as condições de operação para a aquisição das imagens, tais como tamanho de "spot" e distância de trabalho (WD), bem como sobre as ampliações das regiões observadas estão disponíveis na barra de escala das micrografias.

#### 3.2.4. Difração de Raios-X (DRX)

A difração de raios-X baseia-se na reflexão de ondas eletromagnéticas incidentes por planos sucessivos de átomos em um cristal. Ao incidir um feixe de raios-X segundo um ângulo  $\theta$ , como mostrado na Figura 3.1, os diferentes planos ou camadas de átomos dos cristais refletem parte da radiação, sendo o ângulo de reflexão igual ao ângulo de incidência. Para que as ondas refletidas pelos diferentes planos cristalinos estejam em fase, isto é, para que seja máxima a intensidade da radiação refletida, é necessário que se verifique uma certa relação entre o comprimento de onda da radiação, a distância entre os planos dos cristais (distância interplanar) e o ângulo de incidência (lei de Bragg).



**Figura 3.1** – Condição de “reflexão” de Bragg.

A condição para difração em fase é dada pela Lei de Bragg:

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \operatorname{sen}\theta \quad (3.2)$$

onde:  $\theta$  = ângulo entre o feixe incidente e o plano em questão;

$\lambda$  = comprimento de onda característico de radiação incidente;

$d_{hkl}$  = distância interplanar para um dado conjunto de planos de reflexão identificados pelos índices de Miller (h, k, l) (característico do sólido);

$n$  = ordem da difração.

O princípio básico da técnica é variar  $\theta$  até que a Lei de Bragg seja satisfeita. Isto pode ser feito girando o cristal ou usando um grande número de cristais orientados ao acaso (método do pó). Assim, para um dado plano caracterizado por  $d_{hkl}$  existirá um número significativo de cristais nos quais este plano estará orientado em relação ao feixe segundo um ângulo  $\theta$  adequado.

Neste trabalho, foi utilizado um aparelho Rigaku modelo Miniflex com radiação de cobre ( $\text{CuK}\alpha = 1,54178 \text{ \AA}$ ). Para as amostras, os valores de  $2\theta$  variaram de  $10^\circ$  a  $80^\circ$ , com passo de  $0,05^\circ$  e tempo de contagem de 1 segundo. Através dos difratogramas, foi possível avaliar as fases cristalinas presentes no material e a existência de possíveis fases segregadas dos óxidos de cobre e zinco, sendo elas identificadas com auxílio do programa JADE 5.0, comparando os mesmos com o banco de dados PC-PDF (Powder Diffraction File – PDF para PC). Para quantificação das fases presentes no material preparado foi utilizado o software “*FullProof*”, o qual consiste em estimar cada estrutura presente sendo necessário fornecer ao programa os parâmetros de rede de cada estrutura identificada qualitativamente no difratograma de raios-X.

### 3.2.5. Espectroscopia de Reflectância Difusa no $\text{UV}_{\text{vis}}$ (DRS)

A reflexão difusa ocorre em superfícies não totalmente planas, podendo o substrato ser contínuo ou fragmentado (na forma de pó). Neste processo de reflexão o feixe incidente penetra a superfície da amostra interagindo com a matriz, retornando à superfície da

mesma, após absorção parcial e múltiplos espalhamentos. Na reflexão difusa, a radiação incidente entra em contato diversas vezes com as partículas da amostra sendo conseqüentemente atenuada. Com isto, a radiação que sofre a reflexão difusa fornece informações qualitativas e quantitativas, sobre a natureza química da amostra analisada. As informações qualitativas dizem respeito à capacidade de que cada substância da amostra tem de absorver energia, em determinada região do espectro, para promoção de vibração entre dois centros (átomos) que compõem determinada ligação.

A análise qualitativa destas informações é realizada pela função de Kubelka Munk (Equação 3.3) que relaciona os espectros de reflectância difusa com a concentração de cada molécula presente na amostra.

$$f(R_{\infty}) = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad (3.3)$$

onde  $R_{\infty} = \frac{1}{10 \text{absorbância}}$ , é a reflectância difusa.

Além disso, o espectro proveniente do DRS pode ser utilizado para o cálculo da bandgap do material. Para tal, o espectro obtido *Absorbância x Comprimento de Onda* é transformado em *Função de Kubelka Munk modificada*  $[(F(R)hv)^{1/2}] \times hv$ , que é chamado de gráfico de Tauc. Deste espectro resultante, há duas maneiras de se calcular a energia de bandgap: a primeira é efetuando a primeira derivada ( $d[(F(R)hv)^{1/2}]$ ) e com esta manipulação matemática, consegue-se encontrar um ponto de máximo e seu respectivo valor de energia de bandgap no eixo x; a segunda é a partir da interseção da extrapolação linear do espectro com a abscissa. O comprimento de onda ( $\lambda$ ) está ligado à energia necessária a um elétron para que ele passe da banda de valência para a banda de condução, sendo esta energia denominada bandgap. Encontrado o valor do comprimento de onda, a bandgap é calculada pela Equação 3.4:

$$E = \frac{1239,8}{\lambda} \text{ [eV]} \quad (3.4)$$

As amostras foram analisadas em um espectrofotômetro Varian, Cary modelo 5 UV-Vis-NIR. Os espectros foram obtidos a temperatura ambiente, sendo utilizado o sal BaSO<sub>4</sub>

como referência e a faixa espectral estudada foi de 200 a 800 nm. Com exceção de uma secagem em estufa a 100 °C, as amostras não foram submetidas a nenhum pré-tratamento.

### **3.2.6. Dessorção a Temperatura Programada de CO<sub>2</sub>**

A dessorção a temperatura programada de moléculas sonda é um método usado para estudar as interações entre moléculas sonda apropriadas e a superfície do catalisador, fornecendo informações sobre a caracterização da superfície catalítica, como a dispersão da fase ativa, natureza, morfologia dos sítios ativos e interação da fase ativa com o suporte. Em linhas gerais, o procedimento experimental consiste em adsorver a molécula sonda desejada sobre o catalisador, seguido do aquecimento segundo uma taxa previamente definida sob fluxo de um gás inerte e acompanhamento dos gases presentes na corrente de saída.

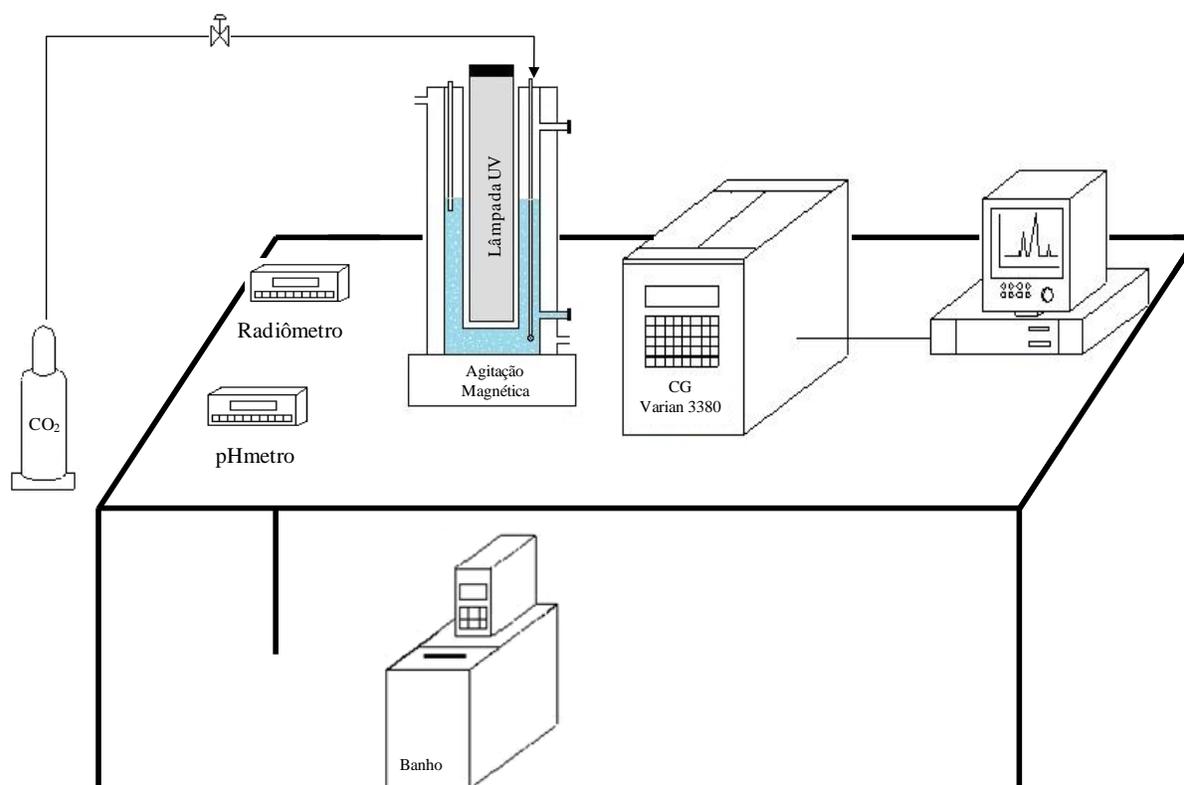
A unidade de TPD, existente no NUCAT, consiste, basicamente, de um microreator de quartzo aquecido por um forno cuja temperatura é controlada por um programador de temperatura. Os gases efluentes do reator foram analisados por um espectrômetro de massas quadrupolar (Balzers, PRISMA), acoplado a um computador para aquisição de dados. Durante o TPD, várias massas foram monitoradas ( $m/e = 2, 4, 28, 30, 32, 44$  e  $46$ ). Para os cálculos da quantidade de cada gás dessorvido foram feitas as correções levando-se em conta a participação dos fragmentos secundários de um determinado composto na área dos demais e, também, os fatores de sensibilidade de cada gás que foram determinados através de injeção de pulsos de uma quantidade conhecida do gás.

Foram realizados TPD's de CO<sub>2</sub> para todos os fotocatalisadores preparados. Primeiramente, as amostras (aproximadamente 100 mg) passaram por um pré-tratamento sob fluxo de He com vazão de 60 mL/min e taxa de aquecimento de 10°C/min, até 200°C, por 60 minutos, a fim de se eliminar a água e as impurezas do material. Em seguida, as amostras foram resfriadas sob fluxo de He até a temperatura ambiente. O CO<sub>2</sub> foi adsorvido no fotocatalisador com fluxo de 30 mL/min por 30 minutos. Para remover a quantidade de gás fisissorvida no fotocatalisador, passa-se um fluxo de He por 60 minutos (60 mL/min). Em seguida, as análises de TPD foram realizadas através do aquecimento dos fotocatalisadores a uma taxa de 20°C/min, até 1000°C, sob fluxo de He (60 mL/min).

### 3.3. Teste de Desempenho – Fotorredução de CO<sub>2</sub> com água

Como a reação de fotorredução de CO<sub>2</sub> é um processo recente na literatura e inovador na pesquisa brasileira, a partir da revisão bibliográfica estabelecemos o sistema reacional mais apropriado para a avaliação fotocatalítica dos materiais preparados e as condições de reação para realização dos testes de desempenho, levando-se em consideração as vantagens e desvantagens de cada um.

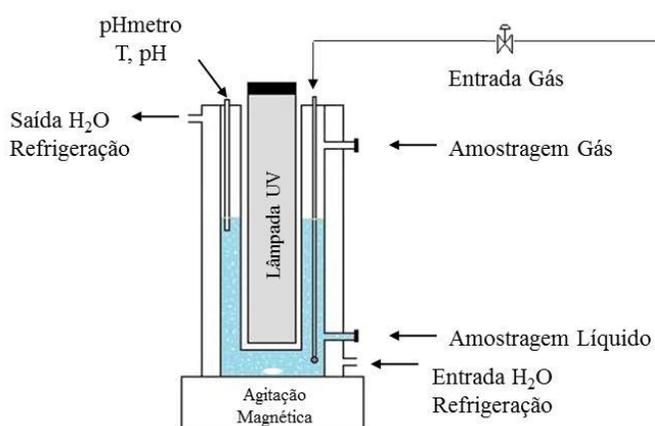
Assim, a fotorredução catalítica de CO<sub>2</sub> com água foi realizada em um sistema reacional em fase líquida, com os fotocatalisador suspenso em 600 mL de solução de NaOH 0,2M, a temperatura constante de 25 °C e pressão atmosférica. A concentração de fotocatalisador no meio reacional foi de 1 g/L, baseando-se no estudo de TSENG *et al.* (2002), no qual verificou-se que grandes quantidades de fotocatalisador no meio reacional podem dificultar a difusão da irradiação UV. A unidade foi concebida e montada conforme mostra a Figura 3.2.



**Figura 3.2** – Esquema da unidade de fotorredução catalítica de CO<sub>2</sub>.

O fotorreator cilíndrico com parede externa de vidro pyrex e interna de quartzo, mostrado na Figura 3.3 (25 cm altura, 13 cm de diâmetro), tem volume interno de 1180 mL e é iluminado por uma lâmpada UV-C de vapor de Hg de baixa pressão (Puritec 18W, 254 nm, OSRAM) situada no centro do reator. Um radiômetro (ILT1700, International Light Technologies) com fibra óptica de 1,5m foi utilizado para medições da intensidade da luz emitida pela lâmpada UV, no decorrer da reação. A entrada de gás é feita por um tubo na parte superior do reator com extremidade próxima ao fundo.

