



PROCESSO FOTOCATALÍTICO APLICADO À GERAÇÃO DE ENERGIA –
REDUÇÃO FOTOCATALÍTICA DE DIÓXIDO DE CARBONO

Virgílio José Martins Ferreira Neto

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.

Orientadoras: Vera Maria Martins Salim
Neuman Solange de Resende

Rio de Janeiro
Fevereiro de 2015

PROCESSO FOTOCATALÍTICO APLICADO À GERAÇÃO DE ENERGIA –
REDUÇÃO FOTOCATALÍTICA DE DIÓXIDO DE CARBONO

Virgílio José Martins Ferreira Neto

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^a. Vera Maria Martins Salim, D.Sc.

Dr^a. Neuman Solange de Resende, D.Sc.

Prof^a. Deborah Vargas Cesar, D.Sc.

Prof. Fábio Barboza Passos, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL
FEVEREIRO DE 2015

Ferreira Neto, Virgílio José Martins

Processo fotocatalítico aplicado à geração de energia
- Redução fotocatalítica de dióxido de carbono / Virgílio
José Martins Ferreira Neto – Rio de Janeiro:
UFRJ/COPPE, 2015.

XIII, 92 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Vera Maria Martins Salim

Neuman Solange de Resende

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa
de Engenharia Química, 2015.

Referências Bibliográficas: p. 74-77.

1. Fotorredução de CO₂. 2. Fotocatalisador cobre e
zinco. 3. Anatásio. 4. I. Salim, Vera Maria Martins *et al.* II.
Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE,
Programa de Engenharia Química. III. Título.

... viver quer dizer a soma dos sacrifícios das decepções, das derrotas e, finalmente, das vitórias que, um dia, nos permitirão, afinal, colher o fruto do nosso próprio esforço.

(Paulo Geyer)

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar gostaria de agradecer aos meus pais, Virgílio e Solange, que sempre demonstraram uma dedicação e amor infinitos e foram o porto seguro pra onde sempre pude retornar. Aos meus irmãos Paula e Rodrigo, pela descontração e apoio incondicionais e a toda a família que sempre foi muito unida e querida, muito obrigado! A Vanessa que com seu apoio e carinho me distraiu de todos os problemas e tornou mais brandos os momentos difíceis.

A toda equipe técnica do NUCAT, Anacleto, Carlos André, Juninho, Leila, Marta e Rodrigo. Por toda ajuda e disponibilidade. Aos companheiros de laboratório, Ayr, Macarrão e Priscilla, pela ajuda com a unidade. Aos amigos e colegas da turma da coppe/2012 Aiany, Liniker, Ana, Clara, Diego, Diogo, Sandra, Paola, Alana, Gilliani, Tiago, Rafael, Rayany, Luana, Mirella e todos os outros dessa turma incrível.

Ao Laboratório de Reatores, Cinética e Catálise (RECAT) da Universidade Federal Fluminense (UFF) pelo uso do equipamento para as análises de XPS.

Aos professores do PEQ pelo conhecimento transmitido, principalmente as minhas orientadoras pela jornada que levou ao crescimento profissional.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de mestrado concedida.

A todos que de alguma forma contribuíram para a conclusão deste trabalho mas cujos nomes não foram citados minhas desculpas e saibam que sempre serei muito grato.

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

PROCESSO FOTOCATALÍTICO APLICADO À GERAÇÃO DE ENERGIA – REDUÇÃO FOTOCATALÍTICA DE DIÓXIDO DE CARBONO

Virgílio José Martins Ferreira Neto

Fevereiro/2015

Orientadores: Vera Maria Martins Salim

Neuman Solange de Resende

Programa: Engenharia Química

Este trabalho estuda a fotorredução de CO₂ para a geração de produtos de alto teor energético tendo como motivações sua utilização como matéria-prima e da luz solar como fonte de energia renovável. O objetivo principal é a avaliação da promoção do CuO e seu efeito sinérgico com ZnO em um fotocatalisador a base de TiO₂. Numa primeira etapa realizou-se um estudo preliminar da influência dos parâmetros temperatura, concentração de base no meio e teor de CuO no fotocatalisador para maximizar a produção de metano e eficiência quântica. Posteriormente foi estudada a influencia do teor de CuO (0%-8%), parâmetro estimado como o mais relevante e analisados possíveis caminhos reacionais.

Os fotocatalisadores foram sintetizados por impregnação ao ponto úmido e caracterizados pelas técnicas de adsorção de N₂, FRX, MEV-EDS, DRX, XPS e DRS UV_{vis}. Os resultados mostraram que os fotocatalisadores apresentaram superfície específica entre 55 e 78 m²·g⁻¹ e “bandgap” de 2,8 a 3,2 eV sendo identificado que o cobre no estado de oxidação Cu²⁺ na superfície. Foram observadas diferenças significativas na morfologia dos catalisadores contendo teores de CuO de 2% a 8%, com aglomeração da fase tenorita para as concentrações superiores a 5% de CuO.

Observou-se a formação de H₂, CH₄, hidrocarbonetos até C₃, assim como CO, CH₃OH, CH₂O, CHOOH. O teor de 2% de CuO em um fotocatalisador ZnO/TiO₂ foi avaliado como teor que apresentou maior quantidade de produtos. O efeito da adição do óxido de cobre para produção do CH₃OH foi evidenciado sendo estimadas taxas de produção 1,6 e 5,7 μmol·gcat⁻¹·h⁻¹ para o CH₄ e CH₃OH, respectivamente. Na rota preliminar sugerida, o CO possui um caminho reacional diferente dos outros compostos orgânicos e o metanol é um produto concorrente para formação dos hidrocarbonetos.

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 CO₂ FOR GENERATION OF HIGH ENERGETIC CONTENT PRODUCTS

Virgílio José Martins Ferreira Neto

February/2015

Advisors: Vera Maria Martins Salim
Neuman Solange de Resende

Department: Chemical Engineering

This work studies the photoreduction of CO₂ for generating high-energy products having as motivations its use as raw material and sunlight as a source of renewable energy. The main objective is the evaluation of promotion with CuO and the synergistic effect of addition ZnO on a photocatalyst TiO₂ based. In the first step was carried out a preliminary study of the influence of temperature parameters, base concentration in the solution and CuO content in the photocatalyst for maximize methane production and quantum efficiency. Subsequently it was studied the influence of CuO content (0% -8%), estimated as the most relevant parameter and analyzed the possible reaction pathways.

The photocatalysts were synthesized by the wet point impregnation method and characterized by; N₂ adsorption techniques, XRF, SEM-EDS, XRD, XPS and DRS UVvis. The results showed that the photocatalyst exhibited specific surface area between 55 and 78 m²·g⁻¹ and "bandgap" 2.8 to 3.2 eV, being identified that the copper is in the oxidation state of Cu²⁺ on the surface. Significant differences were observed in morphology of the catalyst containing CuO content of 2% to 8%, with a cluster phase of the tenorita for concentrations greater than 5% CuO.

We observed the formation of H₂, CH₄, through C3 hydrocarbons, as well as CO, CH₃OH, CH₂O, CHOOH. The 2% CuO content in a ZnO/TiO₂ photocatalyst was evaluated as content with the highest amount of products. The effect of adding copper oxide to the production of CH₃OH was evidenced estimated production rates being 1.6 to 5.7 μmol·gcat⁻¹·h⁻¹ for CH₄ and CH₃OH. In the preliminary suggested route, the CO has a different reaction path of other organic compounds and methanol is a competing product for the formation of hydrocarbons.

Sumário

1.	Introdução	1
1.1.	Objetivo:.....	4
2.	Fundamentos teóricos na fotocatalise.....	5
2.1.	Processos eletrônicos no fotocatalisador	5
2.2.	Energia de Bandgap	6
2.2.1.	Recombinação elétron-lacuna.....	7
3.	Revisão bibliográfica.....	10
3.1.	Fotorredução do dióxido de carbono	10
3.2.	Fotodecomposição da água	13
3.3.	Mecanismos.....	13
3.4.	Fotocatalisadores.....	17
3.4.1.	Óxido de cobre como promotor	21
3.4.2.	Estrutura eletrônica	24
3.5.	Parâmetros reacionais	26
3.5.1.	Temperatura	26
3.5.2.	Concentração de NaOH.....	27
3.5.1.	Teor de óxido de cobre	28
3.6.	Eficiência	30
4.	Metodologia experimental.....	32
4.1.	Preparação de fotocatalisadores.....	32
4.2.	Caracterização de fotocatalisadores	33
4.2.1.	Adsorção de nitrogênio	34
4.2.2.	Fluorescência de raios-X.....	34
4.2.3.	Microscopia eletrônica de varredura	34
4.2.4.	Difração de raios-X	35
4.2.5.	Espectroscopia de refletância difusa no UV _{visível}	35
4.2.1.	Espectroscopia fotoeletrônica de Raios-X.....	36
4.3.	Teste de desempenho	36

4.3.1.	Planejamento experimental.....	36
4.3.2.	Sistema reacional	38
4.3.3.	Estimação de parâmetros	41
5.	Resultados	42
5.1.	Caracterização dos fotocatalisadores.....	42
5.1.1.	Propriedades texturais e composição química	42
5.1.2.	Propriedades morfológicas e microestruturais.....	44
5.1.1.	Espectroscopia fotoeletrônica de Raios-x	52
5.1.2.	Espectroscopia de refletância difusa no UV _{visível}	54
5.2.	Teste de desempenho	56
6.	Conclusões.....	70
7.	Referência bibliográfica	74
8.	Apêndice	78
8.1.	Resultados dos testes catalíticos	78
8.2.	Métodos analíticos para o teste de desempenho	84
8.3.	Análise MEV	87
8.4.	Métodos de cálculos	89
8.4.1.	Bandgap - Gráfico de Tauc	89
8.4.1.	Quantificações de produtos dos testes de desempenho	90
8.4.2.	Composição superficial por XPS	91
8.4.3.	Eficiência quântica	92

Lista de figuras

Figura 1 - Ambiente para utilização da fotorredução do carbono. Adaptado de (TAHIR; AMIN, 2013).....	2
Figura 2 – Aplicações da fotocatalise, adaptado de (NAKATA; AKIRA; FUJISHIMA, 2012).....	3
Figura 3 – Transferências de elétrons entre as moléculas em fotorreações.	5
Figura 4 – Representação dos níveis de energia de semicondutores e pares redox.	7
Figura 5 – Rotas de recombinação elétron-lacuna	8
Figura 6 – Esquema da formação da camada carregada e dobra da banda.....	9
Figura 7 - Esquema da barreira Schottky	9
Figura 8 – Histórico do número de publicações sobre fotorredução do CO ₂ ...	10
Figura 9 - Taxas de produção do metano por fotorredução catalítica do CO ₂ para diferentes sistemas reacionais (Adaptado de (Liu, 2012)).....	12
Figura 10 - Taxas de produção do metanol por fotorredução catalítica do CO ₂ para diferentes sistemas reacionais (Adaptado de (Liu, 2012)).....	12
Figura 11 - Reações de oxidação da água para produção do radical hidrogênio.	13
Figura 12 - Rotas do formaldeído (A), carbono (B) e glioxal (C), adaptado de Habisreutinger et. al. 2013.....	14
Figura 13 - Mecanismo adaptado de Liu et al., (2012).....	15
Figura 14 - Mecanismo adaptado de Gattrell et. al., (2006).	15
Figura 15 - Mecanismo adaptado de LO <i>et al.</i> , (2007).....	16
Figura 16 – Mecanismo adaptado de SUBRAHMANYAM, et al. (1999).....	16
Figura 17 – Classificação de fotocatalisadores de redução. Adaptado de (TAHIR; AMIN, 2013).....	17
Figura 18 -Histórico do número de publicações sobre o uso de TiO ₂ em fotocatalise	18
Figura 19 – Histórico do número de publicações sobre o uso de ZnO em fotocatalise.	19
Figura 20 – Distribuição da energia do espectro solar.	20
Figura 21 - Histórico do número de publicações sobre o uso de CuO em fotocatalise	22
Figura 22 - Fases cristalinas do óxido de titânio - (A) Rutilo (B) Broquita (C) Anatásio. Figura retirada da Wikicommons.....	24

Figura 23 - Estrutura cristalina do ZnO - (A) Blenda de zinco, (B) Wurtzita - Figura retirada da Wikicommons	25
Figura 24 - Formas cristalinas do óxido de cobre - (A) Cuprita, (B) Tenorita. - Figura retirada da Wikicommons	26
Figura 25 - Efeito do teor de CuO na produção de metanol e na dispersão. TSENG <i>et al.</i> (2002)	29
Figura 26 – Esquema do procedimento de preparação do fotocatalisador.	33
Figura 27 - Esquema da unidade de fotorredução catalítica de CO ₂	39
Figura 28 - Unidade de fotorredução do CO ₂	39
Figura 29 - Fotorreator catalítico.....	40
Figura 30 - Isoterma da adsorção de N ₂ para as amostras TiO ₂ , Zn/Ti e 5Cu/Zn/Ti.....	43
Figura 31 - Micrografias de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo dos fotocatalisadores (a) TiO ₂ e (b) Zn/Ti.....	44
Figura 32 – Micrografias de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo das regiões distintas da amostra – 2Cu/Zn/Ti.....	45
Figura 33 - Micrografias de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo das regiões distintas da amostra - 5Cu/Zn/TiO ₂	45
Figura 34 - Micrografias de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo das regiões distintas da amostra - 8Cu/Zn/TiO ₂	46
Figura 35 - Micrografia de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo e análise da energia de dispersão de raios-X da região 1 do fotocatalisador 8Cu/Zn/Ti.....	47
Figura 36 - Micrografia de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo e análise da energia de dispersão de raios-X da região 2 do fotocatalisador 8Cu/Zn/Ti.....	48
Figura 37 - Difratoograma do dióxido de titânio preparado.	49
Figura 38 - Difratoograma da amostra Zn/Ti.....	49
Figura 39 – Difratoogramas comparativos das amostras de Zn/Ti impregnadas com CuO.	50
Figura 40 - Espectros de XPS na região do orbital Cu 2p para as amostras com 2, 5 e 8% de CuO.	53
Figura 41 - Espectro de DRS UV visível para os fotocatalisadores com CuO, ZnO e TiO ₂	55
Figura 42 – Gráfico do método de Tauc para cálculo do bandgap.....	55
Figura 43 – Tréplicas do ponto central para a formação de CH ₄	57
Figura 44 – Variância analisada pelo teste t de Student para o ponto central..	57

Figura 45 - Distribuição de produtos no teste de melhor desempenho (70C/0,1M/2%).....	58
Figura 46 - Variação da produção de metano e metanol pelo teor de CuO. (70C/0,1M).....	61
Figura 47 - Produção de metano, com e sem a presença de CuO. (70C/0,1M)	62
Figura 48 - Produção de metanol com e sem a presença de CuO. (70C/0,1M).....	63
Figura 49 - Variação da produção de metanol pelo teor de CuO. (70C/0,1M)..	64
Figura 50 – Produção em 20 h de reação para diferentes teores de CuO. (70C/0,1M).....	65
Figura 51 - Produção de hidrogênio e eficiência quântica nos testes de desempenho pelo teor de CuO. (70C/0,1M)	67
Figura 52 – Produção de CO e produtos da fotorredução do CO ₂	68
Figura 53 - Produção de metanol e de hidrocarbonetos após 20 horas de reação.	69
Figura 54 - Esquema de rota reacional proposto.	70
Figura 55 - Curva de dissolução para agitação de 700 rpm e vazão de CO ₂ de 1000 ml/min.	84
Figura 56 – Microscopia para região 1 do fotocatalisador TiO ₂	87
Figura 57 – Microscopia para região 1 do fotocatalisador Zn/Ti.....	87
Figura 58 - Microscopia para região 1 do fotocatalisador 2Cu/Zn/Ti	88
Figura 59 - Microscopia para região 2 do fotocatalisador 2Cu/Zn/Ti	88
Figura 60 - Microscopia para região 1 do fotocatalisador 5Cu/Zn/Ti	88
Figura 61 - Microscopia para região 2 do fotocatalisador 5Cu/Zn/Ti	88
Figura 62 - Microscopia para região 1 do fotocatalisador 8Cu/Zn/Ti	89
Figura 63 - Microscopia para região 1 do fotocatalisador 8Cu/Zn/Ti	89
Figura 64 - Regressão linear do gráfico de Tauc para os fotocatalisadores preparados	90
Figura 65 - Esquema das dimensões do reator fotocatalítico.	92

Lista de tabelas

Tabela 1 - Resultados selecionados de temperaturas para diferentes sistemas reacionais.	27
Tabela 2 - Resultados selecionados de concentração de NaOH para diferentes sistemas reacionais.	28
Tabela 3 - Resultados selecionados de melhores teores de óxido de cobre para diferentes sistemas reacionais.	30
Tabela 4 - Composição química nominal e codificação dos fotocatalisadores.	33
Tabela 5 - Parâmetros de varredura para a XPS.	36
Tabela 6 – Valores das variáveis para os limites do planejamento experimental.	37
Tabela 7 – Ordenamento do planejamento de experimentos fatorial.	37
Tabela 8 - Condições de análise e nomenclatura dos testes de desempenho.	38
Tabela 9 - Propriedades texturais e composição química dos catalisadores preparados.	42
Tabela 10 - Diâmetros médios de cristalito das fases identificadas dos fotocatalisadores.	51
Tabela 11 – Concentração mássica (FRX) e superficial (XPS).	53
Tabela 12 - Relação molar para fase mássica (FRX) e superficial (XPS).	54
Tabela 13 – Valores de bandgap.	55
Tabela 14 – Medidas da eficiência quântica e formação de CH ₄ após 20h de irradiação.	59
Tabela 15 - Parâmetros do ajuste linear para eficiência quântica e formação de metano.	60
Tabela 16 – Valores de eficiência quântica para cada teor de CuO.	65
Tabela 17 - Tempo de retenção dos compostos na coluna PoraPack-Q.	86
Tabela 18 - Tempo de retenção dos compostos na coluna COX.	86
Tabela 19 - Tempo de retenção dos compostos na coluna CP-WAX 52 CB.	87

1. Introdução

A energia é essencial para sustentar as necessidades primárias, bem como para manter o estilo de vida moderno. Cada vez mais a demanda de energia aumenta, devido à melhoras na qualidade de vida, a industrialização e o aumento da população. O mundo se baseia na oferta de energia e matéria prima barata advinda do petróleo e outros combustíveis fósseis. Entretanto, os combustíveis fósseis são finitos e fonte de uma grande preocupação ambiental.

Com a queima de hidrocarbonetos há a geração do dióxido de carbono (CO_2), uma substância sem potencial energético. O simples descarte e acúmulo do carbono na atmosfera podem gerar problemas de mudanças climáticas (KESSEL, 2000). Portanto, é importante a reutilização ou a captura do CO_2 para o fechamento do ciclo. Neste contexto a utilização do CO_2 via redução química para produzir compostos de maior energia como metano e metanol oferece uma alternativa para lidar com este problema. Comparativamente a opções da energia elétrica, a geração de combustíveis líquidos e gasosos tem a vantagem da alta densidade de energia armazenada na ligação C-H, que facilita o armazenamento, além de ser compatível com o atual sistema.

Existem algumas tecnologias para produção dos combustíveis a partir do CO_2 . A rota da reforma térmica converte o CO_2 a gás de síntese (CO e H_2), porém a reação é endotérmica e o saldo de energia global é negativo (TAHIR; AMIN, 2013). Outra opção é a rota biológica, cujo uso de algas apresenta a melhor conversão, mas é um processo complexo, ainda de alto custo e pouco robusto (LIU et al., 2012b). Uma opção interessante para simplificar o processo, possibilitando a síntese de combustíveis a partir de luz solar, água e CO_2 a temperaturas baixas é a conversão fotocatalítica também chamada de fotossíntese artificial.

Segundo HABISREUTINGER et al., (2013), a energia luminosa proveniente do sol que atinge a terra durante uma hora é aproximadamente igual ao consumo mundial anual de energia. Logo, captar a energia solar e armazenar na forma de combustíveis pode ser uma forma promissora de atender a demanda atual e futura de energia. O CO_2 ao invés de ser um resíduo indesejado e potencialmente perigoso ao planeta pode se tornar uma matéria prima de carbono e substituir os combustíveis fósseis. Além de produzir combustíveis, alguns produtos da conversão de CO_2 podem ser usados em outros ramos da química de síntese.

O ambiente no qual seria aplicada essa tecnologia se encontra esquematizado a Figura 1. Neste esquema o CO_2 , proveniente de diversas fontes como plantas industriais ou coletado da atmosfera, sofre a fotorredução, gerando metanol, hidrocarbonetos leves e gás de síntese. Esse gás de síntese pode ser utilizado para a produção de mais hidrocarbonetos, aumentando a produção de combustíveis.

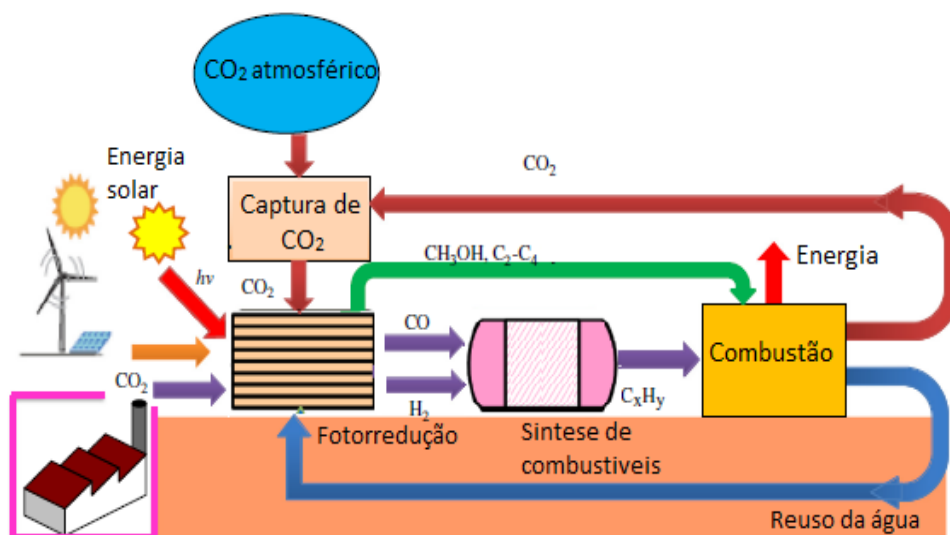


Figura 1 - Ambiente para utilização da fotorredução do carbono. Adaptado de (TAHIR; AMIN, 2013)

A tecnologia de fotocatalise já é bem conhecida, ela corresponde ao ramo da catálise que utiliza energia luminosa. Dentre as diversas aplicações atuais da fotocatalise, Figura 2, se destacam a remoção de poluentes do ar e da água, o efeito esterilizante, a aplicação em superfícies autolimpantes e a conversão da energia solar em energia química, como hidrogênio ou compostos orgânicos.

A reação de fotorredução é feita em uma interface sólido-líquido ou sólido-gás, por meio de um fotocatalisador, que é a substância que pode alterar a taxa de uma reação química com a irradiação de luz. O principal papel do fotocatalisador é absorver a luz gerando cargas propicias a catalisar uma reação química.

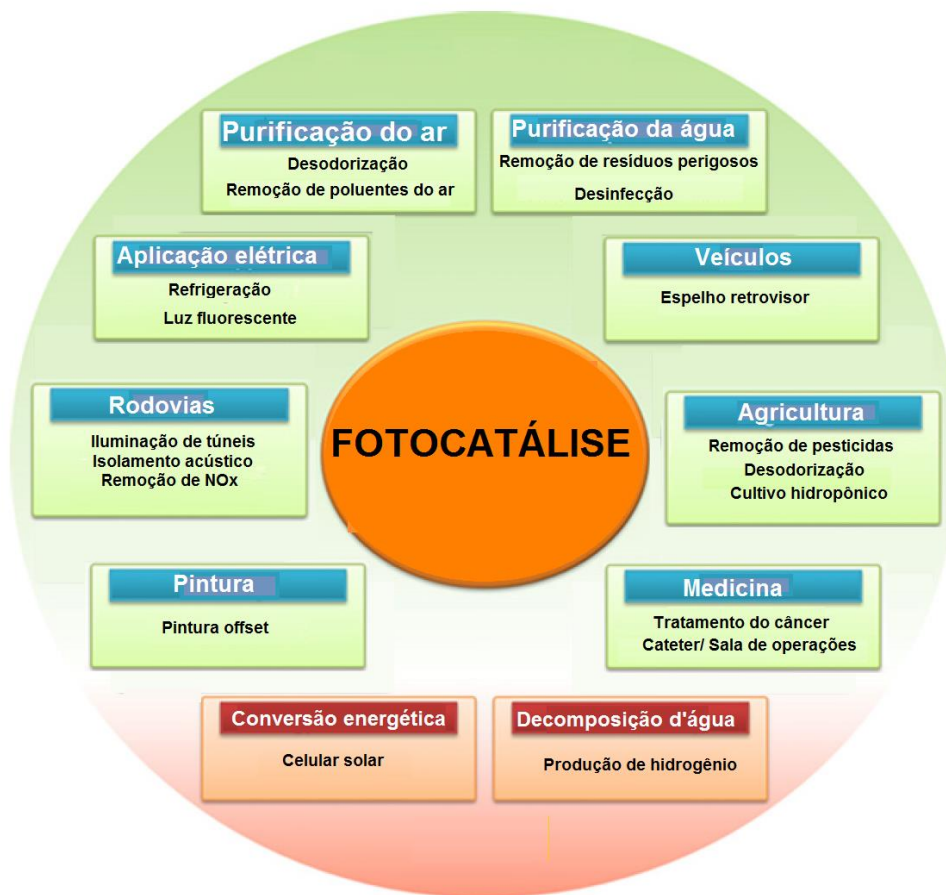


Figura 2 – Aplicações da fotocatalise, adaptado de (NAKATA; AKIRA; FUJISHIMA, 2012)

A fotocatalise foi observada inicialmente em 1921, por Renz, que relatou a mudança de coloração do óxido de titânio na presença da luz. Outros autores apontam que o fenômeno de fotocatalise foi inicialmente relatado em 1952, quando Brealey e Uri, usaram um fotocatalisador sob radiação ultravioleta (UV) para oxidação do álcool etílico. Porém, a maioria atribui à Honda e Fujishima (FUJISHIMA & KIKUCHI, 1972) o primeiro marco da fotocatalise ao promover, em 1972, a foto-oxidação da água usando eletrodos de dióxido de titânio (TiO₂).

Atualmente na fotocatalise os fotocatalisadores mais utilizados são o dióxido de titânio e o óxido de zinco (ZnO) por reunirem características bastante interessantes. Tipicamente, o processo é mais eficiente sobre a superfície de um metal, óxido de metais ou mesmo nano-partículas. Portanto muita ênfase é colocada na nanoestruturação e dispersão destes compostos. O óxido de cobre tem sido um material bastante estudado na fotorredução catalítica de CO₂. A presença de cobre associada ao fotocatalisador desempenha um papel importante, aumentando significativamente a produção, principalmente do metanol.

O processo de fotorredução de CO_2 tem um mecanismo bastante complexo, com ramificações que conduzem a diversos produtos ao mesmo tempo. Isto inspirou muitos estudos voltados para a compreensão do mecanismo e ao controle de sua seletividade.

Apesar de quase duas décadas de pesquisa sobre a redução fotocatalítica de CO_2 , a comunidade científica ainda tem um longo caminho para tornar este processo eficiente. É um processo com muitas questões não resolvidas relativas ao seu mecanismo, ao efeito da composição do fotocatalisador, papel do óxido de cobre, entre outros parâmetros. Nesse sentido o presente estudo tem como objetivo ajudar a elucidar algumas dessas questões.

1.1. Objetivo:

A possibilidade de produção de combustíveis a partir de CO_2 e da energia solar é um campo muito promissor da engenharia química, porém essa tecnologia ainda precisa de muitos avanços até se tornar comercialmente viável. O trabalho tem como objetivo aprofundar a pesquisa sobre o papel do óxido de cobre na fotorredução catalítica do CO_2 e pode ser expresso nos seguintes objetivos específicos:

- Sintetizar o fotocatalisador $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{TiO}_2$ e caracteriza-lo quanto as suas propriedades físico-químicas determinantes do desempenho com objetivo de aprofundar o estudo sobre o papel do cobre.
- Analisar usando um planejamento experimental o efeito dos parâmetros: temperatura, concentração de NaOH e teor metálico de CuO na eficiência da fotorredução catalítica do CO_2 .
- Avaliar a atuação do CuO na fotorredução e a sua atuação para a produção de metanol.
- Definir qual o melhor teor do CuO para fotorredução do CO_2 no fotocatalisador ZnO/TiO_2 .
- Discutir as rotas reacionais pelas quais acontece a fotorredução do CO_2 .

2. Fundamentos teóricos na fotocatalise

2.1. Processos eletrônicos no fotocatalisador

Os processos de transferência de elétrons na superfície do fotocatalisador podem ser divididos entre os processos em que a foto indução é feita na molécula-alvo ou no fotocatalisador. A Figura 3 mostra a diferença de foto indução na transferência de elétrons entre a molécula aceptora (A) e a doadora (D).

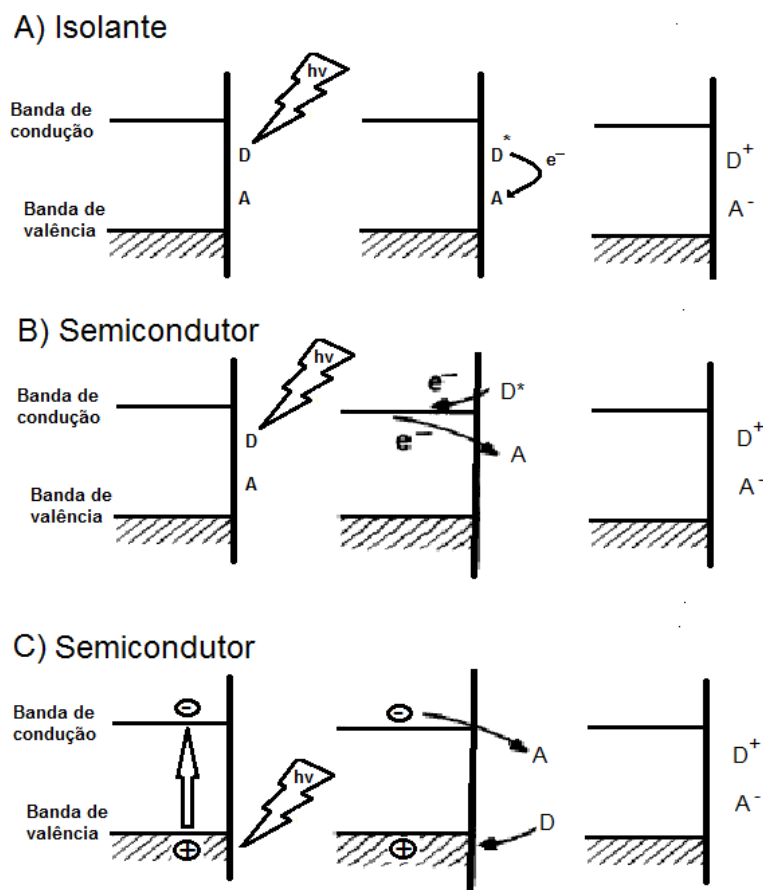


Figura 3 – Transferências de elétrons entre as moléculas em fotorreações.

Alguns fotocatalisadores não têm níveis de energia acessíveis, nesse caso, a transferência de elétrons ocorre diretamente entre moléculas sendo que uma ou ambas delas foram fotoinduzidas (Figura 3 - parte A). Quando o substrato apresenta

níveis de energia acessíveis, ele pode intermediar a transferência de elétrons (Figura 3 - parte B). O terceiro caso é quando a excitação inicial ocorre na superfície. Ocorre uma separação de cargas e é possível a reação delas com espécies adsorvidas no fotocatalisador (Figura 3 - parte C). Esse último caso é o mais comum entre os processos fotocatalíticos envolvendo semicondutores óxidos e será o foco deste trabalho.

2.2. Energia de Bandgap

Semicondutores ao contrário de metais que possuem um contínuo de estados eletrônicos possuem uma região em que não há níveis de energia possíveis. Essa região vazia compreendida entre o topo da camada de valência (cv) e o fundo da camada de condução (cc) é chamada de banda proibida ou mais comumente de *bandgap*. Uma vez que a excitação causada pela absorção do fóton é suficientemente forte para vencer o *bandgap*, são produzidos estados eletrônicos excitados, com a passagem de um elétron para camada de valência formando uma lacuna positiva na camada de condução. O fenômeno catalítico ocorre quando o elétron reduz uma molécula na superfície e a lacuna oxida uma espécie doadora de elétrons adsorvida, como mostrado na Figura 5.

Além do tamanho do bandgap outro fator importante é a sua posição, pois tanto a formação quanto a taxa de transferências de cargas em um fotocatalisador depende conjuntamente do bandgap do material, com o potencial redox das espécies adsorvidas. A habilidade do semicondutor de fazer a transferência eletrônica depende termodinamicamente se o acceptor de elétron tem um potencial mais positivo do que a banda de condução do semicondutor e se o doador de elétron tem um potencial mais negativo do que a banda de valência. Assim o acceptor de elétrons pode sofrer a redução no fotocatalisador absorvendo os elétrons e o doador sofrer a oxidação ao doar elétrons para as lacunas. As energias de bandgap de vários semicondutores estão relacionadas com alguns pares redox na Figura 4.

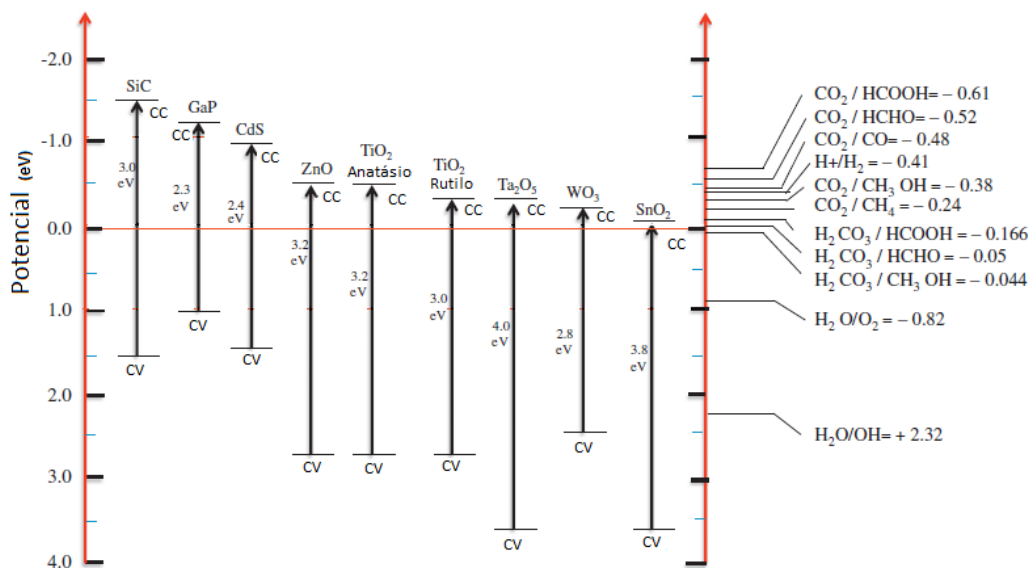


Figura 4 – Representação dos níveis de energia de semicondutores e pares redox.

2.2.1. Recombinação elétron-lacuna

Os semicondutores fotocataliticamente ativos apresentam diversos fatores importantes para o seu desempenho. Dentre eles, a estabilidade do fotocatalisador quando iluminado, a sua eficiência quântica, a seletividade dos produtos e a amplitude de onda em que ele é ativo. Esses fatores limitantes podem ser contornados por modificações na superfície desse fotocatalisador, que basicamente inspiram três grandes linhas de pesquisas: a inibição da recombinação eletrônica das cargas que acarreta no aumento da eficiência, o aumento da zona de absorção de energia luminosa, para aumentar a energia absorvida e a mudança da seletividade dos produtos para outros de maior interesse. (LIU et al., 2012b).

A fotocatalise é bem sucedida se houver a transferência do elétron e da lacuna formados no fotocatalisador para o reagente adsorvido na superfície do mesmo. Porém, como se pode acompanhar na Figura 5, uma vez formado o par elétron-lacuna, há diversas outras rotas concorrentes. Uma dessas rotas é a recombinação eletrônica no fotocatalisador, ou ainda a recombinação superficial, caso as cargas não venham a reagir com espécies adsorvidas (LINSEBIGLER; LU; YATES, 1995).

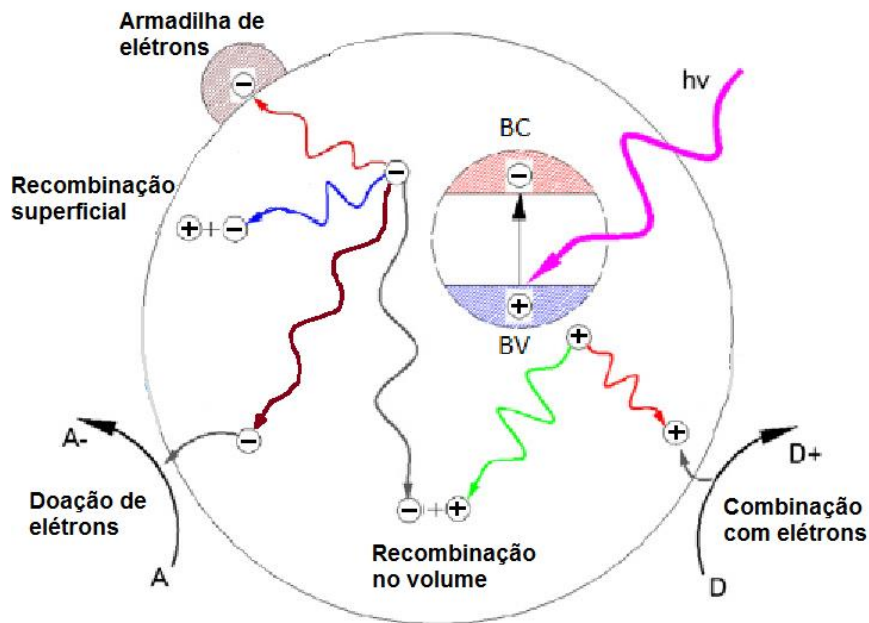


Figura 5 – Rotas de recombinação elétron-lacuna

Portanto, a eficiência do fotocatalisador depende da minimização da recombinação elétron-lacuna. Para aumentar a vida útil da separação do elétron e da lacuna pode ser utilizada uma armadilha que suprime essa recombinação. Essas armadilhas podem ser formadas por irregularidades na rede cristalina, que ocorrem naturalmente e criam zonas com estados eletrônicos diferentes da vizinhança. Essas irregularidades dificultam a recombinação elétron-lacuna e dependem do método de preparação, pois são geradas nesta etapa.

Outra forma de armadilha para elétron é a formação da barreira Schottky. Alguns autores atribuem a melhora de desempenho de fotocatalisadores a esse fenômeno. (LINSEBIGLER; LU; YATES, 1995), (TSENG; CHANG; WU, 2002), (OHTANI, 2010) Uma forma eficiente de formar a barreira Schottky é em um sistema de semicondutores ou um sistema condutor metal em que há uma conexão eletrônica entre eles que possibilite a mobilidade de elétrons. (LINSEBIGLER; LU; YATES, 1995) A Figura 6 mostra o comportamento das camadas com a mobilidade de cargas pelo semicondutor. A existência de cargas positivas na interface (parte B) aumenta a quantidade de elétrons na superfície do semicondutor e dobra a camada. A situação inversa, quando cargas negativas se acumulam na interface, leva a uma dobra inversa (parte C).

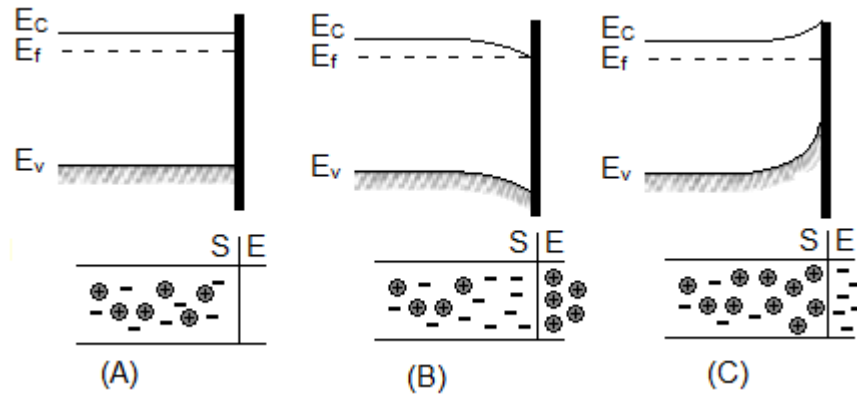


Figura 6 – Esquema da formação da camada carregada e dobra da banda.

Uma vez que ambos os materiais tem níveis diferentes de energia, o encontro deles forma uma barreira unidirecional para mobilidade dos elétrons, como mostrado na Figura 7. No caso mostrado, o metal é quem tem um nível energético maior e ocorre o acúmulo de cargas negativas no metal e positivas no semiconductor. Essa barreira formada na interface é chamada de barreira Schottky.

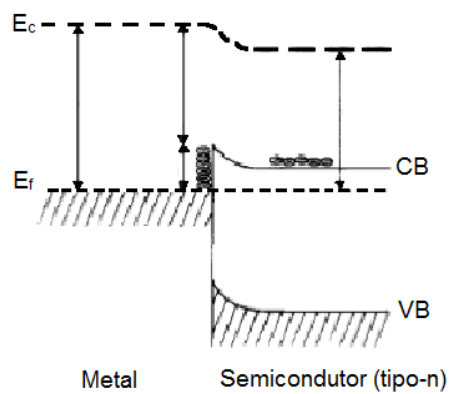


Figura 7 - Esquema da barreira Schottky

3. Revisão bibliográfica

3.1. Fotorredução do dióxido de carbono

O CO₂ é uma molécula linear, sem momento dipolar. Sua solubilidade em água é baixa, 1,7 g/l na CNTP, o que dificulta reações heterogêneas em meio aquoso. É um produto com energia muito baixa, vide sua entalpia de formação com valor de -393,5 kJ·mol⁻¹, adequado, portanto, para aproveitamento energético.

O CO₂ é pouco utilizado pela indústria química, dentre as aplicações industriais as mais importantes são a gaseificação de refrigerantes e como conteúdo de extintores de incêndio. Na indústria química é matéria prima para produção de uréia e metanol. Porém, sua emissão em larga quantidade, principalmente por motores de combustão, leva a um acúmulo na atmosfera (MOTA *et al.*, 2014).

Dentre os processos que utilizam o CO₂ a fotorredução é uma tecnologia o estudada, como mostra a Figura 8. Apesar da intensificação de estudos nesta área ainda existem inúmeras questões que precisam ser aprofundadas e esclarecidas.

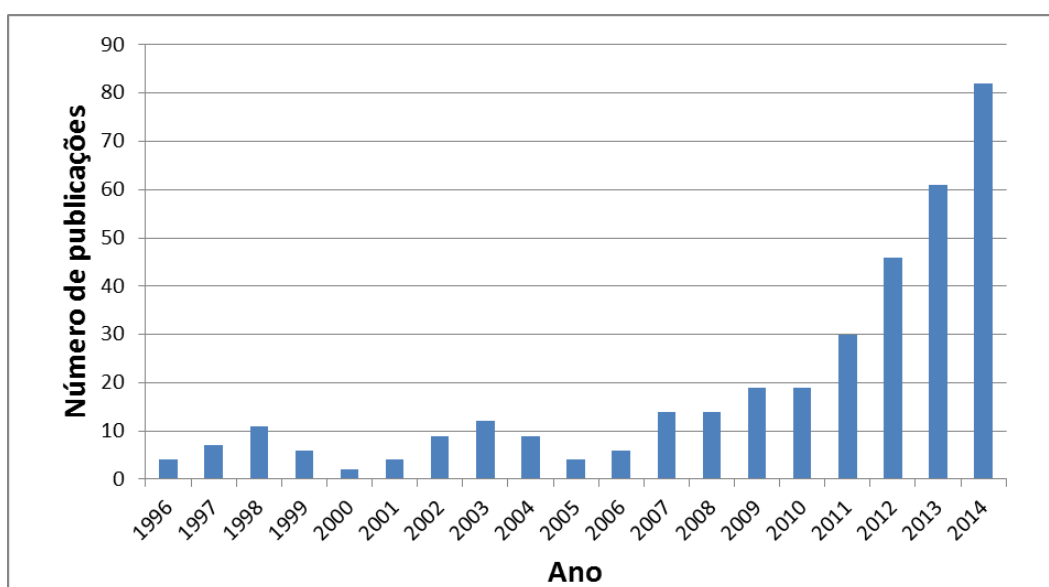


Figura 8 – Histórico do número de publicações sobre fotorredução do CO₂¹.

¹ Pesquisa na base de dados Web of Knowledge com as palavras "Photocatalytic AND reduction AND CO2" na Web of Knowledge. Realizada 15/04/2015.

O processo de quebra da ligação C-O e formação da ligação C-H para a redução do CO₂ é um processo complexo. Os métodos de produção de hidrocarbonetos envolvem processos multi-eletrônicos, com etapas de transferência de elétrons e prótons. A complexidade do processo de fotorredução, aliada a grande diversidade de sistemas reacionais, condições e fotocatalisadores empregados gera uma grande variedade de produtos formados.

Analisando recentes artigos de revisão sobre o tema, (LIU et al., 2012b)(HABISREUTINGER; SCHMIDT-MENDE; STOLARCZYK, 2013)(ANPO, 2013)(TAHIR; AMIN, 2013), pode-se resumir os principais produtos da fotorredução do CO₂, em ordem decrescente: metano (CH₄), metanol (CH₄O), ácido fórmico (Ácido metanoico, CH₂O₂), eteno (C₂H₄), etano (C₂H₆), hidrogênio (H₂), monóxido de carbono (CO), formol (Metanal, CH₂O). Também foram produzidos em alguns sistemas, o ácido oxálico (ácido etanodióico), o acetaldeído (etanal), acetona (propanona), etanol, álcoois superiores e hidrocarbonetos superiores. Dentre eles, metano e o metanol são os produtos que estão presentes na maioria dos artigos sobre a fotorredução do CO₂.

Quanto à quantidade produzida, há consenso de que ainda existe um longo caminho a ser percorrido até que um processo eficiente e economicamente viável seja alcançado. Segundo HABISREUTINGER *et. al.* (2013), as maiores taxas de formação encontradas não excedem dezenas de $\mu\text{mols}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ de metano. LIU *et al.*, (2012) fizeram uma comparação entre conversões encontradas na literatura para metano e metanol, Figura 9 e Figura 10. As conversões variaram muito, devido a sua dependência de diversos fatores como: dopantes, intensidade luminosa, sistemas e condições reacionais.

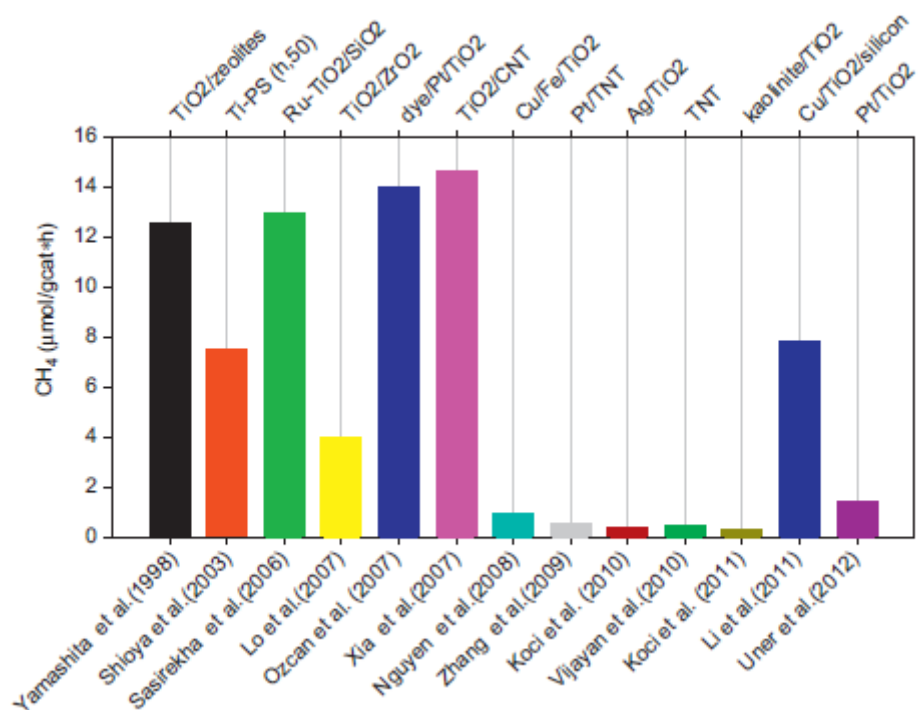


Figura 9 - Taxas de produção do metano por fotorredução catalítica do CO₂ para diferentes sistemas reacionais (Adaptado de (Liu, 2012))

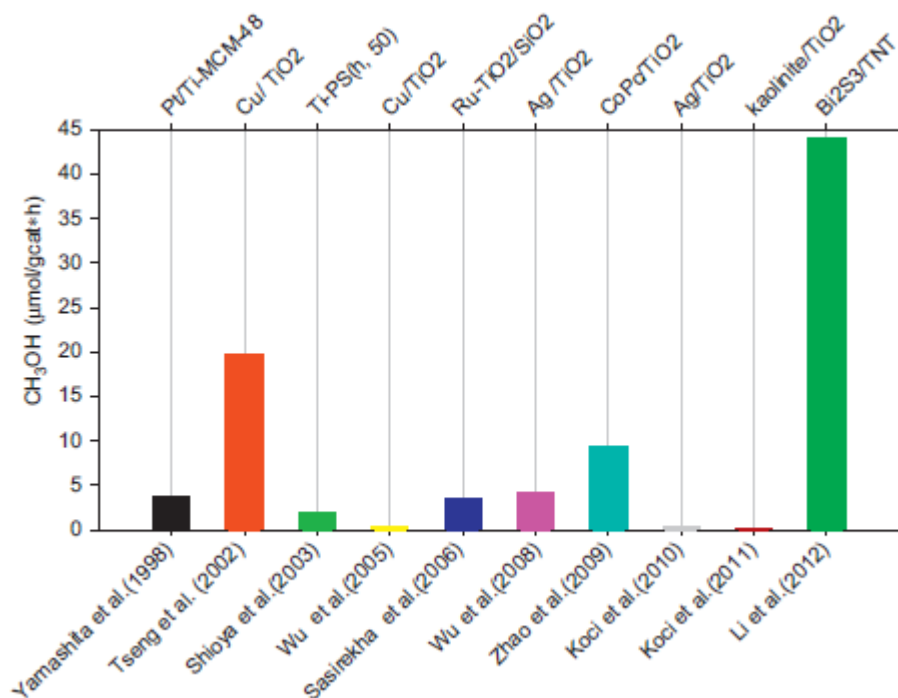


Figura 10 - Taxas de produção do metanol por fotorredução catalítica do CO₂ para diferentes sistemas reacionais (Adaptado de (Liu, 2012))

3.2. Fotodecomposição da água

Na fotorredução do CO₂ em meio aquoso, a dissociação da água é uma etapa muito importante, pois ela fornece o radical hidrogênio fundamental à reação de redução do CO₂. A Figura 11 esquematiza as possíveis reações de oxidação da molécula de água na superfície do fotocatalisador, produzindo os prótons para a redução. (LIU et al., 2012b).

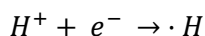
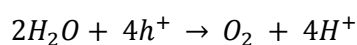
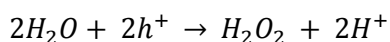
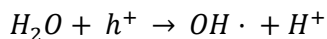


Figura 11 - Reações de oxidação da água para produção do radical hidrogênio.

O radical hidrogênio por sua vez pode fazer duas reações que competem entre si. A redução de um radical aniônico do carbono, equação 3-1, ou combinar com outro radical hidrogênio e produzir o gás hidrogênio, equação 3-2.



A fotodecomposição da água envolvendo TiO₂ como fotocatalisador vem sendo um processo muito estudado há mais de 20 anos, no entanto, a atividade desse fotocatalisador para essa reação ainda é considerada baixa. (NI et al., 2007).

3.3. Mecanismos

Muitos mecanismos para a fotorredução do CO₂ em TiO₂ são propostos na literatura, pois alterações nos parâmetros reacionais podem levar a uma mudança de produtos e de caminhos de reação. O conhecimento do mecanismo visa a um aumento na conversão do CO₂, tanto pela minimização das barreiras termodinâmicas ou cinéticas de cada reação intermediária, como pelo controle da seletividade, uma vez que é grande o número de produtos possíveis.

Uma revisão de HABISREUTINGER, *et al.* (2013) expõe que os caminhos não estão completamente elucidados, mas classifica em três rotas as principais proposições de caminhos reacionais, até a formação do CH₄; rota do formaldeído, rota do carbono e rota do glicoxal. Os esquemas das três rotas são mostrados na Figura 12.

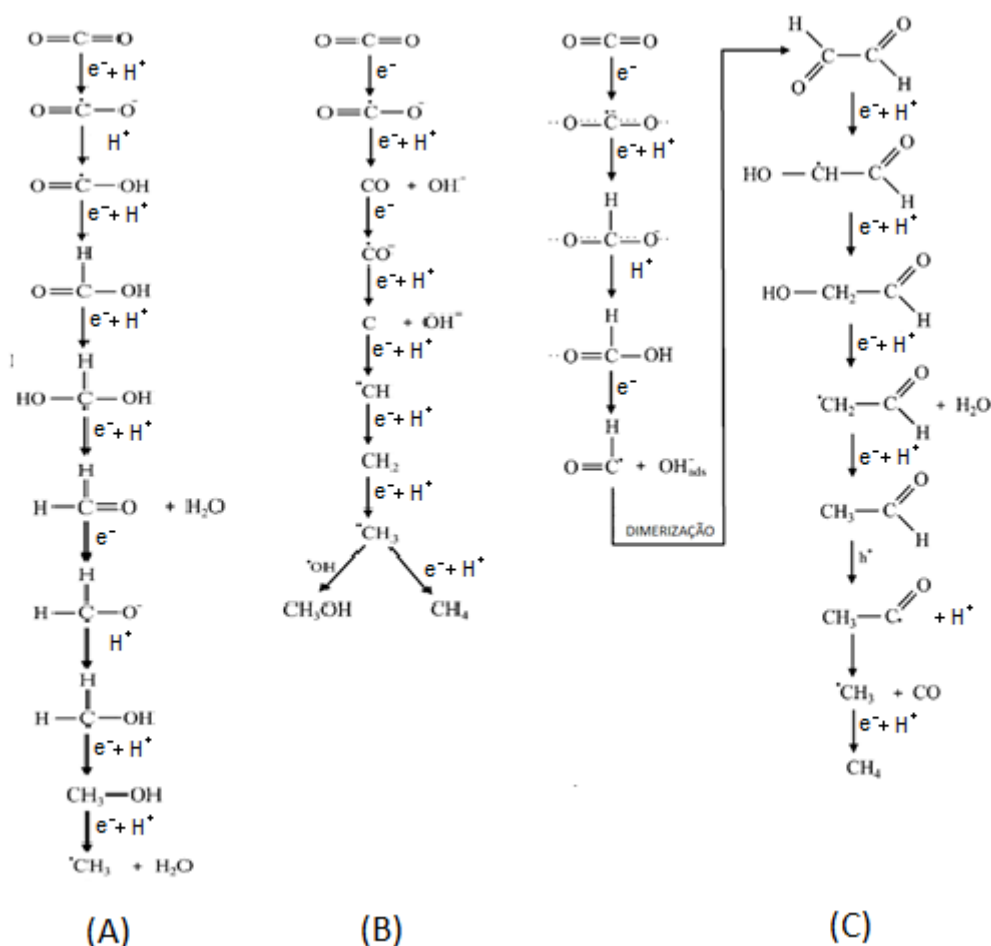


Figura 12 - Rotas do formaldeído (A), carbono (B) e glicoxal (C), adaptado de Habisreutinger *et al.* 2013

Na rota do formaldeído, o ácido fórmico é formado a partir da adição do ·H no radical carboxil (COO⁻), essa etapa preliminar é favorecida em meio aquoso. Outro ponto importante é que o metanol é uma etapa intermediária da reação e não coproduto, como na rota do carbono.

Na rota do carbono, ao contrário da rota do formaldeído, em que a ligação C-O só se rompe no final, a ligação do hidrogênio leva ao imediato rompimento da ligação C-O com a liberação de uma hidroxila. A molécula de CO adsorvida leva a formação de um carbono residual na superfície. Nessa rota, o metanol é um produto secundário e o formaldeído não é formado. Trabalhos da literatura confirmam a concorrência do metano e do metanol simultaneamente. (KITANO *et al.*, 2007)

Na rota do glioxal ocorre uma dimerização de radicais formil, que formam o glioxal. O mecanismo envolve um composto de dois carbonos em uma sequência complexa de reações que incluem etapas de redução e de oxidação. Similarmente as outras rotas, o metano é formado pela adição de um hidrogênio a um radical metil, sendo o monóxido de carbono um co-produto da reação.