CO<sub>2</sub> com alto teor de pureza (99,99%, LINDE) foi usado para evitar qualquer contaminação de hidrocarbonetos. Antes da iluminação, CO<sub>2</sub> foi borbulhado com um fluxo constante (100 mL/min) através da suspensão por 40 minutos para limpar o meio e saturar a solução com o reagente.



**Figura 3.3** – Esquema e foto do reator fotocatalítico.

O fotocatalisador em pó foi suspenso no meio reacional, utilizando um agitador magnético para evitar sua sedimentação. Um banho de refrigeração (Lauda PROLINE RP 854) foi utilizado para manter constante a temperatura do meio reacional. A temperatura e o pH foram medidos por um pHmetro Schott (ProLab 2000) e monitorados constantemente. A Figura 3.4 mostra uma foto da unidade montada.



**Figura 3.4** – Unidade completa de fotossíntese artificial.

Para o acompanhamento da reação foram retiradas amostras da fase gasosa e líquida regularmente ao longo das 34 horas de reação. Pequenas alíquotas da suspensão (0,5 mL) foram retiradas com uma seringa, filtrada através de uma membrana de filtro e analisadas utilizando um cromatógrafo a gás Varian CP-3380 equipado com detectores de condutividade térmica (TCD) e ionização de chama (FID); empregando uma coluna Poraplot-Q. A amostragem de gás foi realizada utilizando uma seringa de gás impermeável (500  $\mu$ L) através de um septo e as amostras foram imediatamente injetadas no cromatógrafo a gás Varian CP-3800 equipado com detectores de condutividade térmica (TCD), ionização de chama (FID) e metanador; empregando colunas Molsieve 5Å e Porabond.

## 4. Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos para os fotocatalisadores preparados,  $\text{TiO}_2$ , 2%CuO/ $\text{TiO}_2$  e 2%CuO-19%ZnO/ $\text{TiO}_2$ , e para o  $\text{TiO}_2$  comercial (P-25, Degussa) utilizado como referência. Os resultados foram separados em dois itens: caracterização dos fotocatalisadores e teste de desempenho.

### 4.1. Caracterização dos Fotocatalisadores

#### 4.1.1. Caracterização Textural

A Tabela 4.1 apresenta os valores obtidos de área específica através da medida de fisissorção de  $\text{N}_2$ , na temperatura de  $-196\text{ }^\circ\text{C}$ , utilizando o método BET, bem como os valores para volume de poros e tamanho médio de poro.

**Tabela 4.1** – Caracterização textural dos fotocatalisadores.

|   | Área BET<br>( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | Volume de Poros<br>( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) | Tamanho de<br>Poro (Å) |
|---|---------------------------------------|---|------------------------|
| <b><math>\text{TiO}_2</math></b>              | 52                                    | 0,14  | 108                    |
| <b><math>\text{TiO}_2</math> (P-25)</b>       | 49                                    | -   | -                      |
| <b>2%CuO/<math>\text{TiO}_2</math></b>        | 36                                    | 0,12  | 124                    |
| <b>2%CuO-19%ZnO/<math>\text{TiO}_2</math></b> | 43                                    | 0,15  | 126                    |

Para o dióxido de titânio foi obtido um valor de área específica de  $52\text{ m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$ , que é coerente com valores encontrados na literatura, que varia entre  $50\text{-}80\text{ m}^2/\text{g}$  (SANTOS, 2007). Com a inserção de óxido de cobre e óxido de zinco, ocorreu um decréscimo neste valor, obtendo-se  $36$  e  $43\text{ m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$  para os fotocatalisadores 2%CuO/ $\text{TiO}_2$  e 2%CuO-19%ZnO/ $\text{TiO}_2$ , respectivamente. Estes valores também são compatíveis com a literatura. XU, *et al.* (2009) obtiveram o valor de área específica de  $36,1\text{ m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$ , 3%CuO/ $\text{TiO}_2$ ,

preparado por impregnação seca. Com relação à adição de ZnO registra-se que a utilização do método de co-precipitação evitou um decréscimo acentuado da superfície específica, como visto por CÉSAR *et al.* (2008) que obtiveram  $7 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$  para o catalisador 20%ZnO/TiO<sub>2</sub> preparado por impregnação seca.

#### 4.1.2. Composição Química

A Tabela 4.2 apresenta os resultados das análises de Fluorescência de Raios-X que foram realizadas para verificação da composição química e avaliação de possíveis impurezas decorrentes dos métodos de preparação.

**Tabela 4.2** – Composição química dos fotocatalisadores.

|                               | %TiO <sub>2</sub> (%m/m) | %CuO (%m/m) | %ZnO (%m/m) |
|-------------------------------|--------------------------|-------------|-------------|
| TiO <sub>2</sub>              | 100                      | -           | -           |
| TiO <sub>2</sub> (P-25)       | 100                      | -           | -           |
| 2%CuO/TiO <sub>2</sub>        | 97,6                     | 2,4         | -           |
| 2%CuO-19%ZnO/TiO <sub>2</sub> | 78,6                     | 2,2         | 19,2        |

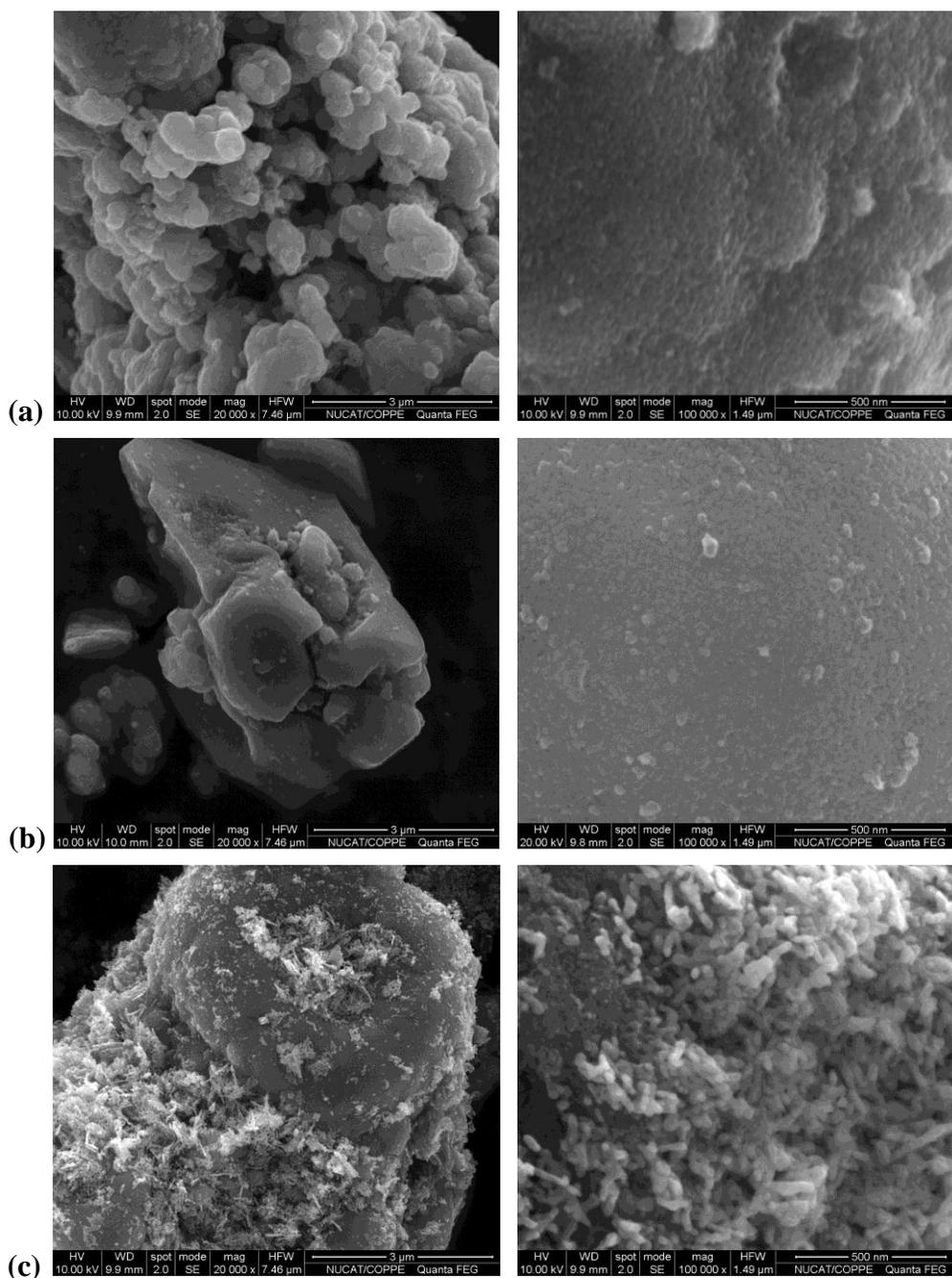
Os teores encontrados de cada óxido para as amostras 2%CuO/TiO<sub>2</sub> e 2%CuO-19%ZnO/TiO<sub>2</sub> são compatíveis com os nominais, indicando que não houve perda significativa de material nas respectivas etapas de preparação. Na Figura 4.1 são apresentadas fotografias dos fotocatalisadores em que é possível verificar a mudança de coloração dos materiais.



**Figura 4.1** – Fotografias dos fotocatalisadores (a) TiO<sub>2</sub>, (b) 2%CuO/TiO<sub>2</sub> e (c) 2%CuO-19%ZnO/TiO<sub>2</sub>.

### 4.1.3. Caracterização Morfológica

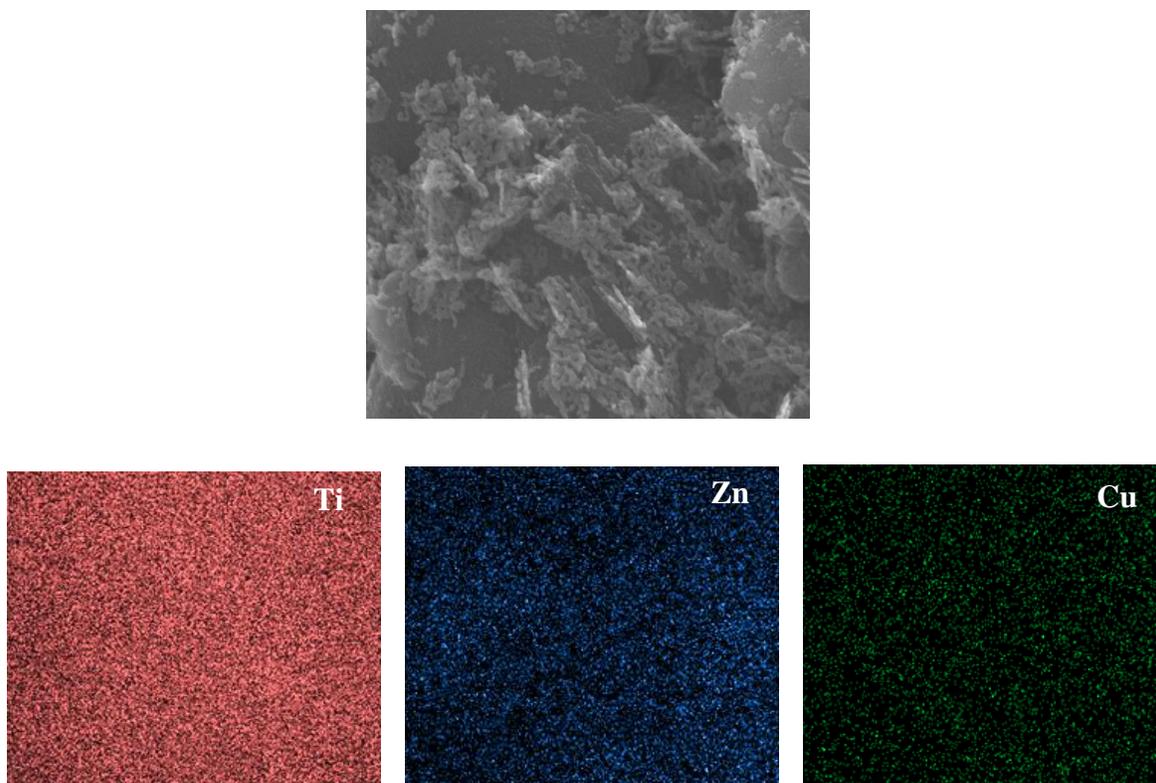
As amostras foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura com detectores de Energia Dispersiva de Raios-X (MEV-EDS) com resultados mostrados na Figura 4.2.



**Figura 4.2** – Micrografias de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo dos fotocatalisadores (a)  $\text{TiO}_2$ , (b) 2%  $\text{CuO}/\text{TiO}_2$ , (c) 2%  $\text{CuO}$ -19%  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2$ .

Analisando as micrografias apresentadas, pode-se notar que a inserção de CuO por impregnação seca no dióxido de titânio não modificou a superfície do material inicial, sendo um indício de que o CuO está disperso.

Quando se analisa a micrografia do fotocatalisador 2%CuO-19%ZnO/TiO<sub>2</sub>, percebe-se uma diferença na morfologia da superfície com a formação de estruturas filamentosas sobre o TiO<sub>2</sub>. Para avaliar qualitativamente estas estruturas obtidas, foi realizada uma Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo por Energia de Dispersão de Raios-X. Nesta análise, fez-se uma varredura em toda a amostra e a Figura 4.3 apresenta o resultado obtido em apenas uma área analisada. Nota-se que os óxidos CuO e ZnO estão bem dispersos na superfície do material.