Outros autores apresentam mecanismos semelhantes aos apresentados com pequenas modificações. LIU *et al.*, (2012) propuseram rotas catalíticas resumidas para produção do CH₄, esquematizadas na Figura 13. As rotas são semelhantes as rotas do formaldeído e a rota do carbono do HABISREUTINGER, *et al.* (2013). O autor enfatiza que, quando se trata da água como agente de redução, as rotas não são específicas, mas dependem severamente das condições reacionais.

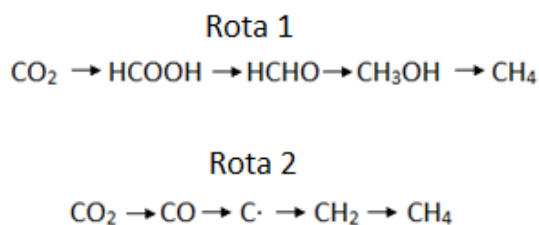


Figura 13 - Mecanismo adaptado de Liu *et al.*, (2012).

GATTRELL *et al.* (2006) explicitaram um mecanismo aplicado ao caso da promoção com nano partículas de CuO que passa por um intermediário metóxi, como mostrado na Figura 14.

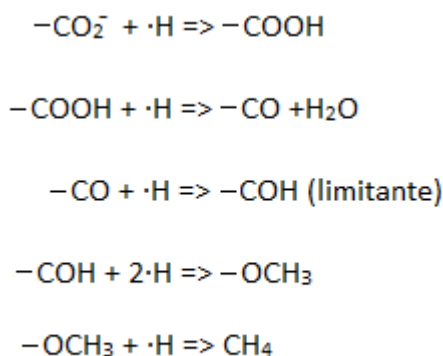


Figura 14 - Mecanismo adaptado de Gattrell *et al.*, (2006).

De acordo com o autor, a etapa limitante no processo é a hidrogenação do CO, para formar o radical formil adsorvido. Por causa da limitação o radical hidrogênio

tende a se recombinar e formar H₂. Por outro lado, se a ligação do CO com fotocatalisador for muito fraca, sua dessorção rápida transforma o CO em produto principal.

Indo além do metano no caminho reacional, o trabalho publicado por LO *et al.*, (2007) explica seus resultados, propondo a rota do formaldeído para a formação do etano, mostrado na Figura 15. A formação do CO foi explicada em uma rota concorrente, baseada na junção de dois radicais CO₂⁻ para formação de CO e carbonato CO₃²⁻.

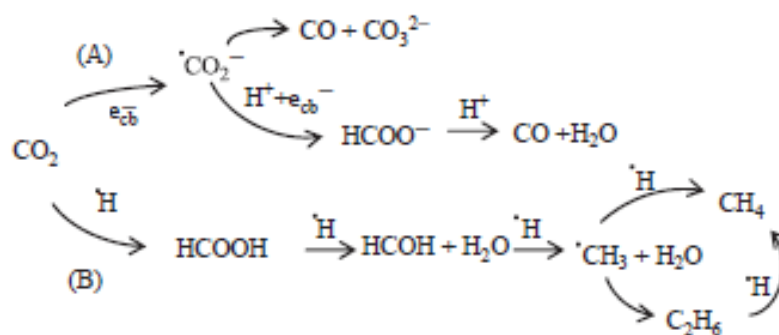


Figura 15 - Mecanismo adaptado de LO *et al.*, (2007).

SUBRAHMANYAM, *et al.* (1999) usando fotocatalisadores CuO/ZnO explicaram a formação de cadeias maiores pela combinação de radicais $\cdot\text{CH}_3$, no mecanismo mostrado na Figura 16.

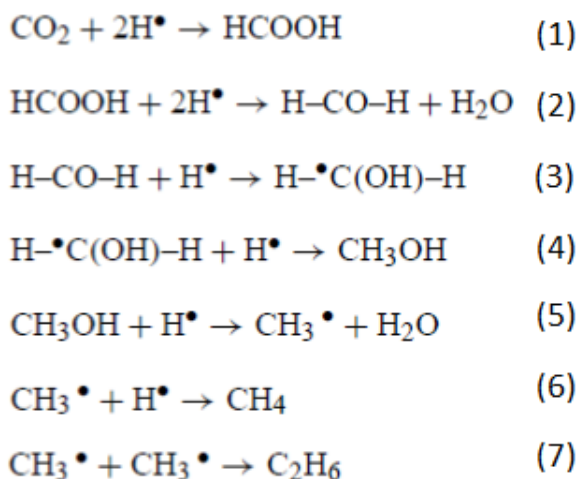


Figura 16 – Mecanismo adaptado de SUBRAHMANYAM, *et al.* (1999)

3.4. Fotocatalisadores

Segundo HOFFMANN *et al.*, (1995), até 1995 os principais materiais conhecidos com atividade fotocatalítica eram: TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , CdS , e ZnS . Em 2013, conforme apresentado no artigo de revisão de TAHIR e AMIN, (2013), existem mais de vinte óxidos não modificados e cerca de oitenta configurações de fotocatalisadores. Uma adaptação do fluxograma deste artigo está apresentada na Figura 17.

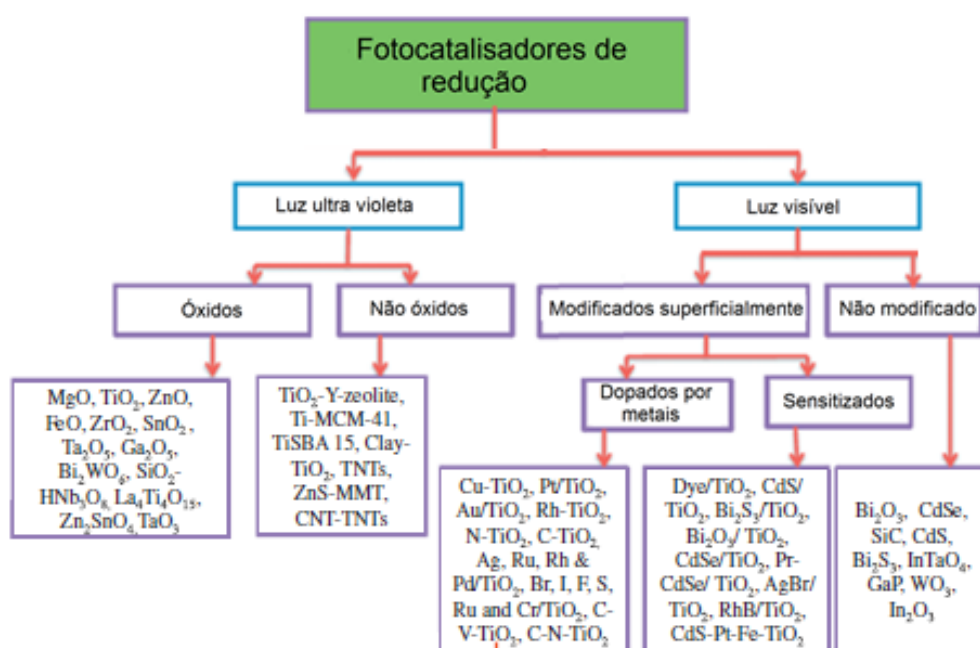


Figura 17 – Classificação de fotocatalisadores de redução. Adaptado de (TAHIR; AMIN, 2013)

Um dos atuais desafios da fotocatalise é desenvolver fotocatalisadores que apresentem atividade no espectro de luz solar. São conhecidos alguns fotocatalisadores que apresentam inerente atividade no espectro da luz visível, como por exemplo CdS , SiC e Bi_2S_3 . Também é um ramo promissor a dopagem e modificações superficiais para que fotocatalisadores que trabalham em outras faixas apresentem atividade na luz solar.

O TiO_2 foi o fotocatalisador usado no primeiro relato de fotodecomposição da água (FUJISHIMA & KIKUCHI, 1972). Desde então tem sido usado pela maioria dos estudos em fotocatalise. Analisando uma pesquisa feita na “Web of Knowledge”, contemplando os últimos vinte e nove anos, referente a artigos que tenham “photocatalysis” e “ TiO_2 ” em algum dos tópicos, pode-se observar a importância atual do estudo da fotocatalise com TiO_2 , no gráfico da Figura 18.

Essa pesquisa apresentou um número total de 10.504 publicações, dentre as quais cerca de um terço nos últimos três anos. Isso demonstra que apesar do TiO₂ ser um fotocatalisador já consolidado, seu estudo continua crescente.

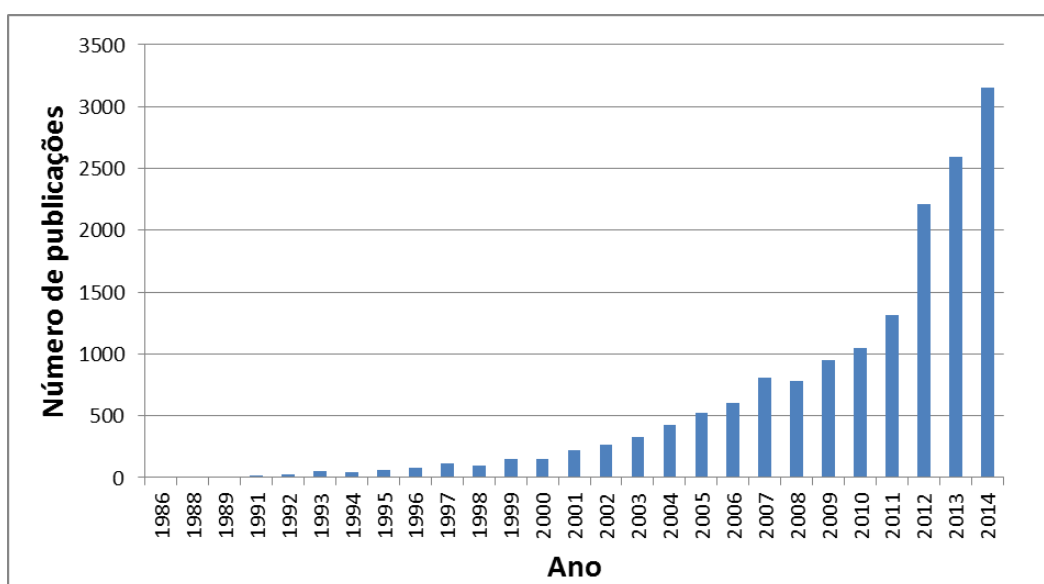


Figura 18 -Histórico do número de publicações sobre o uso de TiO₂ em fotocatalise²

Diversos são motivos pelos quais o TiO₂ é amplamente estudado e utilizado. Em relação aos outros fotocatalisadores, o TiO₂ apresenta várias vantagens como alta atividade catalítica, não toxicidade, baixo custo e estabilidade química em ampla faixa de pH. A principal vantagem de sua utilização é a amplitude e posição da sua banda de valência, que como visto anteriormente, determina a sua facilidade de excitação eletrônica e utilidade para determinadas reações.

Como o fotocatalisador mais comum, o TiO₂ é utilizado em diversas estruturas; nanofolhas, nanocristais, nanocompósitos de carbono e TiO₂, mesoporoso e em nanotubos. A utilização do fotocatalisador com a estrutura mesoporosa tem atraído grande interesse para conversão do CO₂, devido ao seu bom desempenho e alta área específica (WANG *et al.*, 2014). Os estudos mais recentes utilizam a deposição de metais tais como MgO (LI *et al.*, 2014), Ag (KONG *et al.*, 2013) e o Cu (TAN *et al.*, 2012) sobre nanotubos de TiO₂.

Publicações recentes também tem estudado o ZnO com o TiO₂ (MAHMODI *et al.*, 2013b). O ZnO que é o segundo fotocatalisador mais utilizado para fotocatalise. A Figura 19 mostra que praticamente metade dos 1.070 artigos publicados desde 1989,

² Pesquisa na base de dados Web of Knowledge com as palavras "Photocatalytic AND TiO₂" na Web of Knowledge. Realizada 15/04/2015.

presentes na “Web of Knowledge”, estão nos últimos três anos, o que mostra a atualidade e relevância desta aplicação.

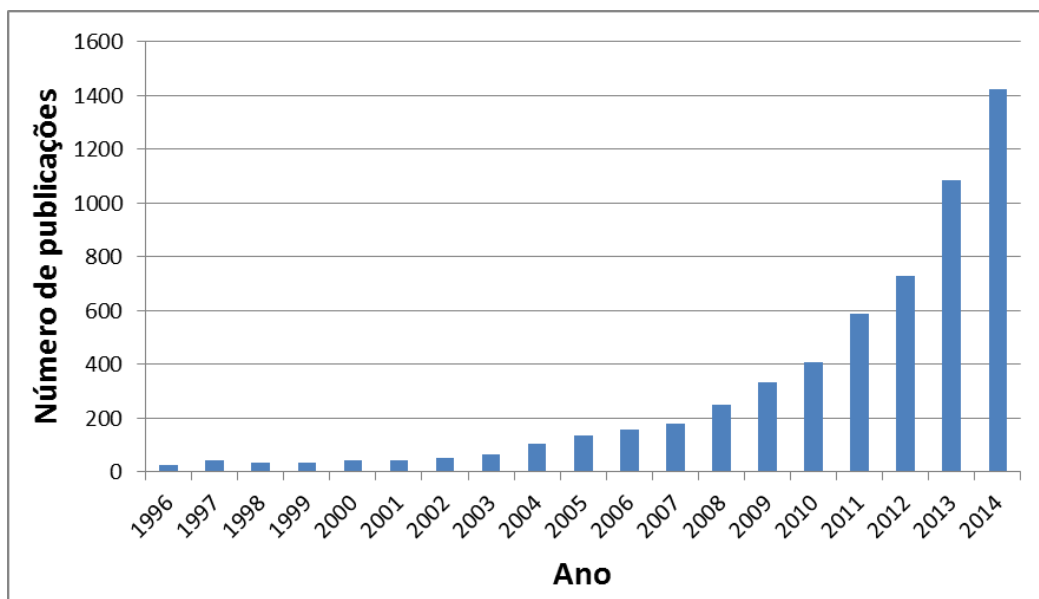


Figura 19 – Histórico do número de publicações sobre o uso de ZnO em fotocatalise³.

Além de ser muito utilizado para a fotossíntese artificial, o óxido de zinco é um material importante para diversas aplicações. Em nanotecnologia, possibilita a fabricação de lasers no ultravioleta, diodos emissores de luz, células solares e biodispositivos. Na fotocatalise permite a degradação e eliminação de poluentes do meio-ambiente, além de estar sendo utilizado na fotossíntese artificial (BÜRGER, 2011).

Os motivos para utilização do ZnO são semelhantes aos do TiO₂, alta abundância natural, baixa toxicidade e custo, além de apresentar características fotoquímicas. O principal viés envolvendo a utilização do ZnO envolve a sua fotocorrosão. Este assunto foi abordado no trabalho de revisão elaborado por BEST e DUNSTAN, (2009), em que os autores resumem diversas abordagens para evitar a foto-oxidação anódica. Outra limitação é apresentada por HOFFMANN *et al.*, (1995) ao ressaltarem que o ZnO apresenta grande formação de íons hidroxila sobre sua superfície, o que pode levar a sua desativação.

³ Pesquisa na base de dados Web of Knowledge com as palavras "Photocatalytic AND ZnO" na Web of Knowledge. Realizada 15/04/2015.

Como dito anteriormente, o ZnO tem características fotoquímicas semelhantes ao TiO₂, sendo a mais importante delas o valor do bandgap, que é 3,37 eV. Além disso, apresenta elevada atividade ótica e luminescente, alta temperatura de decomposição, e boa estabilidade química. (CHEN *et al.*, 2008)

O potencial de promoção de elétron do TiO₂ e do ZnO são próximas, o que os tornam compatíveis com a excitação eletrônica provocada pela radiação em uma faixa de espectro com comprimento de onda menor do que 380 nm, a faixa denominada de ultravioleta. Essa faixa de excitação não é muito representativa no espectro solar, como pode ser visto na Figura 20, que mostra que apenas 7% da energia solar encontra-se nesse intervalo.

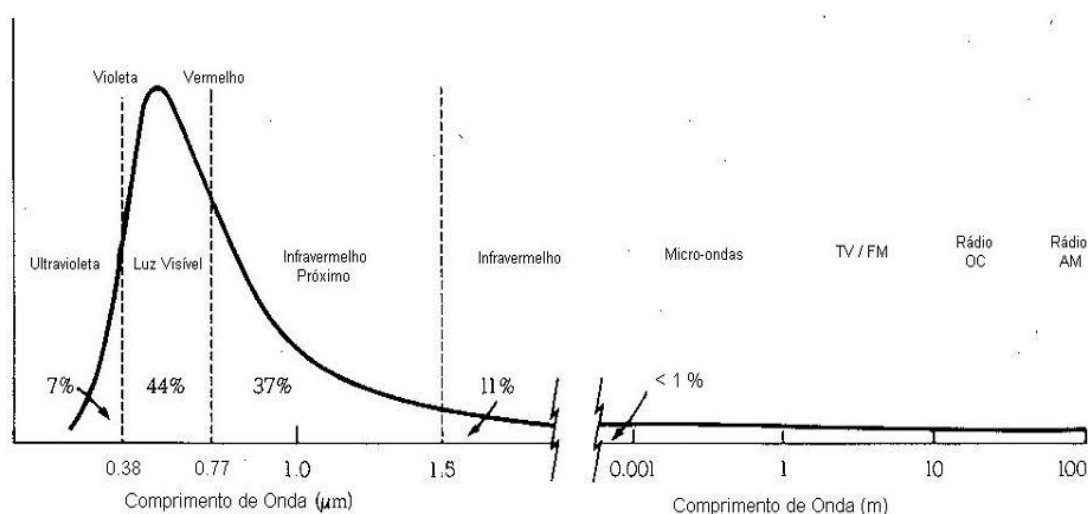


Figura 20 – Distribuição da energia do espectro solar.

Em um estudo comparativo de diversos co-catalisadores para o TiO₂, MIWA *et al.*, (2010), estudaram a produção de hidrogênio usando o metanol como agente redutor. Todos os fotocatalisadores estudados apresentaram melhora em relação ao TiO₂ puro e a ordem crescente de melhora foi; ZnO/TiO₂, SnO/TiO₂, CuO/TiO₂ e Al₂O₃/TiO₂. Isto mostra que, além da geração de hidrogênio, o poder de oxidação do ZnO/TiO₂ para metanol é baixo.

MAHMUDI *et al.*, (2013a) estudaram a fotorredução do CO₂ no ZnO, usando planejamento experimental para estimar diversos parâmetros (potência da lâmpada, pressão do sistema e concentração de fotocatalisador) e para determinar o ponto ótimo das condições da fotorredução. Nestes experimentos obtiveram como principais produtos o metanoato e o etanoato de metila.

A literatura apresenta muitos resultados que demonstram um melhor desempenho dos fotocatalisadores a base de óxidos ZnO/TiO₂. CHEN *et al.* (2008) analisaram esta composição para duas reações de degradação específicas, de redução e de oxidação. Os resultados encontrados mostraram que a adição de ZnO leva a uma melhora significativa no efeito fotorredutor mas um decréscimo no efeito foto-oxidante.

Em um trabalho anterior do grupo de pesquisa, PAULINO (2011) utilizou um sistema reacional com fotocatalisador em suspensão em uma solução de NaOH 0,2M, para comparação entre os fotocatalisadores; TiO₂, 2%CuO/TiO₂, 2%CuO/19%ZnO/TiO₂ e usado como referência o TiO₂ comercial (P-25, Degussa). Observou-se uma crescente formação de CH₄, na seguinte ordem: TiO₂ (P-25) ~ TiO₂ < 2%CuO/TiO₂ < 2%CuO-19%ZnO/TiO₂ com as melhores taxas de produção na faixa de 126 a 184 μmol·g_{cat} em 24 horas de irradiação.

3.4.1. Óxido de cobre como promotor

Os dois óxidos de cobre mais comumente encontrados são o óxido de cobre (I) com fórmula Cu₂O e o óxido de cobre(II) com fórmula CuO. O estado de oxidação mais alto do cobre, CuO, é conhecido como tenorita, é sólido preto amarronzado, insolúvel em água e tem um bandgap de 1,2 eV. O menor estado de oxidação forma o Cu₂O, conhecido como cuprita que tem um bandgap de 2,1 eV e pode apresentar coloração de vermelho a amarelo, dependendo do tamanho de partícula e é também insolúvel em água.

O início de publicações que envolvem óxido de cobre e fotocatalise registrados na Web of Knowledge, foi na década de 90. A análise desta revisão mostram que esse tema é recente, existem apenas 386 artigos publicados até a data da pesquisa com os termos “CuO” e “photocatalysis”. Fica também evidente que a utilização de óxido de cobre tem apresentado um crescimento expressivo, conforme mostrado na Figura 21.

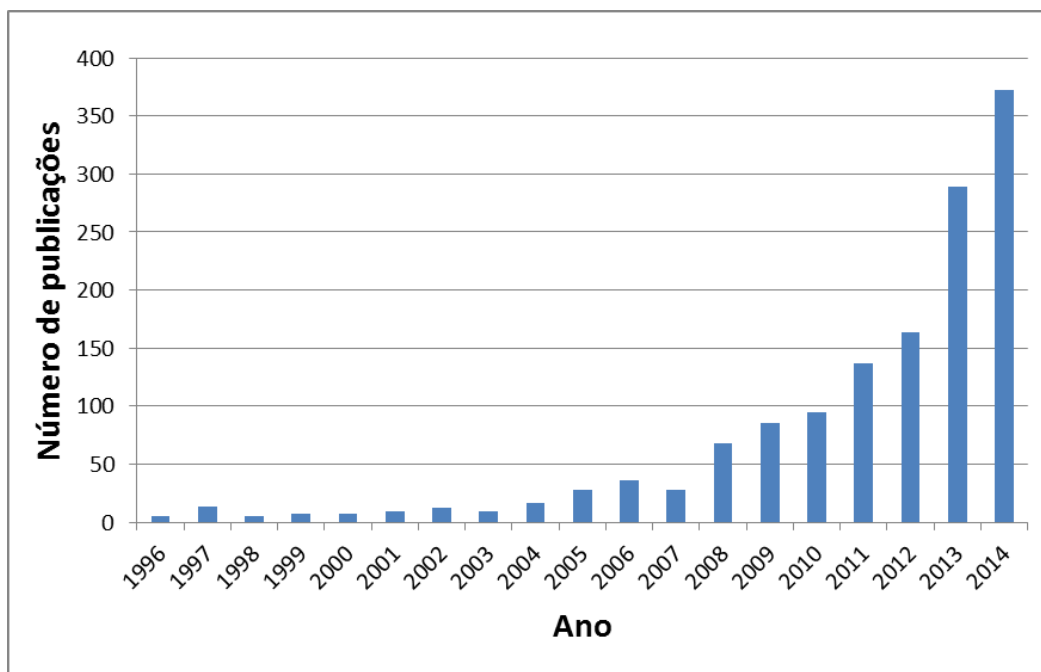


Figura 21 - Histórico do número de publicações sobre o uso de CuO em fotocatalise⁴

Apesar do óxido de cobre (CuO ou Cu₂O) ter uma atividade fotocatalítica inerente, um dos seus principais papéis é a promoção de outros fotocatalisadores. O mecanismo de promoção baseia-se, principalmente, na formação da barreira de Schotky, impedindo a reversão da foto-excitação eletrônica.

Outros metais como níquel e paládio também apresentam o mesmo tipo de promoção, mas hidrocarbonetos são preferencialmente formados no cobre, pois na superfície do níquel e paládio a formação de hidrogênio pela reação competitiva, (Eq 3-2) é muito maior do que a redução do CO₂, (Eq. 3-1). (HABISREUTINGER; SCHMIDT-MENDE; STOLARCZYK, 2013).

Ainda assim, uma das aplicações do óxido de cobre na fotocatalise é para produção de hidrogênio. SREETHAWONG e YOSHIKAWA (2005) compararam o efeito de dopagem com cobre, ouro e paládio sobre o TiO₂, para produção de H₂ e concluíram que, mesmo com uma menor produção para o cobre, pode haver um grande interesse se o ponto de vista comercial for levado em conta.

Uma das possíveis limitações do uso do CuO como promotor é a desativação. XU e SUN (2009) estudaram a desativação do fotocatalisador durante o processo de

⁴ Pesquisa na base de dados Web of Knowledge com as palavras "Photocatalytic AND CuO" na Web of Knowledge. Realizada 15/04/2015.

fotocatálise e apresentaram como principais problemas a formação de subprodutos, a lixiviação do cobre e redução do mesmo à forma metálica.

SUBRAHMANYAM *et al.* (1999), fizeram um estudo levando em conta a influência de suportes ácidos e básicos na promoção da redução do CO₂ com H₂O. Fotocatalisadores a base de CuO_ZnO suportadas sobre Al₂O₃ e MgO apresentaram produção de metano e metanol para o primeiro caso e metano, etano e eteno para o segundo.

Variando o teor do óxido de cobre (0,6 a 6%) TSENG *et al.* (2002) analisaram o efeito do teor metálico e diferentes parâmetros reacionais em fotocatalisadores. A análise da fase líquida mostrou como principal produto o metanol. Em continuidade a esse trabalho, TSENG *et al.* (2004), usaram uma forma mais reduzida do cobre (Cu₂O/TiO₂), encontrando fortes evidências do Cu₂O como espécie ativa para fotorredução do CO₂ à metanol.

Em contraste com estes trabalhos Slamet *et al.*, (2005), testaram diversos teores de óxido de cobre (0,5 a 10%) e compararam diferentes níveis de oxidação do cobre, (Cu⁰, Cu^(I), Cu^(II)), mostrando que o Cu^(II) é o dopante mais efetivo para o óxido de titânio para produção do metanol.

Embora a literatura apresente um número maior de trabalhos usando óxido de cobre como promotor da fotorredução à metanol, trabalhos mais recentes, como HABISREUTINGER, *et al.* (2013), mostraram a produção de hidrocarbonetos. PAULINO, (2011) avaliando o desempenho de fotocatalisadores contendo CuO, ZnO e TiO₂, em fase líquida, obteve como principais produtos CH₄ e CO sem detecção de metanol.

Quanto à técnica de preparo de fotocatalisadores com CuO adicionado ao TiO₂, YOONG; *et al.* (2009) compararam o método de impregnação ao ponto úmido com a técnica de precipitação. Foram adicionados teores de 2, 5, 10 e 15% em massa de CuO em TiO₂ e testadas temperaturas de calcinação de 300, 400 e 500°C. A temperatura de calcinação se mostrou pouco relevante para a dispersão do cobre, entretanto levou a sinterização do TiO₂ em temperaturas mais altas. Entre as técnicas de preparo a impregnação ao ponto úmido apresentou aglomerações do CuO para os teores acima de 10%. BANDARA *et al.*,(2005) relataram geração de hidrogênio usando fotocatalisadores de TiO₂ dopados com CuO. A máxima produção foi observada com a temperatura de calcinação entre 300-500°C em um catalisador preparado por impregnação ao ponto úmido.

3.4.2. Estrutura eletrônica

O óxido de titânio é um sólido branco, insolúvel em água, com ponto de fusão de 1843°C e é o material mais comumente usado em aplicações comerciais de fotocatalise. A Empresa Degussa comercializa o TiO₂ denominado P25, que é o mais utilizado entre eles (TÔRRES, 2007).

O TiO₂ apresenta três estruturas cristalinas: anatásio, broquita e rutilo. Dentre estas a anatásio e a rutilo são as mais estudadas por terem maior facilidade de síntese (PAULINO, 2011). Apesar do rutilo ser a forma de ocorrência mais comum, o anatásio é cerca de 10 kJ·mol⁻¹ mais estável. Os dois cristais diferem pela distorção de cada octaedro e pelo padrão de ligação dos octaedros, conforme esquematizado na Figura 22. As diferenças na rede cristalina criam diferenças significativas de densidade e na estrutura eletrônica das bandas. Dentre estas duas formas, o anatásio apresenta maior atividade fotocatalítica (TÔRRES, 2007), porém há um efeito sinérgico que proporciona uma maior atividade catalítica à mistura de anatásio-rutilo (OHTANI, 2010).