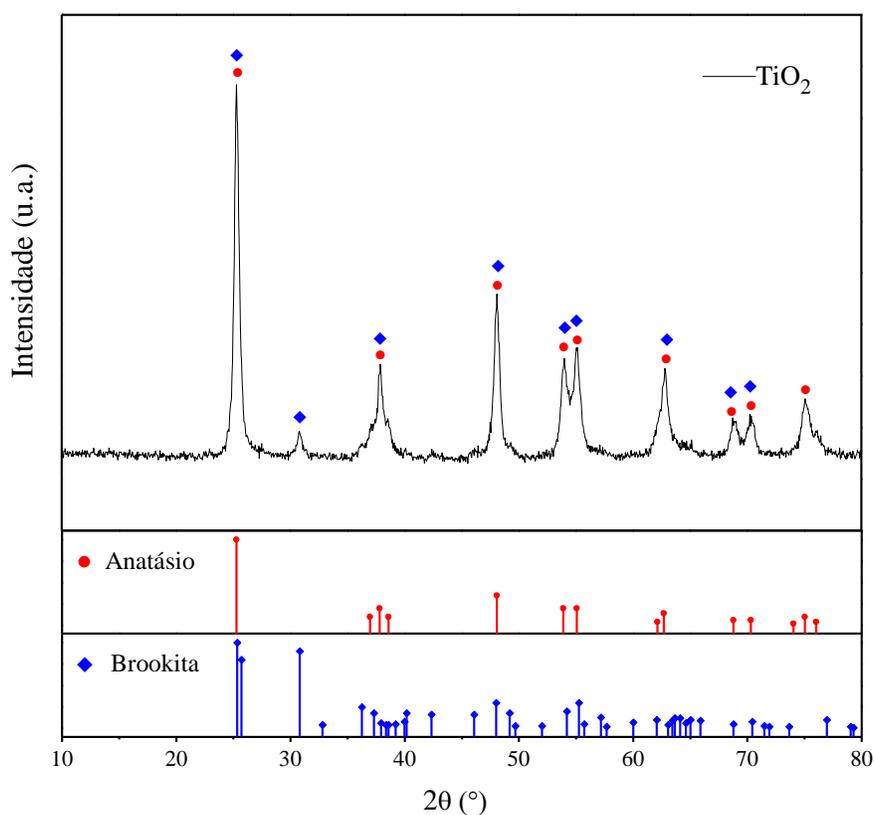


**Figura 4.3** – Micrografia de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo de uma região do material e análise da energia de dispersão de raios-X do fotocatalisador 2%CuO-19%ZnO/TiO<sub>2</sub>.

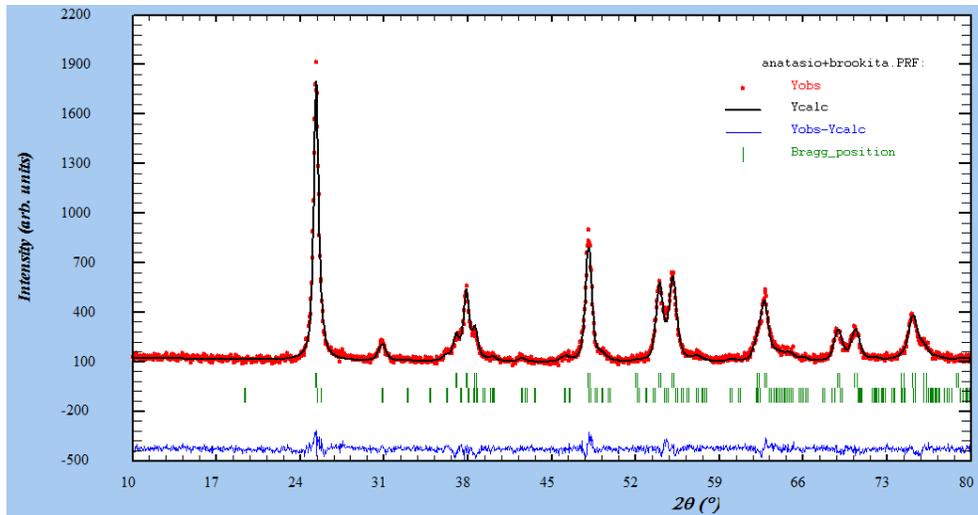
#### 4.1.4. Difração de Raios-X (DRX)

As análises de Difração de Raios-X têm por intuito identificar e posteriormente quantificar as fases cristalinas do material preparado.

Analisando o difratograma do  $\text{TiO}_2$  apresentado na Figura 4.4, identificam-se as fases anatásio e brookita, com os picos de maior intensidade em  $2\theta = 25,28^\circ$  e  $2\theta = 25,34^\circ$ , respectivamente. Como estes picos são bem próximos e se sobrepõem, a identificação da fase brookita é feita pelo segundo pico de maior intensidade em  $2\theta = 30,81^\circ$ . Para a quantificação das fases cristalinas, utilizou-se o software “*FullProof*”, sendo estimados 79% da fase anatásio e 21% da fase brookita. A Figura 4.5 mostra o gráfico gerado pela estimativa.

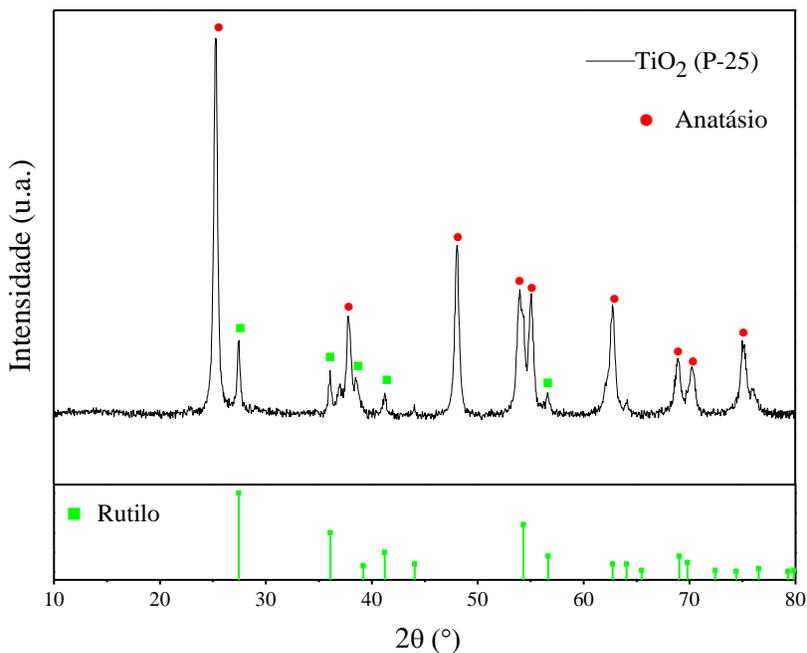


**Figura 4.4** – Difratograma do dióxido de titânio e padrões das fases contidas no material.



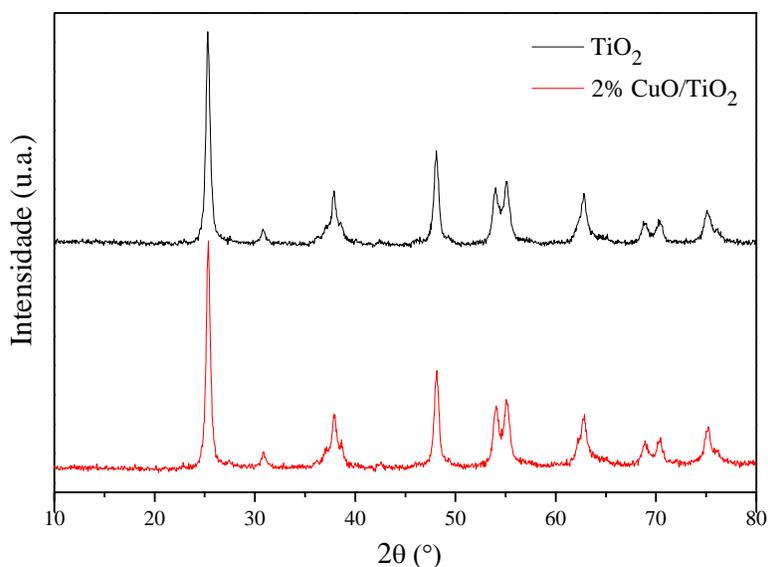
**Figura 4.5** – Gráfico gerado pelo software “*FullProof*” para quantificação das fases presentes no TiO<sub>2</sub> preparado.

A Figura 4.6 representa o difratograma do TiO<sub>2</sub> P-25 (Degussa) onde é possível identificar a fase cristalina rutilo (~30%) por seu pico de maior intensidade em  $2\theta = 27,45^\circ$  e a anatásio (~70%) em  $2\theta = 25,28^\circ$ .



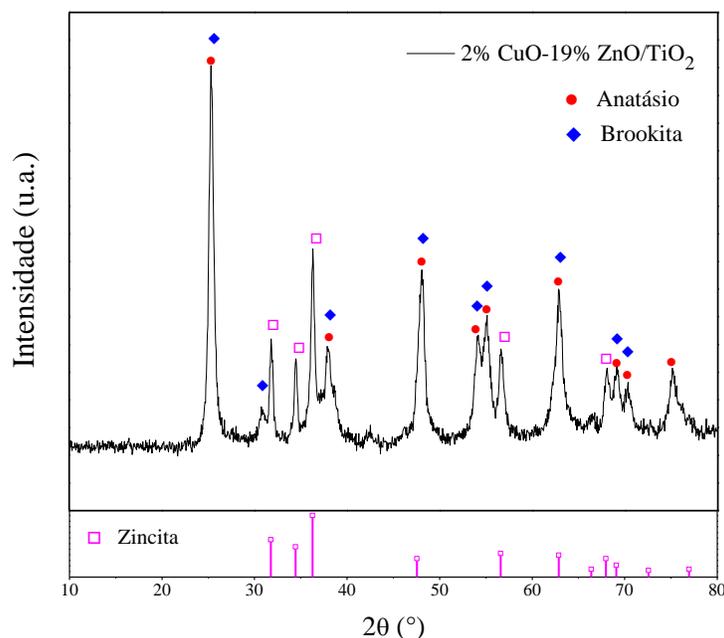
**Figura 4.6** – Difratograma do TiO<sub>2</sub> comercial (P-25) e padrão da fase rutilo.

O difratograma de raios-X do fotocatalisador 2%CuO/TiO<sub>2</sub>, apresentado na Figura 4.7, não registra o pico característico da fase “tenorita” (100%, 2θ = 35,54°) do CuO. Este resultado analisado em conjunto com o de MEV, reforça a evidência da boa dispersão desta fase (CuO) no dióxido de titânio ou de que o teor deste óxido está abaixo do limite de detecção do equipamento.



**Figura 4.7** – Comparação dos difratograma de TiO<sub>2</sub> e 2%CuO/TiO<sub>2</sub>.

Na Figura 4.8 é apresentado o difratograma do fotocatalisador 2%CuO-19%ZnO/TiO<sub>2</sub>. Na identificação dos picos não referentes ao dióxido de titânio, os picos de maior intensidade em 2θ = 31,77° e 2θ = 36,25° foram identificados como sendo a fase “zincita”, correspondente ao ZnO. Não foi observada a formação de espinélio de zinco e titânio (ZnTiO<sub>3</sub>). Também no difratograma deste fotocatalisador não foram observados picos referentes à fase “tenorita” de CuO.



**Figura 4.8** – Difratoograma do 2%CuO-19%ZnO/TiO<sub>2</sub> e ficha da fase “zincita”.

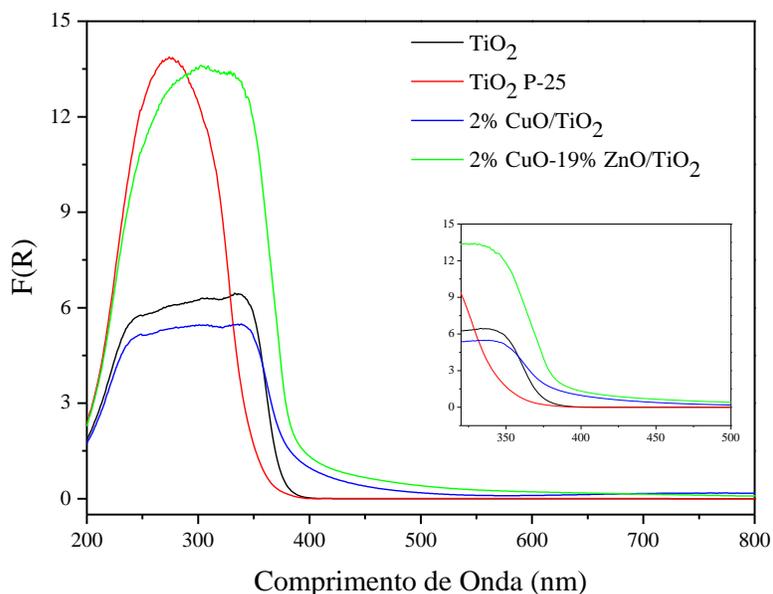
#### 4.1.5. Espectroscopia de Reflectância Difusa no UV<sub>vis</sub> (DRS)

O gráfico da Figura 4.9 representa os espectros obtidos para os materiais preparados e o comercial TiO<sub>2</sub> (P-25).

O espectro de TiO<sub>2</sub> mostrou uma banda de absorção em torno de 350 nm associada ao processo de transferência de carga  $O^{2-} (2p) \rightarrow Ti^{4+} (3d)$ , sendo este resultado semelhante ao obtido por YOONG *et al.* (2009).