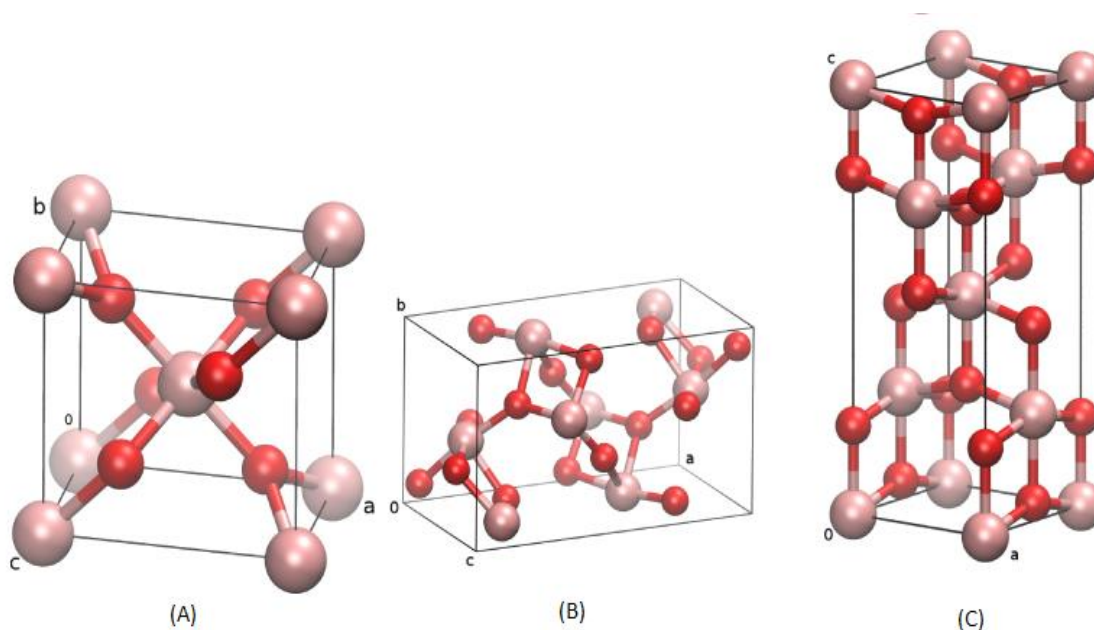


Figura 22 - Fases cristalinas do óxido de titânio - (A) Rutilo (B) Broquita (C) Anatásio.
Figura retirada da Wikicommons⁵

⁵ (A) <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Rutile-unit-cell-3D-balls.png>
(B) <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Brookite-unit-cell-3D-balls.png>
(C) <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Anatase-unit-cell-3D-balls.png>

O tamanho do cristalito de TiO_2 tem uma pequena influência na sua atividade catalítica, pois a diminuição do tamanho de cristalito aumenta o bandgap, levando a um tamanho ótimo de cristalito entre 25 e 40 nm. LIU *et al.* (2012). Outros autores como OHTANI (2010), relacionam o aumento da atividade fotocatalítica com o aumento de superfície específica decorrente da diminuição do tamanho da partícula.

O óxido de zinco é um semiconductor de fórmula molecular ZnO , comumente chamado de zincita. Na temperatura de 1975 °C decompõe-se antes do ponto de fusão e sua solubilidade em água a 30 °C é 0,16 mg/100ml.

As estruturas cristalinas principais são a blenda cúbica ou a wurtzita hexagonal, como mostrado na Figura 23. Em condição ambiente a fase wurtzita é a mais estável e a mais comum, já a fase blenda é estabilizada pelo crescimento em substratos cúbicos (BÜRGER, 2011).

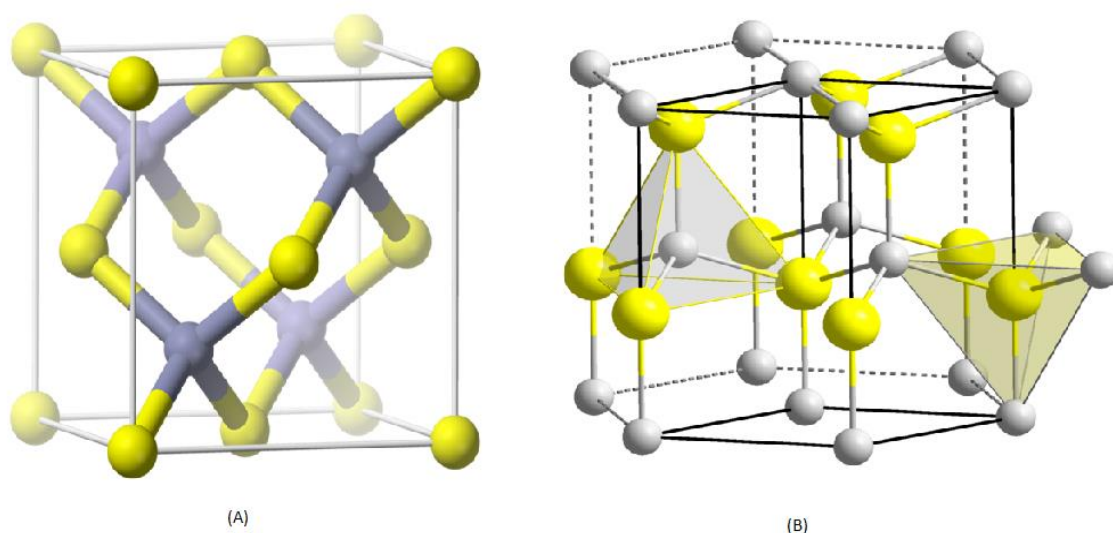


Figura 23 - Estrutura cristalina do ZnO - (A) Blenda de zinco, (B) Wurtzita - Figura retirada da Wikicommons⁶

A estrutura eletrônica da tenorita (CuO) é monoclinica, com o átomo de cobre coordenado por 4 átomos de oxigênio em uma configuração aproximadamente planar. Já o cristal da cuprita (Cu_2O) tem forma cúbica, conforme mostrado nas Figura 24(A) e Figura 24(B).

Acessado dia 01/04/2015

⁶ (A) <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Sphalerite-unit-cell-depth-fade-3D-balls.png>

(B) http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Wurtzite_polyhedra.png

Acessado dia 01/04/2015

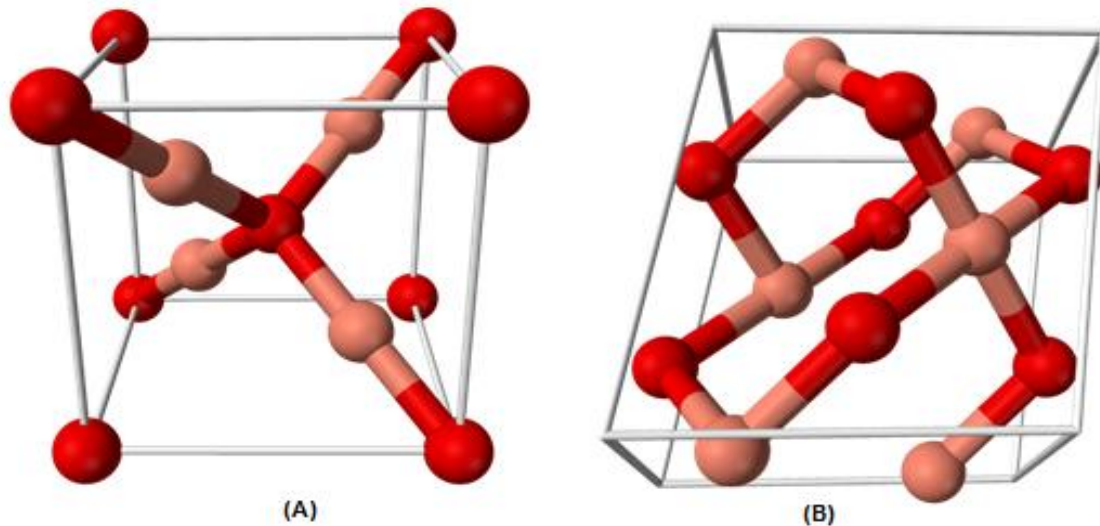


Figura 24 - Formas cristalinas do óxido de cobre - (A) Cuprita, (B) Tenorita. - Figura retirada da Wikicommons⁷

3.5. Parâmetros reacionais

Para aumentar a eficiência dos fotorreatores é necessária a análise das variáveis determinantes na fotorredução do CO_2 . Muitos são os parâmetros que influenciam o desempenho da reação, desde geometria do reator até as condições operacionais. MAHMODI *et al.* (2013a) estudaram a fotorredução do CO_2 em um reator com ZnO e TiO_2 suportado em malha de aço e fizeram um estudo dos parâmetros; quantidade de CO_2 , potência da lâmpada, pressão do sistema e quantidade de catalisador. Outros trabalhos estudam as melhores condições operacionais, porém são estudos de variáveis isoladas e a comparação quando há diferenças de sistemas reacionais, dentre outras condições, não fornece informações completas e comparativas entre os parâmetros. Portanto, foi encontrada essa lacuna na literatura e um estudo comparativo desses principais parâmetros pode fixar as melhores condições para a reação no modelo de fotorreator utilizado.

3.5.1. Temperatura

Como a criação de elétron-lacuna no fotocatalisador é feita pela irradiação luminosa, a mesma ocorre em condições brandas de temperatura e pressão. Entretanto, LIU *et al.* (2012), registraram que o aumento da temperatura aumenta a

⁷ (A) <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Copper%28I%29-oxide-unit-cell-A-3D-balls.png>

(B) <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Copper%28II%29-oxide-unit-cell-3D-balls.png>

Acessado dia 01/04/2015

conversão da reação devido ao aumento da frequência de colisões e taxas de difusão. SLAMET *et al.*, (2005) estudaram a influência da temperatura e verificaram um aumento da produção de metanol com a temperatura. O autor indica que em baixas temperaturas a dessorção dos produtos é uma etapa limitante e com altas temperaturas esse processo ocorre mais rapidamente.

Apesar da maioria dos autores trabalharem com temperatura ambiente, alguns autores observaram aumento da produção ou mudança de seletividade da reação com a variação da temperatura. A Tabela 1 mostra estudos da literatura em que não foi usada a temperatura ambiente.

Tabela 1 - Resultados selecionados de temperaturas para diferentes sistemas reacionais.

Grupo de pesquisa	Estudo	Temperatura K
(ANPO <i>et al.</i> , 1995)	Redução de CO ₂ em vários fotocatalisadores de TiO ₂	275 - 323
(OZEN; UNER, 2001)	Diferenciação dos efeitos térmicos e fotocatalíticos	298 - 383
(TSENG; CHANG; WU, 2002)	Fotorredução do CO ₂ com TiO ₂ impregnado com CuO	323
(SLAMET <i>et al.</i> , 2005)	Fotorredução do CO ₂ em TiO ₂ dopado com CuO preparado por impregnação.	316 - 373

Apesar de existirem trabalhos sobre a influência da temperatura em outros processos fotocatalíticos, essa é uma variável ainda pouco estudada. A justificativa de melhora de desempenho por aumento das taxas de difusão sugere que a influência da temperatura pode ser específica para cada tipo de reator. Essa é outra motivação para o estudo desse parâmetro para o reator usado neste trabalho.

3.5.2. Concentração de NaOH

Dentre os principais fatores que influenciam a fotossíntese artificial, Liu, G. *et al.* (2012), destacaram propriedades específicas do fotocatalisador e a solubilidade do CO₂ na água. Para aumentar essa solubilidade muitos autores adicionam NaOH na solução para formar carbonatos e aumentar a disponibilidade de reagente na fase líquida.

Um aumento na quantidade de metanol formada com a adição de NaOH foi reportado por TSENG *et al.* (2002) e TSENG *et al.* (2004). No entanto, esse tópico é muito pouco discutido na literatura. Não foi encontrado nenhum estudo específico sobre a influência do NaOH, nem quanto a um ponto ótimo de adição nem quanto a

melhora comparativamente a outros parâmetros. A Tabela 2 mostra os estudos encontrados que usaram a sol de NaOH e os valores utilizados.

Tabela 2 - Resultados selecionados de concentração de NaOH para diferentes sistemas reacionais.

Grupo de pesquisa	Estudo	Concentração de NaOH
(MIZUNO <i>et al.</i> , 1996)	Avaliação da pressão de CO ₂ e adição de NaOH na melhora da fotorredução do CO ₂ .	Água pura e solução 0,2M.
(TSENG; WU; CHOU, 2004)	Estudo da atividade fotocatalítica de Cu/TiO ₂ e Ag/TiO ₂ .	Solução 0,2N.
(KOČÍ <i>et al.</i> , 2011)	A dependência da adição de Ag em TiO ₂ , para fotorredução do CO ₂ a metano e metanol.	Solução 0,2M.
(LIU <i>et al.</i> , 2012a)	Estudo de diversos parâmetros da fotorredução do CO ₂ usando fotocatalisadores de CuO/TiO ₂ .	Solução 0,2 N.
(ANPO, 2013)	Modelo de fotossíntese artificial com fotorredução do CO ₂ em solução de NaOH usando titânia.	Solução 1 N

3.5.1. Teor de óxido de cobre

O uso do promotor óxido de cobre é um método eficiente para melhorar a atividade do fotocatalisador. Desta forma este é um parâmetro muito importante e bastante estudado, mas ainda existem lacunas e indefinições.

TSENG *et al.* (2002) variaram a quantidade de CuO no fotocatalisador de TiO₂ entre 0,6% a 6%, encontrando um ponto de ótimo em 2% para fotorredução de CO₂ a metanol em um reator em fase líquida. O autor aponta que acima deste teor ocorre diminuição da dispersão do cobre, além de recobrimento da superfície do TiO₂ pelo CuO. SLAMET *et al.*, (2005) encontrou um ponto ótimo similar, em 3% de CuO em

TiO₂ ao variar os teores entre 0,5 a 10% de CuO, justificando o ponto ótimo pelo recobrimento do TiO₂ em teores maiores de CuO.

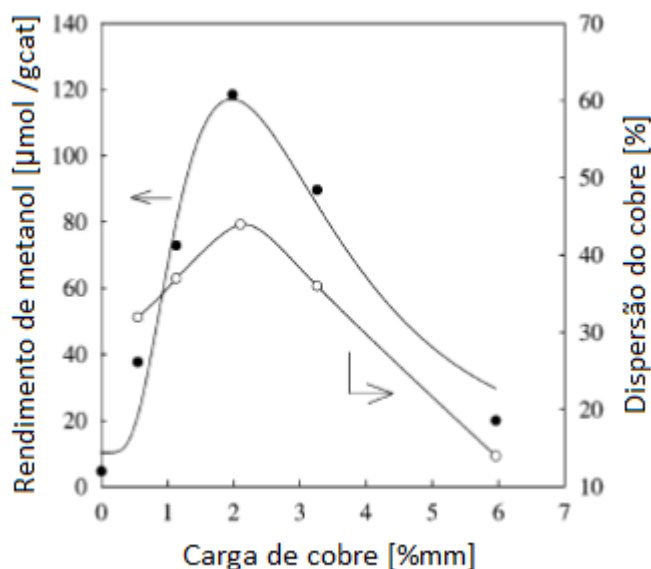


Figura 25 - Efeito do teor de CuO na produção de metanol e na dispersão. TSENG *et al.* (2002)

Usando um reator similar, o mesmo método de preparo e condições reacionais, LIU, G. *et al.* (2012) estudaram a influência da dispersão do óxido de cobre na titânia, encontrando o ponto ótimo em 0,03% em massa de CuO. Resultado explicado pela mudança morfológica do óxido de cobre, devido a uma transição de uma nanoestrutura bidimensional para cristalitos tridimensionais menos eficientes.

XU; SUN (2009), analisaram o efeito do teor mássico do óxido de cobre em TiO₂, variando de 0 a 100%, para fotodecomposição da água, em uma solução de metanol, encontrando como ponto ótimo 9,1% de CuO em TiO₂. YOONG *et al.* (2009) registram 10% em massa como melhor valor de CuO em TiO₂ para produção de H₂.

A literatura apresenta resultados muito diferentes quanto ao melhor teor de CuO, uma vez que analisam produtos diferentes ou devido à diferenças de sistemas reacionais. A Tabela 3 mostra alguns estudos e os melhores teores encontrados em cada caso.

Tabela 3 - Resultados selecionados de melhores teores de óxido de cobre para diferentes sistemas reacionais.

Grupo de pesquisa	Estudo	Melhor teor mássico de óxido de cobre
(SUBRAHMANYAM; KANECO; ALONSO-VANTE, 1999)	Fotorredução do CO ₂ em fotocatalisadores com metal suportado em óxidos para seletividade de C1-C3.	10%
(TSENG; CHANG; WU, 2002)	Fotorredução do CO ₂ em fotocatalisadores com CuO em TiO ₂ .	2 %
(SLAMET <i>et al.</i> , 2005)	Fotorredução do CO ₂ em TiO ₂ dopado com CuO preparado por impregnação.	3%
(YOONG; CHONG; DUTTA, 2009)	Desenvolvimento de fotocatalisadores de CuO_TiO ₂ para produção de hidrogênio.	10%
(XU; SUN, 2009)	Avanços na fotocatalise em TiO ₂ com CuO depositado.	9,1%
(QIN <i>et al.</i> , 2011)	Redução do CO ₂ em metanol com fotocatalisadores de CuO/TiO ₂	1 %
(LIU <i>et al.</i> , 2012b)	Impacto da dispersão do cobre na fotorredução sobre CuO/TiO ₂ .	0,03 %

3.6. Eficiência

Na fotocatalise, diversos fatores como diferentes configurações de reatores, intensidades luminosas, agentes de sacrifício e outras condições reacionais influenciam nas taxas e na seletividade dos fotocatalisadores, alterando as quantidades e o tipo do produto final. Por isso existe a definição de uma grandeza para quantificação e comparação dos rendimentos, quanto ao aproveitamento da energia luminosa.

Denominada por eficiência quântica, esse cálculo propõe avaliar a quantidade de fótons disponíveis que são efetivamente utilizados. Na fórmula da eficiência quântica existe o fator N_e , que está relacionado ao número de fótons utilizados para cada produto. O valor de N_e vem da variação do número de oxidação.

$$efici\ência\ qu\ântica\ (\%) = \frac{\sum_{prod.} (N_e \cdot mols\ do\ produto)}{mols\ de\ fótons\ absorvidos\ pelo\ fotocatalisador} \cdot 100$$

Dois problemas básicos são apontados por OHTANI, (2010) com relação a essa grandeza. O primeiro que a definição do número de fótons utilizados para cada

produto não é simples, uma vez que o mesmo pode derivar de um mecanismo que envolve uma série de reações. O segundo é a determinação do número de fótons absorvidos, pois além do fotocatalisador absorver a luz seletivamente em alguns comprimentos de onda, a suspensão do fotocatalisador não é uma fase homogênea e os sólidos espalham os fótons incidentes. O autor afirma que os atuais trabalhos que apresentam essa grandeza trabalham com uma eficiência quântica aparente.

Outro problema, que foi apontado por HABISREUTINGER *et al.* (2013), é que este fator não incorpora a quantidade de material usado e geralmente cresce com o aumento da concentração do fotocatalisador. Os autores concluem que não é possível fazer comparações entre diferentes materiais testados em diferentes sistemas e que qualquer comparação usando a eficiência quântica deve ser tratada com cuidado.

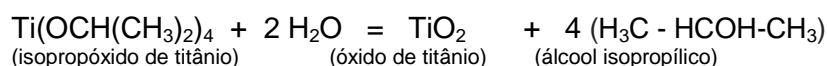
No presente trabalho a eficiência quântica será usada apenas para comparação interna entre fotocatalisadores, que foram testados no mesmo sistema reacional e sobre as mesmas condições.

Considerando o que foi mostrado na revisão bibliográfica, a pesquisa sobre a fotorredução catalítica do CO₂ apresenta grandes avanços. Alguns tópicos, no entanto, devem ser aprofundados, sobretudo com relação ao efeito promotor do CuO, seu papel na reação, melhor teor e dispersão no fotocatalisador. Embora já bastante explorado ficou evidente a necessidade de novas investigações sobre o mecanismo da fotorredução catalítica do CO₂. Foi identificada também uma lacuna na investigação sistemática das variáveis do sistema reacional, etapa fundamental para comparação de resultados.

4. Metodologia experimental

4.1. Preparação de fotocatalisadores

O TiO_2 , que foi usado na preparação dos demais fotocatalisadores, foi produzido pela hidrólise lenta do isopropóxido de titânio ($\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$), conforme PAULINO, (2011).



A reação ocorre com a adição de uma mistura de cinquenta por cento em volume de álcool isopropílico e água em um becher contendo isopropóxido. Para evitar contato com a umidade atmosférica, o procedimento é feito em atmosfera inerte em nitrogênio. A mistura é adicionada muito lentamente, sobre agitação intensa. Ao final é adicionado excesso de água para garantir a reação completa. Em seguida, o precipitado é filtrado e lavado com água, seco em estufa a 120°C por vinte quatro horas e calcinado a 350°C durante seis horas em calcinador de vidro com vazão de ar purificado de $1,0 \text{ ml}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$.

A preparação do fotocatalisador misto de ZnO/TiO_2 foi feita usando o método de impregnações sucessivas ao ponto úmido, usando como precursor o nitrato de zinco, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Nesta técnica, o nitrato em solução é adicionado ao TiO_2 até chegar no ponto úmido, então o material é seco em estufa por uma hora. Em seguida, o material é resfriado no dessecador repetindo então a adição da solução de nitrato, até o término de toda a solução. Ao término da impregnação, o material foi levado à estufa para secagem por vinte quatro horas a 120°C e calcinado a 350°C durante seis horas, com taxa de aquecimento de 5°C por minuto. A vazão de gás inerte pelo calcinador foi de $2,0 \text{ ml}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$.

A preparação do fotocatalisador com 2%, 5% e 8% em massa de CuO em ZnO/TiO_2 , seguiu o mesmo procedimento de impregnação descrito para preparação do ZnO/TiO_2 . A secagem e a calcinação também tiveram as mesmas condições. A Figura 26 esquematiza os procedimentos e condições de preparo descritos.

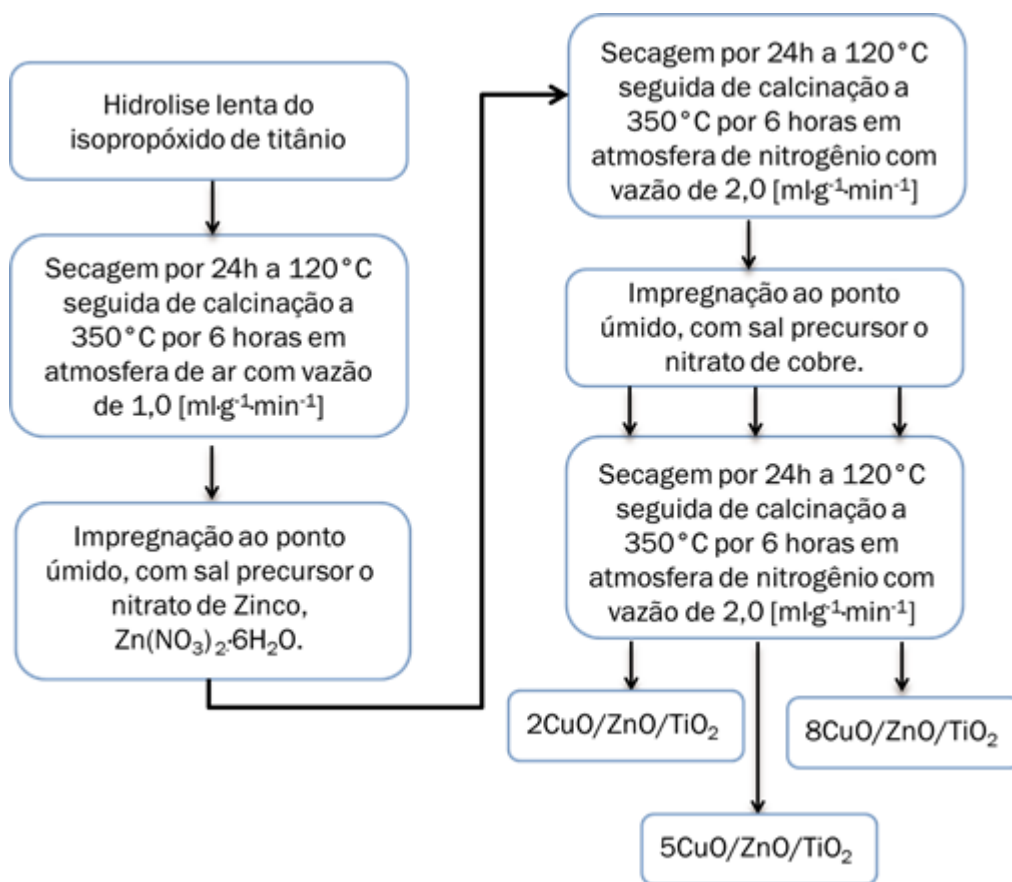


Figura 26 – Esquema do procedimento de preparação do fotocatalisador.

A Tabela 4 resume os percentuais mássicos nominais e a codificação que será atribuída a cada fotocatalisador.

Tabela 4 - Composição química nominal e codificação dos fotocatalisadores.

Fotocatalisadores	Teor no fotocatalisador %m/m			Razão TiO ₂ /ZnO
	CuO	ZnO	TiO ₂	
TiO ₂	0,0%	0,0%	100,0%	
Zn/Ti	0,0%	20,0%	80,0%	4,0
2Cu/Zn/Ti	2,0%	19,6%	78,4%	4,0
5Cu/Zn/Ti	5,0%	19,0%	76,0%	4,0
8Cu/Zn/Ti	8,0%	18,4%	73,6%	4,0

4.2. Caracterização de fotocatalisadores

A seguir são apresentadas as técnicas de caracterização empregadas para o estudo dos fotocatalisadores. Técnicas disponíveis no núcleo de catálise da COPPE (NUCAT) da Universidade Federal do Rio de Janeiro, exceto a análise de espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios-X disponível no laboratório de Reatores, Cinética e Catálise (RECAT) da Universidade Federal Fluminense.

4.2.1. Adsorção de nitrogênio

Inicialmente, as amostras foram pré-tratadas sob vácuo a 300°C, durante 12h. Em seguida, foram feitas determinações de superfície específica (método BET), volume de poros (método BJH, entre 17 e 3000 Å) e a distribuição do tamanho de poros determinada pelo método B.J.H. a partir da isoterma de dessorção.

As isotermas de adsorção de N₂ para determinação das propriedades texturais dos fotocatalisadores produzidos foram obtidas através do método volumétrico, utilizando um equipamento Micromeritics ASAP 2010. Este método consiste em variar a pressão parcial do meio gasoso em contato com a amostra e controlar a quantidade de nitrogênio adsorvido a 77K.

4.2.2. Fluorescência de raios-X

As análises de FRX permitem determinar a composição química do fotocatalisador, além de detectar possíveis impurezas provenientes dos precursores/reagentes. As amostras foram preparadas em pastilhas autosuportadas e foi utilizado um aparelho Rigaku modelo RIX 3100, equipado com tubo de raios-X com alvo de ródio (Rh) e potência de 4 kW.

4.2.3. Microscopia eletrônica de varredura

O microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (FEG-SEM) foi utilizado para produzir imagens de alta ampliação e resolução, de forma a avaliar a morfologia. Usando a espectroscopia por energia dispersiva – EDS foram identificados os elementos químicos que compõem a amostra. Esta análise permite avaliar, de forma qualitativa, a dispersão e possíveis modificações na superfície dos fotocatalisadores após a deposição dos óxidos de cobre e zinco sobre o óxido de titânio.

As análises 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 5.000x a 200.000x. 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.

4.2.4. Difração de raios-X

Os difratogramas foram obtidos em um aparelho Rigaku modelo Miniflex com radiação de cobre ($\text{CuK}\alpha = 1,542 \text{ \AA}$). Os valores de 2θ variaram de 10° a 90° numa taxa de $1^\circ/\text{min}$, com passo de $0,05^\circ$ e tempo de contagem de 1 segundo. A análise foi feita com auxílio do programa JADE 5.0 e do banco de dados PC-PDF (Powder Diffraction File).

A análise por difração de raios-X (DRX) pode fornecer informações sobre a natureza e os parâmetros de rede, assim como tamanho médio, perfeição e orientação dos cristais, além de avaliar as fases cristalinas presentes no material e a existência de possíveis fases segregadas dos óxidos de cobre e zinco.

O tamanho médio de cristalito das fases de interesse foi determinado usando a equação de Scherrer, com os valores de largura a meia altura do pico estudado, (FWHM – full width at half maximum) em graus.

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{\cos \theta \cdot \beta_{2\theta}}$$

Sendo L o tamanho médio do cristalito em nm, K a constante de Scherrer, λ o comprimento de onda da radiação e $\beta_{2\theta}$ a altura do pico a meia altura em radianos.

4.2.5. Espectroscopia de refletância difusa no UV_{visível}

As análises de espectroscopia de reflectância difusa no UV_{vis} (DRS) foram realizadas utilizando um equipamento Varian Cary 5000, equipado com acessório de reflectância difusa Harrick de geometria Praying Martins. Os resultados foram obtidos na faixa de 200 a 800 nm (UV-vis), a temperatura ambiente, sendo utilizado o sal BaSO_4 como referência. As amostras foram secas em estufa a 120°C antes da análise.

Essas análises determinam a energia de bandgap dos materiais preparados, além dos estados químicos do óxido de cobre presente nas amostras. A análise qualitativa é realizada pela função de Kubelka Munk que relaciona os espectros de reflectância difusa com a concentração de cada molécula presente na amostra.

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

Onde $R_\infty = 1/10^{\text{Absorbância}}$, é a refletância difusa.