Quando adicionado o óxido de cobre ao TiO<sub>2</sub>, o fotocatalisador absorve energia na faixa visível em torno de 380 a 500 nm, como pode ser visto pela parte ampliada do gráfico. De acordo com COLÓN *et al.* (2006), a banda entre 210 a 270 nm indica a transferência de carga de transição de ligante para o metal  $O^{2-} (2p) \rightarrow Cu^{2+} (3d)$ , onde os íons de cobre ocupam sítios isolados sobre o suporte. Além disso, as bandas que descrevem espécies  $Cu^{2+/1+}$  podem estar localizadas em várias regiões. A banda em 350 nm indica a formação de clusters de  $(Cu-O-Cu)^{2+}$  em um estado altamente disperso. Bandas localizadas em 400-500 nm podem ser atribuídas aos clusters  $Cu^{1+}$  tridimensionais na matriz de CuO

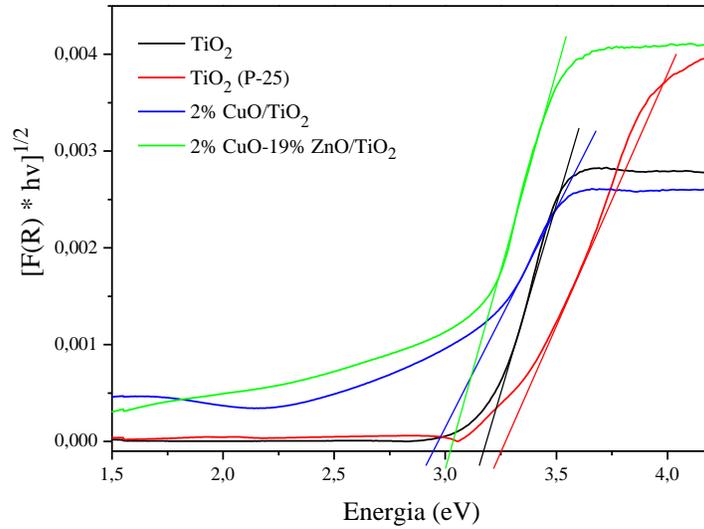
devido a uma redução parcial do  $\text{Cu}^{2+}$ . A transição  $d-d$  de íons  $\text{Cu}^{2+}$  na presença da área de ligante (ou cristal) gerado por íons ligantes ou oxigênio tem sido relatada, e aparece na faixa do visível e do infravermelho próximo. As bandas de absorção em 600-800 nm e 740-800 nm são atribuídas às transições  $2E_g \rightarrow 2T_{2g}$  de  $\text{Cu}^{2+}$  localizadas na distorcida ou na perfeita simetria octaédrica, respectivamente, no entanto, estas bandas não foram identificadas nos espectros obtidos.



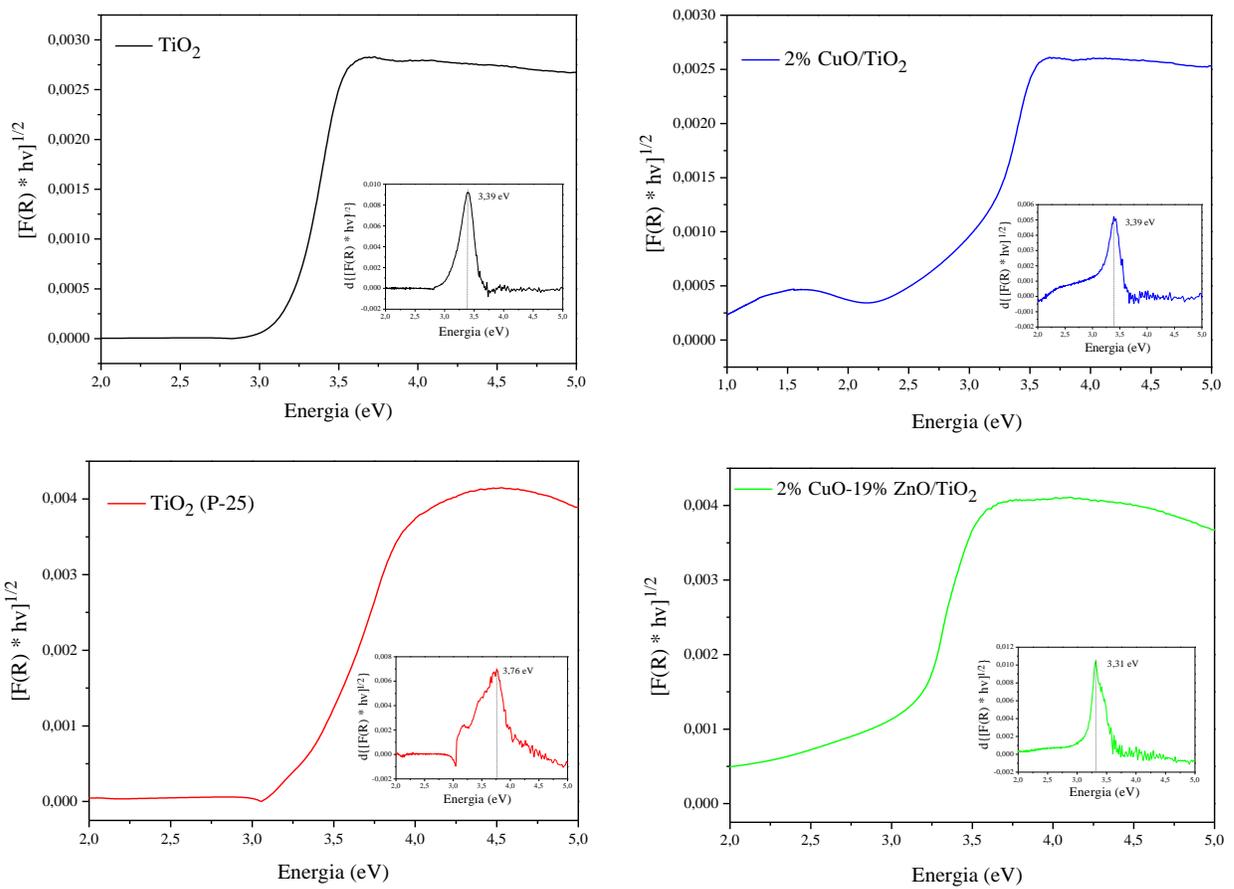
**Figura 4.9** – Espectros de DRS UV<sub>vis</sub> para os fotocatalisadores.

O ZnO possui um espectro de absorção de energia semelhante ao TiO<sub>2</sub>, (LI *et al.* (2008) apresentando um comprimento de onda máximo de absorção próximo de 400 nm. Analisando o espectro obtido para o fotocatalisador 2%CuO-19%ZnO/TiO<sub>2</sub>, por este apresentar uma banda mais definida e ampla, espera-se que ele apresente uma boa atividade fotocatalítica.

Para o cálculo das energias de bandgap foram aplicadas as duas metodologias empregadas na literatura, definidas no item 3.2.5. A Figura 4.10 mostra o gráfico para cálculo a partir da extrapolação linear da região de Tauc. A Figura 4.11 apresenta os gráficos gerados para cada fotocatalisador a partir da derivação deste mesmo gráfico.



**Figura 4.10** – Espectros para cálculos de bandgap pelo método da extrapolação.



**Figura 4.11** – Espectros para cálculos de bandgap pelo método da derivação.

Os valores de bandgap calculados são apresentados na Tabela 4.3. Analisando os valores obtidos, quando são comparadas as metodologias de cálculo, nota-se que as energias variam para um mesmo fotocatalisador. Independente deste resultado e considerando o erro inerente a análise, é observado um decréscimo para os valores de energia de bandgap calculados por extrapolação do TiO<sub>2</sub> para os fotocatalisadores contendo óxidos de cobre e zinco. Verificando em conjunto as energias de bandgap calculadas e os espectros obtidos na análise, espera-se que os materiais 2%CuO/TiO<sub>2</sub> e 2%CuO-19%ZnO/TiO<sub>2</sub> apresentem uma atividade fotocatalítica sob luz visível superior ao TiO<sub>2</sub> preparado e comercial. O valor encontrado para TiO<sub>2</sub> (P-25) pelo método de derivação é incoerente com a literatura (YOONG *et al.* 2009) em que são observados valores em torno de 3,2 eV.

**Tabela 4.3** – Valores de bandgap dos fotocatalisadores.

| <b>Fotocatalisadores</b>                   | TiO <sub>2</sub> (P-25) | TiO <sub>2</sub> | 2%CuO/TiO <sub>2</sub> | 2%CuO-19%ZnO/TiO <sub>2</sub> |
|--|-------------------------|------------------|------------------------|-------------------------------|
| <b>Bandgap (eV)</b><br><b>Extrapolação</b> | 3,25                    | 3,17             | 2,95                   | 3,02                          |
| <b>Bandgap (eV)</b><br><b>Derivação</b>    | 3,76                    | 3,39             | 3,38                   | 3,31                          |

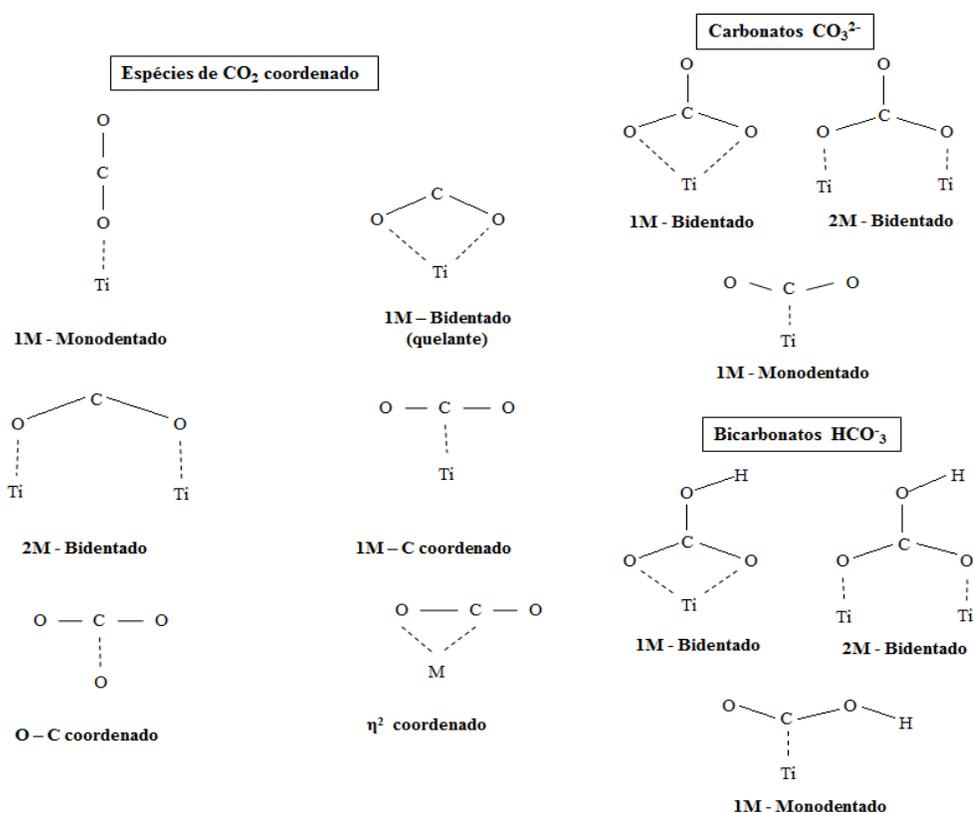
#### 4.1.6. Dessorção a Temperatura Programada de CO<sub>2</sub>

Em geral, a quimissorção de CO<sub>2</sub> em superfícies pode ser afetada por muitos fatores, tais como os modos de ligação do CO<sub>2</sub> quimissorvido, transferências de carga entre molécula de CO<sub>2</sub> e os materiais, bem como estruturas de superfície e propriedades eletrônicas dos metais.

De acordo com MARKOVITS *et al.* (1996), os átomos de oxigênio e carbono da molécula de CO<sub>2</sub> são fracamente básicos e ácidos, respectivamente. Assim espera-se que a adsorção de CO<sub>2</sub> na superfície do dióxido de titânio pode ocorrer através de interações com estes dois tipos de sítios. Os diferentes modos de adsorção são mostrados na Figura 4.12.

Quando ele é adsorvido como base, o modo de ligação pode envolver um ou dois átomos de oxigênio do CO<sub>2</sub> (monodentados ou bidentados) e um ou dois centros metálicos (1M ou 2M se referem ao número de átomos do metal envolvido na adsorção). Como uma espécie ácida, o CO<sub>2</sub> deve-se ligar a superfície a partir de um átomo de oxigênio (O-C coordenada). A coordenação M-C só é favorável quando o metal doa elétrons para o carbono do CO<sub>2</sub> (o sítio ácido). O lado η<sup>2</sup> é favorável quando o metal doa elétrons para o orbital π\*(CO).