O espectro proveniente do DRS foi utilizado para o cálculo da bandgap do material. Para tal, foi montado o gráfico de Tauc, que é a função de Kubelka Munk modificada, $(F(R)hv)^{1/2}$, contra o bandgap, $E = \frac{1239,8}{\lambda}$. Deste gráfico resultante, calculou-se a energia de bandgap a partir da extrapolação linear da parte reta do gráfico até o seu encontro com a abscissa. (HABIBI; KARIMI, 2014)

4.2.1. Espectroscopia fotoeletrônica de Raios-X

A espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS) foi utilizada para investigar a composição química e o estado de oxidação dos elementos presentes na superfície da amostra (até 10 Å de profundidade).

As análises de XPS foram feitas em um espectrômetro marca Thermo Scientific modelo Escalab 250Xi do Laboratório de Reatores, Cinética e Catálise (RECAT) da Universidade Federal Fluminense (UFF). A fonte de radiação é radiação monocromática $K\alpha$ do alumínio (1486,6 eV). Os outros parâmetros usados na espectroscopia estão mostrados na Tabela 5.

Tabela 5 - Parâmetros de varredura para a XPS.

Orbitais	Energia de ligação	Passo	Energia de passagem
Geral	0 a 1300 eV	1 eV	100 eV
Cu 2p	925-970 eV	0.1 eV	40 eV
Ti 2p	448-475 eV	0.1 eV	40 eV
Zn 2p	1015-1052 eV	0.1 eV	40 eV
O 1s	525-545 eV	0.1 eV	40 eV
C 1s	280-298 eV	0.1 eV	40 eV

4.3. Teste de desempenho

4.3.1. Planejamento experimental

Para o teste de desempenho foi feito um planejamento de experimentos objetivando avaliar as influências das variáveis mais relevantes. A metodologia de planejamento de experimentos obedeceu a um plano fatorial mínimo com dois níveis e réplicas no ponto central. Foi utilizado em dois níveis, pois o objetivo era verificar como os parâmetros influenciam as variáveis de saída pelos chamados efeitos principais, ou

seja, ajustada uma reta onde os coeficientes angulares fornecem a relação entre as variáveis. Com esta quantidade de níveis não é possível prever não linearidades ou termos quadráticos. Este método foi utilizado para uma quantificação preliminar da influência dos parâmetros. Após essa primeira fase foi executada uma segunda fase dos experimentos onde foi feita uma análise detalhada do parâmetro mais relevante ao sistema. Nas duas fases o ordenamento dos experimentos foi aleatório, para evitar qualquer influência da ordem dos experimentos.

Baseado na revisão bibliográfica, os parâmetros considerados representativos para avaliação foram: concentração de NaOH, temperatura e teor metálico. Os limites do plano fatorial foram baseados na análise prévia da literatura e nas limitações físicas do sistema de teste de desempenho, formando as condições de análise apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 – Valores das variáveis para os limites do planejamento experimental.

Limites do planejamento	-1	0	+1
Temperatura (°C)	20	45	70
Concentração de NaOH (M)	0,1	0,2	0,3
Teor metálico (%m/m)	2%	5%	8%

Primeiramente, foram programados testes para assegurar o pleno domínio do funcionamento e da operação da unidade. Depois foram conduzidos três testes em branco; na ausência do fotocatalisador, na ausência de luz e com nitrogênio substituindo o CO₂. Em seguida, foram conduzidos os testes no ponto central em triplicata. Este ponto foi feito preliminarmente para determinar em qual faixa se encontra o erro experimental. Para as réplicas todo o procedimento do teste foi refeito, da carga do reator à quantificação dos produtos. A interpretação das faixas de variância foi feita pelo teste t de Student, usando um grau de confiança de 95%. Com base nesses pontos foi gerada a primeira parte do planejamento mostrado na Tabela 7.

Tabela 7 – Ordenamento do planejamento de experimentos fatorial.

Experimento	1	2	3	4	5	6	7
Temperatura (°C)	0	0	0	-1	+1	-1	+1
Concentração de NaOH (M)	0	0	0	+1	-1	-1	+1
Teor metálico (%m/m)	0	0	0	-1	-1	+1	+1

A Tabela 8 mostra as condições de análise escolhidas, baseando-se nos limites físicos do equipamento e na literatura para cada teste, e a codificação utilizada que resume as condições operacionais.

Tabela 8 - Condições de análise e nomenclatura dos testes de desempenho.

Variáveis	Testes de desempenho				
	Ponto central	TD4	TD5	TD6	TD7
Temperatura (°C)	45	20	70	20	70
Concentração de NaOH (M)	0,2	0,3	0,1	0,1	0,3
Teor metálico (%m/m)	5%	2%	2%	8%	8%
Codificação	45C/0.2M/5%	20C/0.3M/2%	70C/0.1M/2%	20C/0.1M/8%	70C/0.3M/8%

Para a segunda parte dos experimentos foram feitas variações no parâmetro mais influente, mantendo os demais parâmetros nos valores que apresentaram melhor desempenho, aumentando assim a formação de produtos e facilitando a análise.

4.3.2. Sistema reacional

Os testes de desempenho foram realizados em um sistema reacional em batelada e fase líquida, cujo esquema é mostrado na Figura 27 e visto na Figura 28.

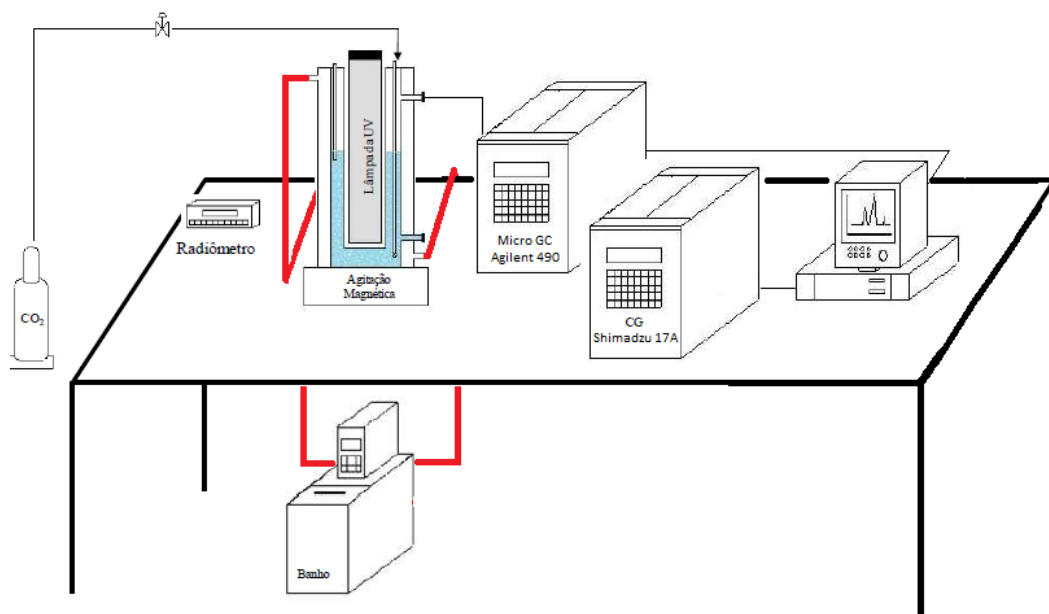


Figura 27 - Esquema da unidade de fotorredução catalítica de CO₂

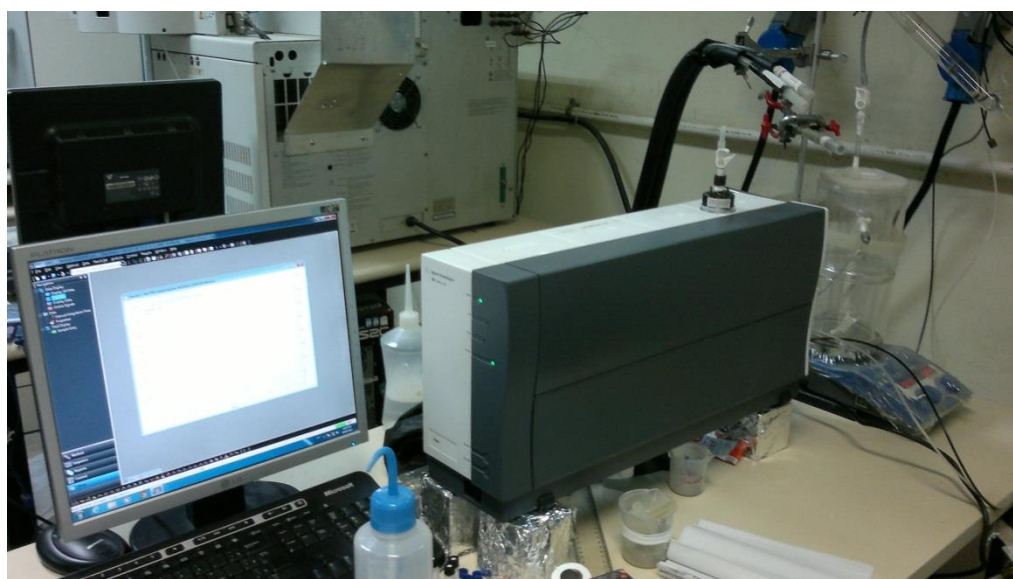


Figura 28 - Unidade de fotorredução do CO₂.

O fotorreator, mostrado na Figura 29, tem uma geometria anular com volume interno de 1180 mL, parede interna de quartzo, entre a lâmpada e o meio reacional, e paredes externas, do encamisamento, de vidro pirex. O encamisamento externo com água circulante mantém a temperatura controlada por um banho Lauda PROLINE RP 854.



Figura 29 - Fotorreator catalítico.

A iluminação foi feita por uma lâmpada UV-C de vapor de Hg de baixa pressão (Puritec 18W, 254 nm, OSRAM) situada no centro do reator. Para medições de intensidade luminosa foi utilizado um radiômetro (ILT1700, International Light Technologies) com fibra ótica de 1,5m.

O meio reacional consistiu de uma solução de 400 mL de NaOH, utilizada para facilitar a dissolução de CO₂ na água e fotocatalisador em suspensão, com agitação do meio mantida por um agitador magnético (500 rpm). A concentração de fotocatalisador no meio reacional foi de 1 g·L⁻¹. O CO₂, de alto teor de pureza (99,99%, LINDE), foi alimentado por um tubo na parte superior do reator com extremidade próxima ao fundo, sendo borbulhado durante 30 minutos, com vazão volumétrica constante (1000 ml·min⁻¹), para garantir a saturação da solução reacional. Após o procedimento inicial de saturação da solução o reator é fechado, a lâmpada UV é ligada e o reator opera em batelada.

Para o acompanhamento da reação foram retiradas amostras da fase gasosa e líquida, de uma em uma hora nas primeiras oito horas e depois com vinte horas de reação. Pequenas alíquotas da suspensão (1,5 mL) foram retiradas com uma seringa

através de um filtro (Chromafil Xtra PES-45/25), para separação do fotocatalisador. Imediatamente as amostras líquidas eram injetadas em um cromatógrafo a gás Shimadzu 17A equipado com um detector de ionização de chama e uma coluna CP-WAX 52 CB. As amostras gasosas eram retiradas e analisadas automaticamente utilizando um microcromatógrafo a gás Agilent 490 com três módulos equipados com detectores de condutividade térmica (TCD); empregando colunas PoraPack-Q (10 m), COX (2 m) e CP-Sil 5CB (5 m).

4.3.3. Estimação de parâmetros

Este trabalho se propõe a fazer um estudo inicial dos parâmetros com um número limitado de testes. Serão analisados os parâmetros que dada sua relevância na literatura espera-se maiores melhoras nos rendimentos. Independente do resultado, o planejamento é feito de forma que outros parâmetros poderão ser estudados futuramente, usando como base este plano experimental.

A estimação de parâmetros foi feita supondo um modelo linear simples para todas as variáveis e sem sobreposição de efeitos. Com a equação podendo ser escrita na forma:

$$f(x, y, z) = a1 \cdot x + a2 \cdot y + a3 \cdot z$$

Sendo x , y e z as variáveis a serem estudadas, $f(x,y,z)$ a grandeza a ser medida e $a1$, $a2$ e $a3$ os parâmetros que representam a influência de cada variável.

A estimação foi feita usando o método dos mínimos quadrados, que define uma função objetivo, pela diferença quadrática entre o valor estimado e o calculado, que deve ser minimizada. A otimização da minimização foi calculada pelo método dos gradientes reduzidos generalizados (GRG) não linear, implementado no pacote computacional comercial do Excel.

Vale ressaltar que este modelo avalia apenas uma tendência linear, ignorando um ponto de máximo existente dentro do intervalo ou uma tendência exponencial de rápida estabilização. Os parâmetros têm ainda sua validade limitada aos valores experimentais utilizados, não podendo ser extrapolados. Para a análise preliminar realizada neste trabalho este modelo é suficiente apesar das suas limitações. Para parâmetros mais precisos seria necessário um estudo estatístico, baseado em um número maior de experimentos e em um modelo mais complexo, que fugiria ao escopo.

5. Resultados

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos para os fotocatalisadores preparados, de óxidos de titânio e zinco, variando o teor de cobre: TiO₂, Zn/Ti, 2Cu/Zn/Ti, 5Cu/Zn/Ti e 8Cu/Zn/Ti. Os resultados foram apresentados em dois tópicos distintos: caracterização dos fotocatalisadores e teste de desempenho.

5.1. Caracterização dos fotocatalisadores

5.1.1. Propriedades texturais e composição química

Através da técnica de FRX e adsorção de N₂ a 77 K foram obtidos os valores de composição química real e as propriedades texturais apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9 - Propriedades texturais e composição química dos catalisadores preparados.

	Superfície específica (m ² ·g ⁻¹)	Volume de poros (cm ³ ·g ⁻¹)	Diâmetros de poros (Å)	TiO ₂ (%m/m)	ZnO (%m/m)	CuO (%m/m)	Rel. TiO ₂ /ZnO
TiO ₂	78 (± 8)	0,2	143	100			
Zn/Ti	63 (± 6)	0,1	127	80,4	19,5		4,1
2Cu/Zn/Ti	67 (± 7)			78,7	19,2	2,0	4,0
5Cu/Zn/Ti	64 (± 6)	0,1	123	76,7	18,7	5,1	4,0
8Cu/Zn/Ti	55 (± 5)			73,8	18,0	8,1	4,0

A análise dos resultados mostra que a metodologia de preparação foi adequada para a obtenção de fotocatalisadores com estequiometria desejada para todos os óxidos, mantendo a relação mássica entre os óxidos TiO₂ : ZnO constante.

Em comparação com a composição química encontrada pela a técnica de FRX, a maior variação do valor nominal foi menor que 5%, sendo considerado um desvio esperado para a técnica de preparo usada.

O valor de superfície específica de $78 (\pm 8) \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, para o TiO_2 é coerente com valores registrados na literatura, que variam entre 50 e $80 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (SANTOS, 2007). A adição de 20% de ZnO sobre o TiO_2 levou a uma queda correspondente de 20% no valor da superfície específica para o fotocatalisador resultante, fato ao devido ao fato de que a superfície específica do ZnO é muito menor do que a do TiO_2 .

Na Figura 30 são mostradas as isotermas características de sólidos mesoporosos (tipo IV) obtidas para as amostras TiO_2 , Zn/Ti e 5Cu/Zn/Ti , que apresentam sutis diferenças. As histereses apresentadas para o TiO_2 e Zn/Ti , variam muito pouco e são do tipo H1, de acordo com classificação da IUPAC, característica de um material com estreita distribuição de poros bem definidos. Com a adição de cobre, o fotocatalisador passa a apresentar um perfil interpretado como uma mistura dos tipos H1 e H3. O tipo H3 é característico de poros achatados tipo fenda e desordenados. A perda da característica dos poros com adição de óxido de cobre é acompanhada pela diminuição do volume e diâmetro dos poros e alargamento da faixa de distribuição de diâmetros de poros, conforme disponível no apêndice 8.3. O que confirma que o cobre aglomerado diminuiu a superfície específica da partícula ao deformar a estrutura mesoporosa do TiO_2 e ZnO .

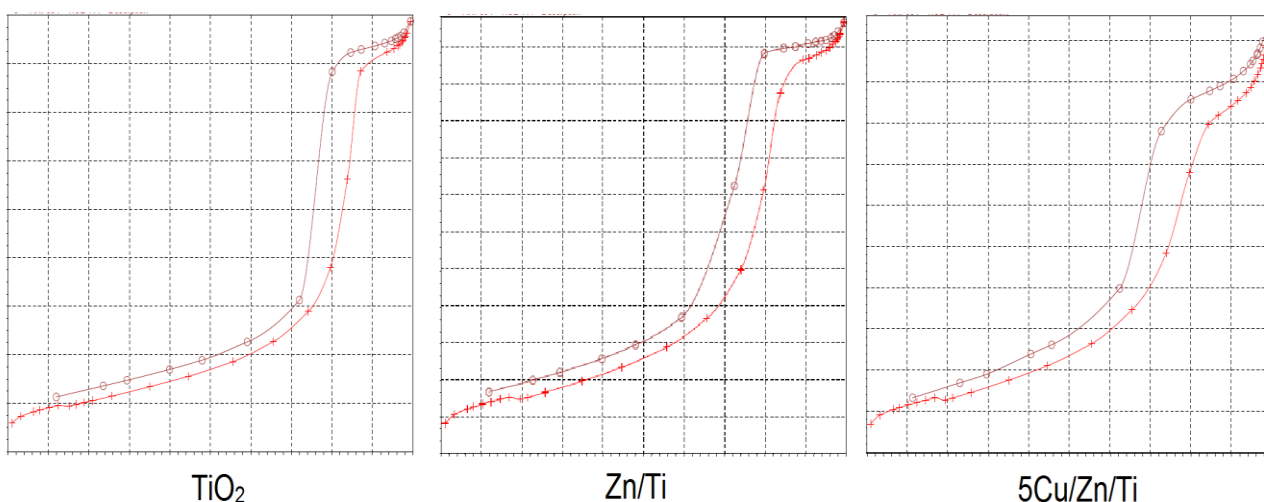


Figura 30 - Isoterma da adsorção de N_2 para as amostras TiO_2 , Zn/Ti e 5Cu/Zn/Ti .

5.1.2. Propriedades morfológicas e microestruturais

A estrutura morfológica foi analisada por microscopia eletrônica de varredura com detectores de energia dispersiva de raios-X (MEV-EDS). Para o TiO_2 , observam-se na Figura 31_(a), partículas com morfologia de aspecto floculado. Após o procedimento de impregnação do ZnO, não houve mudança morfológica expressiva na superfície do fotocatalisador, conforme mostrado na Figura 31_(b).

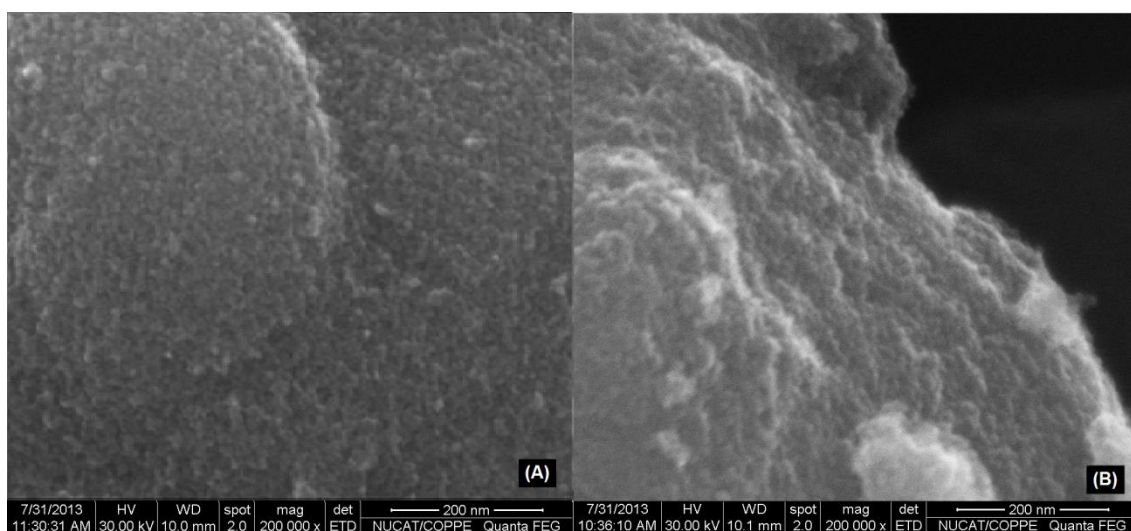


Figura 31 - Micrografias de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo dos fotocatalisadores (a) TiO_2 e (b) Zn/Ti

As Figura 32-34 mostram diferenças significativas na morfologia para os fotocatalisadores contendo teores de CuO de 2% a 8%. Nessas amostras são observadas regiões em forma de bastões e placas. Conforme o resultado do EDS, ambas as formas de bastões e placas são regiões ricas em cobre.

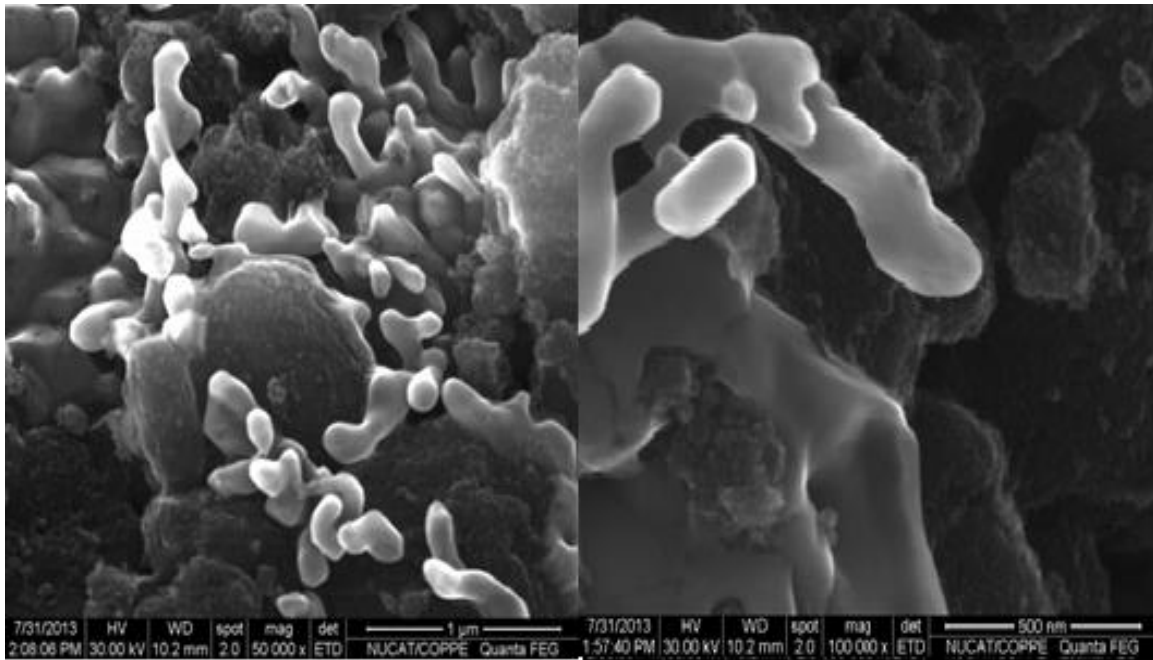


Figura 32 – Micrografias de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo das regiões distintas da amostra – 2Cu/Zn/Ti.

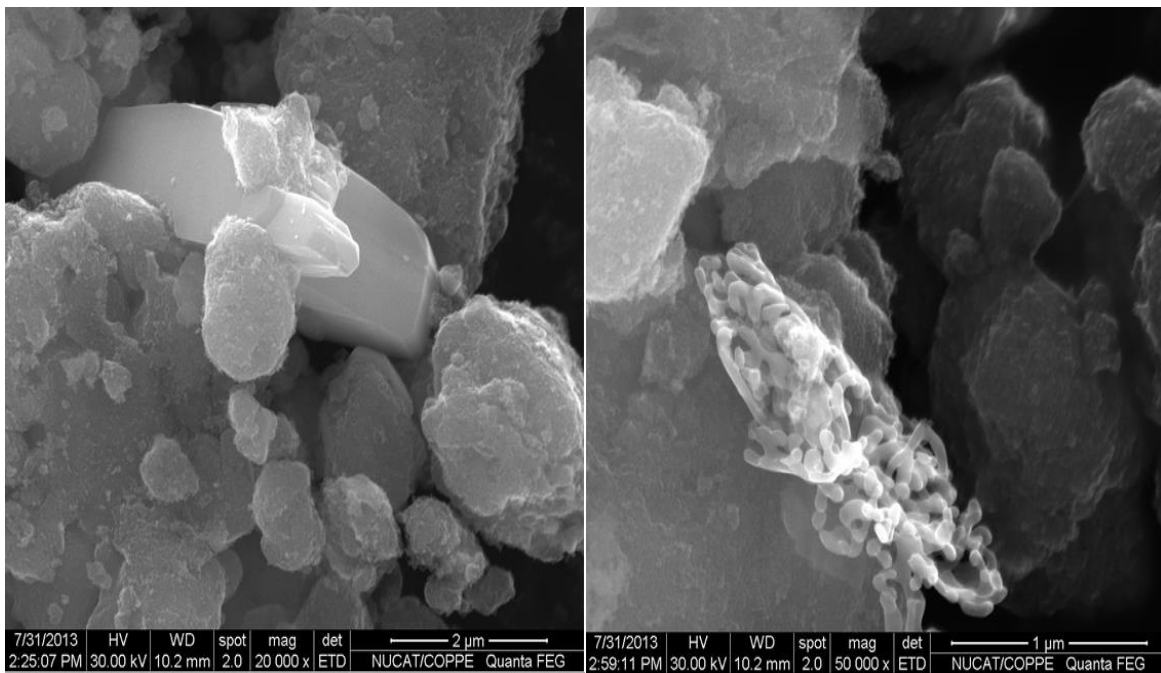


Figura 33 - Micrografias de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo das regiões distintas da amostra - 5Cu/Zn/TiO₂.

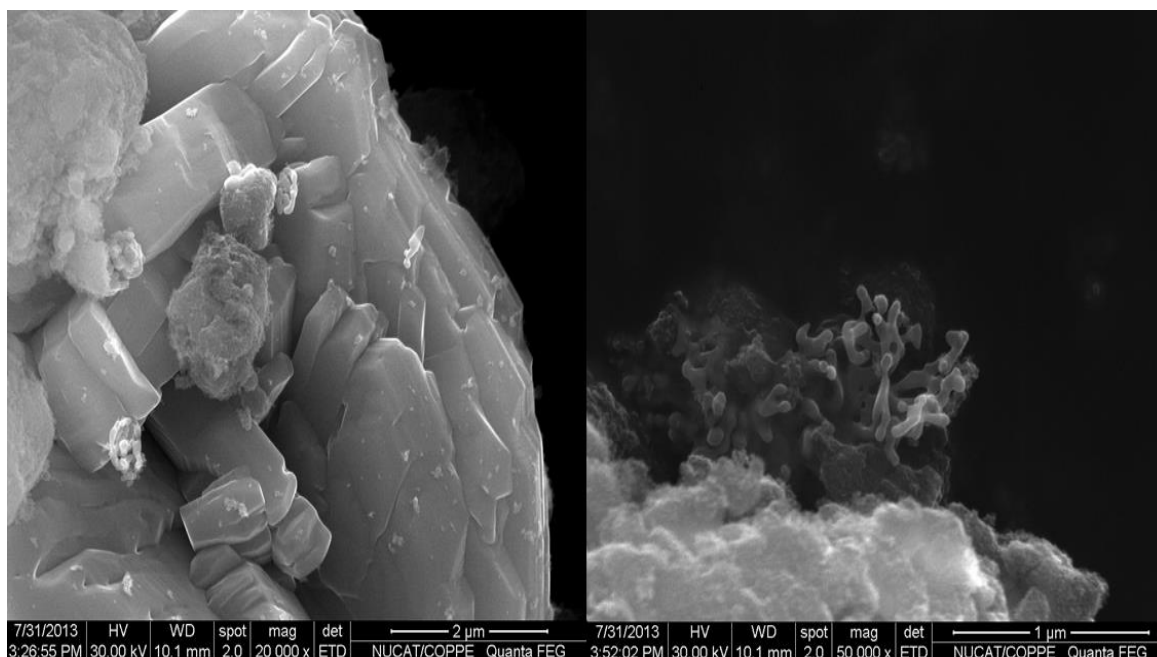


Figura 34 - Micrografias de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo das regiões distintas da amostra - 8Cu/Zn/TiO₂.

Nos fotocatalisadores 5Cu/Zn/Ti e 8Cu/Zn/Ti, Figura 33 e 34, observam-se regiões com duas morfologias distintas, uma na forma de bastões (A) e outra de maior dimensão na forma de placas (B). Foi observado também que com o aumento dos teores de CuO de 5% para 8% ocorre um crescimento das placas cobrindo regiões mais extensas. YOONG; *et al.* (2009) encontraram os mesmos resultados de formação de placas de CuO. Segundo o estudo, com o método de impregnação ao ponto úmido as placas são encontradas acima dos teores 10% de CuO independente da temperatura de calcinação.

A análise de EDS com mapeamento elemental do fotocatalisador 8Cu/Zn/Ti, Figura 35, confirma presença de cobre nas regiões com placas, com uma dispersão heterogênea. Para o mesmo fotocatalisador em outra região analisada, Figura 36, o CuO apresenta-se disperso sobre a base de zinco e titânio, o que sugere que existe um limite de adição do CuO acima do qual este se apresenta na forma de placas.

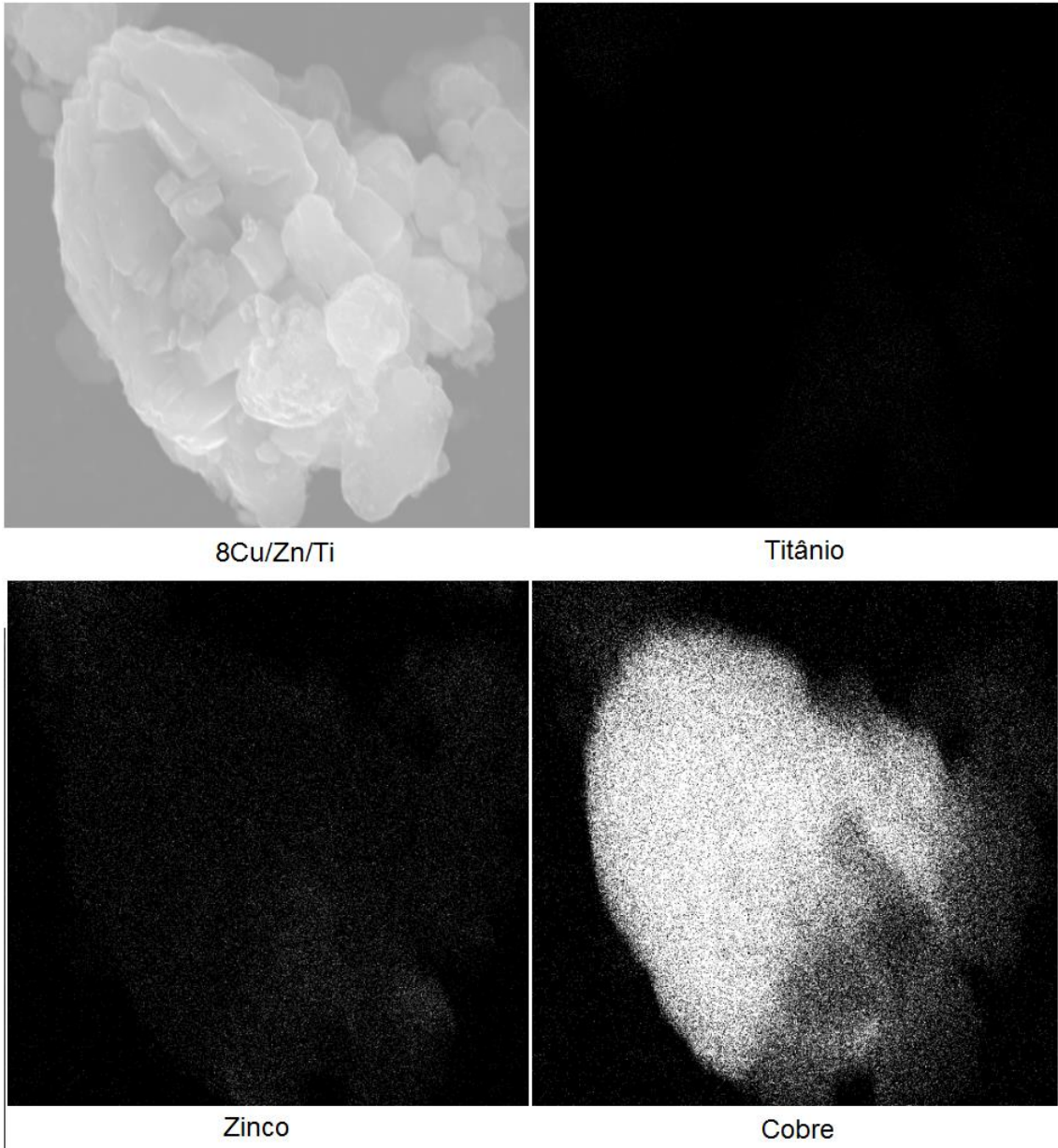


Figura 35 - Micrografia de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo e análise da energia de dispersão de raios-X da região 1 do fotocatalisador 8Cu/Zn/Ti.

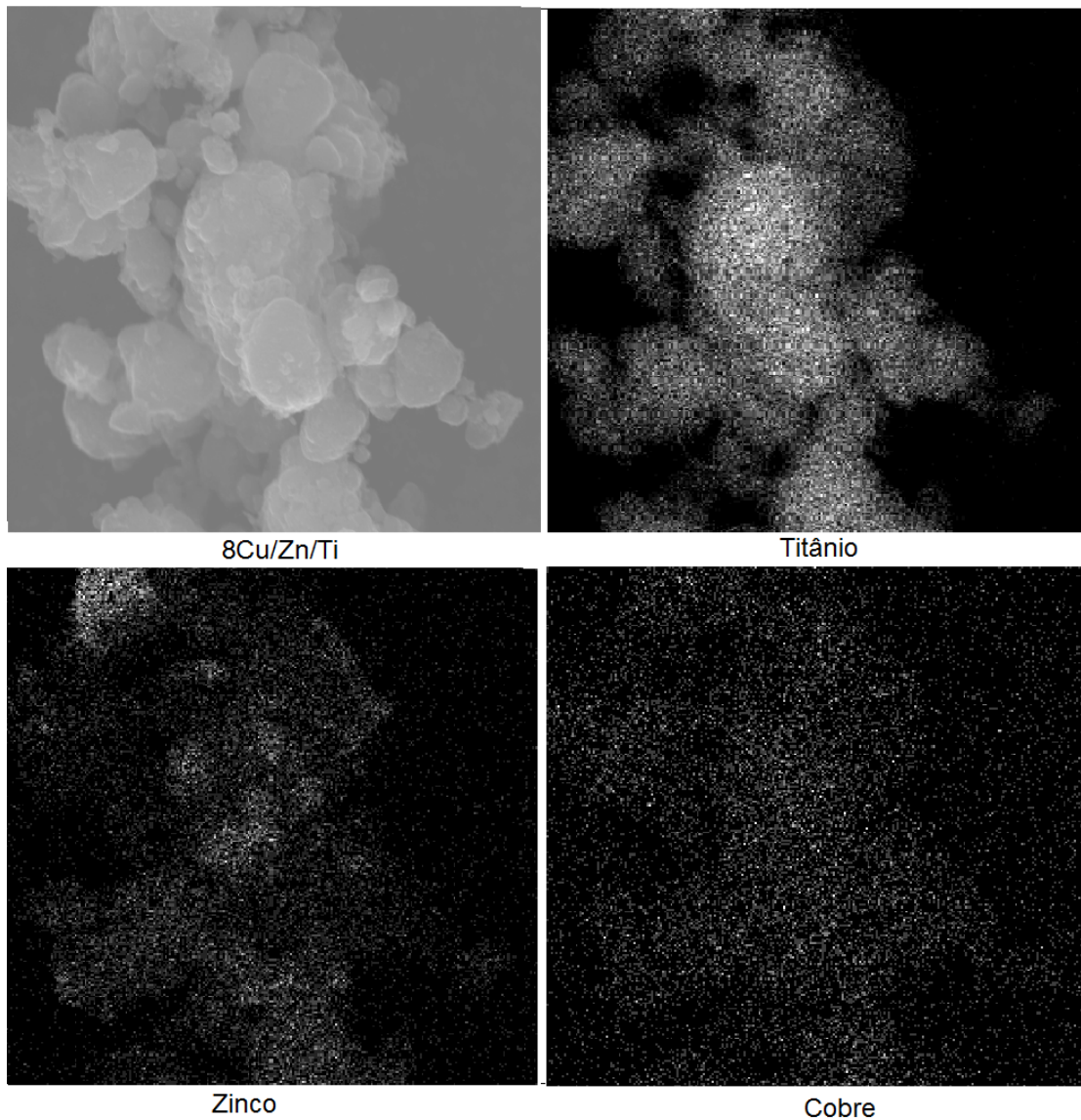


Figura 36 - Micrografia de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo e análise da energia de dispersão de raios-X da região 2 do fotocatalisador 8Cu/Zn/Ti.

O difratograma resultante da análise de DRX para a amostra de TiO_2 , é apresentado na Figura 37. Identifica-se uma predominância da fase anatásio, com picos característicos em $2\theta=25,3^\circ$, $2\theta=48,0^\circ$ e $2\theta=54,0^\circ$ ⁸, além da fase bruquita com picos característicos em $25,3^\circ$, $30,8^\circ$ e $36,2^\circ$ ⁹. Como esperado não houve a formação de rutilo.

⁸ Conforme ICDD, 1998, PDF#21-1272

⁹ Conforme ICDD, 1998, PDF#29-1360

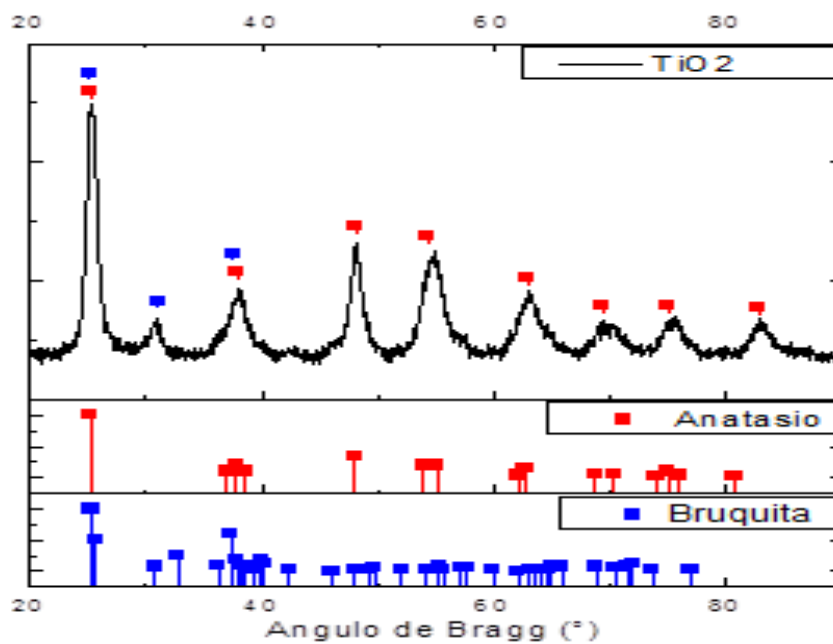


Figura 37 - Difratoograma do dióxido de titânio preparado.

O difratograma da amostra Zn/Ti é apresentado na Figura 38. Além da fase anatásio, identifica-se o ZnO como zincita, com picos de maior intensidade em $2\theta = 31,8^\circ$ e $2\theta = 36,3^\circ$ ¹⁰.

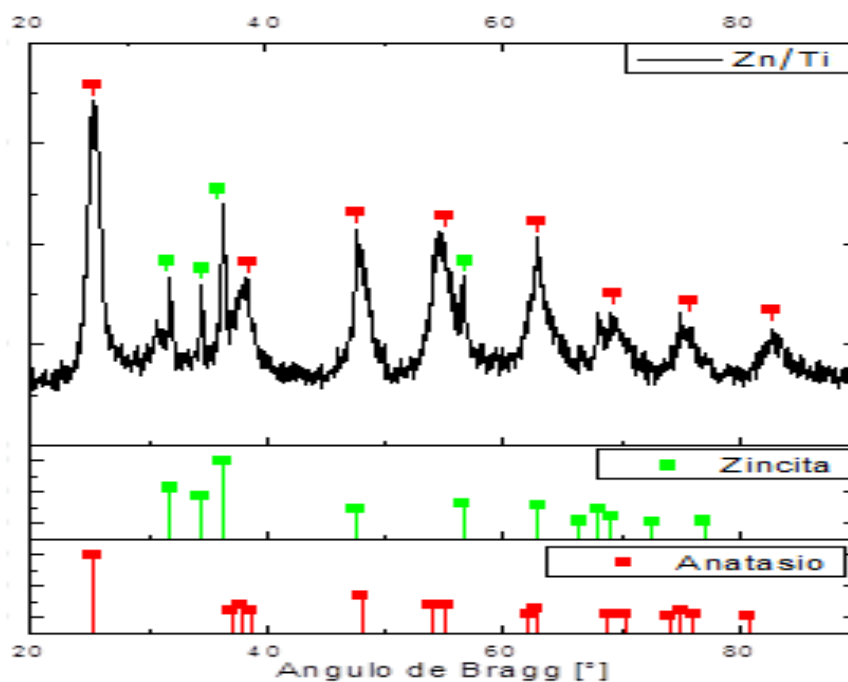


Figura 38 - Difratoograma da amostra Zn/Ti.

¹⁰ Conforme ICDD, 1998, PDF# 36-1451

A Figura 39 mostra os difratogramas das amostras dos fotocatalisadores 2, 5 e 8Cu/Zn/Ti. A fase cristalina do CuO, tenorita, de picos característicos em $2\theta = 35,5^\circ$ e $38,7^\circ$ ¹¹, foi identificada na amostra 8Cu/Zn/Ti, com um ombro evidente na amostra 5Cu/Zn/Ti. Este resultado sugere que a presença desse óxido nas amostras 2 e 5% pode estar como uma fase amorfa ou cristalinos muito pequenos para se destacar separado dos picos de TiO₂.

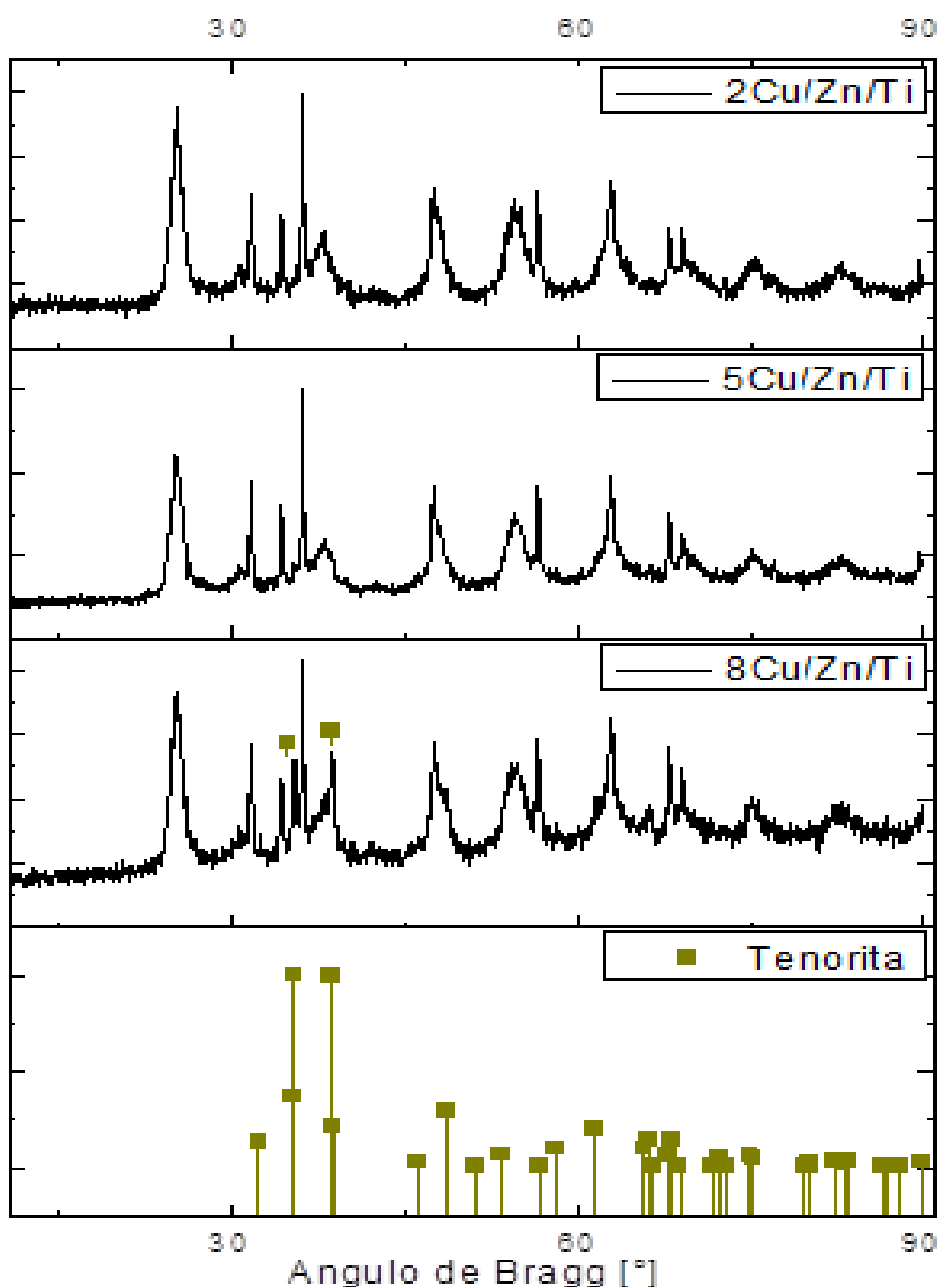


Figura 39 – Difratogramas comparativos das amostras de Zn/Ti impregnadas com CuO.

¹¹ Conforme ICDD, 1998, PDF#48-1548

A detecção da fase tenorita na amostra 8Cu/Zn/Ti mostra que o teor de 8% forma uma fase cristalina segregada. Resultados semelhantes foram encontrados por XU e SUN, (2009) e YOONG; et al. (2009), que usando método de impregnação ao ponto úmido, mostraram que apesar dos ombros dos picos de tenorita no DRX, os agregados de CuO sobre TiO₂ só foram observados para teores superiores a 7 e 10%, respectivamente.

A análise destes resultados, em conjunto com o resultados de microscopia eletrônica, reforça a evidência da dispersão do óxido de cobre suportado nos óxidos de zinco e titânio apenas para baixos teores de CuO.

Para determinação dos valores dos tamanhos médios dos cristalitos (L_{hkl}), foi usada a equação de Scherrer e o pico referente ao plano cristalográfico hkl dos respectivos difratogramas, usando o programa computacional jade e mostrado os valores na Tabela 10.

Tabela 10 - Diâmetros médios de cristalito das fases identificadas dos fotocatalisadores.

Fotocatalisador	Fase identificada	Plano	2θ	Diâmetro (nm)
		cristalográfico (h k l)		
TiO ₂	Anatásio	101	25,3	7,6
	Anatásio	101	25,3	7,6
Zn/Ti	Zincita	100	31,8	37,3
	Zincita	101	36,3	28,8
2Cu/Zn/Ti	Anatásio	101	25,3	7,9
	Zincita	100	31,8	37,8
	Zincita	101	36,3	38,7
5Cu/Zn/Ti	Anatásio	101	25,3	7,7
	Zincita	100	31,8	48,1
	Zincita	101	36,3	45,7
8Cu/Zn/Ti	Anatásio	101	25,3	7,8
	Zincita	100	31,8	43,5
	Zincita	101	36,3	42,9
	Tenorita	11(-1)	35,5	20,4
	Tenorita	111	38,7	41,9

O valor do tamanho de cristalito de TiO_2 é de 7,6 nm, abaixo da faixa ótima para fotoativação do TiO_2 apontada por LIU, D. *et al.* (2012) entre 25 e 40 nm, porém o menor tamanho de cristalito foi fundamental para o aumento da superfície específica do fotocatalisador.

A discussão dos tamanhos de cristalitos é feita principalmente para o TiO_2 , porque os valores para o ZnO e o CuO tem uma grande incerteza da medida por serem picos sobrepostos aos picos do TiO_2 .

5.1.1. Espectroscopia fotoeletrônica de Raios-x

Os espectros de XPS para as amostras 2, 5 e 8Cu/Zn/Ti são apresentados na Figura 40. O pico de Cu $2p_{3/2}$ em aproximadamente 933 ou 934 eV e o pico satélite por volta de 942 eV confirmam que a fase de cobre presente na superfície do fotocatalisador é óxido de cobre no estado de oxidação 2+, logo o óxido é o CuO. O Cu_2O apresenta pico de Cu $2p_{3/2}$ deslocado em 1,3 eV, por volta de 932,8 eV e não apresenta pico satélite (LI *et al.*, 2010).

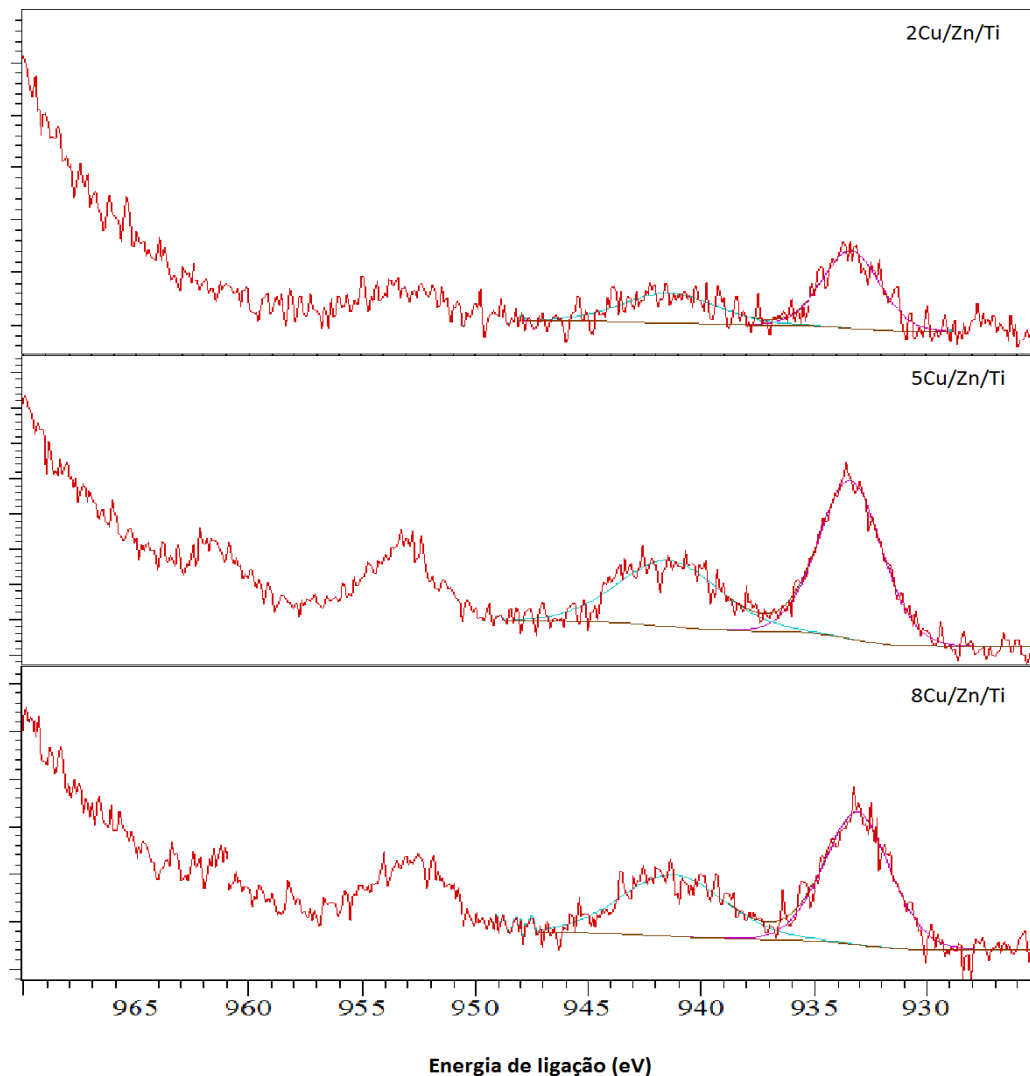


Figura 40 - Espectros de XPS na região do orbital Cu 2p para as amostras com 2, 5 e 8% de CuO.

A Tabela 11 apresenta a composição química mássica (FRX) e de superfície (XPS) para todos os fotocatalisadores preparados.

Tabela 11 – Concentração mássica (FRX) e superficial (XPS).

Teor nominal de CuO (%m/m)	Fração em massa (%m/m)					
	CuO		Zn		TiO ₂	
	FRX	XPS	FRX	XPS	FRX	XPS
2	2,0	2,2	19,3	40,5	78,7	57,3
5	5,2	5,5	18,9	36,4	76,7	58,1
8	8,1	5,0	18,0	37,5	73,9	57,5

Observa-se que para os teores de 2 e 5% de CuO observa-se um aumento da espécie Cu^{2+} na superfície. Porém, acima desse valor, com 8% de CuO, a presença de Cu^{2+} se manteve praticamente constante. Interessante registrar que todos os fotocatalisadores apresentam uma maior quantidade de ZnO na superfície do que na fase mássica, mostrando que o óxido de zinco realmente recobriu uma parte da superfície do TiO_2 . A Tabela 12 apresenta a relação molar entre as espécies presentes nos fotocatalisadores preparados. No caso do ZnO, observou-se um enriquecimento na superfície do TiO_2 elevando a relação mássica de 25% (1:4) para aproximadamente 65%.

Tabela 12 - Relação molar para fase mássica (FRX) e superficial (XPS).

Fotocatalisador	Relação molar					
	Zn/Ti (%)		Cu/Ti (%)		Cu/Zn (%)	
	FRX	XPS	FRX	XPS	FRX	XPS
2Cu/Zn/TiO₂	24	69	3	4	11	6
5Cu/Zn/TiO₂	25	61	7	10	28	16
8Cu/Zn/TiO₂	24	64	11	9	45	14

Como visto na Tabela 12, observa-se que a maior relação molar de cobre na superfície é no catalisador 5Cu/Zn/Ti sugerindo uma maior dispersão desta fase. Este resultado relacionado com aumento dos cristais da fase tenorita entre 5% a 8% de CuO, como mostrado nos resultados MEV e DRX, pode ser um indicativo de que não houve aumento do CuO disponível com o maior teor de óxido de cobre.

5.1.2. Espectroscopia de refletância difusa no UV_{visível}

A espectroscopia de refletância difusa é utilizada para analisar a capacidade de cada amostra de absorver energia em determinada região do espectro. Figura 41 mostra os espectros obtidos para cada fotocatalisador. Todas as amostras apresentaram a maior zona de absorção em torno de 300 nm, que se deve justamente a transferência de carga: $\text{O}^{2-}(2p) \rightarrow \text{Ti}^{4+}(3d)$. A zona entre 210 a 270 nm é característica da transição $\text{O}^{2-}(2p) \rightarrow \text{Cu}^{2+}(3d)$ em sítios isolados de cobre. Para as amostras com adição de CuO houve um pequeno alargamento entre 400 e 500 nm. Este aumento deve-se a presença de Cu^{+1} na forma de clusters de (Cu-O-Cu). Foi também observada uma banda larga de absorção entre 600 e 800 nm, sugerindo a presença de CuO cristalino de simetria octaédrica. (HABIBI; KARIMI, 2014)

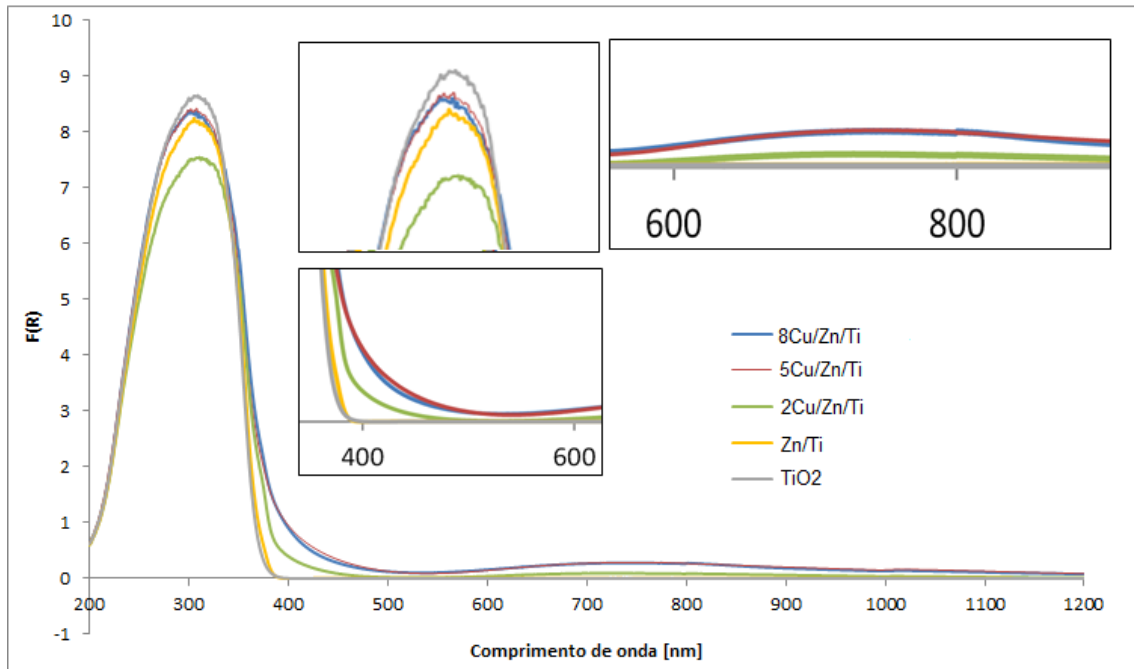


Figura 41 - Espectro de DRS UV visível para os fotocatalisadores com CuO, ZnO e TiO₂.