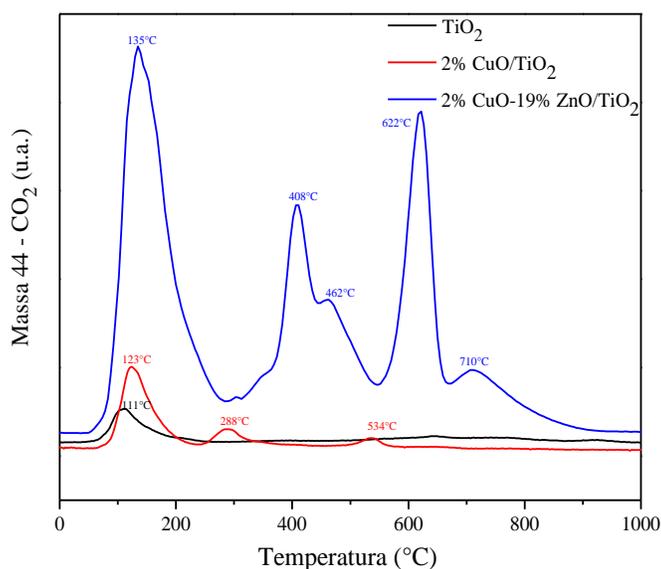
A co-adsorção de CO<sub>2</sub> com água permite a formação de carbonatos e bicarbonatos. A formação de bicarbonatos 1M ou 2M-bidentado exige a presença de grupos hidroxila na superfície (um átomo de oxigênio proveniente de uma hidroxila superficial) e não pode ser observada na superfície nua. A formação de carbonatos 1M ou 2M-bidentado deve aparecer de forma semelhante em superfícies hidroxiladas. No entanto, uma espécie CO<sub>3</sub> podem ser formalmente gerada a partir de uma molécula de CO<sub>2</sub> e um átomo de oxigênio de TiO<sub>2</sub>, no caso de uma superfície nua.



**Figura 4.12** – Os vários modos de adsorção do CO<sub>2</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> e CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Adaptado de MARKOVITS *et al.*, (1996).

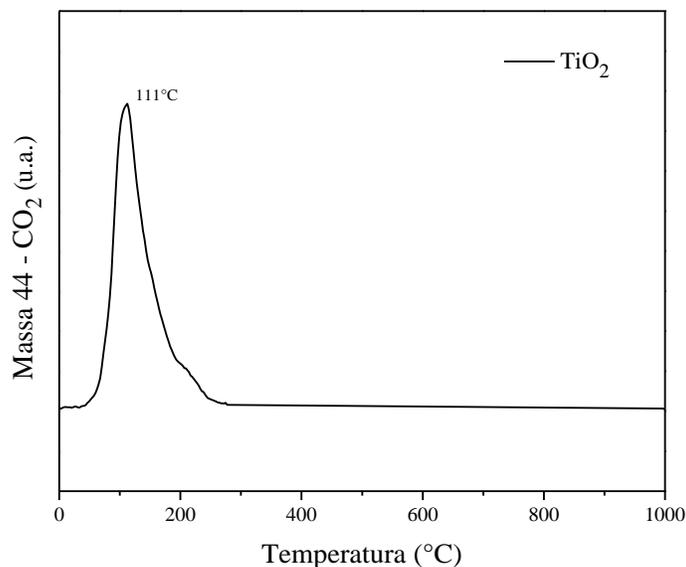
Com a técnica de dessorção a temperatura programada de CO<sub>2</sub>, pretende-se caracterizar os sítios ativos relativamente à força de interação e a quantidade de sítios de adsorção, que serão determinados via a quantificação de μmol de CO<sub>2</sub> dessorvido.

A Figura 4.13 mostra os perfis de dessorção obtidos para os fotocatalisadores preparados. Pela análise qualitativa da figura, observa-se um perfil expressivamente diferenciado para o fotocatalisador 2%CuO-19%ZnO/TiO<sub>2</sub>, bem como uma quantidade muito maior de CO<sub>2</sub> dessorvido na análise.



**Figura 4.13** – Comparação dos perfis de dessorção a temperatura programada de CO<sub>2</sub> dos fotocatalisadores.

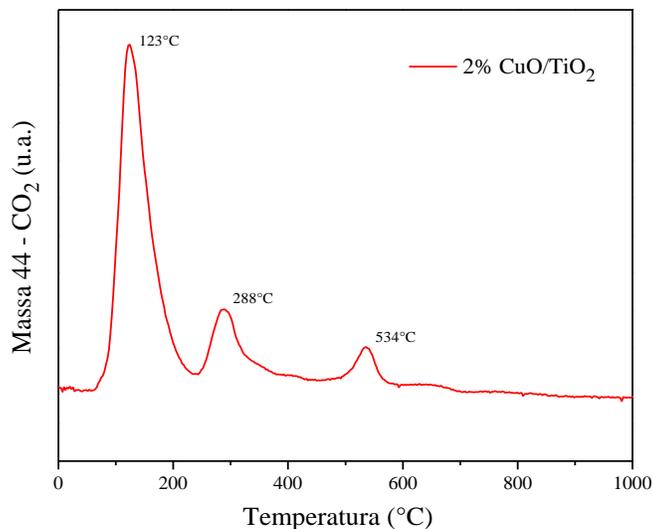
O perfil de dessorção de CO<sub>2</sub> para o TiO<sub>2</sub>, apresentado na Figura 4.14, mostra que todo o gás carbônico foi dessorvido a temperatura baixa, com T<sub>max</sub> igual a 111 °C, indicando uma baixa interação entre o adsorvato (CO<sub>2</sub>) e o fotocatalisador.



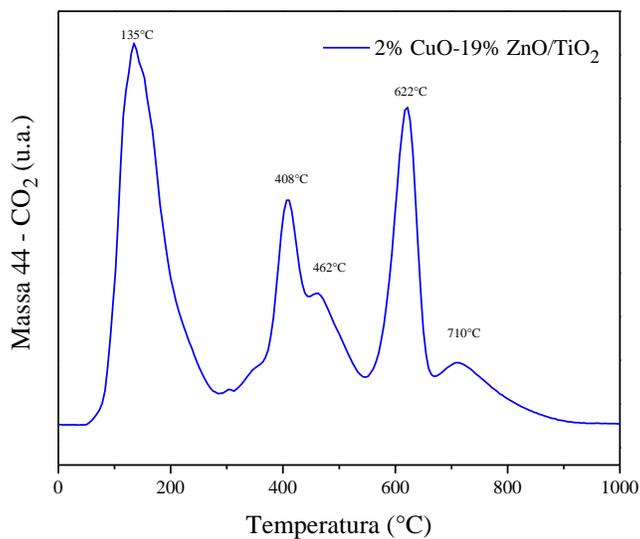
**Figura 4.14** – Perfil de dessorção a temperatura programada de CO<sub>2</sub> do dióxido de titânio.

Já os fotocatalisadores 2%CuO/TiO<sub>2</sub> e 2%CuO-19%ZnO/TiO<sub>2</sub> também apresentaram temperaturas mais elevadas de dessorção do CO<sub>2</sub> caracterizando uma interação mais forte. O fotocatalisador 2%CuO/TiO<sub>2</sub> apresentou três picos bem distintos de dessorção mostrados na Figura 4.16, sendo eles a 123, 288 e 534 °C, indicando a existência de diferentes sítios de adsorção de CO<sub>2</sub>. Para o 2%CuO-19%ZnO/TiO<sub>2</sub> observou-se um perfil de dessorção com pelo menos 5 picos, com temperaturas de 135, 408, 462, 622 e 710 °C, como visto na Figura 4.14, mostrando claramente que a adição de ZnO promove uma maior interação de CO<sub>2</sub>-fotocatalisador, pois aumenta a alcalinidade do material (ARENA *et al.* 2008).

Resultado semelhante foi observado por RANGANATHAN *et al.* (2005), em catalisadores de Pd/ZnO para reforma a vapor do metanol que obtiveram um perfil de dessorção semelhante ao da Figura 4.16, em que foram obtidos picos de T<sub>máx</sub> em aproximadamente 110 e 460 °C. Como sua avaliação foi até 500°C, não foi possível realizar uma comparação total.



**Figura 4.15** – Perfil de dessorção a temperatura programada de CO<sub>2</sub> da amostra 2%CuO/TiO<sub>2</sub>.



**Figura 4.16** – Perfil de dessorção a temperatura programada de CO<sub>2</sub> da amostra 2%CuO-19%ZnO/TiO<sub>2</sub>.

Em relação à quantificação de CO<sub>2</sub> dessorvido pelos fotocatalisadores no teste, os valores são apresentados na Tabela 4.4. O fotocatalisador 2%CuO-19%ZnO/TiO<sub>2</sub> quimissorveu uma quantidade de CO<sub>2</sub> bem mais expressiva do que os outros materiais,

indicando que a inserção de CuO e ZnO no dióxido de titânio aumentou a afinidade deste gás pelo material.

**Tabela 4.4** – Quantidade máxima desorvida de CO<sub>2</sub>.

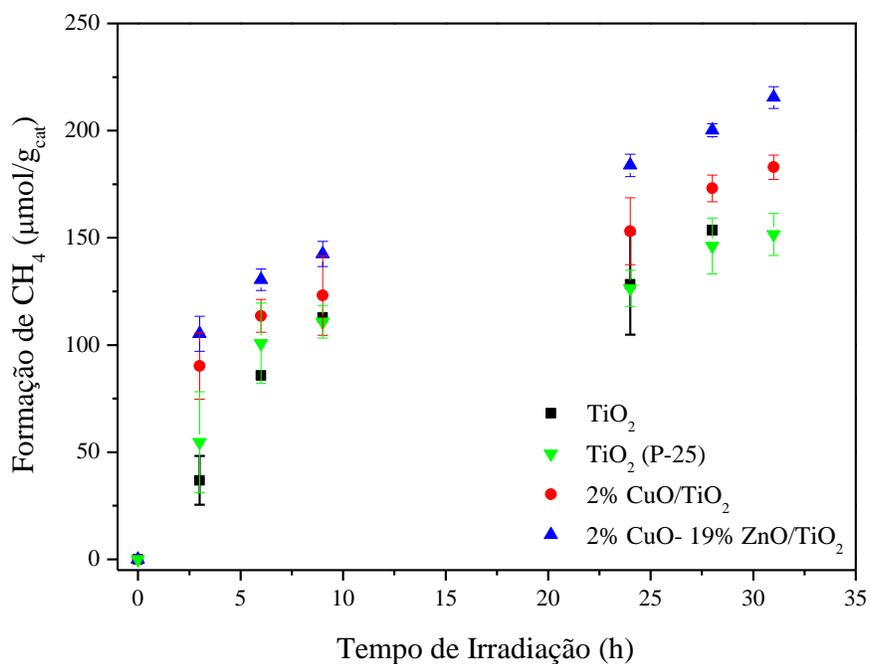
| <b>Fotocatalisador</b>                         | TiO <sub>2</sub> | 2%CuO/TiO <sub>2</sub> | 2%CuO-19%ZnO/TiO <sub>2</sub> |
|--|------------------|------------------------|-------------------------------|
| <b>q<sub>max</sub> (μmol CO<sub>2</sub>/g)</b> | 10,2 ±0,9        | 36,2 ±3,3              | 227,7 ±20,5                   |

#### 4.2. Teste de Desempenho

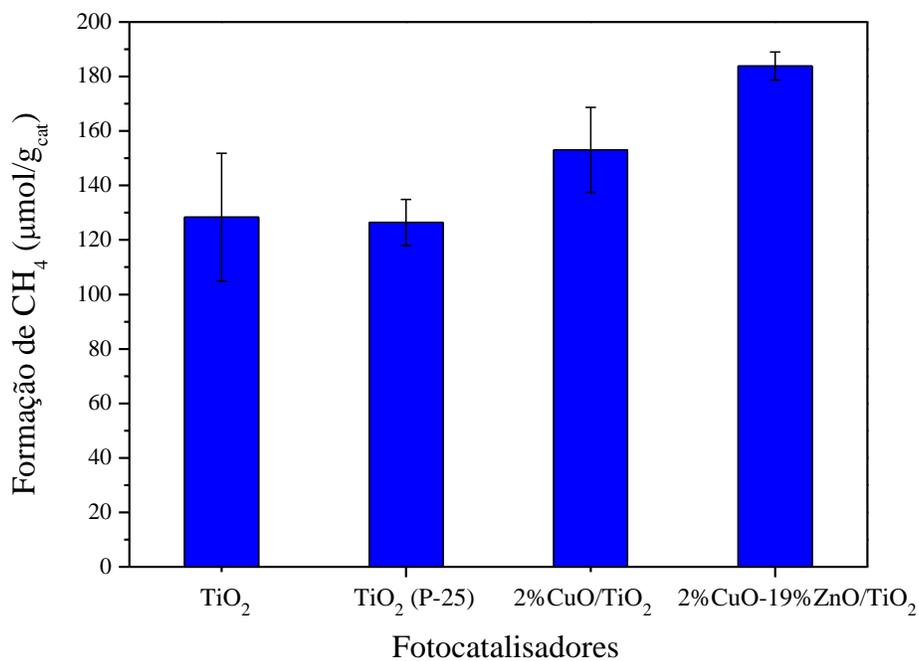
A avaliação dos fotocatalisadores preparados foi realizada na reação de fotorredução catalítica de CO<sub>2</sub> com H<sub>2</sub>O no sistema montado para esta finalidade. As amostras de TiO<sub>2</sub> foram testadas em duplicata, enquanto que para o restante das amostras, em triplicata. Os erros inerentes às réplicas e reprodutibilidade das análises foram avaliados a partir do desvio padrão. O material TiO<sub>2</sub> (P-25) foi escolhido para avaliar a influência das diferentes fases cristalinas de TiO<sub>2</sub> na fotorredução catalítica de CO<sub>2</sub> e sua fotoeficiência.

A análise das amostras líquidas não mostrou formação de produtos, como o metanol. Com este resultado, devem ser levadas em consideração duas hipóteses: ou o método de identificação e quantificação de metanol não está funcionando adequadamente ou não ocorreu realmente sua formação. Outros produtos possíveis de serem obtidos como C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, HCOOH, etc., podem ter sido gerados em quantidades muito baixas para serem detectadas pelo cromatógrafo.

A análise das amostras gasosas indicou a formação dos produtos CH<sub>4</sub> e CO. A Figura 4.17 apresenta os resultados de formação de CH<sub>4</sub> ao longo de 34h de irradiação contínua e a Figura 4.18 mostra o gráfico dos valores da produção total de metano em 24h para todos os fotocatalisadores avaliados.



**Figura 4.17** – Formação de CH<sub>4</sub> em relação ao tempo de irradiação.



**Figura 4.18** – Produção total de CH<sub>4</sub> após 24 horas de irradiação.

Analisando os resultados, nota-se uma crescente formação de metano com o tempo para todos os fotocatalisadores avaliados na seguinte ordem:  $\text{TiO}_2$  (P-25)  $\sim$   $\text{TiO}_2$  <  $2\% \text{CuO}/\text{TiO}_2$  <  $2\% \text{CuO}-19\% \text{ZnO}/\text{TiO}_2$ . Os valores obtidos de produção total de metano em 24h foram de 128, 126, 153 e 184  $\mu\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}}$ , respectivamente.

É importante salientar que os valores de formação de  $\text{CH}_4$  obtidos para o  $\text{TiO}_2$  preparado e o  $\text{TiO}_2$  comercializado pela Degussa (P-25) foram próximos, significando atividade fotocatalítica semelhante. Este resultado é interessante, pois os materiais possuem diferentes estruturas cristalinas. Enquanto o  $\text{TiO}_2$  preparado pela hidrólise lenta do isopropóxido de titânio resultou em um material contendo 79% da fase anatásio e 21% de brookita, o  $\text{TiO}_2$  (P-25) possui cerca de 80% da fase anatásio e 20% de rutilo. Como dito anteriormente, por escassez de estudos em relação a esta fase, a brookita sempre foi considerada uma estrutura cristalina pouco ativa. Como o  $\text{TiO}_2$  comercial (P-25) demonstra uma excelente atividade fotocatalítica (KANECO *et al.*, 1998; SANTOS, 2007; YAHAYA *et al.*, 2004), a sua composição, anatásio e rutilo, é considerada a ideal para reações de fotocatalise. Com estes resultados obtidos, pode-se afirmar que a brookita é uma estrutura cristalina interessante de ser estudada para emprego em fotocatalise, bem como a associação das fases cristalinas anatásio e brookita.

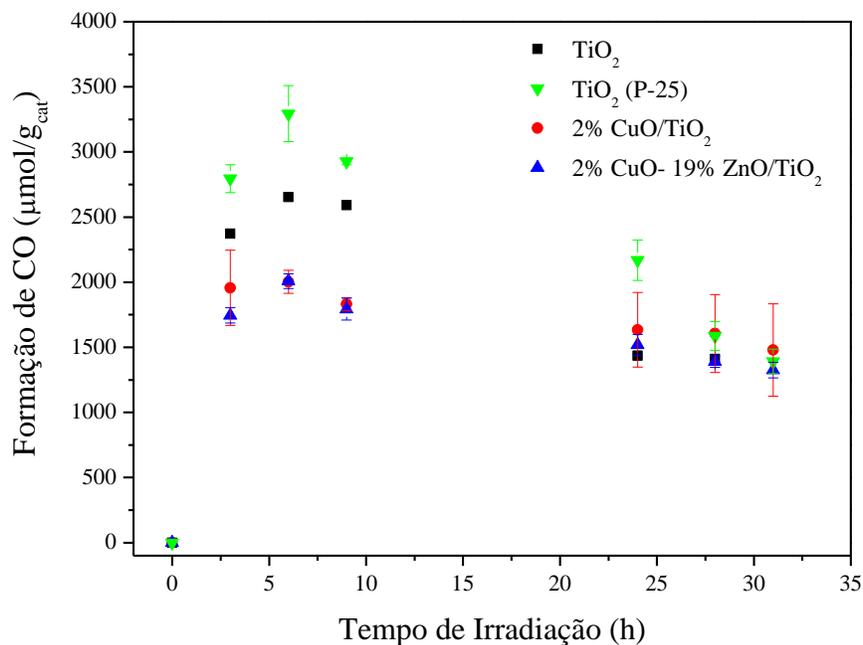
Em relação ao fotocatalisador que apresentou uma maior formação de  $\text{CH}_4$ , este resultado já era esperado devido à análise de DRS  $\text{UV}_{\text{vis}}$  indicar que o material  $2\% \text{CuO}-19\% \text{ZnO}/\text{TiO}_2$  possuiria uma melhor fotoativação. Avaliando este resultado em conjunto com a análise de TPD- $\text{CO}_2$ , pode-se inferir também que a interação da matéria-prima com o fotocatalisador é um fator altamente influente na fotorredução catalítica de  $\text{CO}_2$  com  $\text{H}_2\text{O}$ .

É difícil comparar os resultados de formação de  $\text{CH}_4$  com outros dados da literatura devido à variação de sistemas e condições reacionais. No entanto, estes resultados são coerentes e promissores quando comparados a sistemas semelhantes e nos indica que a unidade está funcionando adequadamente em relação ao propósito pela qual ela foi montada.

**Tabela 4.5** – Dados de formação de CH<sub>4</sub> relatados na literatura.

| Fotocatalisador  | Formação de CH <sub>4</sub> em 24h | Referência                 |
|--|------------------------------------|----------------------------|
| TiO <sub>2</sub> (JRC-TiO-4)<br>(anatásio + rutilo)            | 206 ppm                            | TAN <i>et al.</i> (2006)   |
| 0,15 Pt/TiO <sub>2</sub> nanotubos<br>(anatásio + rutilo)      | 115 μmol/g <sub>cat</sub>          | ZHANG <i>et al.</i> (2009) |
| 0,15 Pt/TiO <sub>2</sub> nanopartículas<br>(anatásio + rutilo) | 94 μmol/g <sub>cat</sub>           | ZHANG <i>et al.</i> (2009) |
| TiO <sub>2</sub> nanopartículas<br>(anatásio + rutilo)         | 10 μmol/g <sub>cat</sub>           | KOČÍ <i>et al.</i> (2009)  |
| TiO <sub>2</sub><br>(anatásio + brookita)                      | 128 μmol/g <sub>cat</sub>          | PAULINO (2011)             |

A Figura 4.19 mostra a formação de CO ao longo das 34 horas de reação.



**Figura 4.19** – Formação de CO em relação ao tempo de irradiação.

Verifica-se que o gás é produzido nas primeiras 6 horas de reação e posteriormente, a sua formação diminui progressivamente. Este comportamento é um indício de que a molécula possa ser um intermediário da fotorredução catalítica de CO<sub>2</sub>, como foi sugerido por alguns pesquisadores como KOČÍ *et al.* (2009) e TAN *et al.*, (2006).

## 5. Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

### 5.1. Conclusões

Com relação às caracterizações físico-químicas dos fotocatalisadores preparados conclui-se que:

- A inclusão dos óxidos de cobre e de zinco promoveu um decréscimo no valor da área específica com relação ao  $\text{TiO}_2$ ;
- Na adição de 2% CuO por impregnação seca não houve evidência de formação de partículas segregadas por MEV. Tal fato aliado à ausência de fase cristalina detectável por DRX, além das fases do suporte, indica a alta dispersão de óxido de cobre sobre o  $\text{TiO}_2$ ;
- O  $\text{TiO}_2$  apresentou a existência das estruturas anatásio e brookita, em 79% e 21%, respectivamente;
- Para o fotocatalisador 2%CuO-19%ZnO/ $\text{TiO}_2$  a preparação por coprecipitação/deposição proporcionou a formação de estruturas filamentosas na superfície, com identificação da fase de ZnO “zincita”, além das fases do  $\text{TiO}_2$ ;
- Os resultados de TPD- $\text{CO}_2$  revelaram que tanto 2%CuO/ $\text{TiO}_2$  como 2%CuO-19%ZnO/ $\text{TiO}_2$  possuem sítios de interação mais fortes com o  $\text{CO}_2$  do que a apresentada pelo  $\text{TiO}_2$ , além de uma maior quantidade quimissorvida/dessorvida;
- A análise dos espectros de DRS  $\text{UV}_{\text{vis}}$  indica que o fotocatalisador 2%CuO-19%ZnO/ $\text{TiO}_2$  possui uma melhor atividade fotocatalítica do que os outros materiais. A energia de bandgap calculada por extrapolação nos espectros de DRS  $\text{UV}_{\text{vis}}$  apresentou pequena variação na faixa de 2,95 a 3,25 eV; enquanto que por derivação, os resultados ficaram na faixa de 3,3 a 3,4 eV.

No que se refere aos testes de desempenho, para avaliação fotocatalítica dos materiais sintetizados, conclui-se que:

- Os resultados foram bastante coerentes, respaldados pelas caracterizações dos fotocatalisadores, demonstrando que a unidade montada é adequada à realização de testes para avaliação da fotorredução catalítica de  $\text{CO}_2$  com água;
- Todos os fotocatalisadores são ativos para formação de  $\text{CH}_4$ , apresentando uma atividade crescente na ordem:  $\text{TiO}_2$  (P-25)  $\sim$   $\text{TiO}_2 < 2\% \text{CuO}/\text{TiO}_2 < 2\% \text{CuO}-19\% \text{ZnO}/\text{TiO}_2$  com formações na faixa 126 a 184  $\mu\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}}$ ;
- A formação de CO, observada para todos os testes, indica que o CO é um intermediário da reação. Não foi observada a formação de  $\text{CH}_3\text{OH}$ , outro produto bastante visado.

Finalmente, com os resultados das caracterizações dos fotocatalisadores e dos testes de desempenho, pode-se concluir que a força e a quantidade de sítios de adsorção do  $\text{CO}_2$  influenciam na formação de produtos obtidos na reação estudada. A produção de  $\text{CH}_4$  ( $\sim 128 \mu\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}}$ ) obtida para o  $\text{TiO}_2$  (anatásio + brookita) foi semelhante a do  $\text{TiO}_2$  (P-25, Degussa) comercial (anatásio + rutilo), sugerindo que a fase cristalina brookita apresenta atividade para a fotocatalise. Além disso, a obtenção de um material com atividade fotoquímica semelhante ou superior à do usado como referência,  $\text{TiO}_2$  (P-25), credencia os fotocatalisadores preparados como materiais ativos na reação de fotorredução do  $\text{CO}_2$  com água.

## 5.2. Sugestões para Trabalhos Futuros

Por ser uma tecnologia recente e promissora, a fotossíntese artificial possui vários tópicos de pesquisa para serem desbravados. Assim, como sugestões para trabalhos futuros têm-se:

- ✓ Avaliação da unidade reacional:

- Desenvolvimento de novos fotorreatores;
- Aperfeiçoamento do fotorreator já instalado na unidade de teste catalítico;
- Verificar técnicas alternativas para quantificação dos produtos de baixa formação, como CH<sub>3</sub>OH.

✓ Estudo termodinâmico da fotorredução catalítica de CO<sub>2</sub> com água e proposta de um mecanismo que represente a reação. Modelagem do sistema reacional.

✓ Estudo de novos fotocatalisadores para direcionamento da reação à produção de produtos desejados.

## 6. Referências Bibliográficas

- ALEXIADIS, A.; MAZZARINO, I., 2005, “Design guidelines for fixed-bed photocatalytic reactors”, *Chemical Engineering and Processing*, v. 44, pp. 453-459.
- ANPO, M., AIKAWA, N., KODAMA, S., KUBOKAWA, Y., 1984, “Photocatalytic hydrogenation of alkynes and alkenes with water over titanium dioxide. Hydrogenation accompanied by bond fission”, *Journal Physical Chemistry*, v. 88, pp. 2569-2572.
- ANPO, M., YABUTA, M., KODAMA, S., KUBOKAWA, Y., 1986, “Photocatalytic Isomerization of Butenes over TiO<sub>2</sub>. Photo-Formed Active Species and Characteristics of Reaction”, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, v. 59, pp. 259-264.
- ANPO, M., YAMASHITA, H., ICHIHASHI, Y., EHARA, S., 1995, “Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>O on various titanium oxide catalysts”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 396, pp. 21-26.
- ANPO, M., YAMASHITA, H., ICHIHASHI, Y., *et al.*, 1997a, “Photocatalytic Reduction of CO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>O on Titanium Oxides Anchored within Micropores of Zeolites: Effects of the Structure of the Active Sites and the Addition of Pt”, *Journal Physical Chemistry B*, v. 101, pp. 2632-2636.
- ANPO, M., ZHANG, S. G., MISHIMA, H., *et al.*, 1997b, “Design of photocatalysts encapsulated within the zeolite framework and cavities for the decomposition of NO into N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> at normal temperature”, *Catalysis Today*, v. 39, pp. 159-168.
- ANPO, M., YAMASHITA, H., IKEUE, K., FUJII, Y., ZHANG, S. G., ICHIHASHI, Y., PARK, D. R., SUZUKI, Y., KOYANO, K., TATSUMI, T., 1998, “Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>O on Ti-MCM-41 and Ti-MCM-48 mesoporous zeolite catalysts”, *Catalysis Today*, v. 44, pp. 327-332.