De acordo com a metodologia apresentada, as energias de bandgap para os fotocatalisadores foram calculadas por regressão linear a partir da Figura 42. A tabela 13 apresenta os valores obtidos para todos os fotocatalisadores analisados.

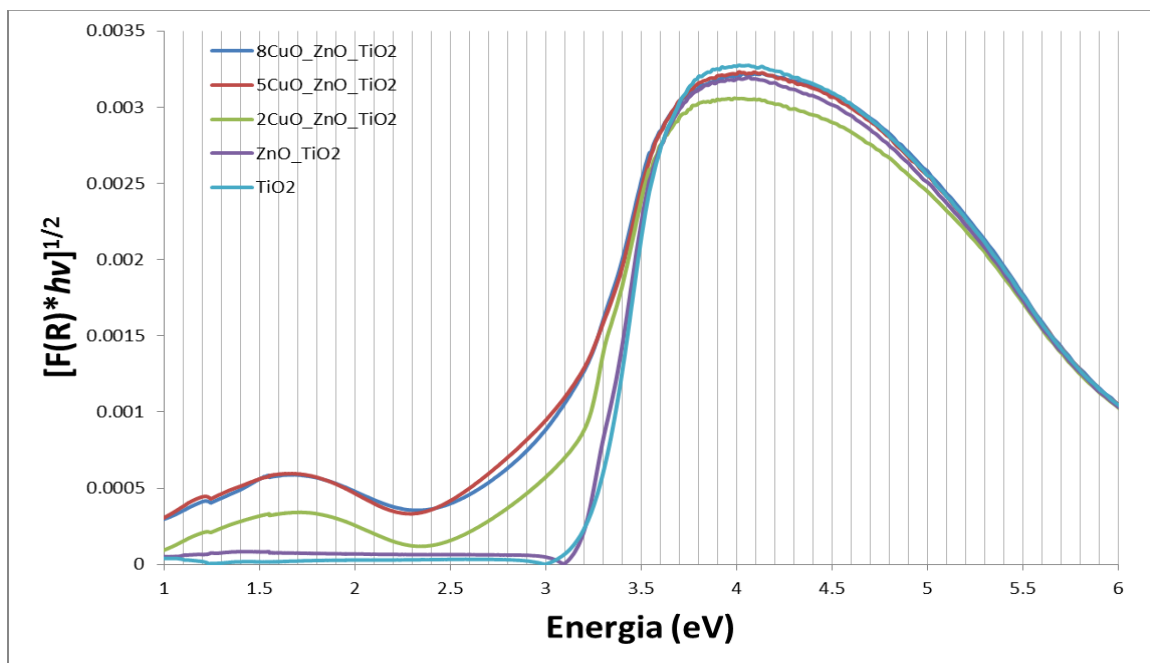


Figura 42 – Gráfico do método de Tauc para cálculo do bandgap.

Tabela 13 – Valores de bandgap.

	TiO ₂	Zn/Ti	2Cu/Zn/Ti	5Cu/Zn/Ti	8Cu/Zn/Ti
Bandgap (eV)	3,22	3,19	3,00	2,95	2,88

A energia de bandgap calculada para o TiO₂, de 3,22 eV, está de acordo com a literatura (OHTANI, 2010). A adição de óxido de zinco não promoveu alteração desse valor, visto que ambos os óxidos apresentam valores similares. No entanto, a adição de óxido de cobre ao fotocatalisador, diminuiu gradativamente a energia de bandgap. Conforme o encontrado também por YOONG *et al.* (2009), em que o bandgap caiu de 3,2 eV para o TiO₂ para 2,85 eV no fotocatalisador com 10% em massa de CuO.

A similaridade entre os dados de DRS mostra que não houve recobrimento que prejudicou a absorção do TiO₂ após a adição dos outros óxidos. O aumento de absorção na faixa de 400 nm mostra uma absorção na região da luz visível e é decorrente da presença de CuO, melhorando a absorção do fotocatalisador em luz solar (SLAMET *et al.*, 2005). A detecção da absorção do CuO cristalino é condizente com os resultados do DRX e do MEV.

5.2. Teste de desempenho

O desempenho dos fotocatalisadores foi comparado para a fotorredução de CO₂. As condições foram definidas baseadas em testes preliminares e a ordem dos experimentos foi feita de acordo com o planejamento experimental proposto.

Inicialmente foi avaliada a variância dos testes, para definir qual a variação esperada devido ao erro experimental. O resultado dessa avaliação é uma área de confiança em cada ponto, ou seja, uma faixa em que teríamos 95% de certeza de encontrar os dados se o experimento fosse refeito. Essa análise foi feita pelo teste t de Student aplicado nas medidas obtidas para as réplicas do ponto central. No gráfico da Figura 43 estão os valores de cada experimento das réplicas do ponto central, com os quais foi aplicado o teste t de Student. Já o gráfico da Figura 44 estão representadas as faixas de confiança do teste t de Student para cada ponto, como barras ao redor da média dos valores medidos nos testes do ponto central.

Considerando o teste t de Student, só é possível afirmar diferença significativa quando não há interseção entre as áreas de confiança, ou seja, quando o limite

superior de uma área de confiança é menor do que o limite inferior da outra área de confiança. Por exemplo, entre os pontos de 1h e 3h da Figura 44, é possível afirmar que houve um aumento da quantidade de CH₄ acima do erro experimental, mas o mesmo não pode ser afirmado entre os pontos de 3h e 4h.

Supondo então que o erro experimental é constante e igual ao erro no ponto central, este perfil de variância foi extrapolado para os outros testes. O erro experimental medido neste teste demonstra um domínio da técnica que permite a distinção de variáveis nos outros testes do planejamento experimental.

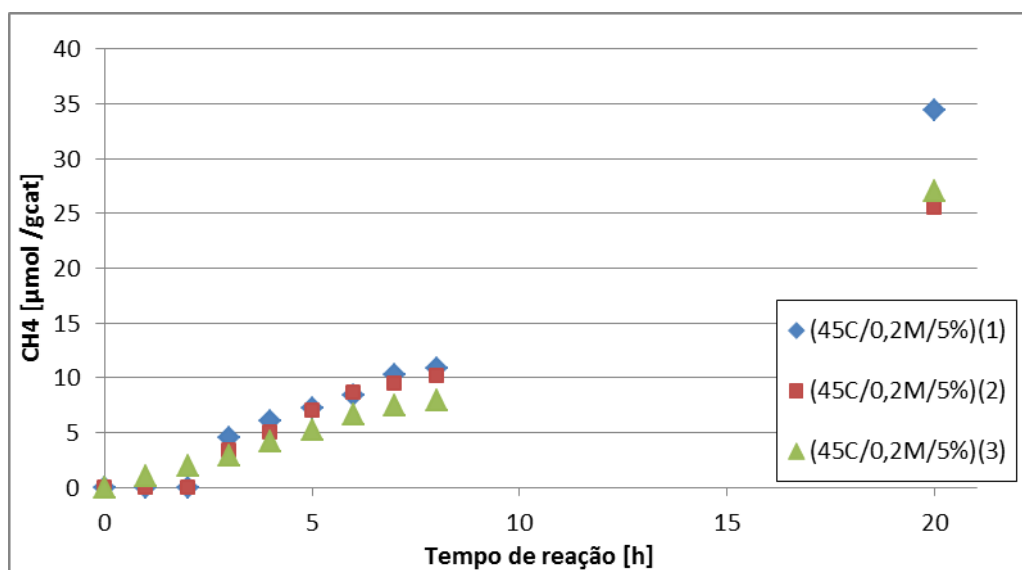


Figura 43 – Tréplicas do ponto central para a formação de CH₄.

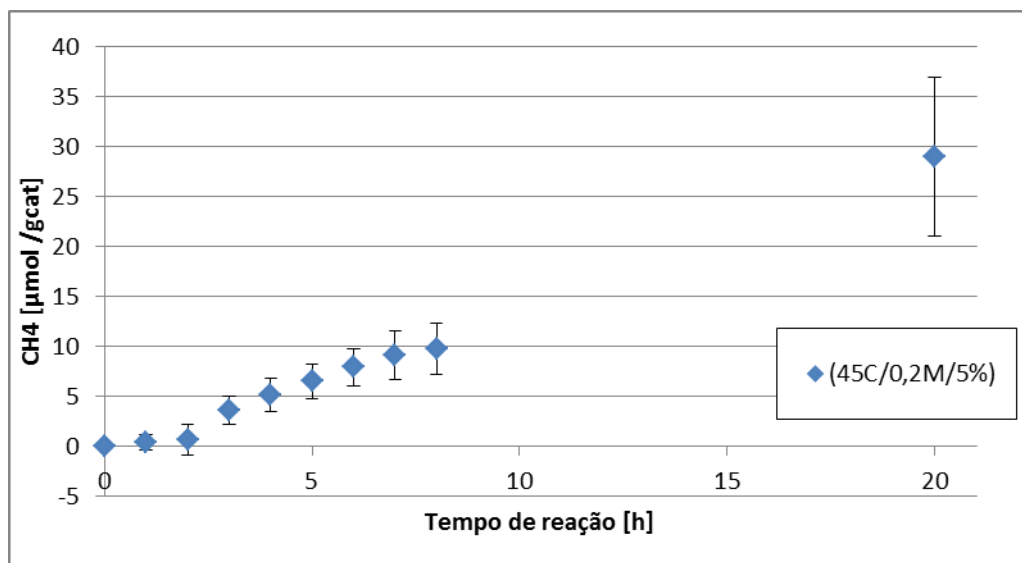


Figura 44 – Variância analisada pelo teste t de Student para o ponto central.

Com base nas análises cromatográficas, os produtos identificados na fase gasosa foram monóxido de carbono (CO), hidrogênio (H₂), metano (CH₄), etano (C₂H₆) eteno (C₂H₄), propeno (C₃H₆) e propano (C₃H₈). Já na fase líquida os principais produtos identificados foram metanol (CH₃OH), ácido metanoico (CHOOH) e metanal (CH₂O). A Figura 45 mostra a distribuição de produtos no teste de desempenho que apresentou maior eficiência quântica, identificado como TD5 (70C/0,1M/2%).

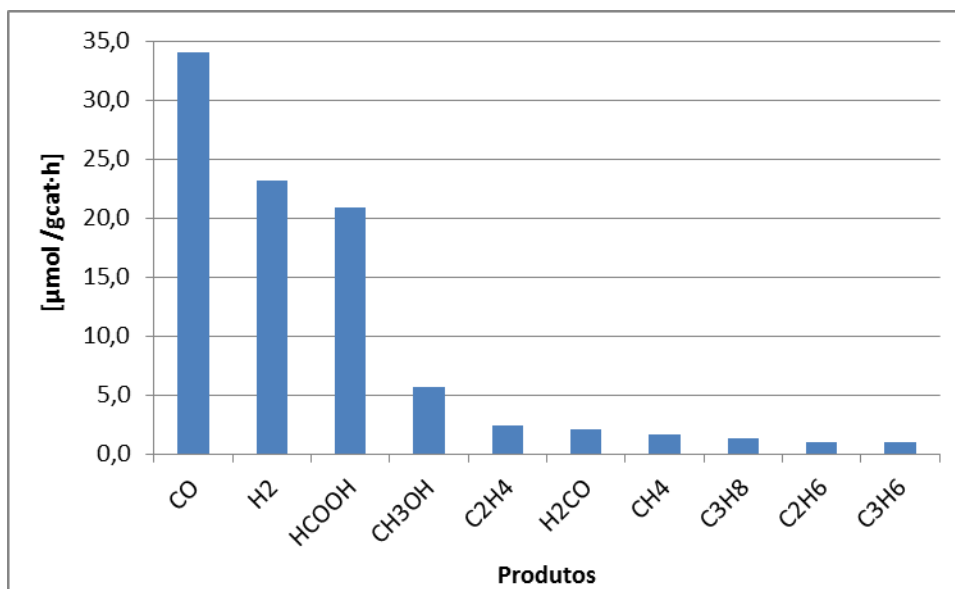


Figura 45 - Distribuição de produtos no teste de melhor desempenho (70C/0,1M/2%).

Os produtos apresentados na Figura 45, principalmente o metanol e o metano, são os produtos tipicamente relatados nas publicações sobre fotorredução do CO₂. Uma exceção são as cadeias com três carbonos, o propano e propeno, identificados na fase gasosa. Poucos trabalhos identificam cadeias de três carbonos em reações de fotorredução catalítica, existem relatos de identificação de propanol (LIU et al., 2012b) e apenas o trabalho de SUBRAHMANYAM *et al.* (1999) relata a formação de hidrocarbonetos de três carbonos, embora não os identifique.

Houve maior produção de CO e H₂, que conjuntamente são um produto de interesse comercial, pois formam o gás de síntese. Porém, a formação de ambos indica uma redução incompleta do CO₂ até o metano ou metanol. O ácido metanoico e o metanal se encontram em concentrações mais altas que o metano. Estes compostos apresentam pouca redução em relação ao CO₂, portanto não são considerados produtos finais.

Para uma comparação eficiente de uma fotorreação com muitos produtos é usado o conceito de eficiência quântica, conforme discutido na parte de metodologia. A Tabela 14 mostra os valores de eficiência quântica e de formação de CH₄ para cada teste, após 20h de reação. Os resultados para cada composto em cada hora em cada teste da primeira fase de testes estão no apêndice.

Tabela 14 – Medidas da eficiência quântica e formação de CH₄ após 20h de irradiação.

Testes de desempenho					
	Ponto central	TD4	TD5	TD6	TD7
Variáveis	(45C/0.2M/5%)	(20C/0.3M/2%)	(70C/0.1M/2%)	(20C/0.1M/8%)	(70C/0.3M/8%)
Eficiência quântica (%)	2,3	18,8	78,1	7,5	45,8
Formação de CH₄ (μmol·g⁻¹_{cat})	29,0	5,4	32,0	5,7	33,2

A eficiência quântica calculada para o teste TD5 foi muito maior que para os outros fotocatalisadores, sendo que o teste do ponto central apresentou um resultado muito baixo para eficiência quântica, pois apresentou baixa produção de compostos com maior fotorredução. Especificamente para a formação de metano, o ponto central apresentou um resultado alto, junto com o TD5 e o TD7.

A influência de cada variável não pode ser analisada diretamente, pois para todos os testes dois parâmetros mudaram ao mesmo tempo, como é intrínseco do planejamento fatorial mínimo. Para a análise da influência de cada variável deve-se usar os dados da Tabela 14 na estimação dos parâmetros, que analisa todas as variações ao mesmo tempo.

Pela estimação de parâmetros do modelo linear proposto é quantificada a influência linear de cada variável; temperatura, concentração de NaOH e teor metálico

tanto para eficiência quântica quanto para a formação de CH₄, conforme mostrado na Tabela 15.

Tabela 15 - Parâmetros do ajuste linear para eficiência quântica e formação de metano.

Variáveis	Temperatura	Concentração de NaOH	Teor metálico
Eficiência quântica	0,086 (%efic./°C)	-4,721 (%efic./M)	-15,457 (%efic./%teor)
Formação de CH₄	0,419 (μmol/°C)	-7,520 (μmol/M)	-15,703 (μmol/%teor)

Conforme os valores estimados, a influência cresce na seguinte ordem: teor metálico, concentração de NaOH, temperatura. A concentração de NaOH e o teor metálico apresentam valores negativos, mostrando que sua relação é inversa, ou seja, quanto menor a concentração e menor o teor metálico, maior a eficiência quântica.

Os valores numéricos dos parâmetros também devem ser avaliados em função das suas unidades. Apesar do valor para a temperatura ser duas ordens de grandeza menor que os outros, a variação de temperatura é muito mais simples. Por exemplo, pode ser mais prático mudar a temperatura em 50 °C do que mudar a alcalinidade da solução em 1M de NaOH.

Comparando a estimativa usando a produção de metano com a usando a eficiência quântica, a influência da temperatura e da concentração de NaOH são maiores. A influência da temperatura aumentou consideravelmente, de 0,086 para 0,419 o que indica que a formação de metano é mais sensível à temperatura que a eficiência quântica. A influência do teor metálico é a mais relevante tanto para produção de CH₄ quanto para eficiência quântica, sendo nos dois casos aproximadamente três vezes mais relevante que a concentração de NaOH.

INFLUÊNCIA DO ÓXIDO DE COBRE

A investigação experimental sobre o parâmetro de maior relevância se dá após a definição do mesmo pela estimativa de parâmetros na primeira fase de testes. Definido o teor de CuO como o parâmetro de maior relevância, foi feita uma análise exclusiva da influência do mesmo. Foram avaliados quatro teores mássicos de CuO, 0%, 2%, 5%, 8%, em ZnO/TiO₂ nas melhores condições indicadas pela estimativa de parâmetros; 70 °C e 0,1 M de NaOH (70C/0,1M).

Os dois produtos mais relevantes diretos da redução do CO_2 , foram metano e metanol, respectivamente na fase gasosa e líquida. O metano teve resultados estatisticamente iguais para todos os percentuais de CuO e sua maior taxa de formação foi de $1,6 \mu\text{mol}\cdot\text{gcat}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, para 2% CuO , conforme mostrado na Figura 46. Já o metanol só foi detectado na presença de 2 e 5% CuO , com maior taxa de $5,7 \mu\text{mol}\cdot\text{gcat}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$.

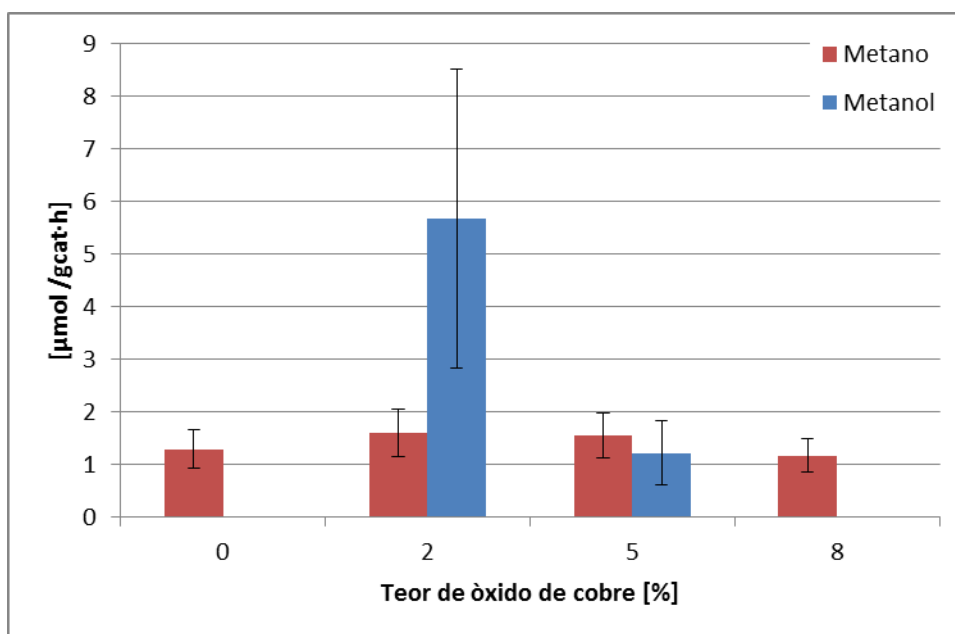


Figura 46 - Variação da produção de metano e metanol pelo teor de CuO . (70C/0,1M).

De acordo com a revisão bibliográfica apresentada, a produção de metanol por fotorredução catalítica do CO_2 , para diferentes sistemas reacionais, raramente excede ao valor de $5 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{gcat}^{-1}$. Para o metano, poucos trabalhos obtêm resultados entorno de $10 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{gcat}^{-1}$, sendo a maioria na faixa de $1 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{gcat}^{-1}$. Para o fotocatalisador com 2% de CuO , 19% de ZnO em TiO_2 , equivalente ao 2Cu/Zn/Ti desse trabalho, PAULINO, (2011) obteve $5,67 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{gcat}^{-1}$ de metano. Considerando essa faixa de resultados selecionados, o resultado deste trabalho com fotocatalisador 2Cu/Zn/Ti para produção do metanol ficou acima da média. Também para o metano, mesmo com a baixa produção apresentada, ainda ficou dentro da faixa.

Assim, comparando com os resultados da literatura, é importante salientar que neste trabalho, além dos produtos mais comumente encontrados, tais como metano e metanol, obteve-se uma variedade maior com hidrocarbonetos com dois e três carbonos e compostos oxigenados.

Comparando os testes realizados com os fotocatalisadores com e sem CuO, observa-se que a produção de metano foi estatisticamente igual na maioria dos pontos, conforme mostrado na Figura 47.

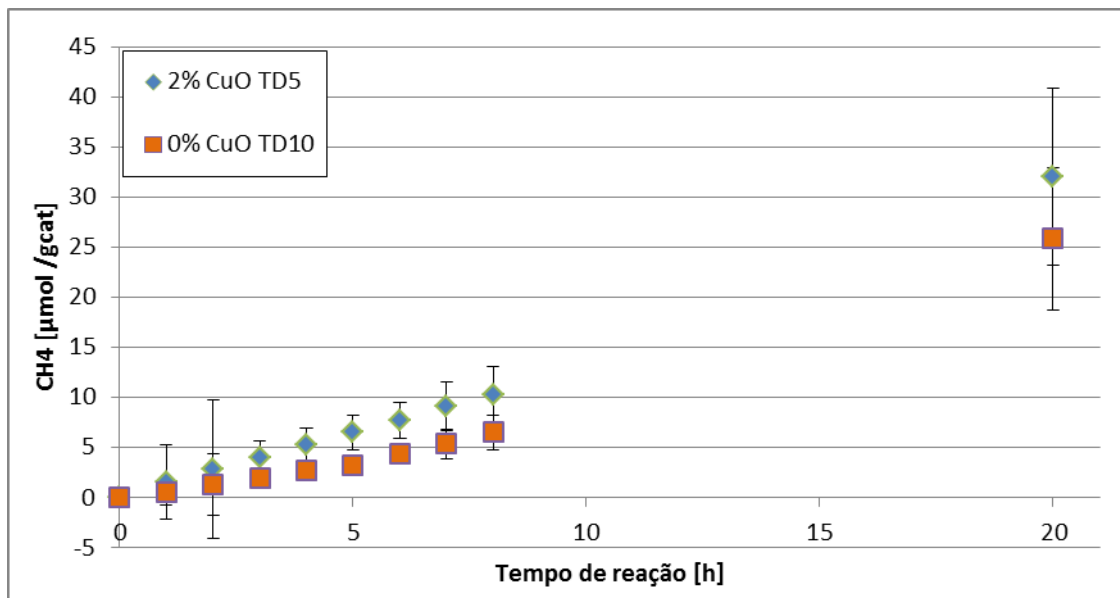


Figura 47 - Produção de metano, com e sem a presença de CuO. (70C/0,1M)

Como visto na Figura 48, a presença de cobre foi fundamental para a produção de metanol, observada a partir de 3h de reação com fotocatalisador 2%CuO/ZnO/TiO₂. Esse resultado, associado aos resultados de XPS, mostrando enriquecimento da espécie Cu⁺² na superfície, estão de acordo com a literatura (SLAMET *et al.*, 2005; TSENG; WU; CHOU, 2004).

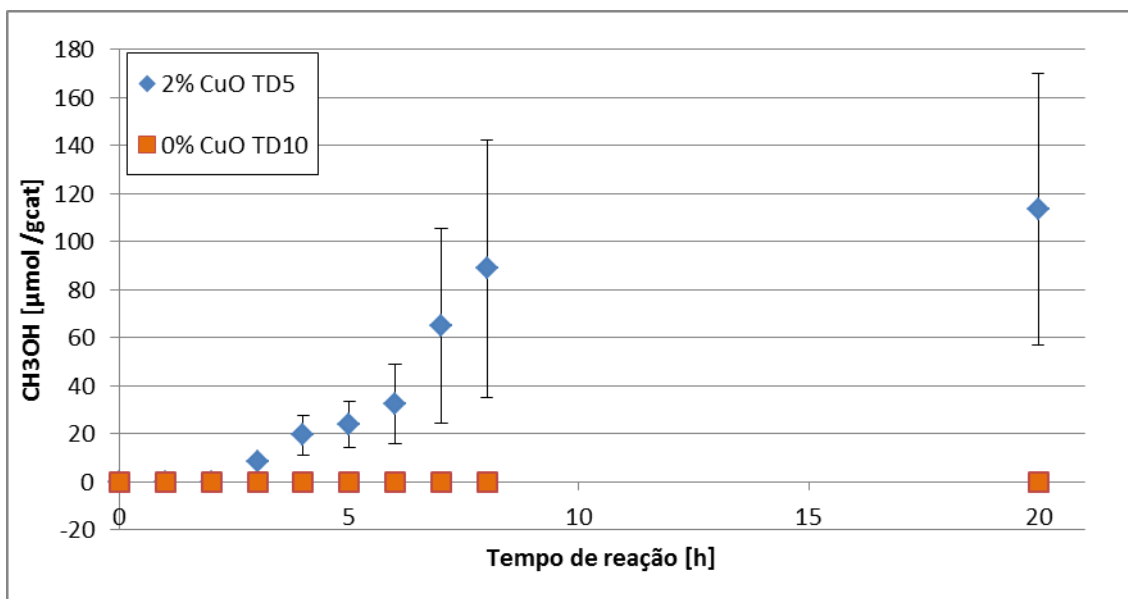


Figura 48 - Produção de metanol com e sem a presença de CuO. (70C/0,1M)

Com o aumento do teor de CuO houve uma queda na produção e o teste com fotocatalisador com 8% de CuO mostrou um desempenho pior que o fotocatalisador sem cobre, tanto pela eficiência quântica quanto pela análise dos produtos. Comparando 2% e 5% de CuO, o teor de 2% superou o teor de 5% com uma maior produção de todos os produtos de interesse, definindo então que houve um ponto ótimo de adição de cobre. O decréscimo abrupto da produção de metanol com a elevação do teor de CuO, conforme detalhado na Figura 49, condiz com o resultado de TSENG *et al.* (2002).

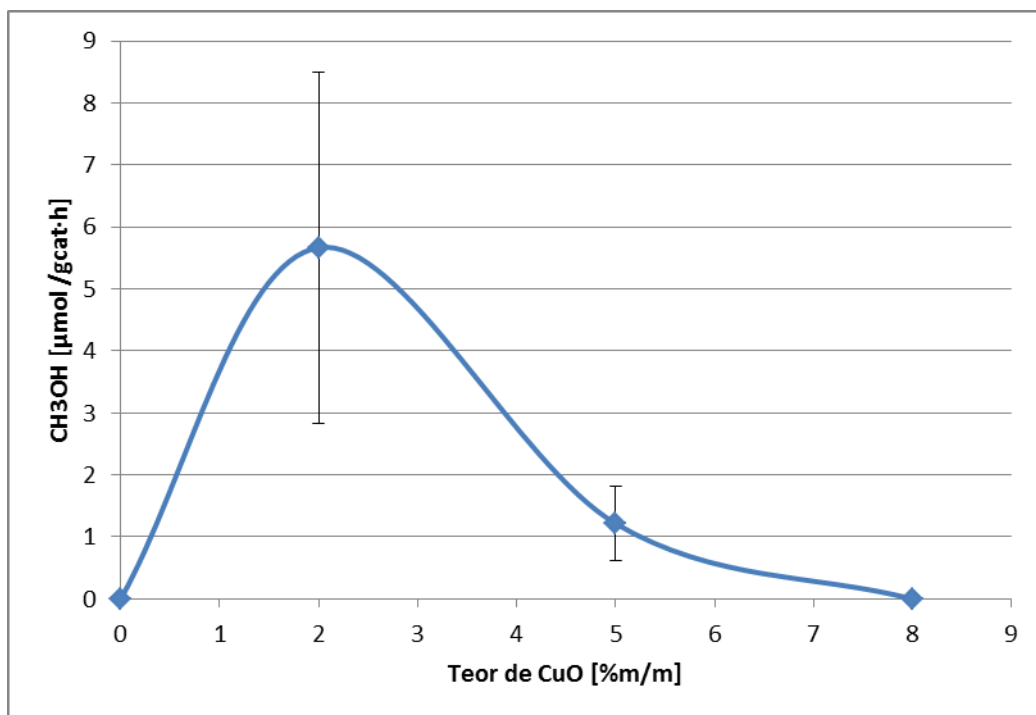


Figura 49 - Variação da produção de metanol pelo teor de CuO. (70C/0,1M)

A ocorrência de um ponto ótimo para o teor de CuO na fotorredução de CO₂ é evidenciada pela análise dos produtos de interesse. A Figura 50 mostra a taxa de produção dos principais compostos obtidos após 20 h de reação para os quatro fotocatalisadores avaliados, variando o teor de cobre. A constatação do melhor resultado em 2% de CuO é reforçada pelos valores encontrados para eficiência quântica, conforme mostrado na Tabela 16.