- ANPO, M., DOHSHI, S., KITANO, M., HU, Y., TAKEUCHI, M., MATSUOKA, M., 2005, "The Preparation and Characterization of Highly Efficient Titanium Oxide-Based Photofunctional Materials", *Annual Review of Materials Research*, v. 35, pp. 1-27.
- ARENA, F., ITALIANO, G., BARBERA, K. *et al.*, 2008, "Solid-state interactions, adsorption sites and functionality of Cu-ZnO/ZrO<sub>2</sub> catalysts in the CO<sub>2</sub> hydrogenation to CH<sub>3</sub>OH", *Applied Catalysis A: General*, v. 350, pp. 16-23.
- ASAHI, R., MORIKAWA, T., OHWAKI, AOKI, T., K., TAGA, Y., 2001, "Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides", *Science*, v. 293, pp. 269-271.
- ASKGAARD, T. S., NORSKOV, J. K., OVESEN, C. V., STOLTZE, P., 1995, "A Kinetic Model of Methanol Synthesis", *Journal of Catalysis*, v. 156, pp. 229-242.
- BAIRD, C., 2002, *Química Ambiental*. 2 ed. Porto Alegre, Bookman.
- BALCERSKI, W., RYU, S. Y., HOFFMANN, M. R., 2007, "Visible-light photoactivity of nitrogen doped TiO<sub>2</sub>: photo-oxidation of HCO<sub>2</sub>H to CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O", *Journal of Physical Chemistry C*, v. 111, pp. 15357-15362.
- BARD, A. J., 1979, "Photoelectrochemistry and heterogeneous photo-catalysis at semiconductors", *Journal of Photochemistry.*, v. 10, pp. 59-75.
- BAUR, E., PERRET, A., 1924, "Über die Einwirkung von Licht auf gelöste Silbersalze in Gegenwart von Zinkoxyd", *Helvetica Chimica Acta*, v. 7, pp. 910-915.
- BAUR, E., NEUWEILER, C., 1927, "Über photolytische Bildung von Hydroperoxyd", *Helvetica Chimica Acta*, v. 10, pp. 901-907.
- BEHRENS, M., 2009, "Meso and nano-structuring of industrial Cu/ZnO/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) catalysts", *Journal of Catalysis*, v. 267, pp. 24-29.
- BHATKHANDI, D. S., PANGARKAR, V. G., BEENACKERS, A. A. C. M., 2001, "Photocatalytic Degradation for Environmental Applications - A Review", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 77, pp. 102-116.

- CÉSAR, D. V., ROBERTSON, R. F., RESENDE, N. S., 2008, "Characterization of ZnO and TiO<sub>2</sub> catalysts to hydrogen production using thermoprogrammed desorption of methanol", *Catalysis Today*, v. 133-135, pp. 136-141.
- CHOI, W. Y., TERMIN, A., HOFFMAN, M. R., 1994, "The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized TiO<sub>2</sub>: Correlation between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics", *Journal Physical Chemistry*, v. 84, pp. 13669-13679.
- CHOI, W., 2006. "Pure and modified TiO<sub>2</sub> photocatalysts and their environmental applications". *Catalysis Surveys from Asia*, v. 10, pp. 16-28.
- COLON, G., MAICU M, HIDALGO M. C., NAVIO J. A., 2006, "Cu-doped TiO<sub>2</sub> system with improved photocatalytic activity", *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 67, pp. 41-51.
- DIJKEN, A. V., JANSSEN, A. H., SMITSMANS, M. H. P., *et al.*, 1998. "Size-selective photoetching of nanocrystalline semiconductor particles". *Chemistry of Materials*, v. 10, pp. 3513-3522.
- FOX, M. A.; DULAY, M. T., 1993, "Heterogeneous photocatalysis", *Chemical Reviews*, v. 93, pp. 341-357.
- FRANK, S. N., BARD, A. J., 1977a, "Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solutions at titanium dioxide powder", *Journal of the American Chemical Society*, v. 99, pp. 303-304.
- FRANK, S. N., BARD, A. J., 1977b, "Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide and sulfite in aqueous solutions at semiconductor powders", *Journal of Physical Chemistry*, v. 81, pp. 1484-1488.
- FUJISHIMA, A., HONDA, K., 1972, "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode", *Nature*, v. 238, pp. 37-38.
- FUJISHIMA, A., ZHANG, X., TRYK, D. A., 2008, "TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena", *Surface Science Reports*, v. 63, pp. 515-582.

- GOODEVE, C. F., KITCHENER, J. A., 1938, "Photosensitisation by titanium dioxide", *Transactions of the Faraday Society*, v. 34, pp. 570-579.
- GUAN, G., KIDA, T., HARADA, T., ISAYAMA, M., YOSHIDA, A., 2003, "Photoreduction of carbon dioxide with water over  $K_2Ti_6O_{13}$  photocatalyst combined with Cu/ZnO catalyst under concentrated sunlight", *Applied Catalysis A: General*, v. 249, pp. 11-18.
- HOFFMANN, M. R., MARTIN, S. T., CHOI, W., 1995, "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis", *Chemical Reviews*, v. 95, n. 1, pp. 69-96.
- <http://cienciahoje.uol.com.br/colunas/do-laboratorio-para-a-fabrica/a-poluicao-oculta-do-hidrogenio>. Acesso em: 15 jan 2011, 15:56:34.
- [http://satelite.cptec.inpe.br/uv/img/espectro\\_percentual.jpg](http://satelite.cptec.inpe.br/uv/img/espectro_percentual.jpg). Acesso em: 15 jan 2011, 16:31:54.
- IKEUE, K., NOZAKI, S., OGAWA, M., ANPO, M., 2002, "Characterization of self-standing Ti-containing porous silica thin films and their reactivity for the photocatalytic reduction of  $CO_2$  with  $H_2O$ ", *Catalysis Today*, v. 74, pp. 241-248.
- ISHIKAWA, A., TAKATA, T., KONDO, J. N., HARA, M., KOBAYASHI, H., DOMEN, K., 2002, "Oxysulfide  $Sm_2Ti_2S_2O_5$  as a Stable Photocatalyst for Water Oxidation and Reduction under Visible Light Irradiation ( $\lambda \leq 650$  nm)", *Journal of the American Chemical Society*, v. 124, pp. 13547-13553.
- JACOBSEN, A. E., 1949, "Titanium Dioxide Pigments: Correlation between Photochemical Reactivity and Chalking", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 41, pp. 523-552.
- JANSEN, M., LETSCHERT, H. P., 2000, "Inorganic yellow-red pigments without toxic metals", *Nature*, v. 404, pp. 980-982.
- KANECO, S., SHIMIZU, Y., OHTA, K., MIZUNO, T., 1998, "Photocatalytic reduction of high pressure carbon dioxide using  $TiO_2$  powders with a positive hole scavenger", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 115, pp. 223-226.

- KEELING, C. D., WHORF, T. P., 2005, *Atmospheric CO<sub>2</sub> records from sites in the SiO air sampling network*. In: Trends: A Compendium of Data on Global Change. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy, Oak Ridge, TN, USA.
- KITANO, M., TAKEUCHI, M., MATSUOKA, M., J. THOMAS, M., ANPO, M., 2005, "Preparation of Visible Light-responsive TiO<sub>2</sub> Thin Film Photocatalysts by an RF Magnetron Sputtering Deposition Method and Their Photocatalytic Reactivity", *Chemistry Letters*, v. 34, pp. 616-617.
- KITANO, M., KIKUCHI, H., HOSODA, T., *et al.*, 2006, "The Preparation of Visible Light-Responsive TiO<sub>2</sub> Thin Films by Applying a RF-Magnetron Sputtering Deposition Method and Their Photocatalytic Reactivity for the Decomposition of Water with a Separate Evolution of H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>", *Key Engineering Materials*, v. 317-318, pp. 823-826.
- KITANO, M., TAKEUCHI, M., MATSUOKA, M., *et al.*, 2007a, "Photocatalytic water splitting using Pt-loaded visible light-responsive TiO<sub>2</sub> thin film photocatalysts", *Catalysis Today*, v. 120, pp. 133-138.
- KITANO, M., MATSUOKA, M., UESHIMA, M., ANPO, M., 2007b, "Recent developments in titanium oxide-based photocatalysts", *Applied Catalysis A: General*, v. 325, pp. 1-14.
- KOČÍ, K., OBALOVÁ, L., MATĚJOVÁ, L., PLACHÁ, D., LACNÝ, Z., JIRKOVSKÝ, J., ŠOLCOVÁ, O., 2009, "Effect of TiO<sub>2</sub> particle size on the photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub>", *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 89, pp. 494-502.
- LI, D., HANEDA, H., 2003, "Synthesis of nitrogen-containing ZnO powders by spray pyrolysis and their visible-light photocatalysis in gas-phase acetaldehyde decomposition", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 155, pp. 171-178.

- LI, S., MA, Z., ZHANG, J., *et al.*, 2008, “A comparative study of photocatalytic degradation of phenol of TiO<sub>2</sub> and ZnO in the presence of manganese dioxides”, *Catalysis Today*, v. 139, pp. 109-112.
- LI, Y., WANG, W-N., ZHAN, Z., WOO, M-H., WU, C-Y., BISWAS, P., 2010, “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, pp. 386-392.
- LINSEBIGLER, A. L., LU, G., YATES, J. J. T., 1995, “Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results”, *Chemical Reviews*, v. 95, pp. 735-758.
- LO, C. C., HUNG, C-H, YUAN, C-S, WU, J-F, 2007, “Photoreduction of carbon dioxide with H<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O over TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> in a circulated photocatalytic reactor”, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, v. 91, pp. 1765-1774.
- LU, J. F., ZHANG, Q. W., WANG, J., SAITO, F., UCHIDA, M., 2006, “Synthesis of N-doped ZnO by grinding and subsequent heating ZnO–urea mixture”, *Powder Technology*, v. 162, pp. 33-37.
- MARKHAM, M. C., LAIDLER, K. J., 1953, “A Kinetic Study of Photo-oxidations on the Surface of Zinc Oxide in Aqueous Suspensions”, *The Journal of Physical Chemistry*, v. 57, pp. 363-369.
- MARKOVITS, A., FAHMI, A., MINOT, C., 1996, “A theoretical study of CO<sub>2</sub> adsorption on TiO<sub>2</sub>”, *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, v. 371, pp. 219-235.
- MATSUBARA, H., TAKADA, M., KOYAMA, S., HASHIMOTO, K., FUJISHIMA, A., 1995, “Photoactive TiO<sub>2</sub> Containing Paper: Preparation and Its Photocatalytic Activity under Weak UV Light Illumination”, *Chemistry Letters*, v. 24, pp. 767-768.
- MATSUOKA, M., KITANO, M., TAKEUCHI, M., TSUJIMARU, K., ANPO M., THOMAS, J. M., 2007, “Photocatalysis for new energy production: Recent advances in photocatalytic water splitting reactions for hydrogen production”, *Catalysis Today*, v. 122, pp. 51-61.

- MCLINTOCK, I.S., RITCHIE, M., 1965, "Reactions on titanium dioxide; photo-adsorption and oxidation of ethylene and propylene", *Transactions of the Faraday Society*, v. 61, pp. 1007-1016.
- MURASE, T., IRIE, H., HASHIMOTO, K., 2004, "Visible light sensitive photocatalysts, nitrogen doped Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> powders", *Journal of Physical Chemistry B*, v. 108, pp. 15803-15807.
- NAKAMURA, I., FUJITANI, T., UCHIJIMA, T., NAKAMURA, J., 1996, "A model catalyst for methanol synthesis: Zn-deposited and Zn-free Cu surfaces", *Journal of Vacuum Science and Technology A*, v. 14, pp. 1464-1468.
- NEGISHI, N., IYODA, T., HASHIMOTO, K., FUJISHIMA, A., 1995, "Preparation of Transparent TiO<sub>2</sub> Thin Film Photocatalyst and Its Photocatalytic Activity", *Chemistry Letters*, v. 24, pp. 841-842.
- NGUYEN, T. V., WU, J. C. S., 2008, "Photoreduction of CO<sub>2</sub> in an optical-fiber photoreactor: Effects of metals addition and catalyst carrier", *Applied Catalysis A: General*, v. 335, pp. 112-120.
- O'REGAN, B., GRÄTZEL, M., 1991, "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films", *Nature*, v. 335, pp. 737-740.
- OZAWA, T. I., WASAI, M., TADA, H., *et al.*, 2005, "Low-temperature synthesis of anatase-brookite composite nanocrystals: the junction effect on photocatalytic activity", *Journal of Colloid and Interface Science*, v.281, pp. 510-513.
- POZZO, R. L., BALTANÁS, M. A., CASSANO, A. E., 1997, "Supported Titanium Oxide as Photocatalyst in Water Decontamination: State of the Art", *Catalysis Today*, v. 39, pp. 219-231.
- PUMA, G. L., YUE, P. L., 2001, "A Novel Fountain Photocatalytic Reactor: Model Development and Experimental Validation", *Chemical Engineering Science*, v. 56, pp. 2733-2744.

- RANGANATHAN, E. S., BEJ, S. K., THOMPSON, L. T., 2005, "Methanol steam reforming over Pd/ZnO and Pd/CeO<sub>2</sub> catalysts", *Applied Catalysis A: General*, v. 289, pp. 153-162.
- RENZ, C., 1921, "Lichtreaktionen der Oxyde des Titans, Cers und der Erdsäuren", *Helvetica Chimica Acta*, v. 4, pp. 961-968.
- RENZ, C., 1932, "Über die Einwirkung von Oxyden auf Silbernitrat und Goldchlorid im Licht", *Helvetica Chimica Acta*, v. 15, pp. 1077-1084.
- RUBIN, T. R., CALVERT, J. G., RANKIN, G. T., MACNEVIN, W., 1953, "Photochemical Synthesis of Hydrogen Peroxide at Zinc Oxide Surfaces", *Journal of the American Chemical Society*, v. 75, pp. 2850-2853.
- SANCHEZ, E., LOPEZ, T., 1995, "Effect of the preparation method on the band gap of titania and platinum-titania sol-gel materials", *Materials Letters*, v. 25, pp. 271-275.
- SANTOS, SILVANA KARELLE DOS, 2007, *Processo Fotocatalítico Acoplado À Microfiltração Para Degradação de Poluentes Orgânicos Recalcitrantes*. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- SASIREKHA, BASHA, N., S. J. S., SHANTHI, K., 2006, "Photocatalytic performance of Ru doped anatase mounted on silica for reduction of carbon dioxide", *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 62, pp. 169-180.
- SATO, S., WHITE, J. M., 1980, "Photodecomposition of water over Pt/TiO<sub>2</sub> catalysts", *Chemical Physics Letters*, v. 72, pp. 83-86.
- SCHIERMEIER, Q., 2011, "Increased flood risk linked to global warming", *Nature*, v. 470, pp. 316.
- SHIFU, C., WEI, Z., SUJUAN, Z., WEI, L., 2009, "Preparation, characterization and photocatalytic activity of N-containing ZnO powder", *Chemical Engineering Journal*, v. 148, pp. 263-269.

- SILVA, *et al.*. *Contribuição do setor florestal brasileiro ao sequestro de carbono atmosférico*: Revista Científica Eletrônica de Engenharia Florestal, 2004. Disponível em: <http://www.revista.inf.br/florestal04/pages/artigos/artigo09.htm>. Acesso em: 10 jan. 2011, 20:31:20.
- SLAMET, NASUTION, H. W., PURNAMA, E., KOSELA, S., GUNLAZUARDI, J., 2005, “Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> on copper-doped titania catalysts prepared by improved-impregnation method”, *Catalysis Communications*, v. 6, pp. 313-319.
- SONG, C., 2006, “Global challenges and strategies for control, conversion and utilization of CO<sub>2</sub> for sustainable development involving energy, catalysis, adsorption and chemical processing”, *Catalysis Today*, v. 115, pp. 2-32.
- SOPYAN, I., MURASAWA, S., HASHIMOTO, K., FUJISHIMA, A., 1994, “Highly Efficient TiO<sub>2</sub> Film Photocatalyst. Degradation of Gaseous Acetaldehyde”, *Chemistry Letters*, v. 23, pp. 723-726.
- SREETHAWONG T, YOSHIKAWA S., 2005, “Comparative investigation on photocatalytic hydrogen evolution over Cu-, Pd-, and Au loaded mesoporous TiO<sub>2</sub> photocatalysts”, *Catalysis Communications*, v. 6, pp. 661-668.
- SUBRAHMANYAM, M., KANECO, S., ALONSO-VANTE, N., 1999, “A screening for the photo reduction of carbon dioxide supported on metal oxide catalysts for C1-C3 selectivity”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 23, pp. 169-174.
- TAN S. S., ZOU, L., HU, E., 2006, “Photocatalytic reduction of carbon dioxide into gaseous hydrocarbon using TiO<sub>2</sub> pellets”, *Catalysis Today*, v. 115, pp. 269-273.
- TAN S. S., ZOU, L., HU, E., 2007, “Photosynthesis of hydrogen and methane as key components for clean energy system”, *Science and Technology of Advanced Materials*, v. 8, pp. 89-92.
- TANAKA, K.; HISANAGA, T.; RIVERA, A., 1993, “Effect of crystal form of TiO<sub>2</sub>, on the photocatalytic degradation of pollutants”. In: Photocatalytic treatment of water

and air, OLLIS, D. F., AL-EKABI, H., Elsevier Science Publishers B. V. Amsterdam, 1993.

TSENG, I-H., CHANG, W-C., WU, J. C.S., 2002, "Photoreduction of CO<sub>2</sub> using sol-gel derived titania and titania-supported copper catalysts", *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 37, pp. 37-48.

TURCHI, C. S., OLLIS, D. F., 1988, "Photocatalytic Reactor Design: An Example of Mass-Transfer Limitations with an Immobilized Catalyst", *Journal of Physical Chemistry*, v. 92, pp. 6852-6853.

VESBORG, P. C.K., CHORKENDORFF, I., KNUDSEN, I., *et al.*, 2009, "Transient behavior of Cu/ZnO-based methanol synthesis catalysts", *Journal of Catalysis*, v. 262, pp. 65-72.

WAGNER, F. T., FERRER, S., SOMORJAI, G. A., 1980a, "Photocatalytic hydrogen production from water over SrTiO<sub>3</sub> crystal surfaces, electron spectroscopy studies of adsorbed H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O", *Surface Science*, v. 101, pp. 462-474.

WAGNER, F. T., SOMORJAI, G. A., 1980b, "Photocatalytic hydrogen production from water on Pt-free SrTiO<sub>3</sub> in alkali hydroxide solutions", *Nature*, v. 285, pp. 559-560.

WAGNER, F. T., SOMORJAI, G. A., 1980c, "Photocatalytic and photoelectrochemical hydrogen production on strontium titanate single crystals", *Journal of the American Chemical Society*, v. 102, pp. 5494-5502.

WANG, X., YANG, S., WANG, J., LI, M., JIANG, X., DU, G., LIU, X., CHANG, R. P. H., 2001, "Nitrogen doped ZnO film grown by the plasma-assisted metal-organic chemical vapor deposition", *Journal of Crystal Growth*, v. 226, pp. 123-129.

WANG, J., HOKKANEN, B., BURGHAUS, U., 2005, "Adsorption of CO<sub>2</sub> on pristine Zn-ZnO (0001) and defected Zn-ZnO(0001): A thermal desorption spectroscopy study", *Surface Science*, v. 577, pp. 158-166.

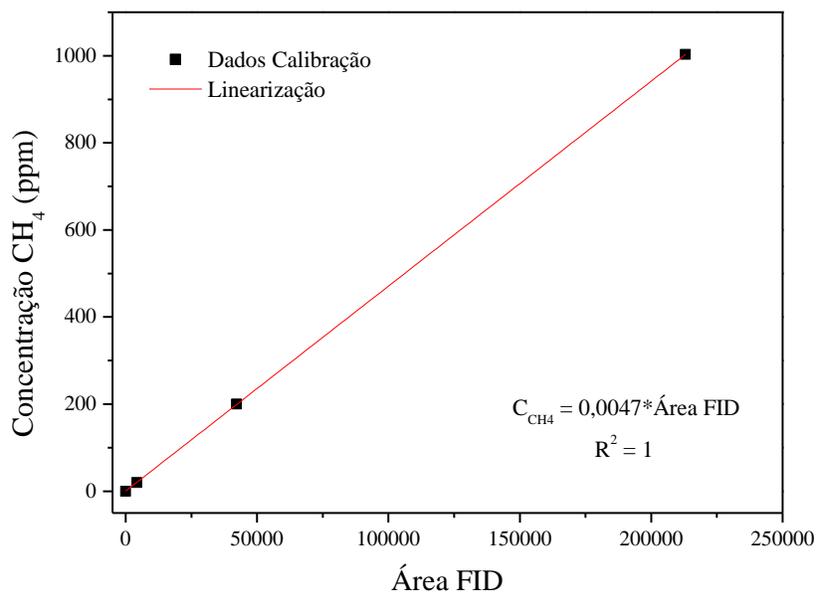
[www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends](http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends). Acesso em: 20 jan 2011, 09:45:23.

- [www.wwf.org.br/natureza\\_brasileira/reducao\\_de\\_impactos2/clima/mud/](http://www.wwf.org.br/natureza_brasileira/reducao_de_impactos2/clima/mud/). Acesso em: 16 jan. 2011, 15:32:21.
- WU, J. C. S., 2009, “Photocatalytic Reduction of Greenhouse Gas CO<sub>2</sub> to Fuel”, *Catalysis Surveys from Asia*, v. 13, pp. 30-40.
- XU, S., SUN, D. D., 2009, “Significant improvement of photocatalytic hydrogen generation rate over TiO<sub>2</sub> with deposited CuO”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 34, pp. 6096-6104.
- XU, C., CAO, L., SU, G., LIU, W., QU, X., YU, Y., 2010, “Preparation, characterization and photocatalytic activity of Co-doped ZnO Powders”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 497, pp. 373-376.
- YAHAYA, A. H., GONDAL, M. A., HAMEED, A., 2004, “Selective laser enhanced photocatalytic conversion of CO<sub>2</sub> into methanol”, *Chemical Physics Letters*, v. 400, pp. 206-212.
- YAMASHITA, H., KAWASAKI, S., ICHIHASHI, Y., *et al.*, 1998, “Characterization of Titanium–Silicon Binary Oxide Catalysts Prepared by the Sol-Gel Method and Their Photocatalytic Reactivity for the Liquid-Phase Oxidation of 1-Octanol”, *Journal Physical Chemistry B*, v. 102, pp. 5870-5875.
- YAMASHITA, H., HARADA, M., MISAKA, J., TAKEUCHI, M., IKEUE, K., ANPO, M., 2002, “Degradation of propanol diluted in water under visible light irradiation using metal ion-implanted titanium dioxide photocatalysts”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 148, pp. 257-261.
- YOONG, L. S., CHONG, F. K., DUTTA B. K., 2009, “Development of copper-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst for hydrogen production under visible light”, *Energy*, v. 34, pp. 1652-1661.
- YU, C. M. *Seqüestro florestal de carbono no Brasil – dimensões políticas socioeconômicas e ecológicas*. Disponível em: [www.ces.fgvsp.br/arquivos/Tese%20artigo%20Simpósio%20CO21.pdf](http://www.ces.fgvsp.br/arquivos/Tese%20artigo%20Simpósio%20CO21.pdf). Acesso em: 16 jan. 2011, 12:55:13.

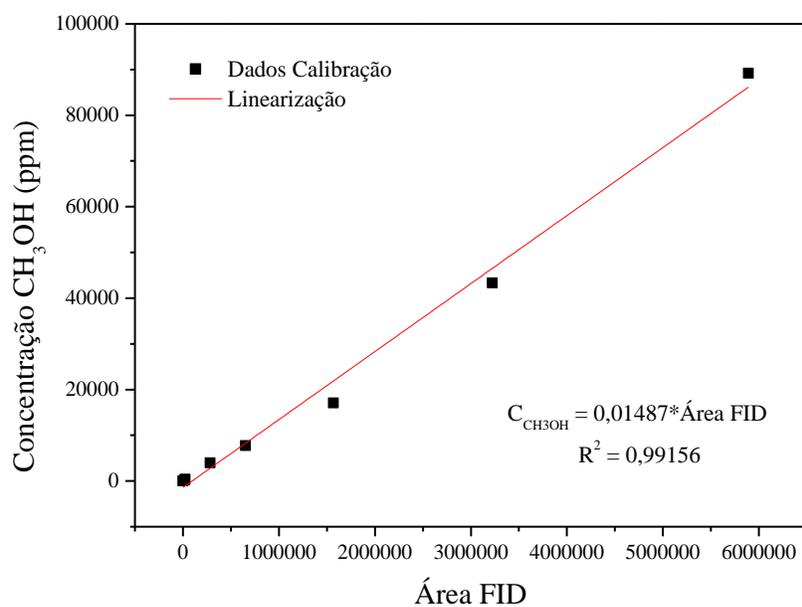
- ZHANG, H., BANFIELD, J. F., 2000, "Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates Insights from TiO<sub>2</sub>", *Journal Physical Chemistry B*, v. 104, pp. 3481-3487.
- ZHANG, Q-H., HAN, W-D., HONG, Y-J., YU, J-G., 2009, "Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>O on Pt-loaded TiO<sub>2</sub> catalyst", *Catalysis Today*, v. 148, pp. 335-340.
- ZHAO, Z., FAN, J., XIE, M., WANG, Z., 2009, "Photo-catalytic reduction of carbon dioxide with in-situ synthesized CoPc/TiO<sub>2</sub> under visible light irradiation", *Journal of Cleaner Production*, v. 17, pp. 1025-1029.

## Apêndice A

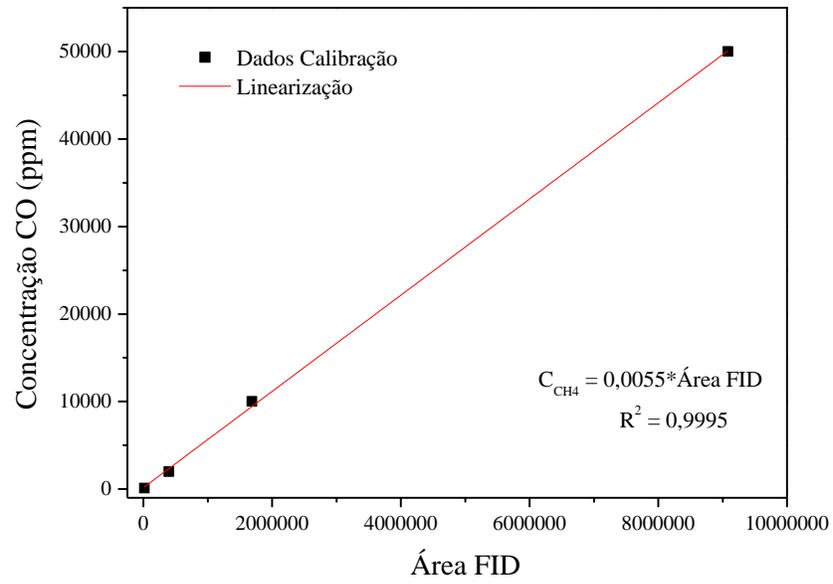
Curvas de Calibração para Quantificação dos Produtos na Fotorredução Catalítica de CO<sub>2</sub>.



**Figura A.1** – Curvas de Calibração para quantificação de CH<sub>4</sub>.



**Figura A.2** – Curvas de Calibração para quantificação de CH<sub>3</sub>OH.



**Figura A.3** – Curvas de Calibração para quantificação de CO.