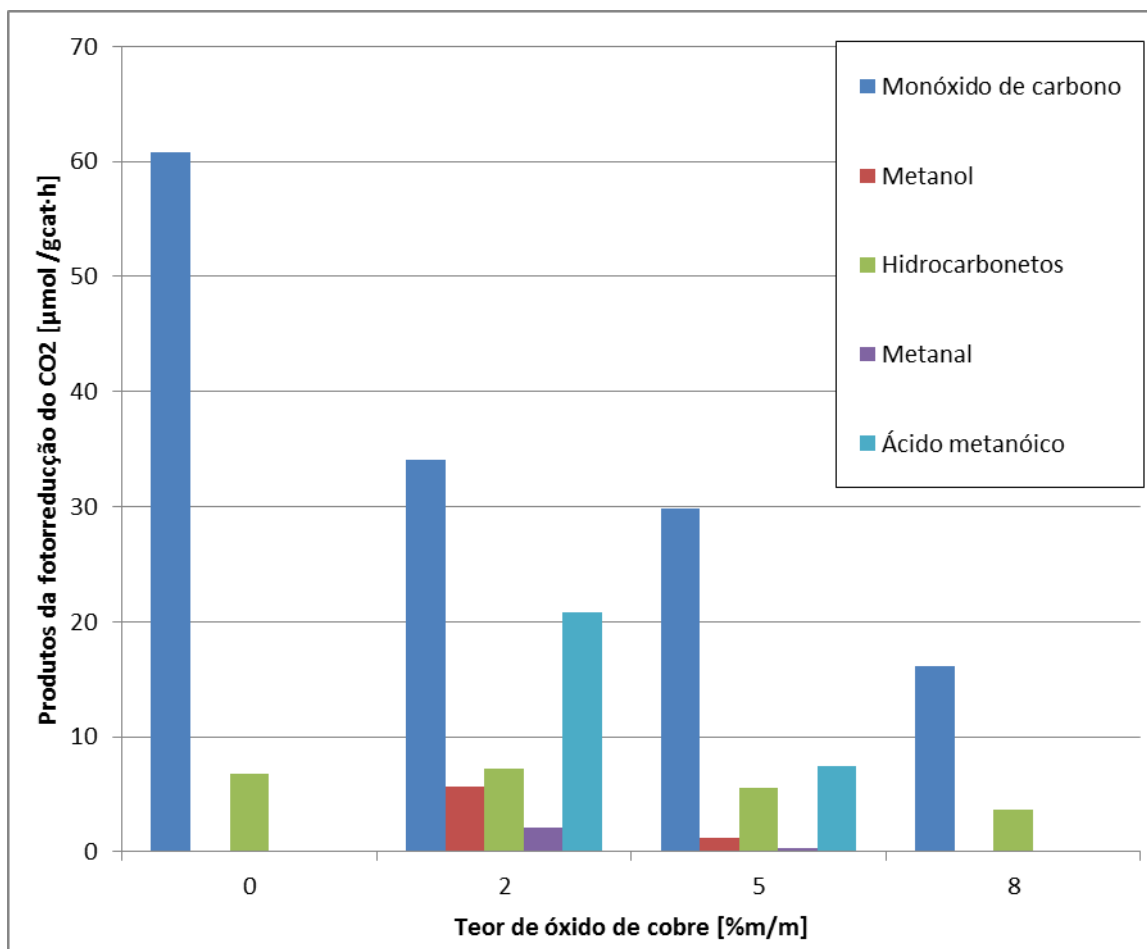


Figura 50 – Produção em 20 h de reação para diferentes teores de CuO. (70C/0,1M)

Tabela 16 – Valores de eficiência quântica para cada teor de CuO.

Testes de desempenho				
Fotocatalisador	Zn/Ti	2Cu/Zn/Ti	5Cu/Zn/Ti	8Cu/Zn/Ti
Eficiência quântica (%)	9,3	78,1	28,8	7,7

O fotocatalisador sem o óxido de cobre apresentou uma elevada produção de CO, produto da redução parcial do CO₂, sem formação de outros compostos oxigenados. Com a adição de óxido de cobre observou-se uma diminuição da produção do CO e aumento do metanol, metanal, ácido metanoico e hidrocarbonetos.

Analisando os resultados da influência do cobre em conjunto com a caracterização do fotocatalisador, pode-se relacionar a diminuição de eficiência com a aglomeração do óxido de cobre, observada pelos resultados de DRX e MEV.

Uma explicação, seria que o CuO em excesso recobre o TiO₂ e ZnO, reduzindo a capacidade de fotoexcitação dos mesmos, conforme proposto por TSENG *et al.* (2002). Os resultados encontrados pelo DRS e XPS refutam essa teoria, visto que conforme o XPS, a superfície específica de CuO permanece aproximadamente constante entre os teores de 5 e 8% de cobre. Outra suposição para o motivo da perda de atividade, em concordância com LIU, D. *et al.* (2012), é a queda de atividade acontecer ao adquirir uma estrutura tridimensional. O aparecimento da tenorita cristalina pelo DRX em 8% de CuO, os resultados de EDS para cobre nas grandes estruturas observadas no MEV e o resultado de XPS, frações constantes de cobre na superfície para os maiores teores de CuO, confirmam a hipótese do LIU, D *et al.* (2012) como a mais provável.

Portanto, a adição de óxido de cobre ao fotocatalisador de ZnO/TiO₂ promove a reação de fotorredução catalítica do CO₂, sendo o teor de 2% em massa de CuO o melhor teor encontrado para essa promoção. O limite de adição de CuO encontrado se deve a baixa dispersão apresentada pela técnica de preparação dos fotocatalisadores quando se adiciona teores acima de 2% de CuO e a mudança morfológica do CuO.

A promoção da fotorredução com CuO levou a formação de diversos produtos orgânicos, como metanol, metanal e ácido metanóico. Esses resultados, juntamente a análise de mecanismos propostos na literatura, levam a proposição de algumas rotas reacionais para as reações observadas nos testes de desempenho.

ROTA REACIONAL

Um ponto que deve ser observado em uma discussão sobre a rota de fotorredução do CO₂ é a relação entre a produção de H₂ e a fotorredução. O radical hidrogênio ($\cdot\text{H}$) é formado pela decomposição da água e é consumido em duas reações. A primeira é a produção de H₂ pela equação 5-1 e a segunda o consumo do radical $\cdot\text{H}$ pela fotorredução, conforme equação 5-2.



Quando a fotorredução do CO_2 não consome o $\cdot\text{H}$ para gerar outros produtos há maior produção de H_2 . Logo, quando a eficiência da fotorredução aumenta, ou a eficiência quântica, a produção de H_2 diminui. A Figura 51 apresenta a produção de H_2 e a eficiência quântica após 20 horas de reação para os teores de CuO analisados.

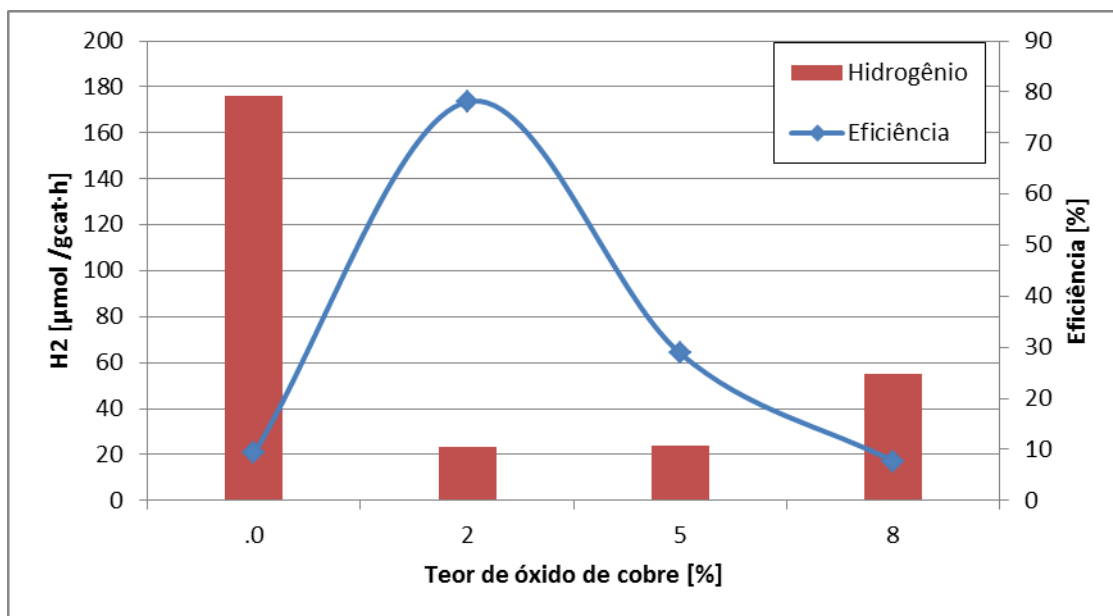


Figura 51 - Produção de hidrogênio e eficiência quântica nos testes de desempenho pelo teor de CuO . (70C/0,1M)

A queda da produção de H_2 quando se compara o Zn/Ti com 2Cu/Zn/Ti é esperada, pois houve grande consumo de $\cdot\text{H}$ para a fotorredução. Para os teores de 5% e 8% de CuO , seria esperada uma maior quantidade de H_2 , pois houve uma menor eficiência de fotorredução. Porém, a menor produção de H_2 pode ser explicada pela menor atividade para fotodecomposição da água, que diminui o número de radicais $\cdot\text{H}$ formados.

Com a adição de óxido de cobre, a produção de CO diminui e dos produtos de interesse aumentam. Conforme a literatura, metanol, metanal e ácido metanoico podem ser concorrentes do CO ou podem ser seus intermediários (HABISREUTINGER; SCHMIDT-MENDE; STOLARCZYK, 2013). Como visto na Figura 52, o CO é formado quando não se observa metanol, metanal e ácido metanoico, logo, há uma forte indicação que o mesmo é um produto secundário que tem sua produção preterida pela adição de óxido de cobre.

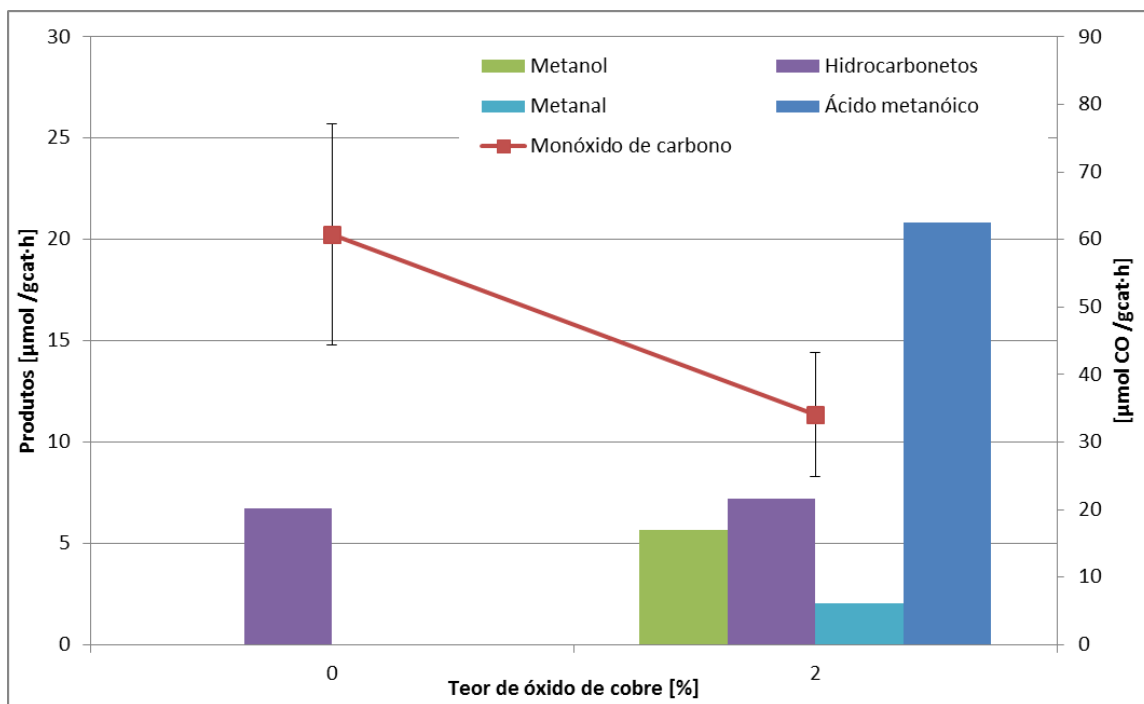


Figura 52 – Produção de CO e produtos da fotorredução do CO₂

Outro ponto da discussão da rota reacional é o caminho da formação do radical $\cdot\text{CH}_3$, que forma o CH_4 , C_2H_6 e C_3H_8 . Alguns mecanismos propõem que o radical $\cdot\text{CH}_3$ é formado da hidrogenação do metanol, outros que o metanol e os hidrocarbonetos são compostos paralelos e concorrentes, conforme resumido por Habisreutinger, *et al.* (2013) na “rota do formaldeído” e na “rota do carbono”.

Neste trabalho observou-se que a produção de hidrocarbonetos não depende da formação de metanol, conforme mostrado na Figura 53. Outro ponto a ser destacado é a presença de outros hidrocarbonetos independentes da formação de metanol, como visto nos testes (70C/0.1M/0%) e (70C/0.1M/8%), em que não houve formação de metanol, mas houve produção de hidrocarbonetos em igual quantidade dos testes com produção de metanol. Isto sugere que o metanol ou é intermediário muito rápido dos hidrocarbonetos, ou então um produto concorrente.

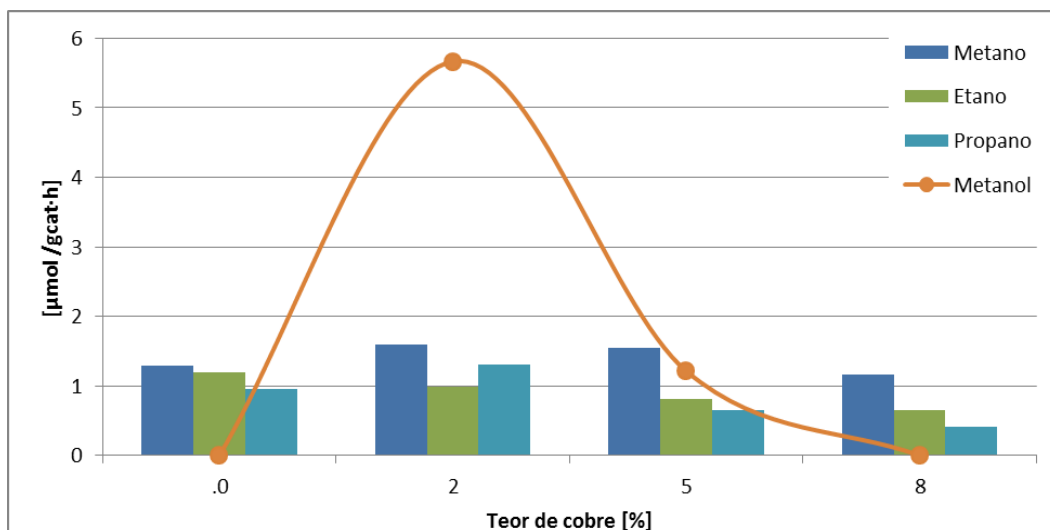


Figura 53 - Produção de metanol e de hidrocarbonetos após 20 horas de reação.

Com base nas discussões dos resultados obtidos e na literatura, resume-se as indicações presentes nesse trabalho sobre as rotas reacionais, partindo das seguintes hipóteses:

- A presença de óxido de cobre facilita a utilização do radical $\cdot\text{H}$ para a redução do CO_2 em detrimento da formação de H_2 .
- O CO é um produto secundário que concorre com os produtos de interesse da fotorredução.
- O metanol é um produto concorrente na formação do radical $\cdot\text{CH}_3$.

Sabendo-se que a verificação completa de um mecanismo envolve um estudo mais detalhado sobre as rotas e intermediários existentes, e baseando-se nas indicações encontradas neste trabalho sobre pontos específicos do mecanismo geral, propõe-se uma rota reacional para a fotorredução de CO_2 , a hidrocarbonetos e metanol, com fotocatalisador de Cu/Zn/TiO_2 , apresentada na Figura 54.

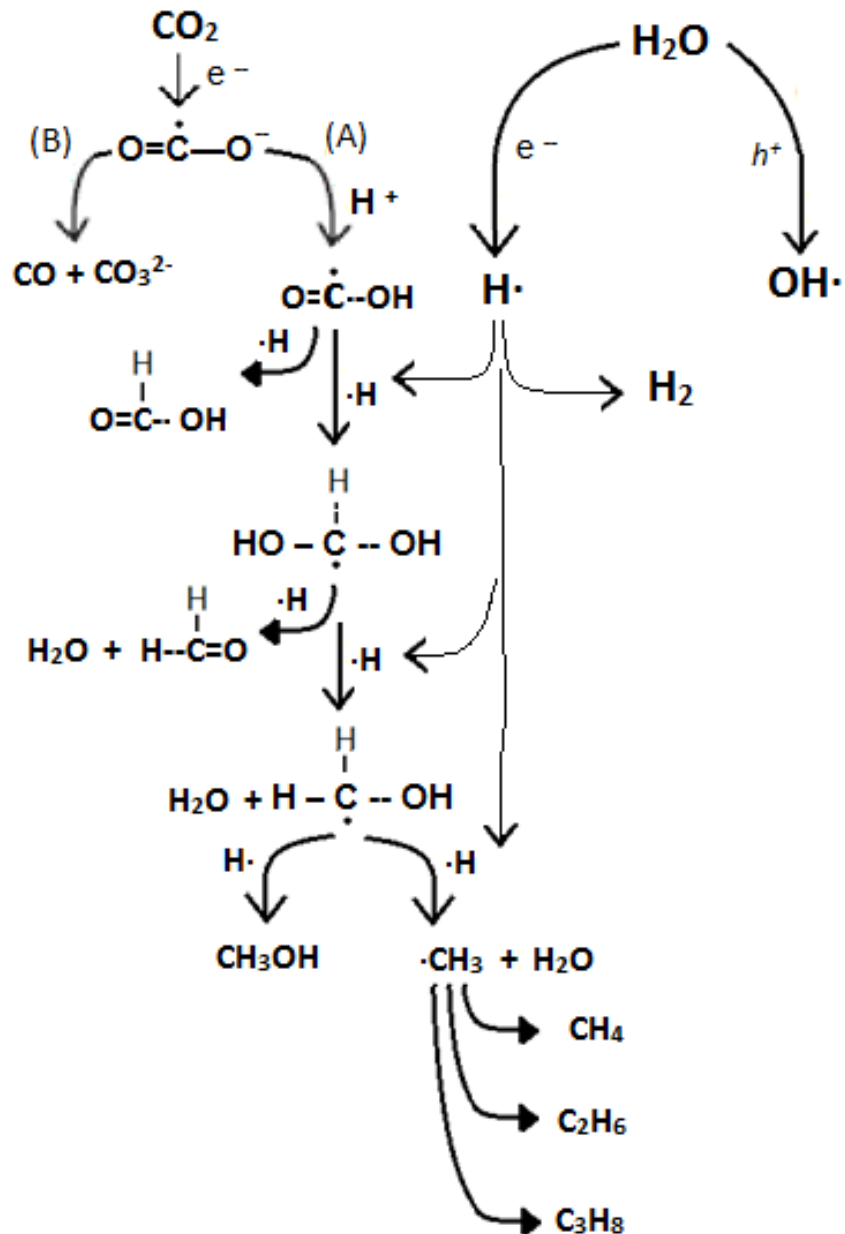


Figura 54 - Esquema de rota reacional proposto.

Nesse caminho reacional, está representada a fotorredução do CO_2 via a fotodecomposição da H_2O , com a absorção de elétrons pelos H^+ que geram os radicais ($\cdot\text{H}$). Foi tomada como base para a rota (A), a rota do formaldeído proposta por HABISREUTINGER; SCHMIDT-MENDE; STOLARCZYK, (2013). Nessa rota, após a adsorção do CO_2 no TiO_2 , e juntamente com radicais hidrogênio ($\cdot\text{H}$), forma-se o radical $\text{O}=\dot{\text{C}}-\text{OH}$. Na sequência, pode ocorrer a formação do ácido metanoico e/ou forma-se o radical $\text{HO}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{OH}$, que ao perder água produz metanal.

Com a adição de outros radicais $\cdot\text{H}$, leva-se à formação de $\text{H}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{OH}$, precedente à formação de metanol e do radical $\cdot\text{CH}_3$. De acordo com

SUBRAHMANYAM *et al.* (1999) e LO *et al.* (2007b), a recombinação de radicais $\cdot\text{CH}_3$ pode formar os hidrocarbonetos C_2H_6 e C_3H_8 conforme proposto no final da rota (A). Sugere-se, de acordo com os resultados apresentados, que este caminho (A) é promovido principalmente pelo CuO.

Na rota (B), a menos desejada, o radical formado a partir da adsorção do CO_2 , levaria à produção de CO e de carbonatos (CO_3^{2-}), em concordância com a rota proposta por KOHNO *et. al.* (1999) e LO *et al.* (2007b). Nessa rota, que sugere uma fotorredução incompleta de CO_2 , fica evidente que sem a presença do CuO ocorre uma diminuição da seletividade para produtos de maior potencial energético, como metano, metanol e hidrocarbonetos.

6. Conclusões

Os fotocatalisadores a base de óxidos de cobre, zinco e titânio foram sintetizados com sucesso pela rota da hidrólise lenta do isopropóxido de titânio seguida da impregnação ao ponto úmido. A caracterização por DRX identificou as fases anatásio, bruquita, zincita e tenorita. As características texturais dos fotocatalisadores apresentaram bons resultados, com uma alta superfície específica para o TiO_2 de $78 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. O CuO apresentou maior dispersão no teor de 2%, no teor de 5% houve o início da aglomeração que ficou muito evidente no teor de 8%, conforme inferido pelos resultados de MEV e DRX. Os resultados de XPS reforçaram o limite de dispersão de CuO na superfície acima de 5% de CuO .

A caracterização por DRS mostrou uma grande semelhança da zona de absorção entre as amostras, com um pequeno aumento da zona de absorção no visível quando houve a adição de CuO no fotocatalisador. A análise do espectro do DRS também possibilitou o cálculo das energias de bandgap de 3,2 eV para os fotocatalisadores com TiO_2 e ZnO e um decréscimo com o aumento do teor de CuO , chegando a 2,88 eV para o fotocatalisador 8Cu/Zn/Ti.

Foi produzida uma grande variedade de produtos, (CO , H_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_3H_6 , C_3H_8 , CH_3OH , CHOOH e CH_2O), sendo que o C_3H_6 , C_3H_8 são produtos poucos relatados na literatura para essa reação. Metano e metanol foram produzidos em concentrações menores, porém dentro da faixa de resultados encontrado na literatura, para um sistema reacional semelhante.

Nas avaliações catalíticas pelo teste de desempenho de fotorredução houve a definição das melhores condições de operação do reator dentro dos limites testados e com grau de confiança de 95%. O cálculo dos parâmetros evidenciaram uma melhora do desempenho com o aumento da temperatura, com a diminuição da concentração de NaOH no meio reacional e do teor de CuO no fotocatalisador. Evidenciaram também que dentre estes o parâmetro o mais relevante é o teor de CuO .

Com o estudo isolado do teor de CuO , foi verificado que este óxido metálico tem papel fundamental na produção de metanol sendo o teor de 2% o mais eficiente dentre os teores testados. Acima deste teor a formação de aglomeração do CuO se mostrou extremamente prejudicial à fotorredução do CO_2 , evidenciando a importância da sua dispersão.

Com as observações e resultados obtidos da formação dos produtos, em conjunto com caminhos reacionais apresentados na literatura, foi sugerida uma rota de formação do metanol e hidrocarbonetos via ácido fórmico e formaldeído onde o monóxido de carbono aparece como produto concorrente à fotorredução.

Sugestão 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 de continuidade a esse trabalho têm-se:

- Ampliação e aprofundamento do planejamento experimental e estimação de parâmetros para melhor definir os parâmetros operacionais do reator.
- Investigação da influência de outros parâmetros no desempenho da reação além dos analisados neste trabalho.
- Desenvolvimento de novos fotocatalisadores, utilizando outras técnicas de preparo, para direcionamento da reação aos produtos desejados.
- Estudo aprofundado do mecanismo de reação, utilizando outras técnicas mais precisas de identificação de mecanismos.
- Fazer estudos específicos de caracterização do fotocatalisador para identificar a sua fase ativa.

7. Referência bibliográfica

ANPO, M. et al. Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on various titanium oxide catalysts 1. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 396, p. 21–26, 1995.

ANPO, M. Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on highly dispersed Ti-oxide catalysts as a model of artificial photosynthesis. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 1, p. 8–17, jun. 2013.

BANDARA, J.; UDAWATTA, C. P. K.; RAJAPAKSE, C. S. K. Highly stable CuO incorporated TiO₂ catalyst for photocatalytic hydrogen production from H₂O. **Photochem. Photobiol. Sci.**, v. 4, p. 857–861, 2005.

BEST, J. P.; DUNSTAN, D. E. Nanotechnology for photolytic hydrogen production: Colloidal anodic oxidation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 18, p. 7562–7578, set. 2009.

BÜRGER, T. S. **Desenvolvimento de filmes de ZnO para aplicação em fotocatalise**
Desenvolvimento de filmes de ZnO para aplicação em fotocatalise. [s.l: s.n.].

CHEN, S. et al. Preparation, characterization and activity evaluation of p–n junction photocatalyst p–ZnO/n–TiO₂. **Applied Surface Science**, v. 255, n. 5, p. 2478–2484, dez. 2008.

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

GATTRELL, M.; GUPTA, N.; CO, A. A review of the aqueous electrochemical reduction of CO₂ to hydrocarbons at copper. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 594, n. 1, p. 1–19, ago. 2006.

HABIBI, M. H.; KARIMI, B. Application of impregnation combustion method for fabrication of nanostructure CuO/ZnO composite oxide: XRD, FESEM, DRS and FTIR study. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 4, p. 1566–1570, jul. 2014.

HABISREUTINGER, S. N.; SCHMIDT-MENDE, L.; STOLARCZYK, J. K. Photocatalytic reduction of CO₂ on TiO₂ and other semiconductors. **Angewandte Chemie (International ed. in English)**, v. 52, n. 29, p. 7372–408, 15 jul. 2013.

HOFFMANN, M. R. et al. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, p. 69–96, 1995.

KESSEL, D. G. Global warming — facts , assessment , countermeasures. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, p. 157–168, 2000.

KITANO, M. et al. Recent developments in titanium oxide-based photocatalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 325, n. 1, p. 1–14, maio 2007.

- KOČÍ, K. et al. Wavelength Effect on Photocatalytic Reduction of CO₂ by Ag/TiO₂ Catalyst. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 32, n. 5, p. 812–815, maio 2011.
- KOHNO, Y.; HAYASHI, H.; TAKENAKA, S. Photo-enhanced reduction of carbon dioxide with hydrogen over Rh/TiO₂. ... **of Photochemistry and ...**, v. 126, p. 117–123, 1999.
- KONG, D. et al. Applied Surface Science Electrodeposited Ag nanoparticles on TiO₂ nanorods for enhanced UV visible light photoreduction CO₂ to CH₄. **Applied Surface Science**, v. 277, p. 105–110, 2013.
- LI, Q. et al. Applied Surface Science Photocatalytic reduction of CO₂ on MgO / TiO₂ nanotube films. **Applied Surface Science**, v. 314, p. 458–463, 2014.
- LINSEBIGLER, A. L.; LU, G.; YATES, J. . . Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results. **Chemical Reviews**, p. 735–758, 1995.
- LIU, D. et al. On the impact of Cu dispersion on CO₂ photoreduction over Cu/TiO₂. **Catalysis Communications**, v. 25, p. 78–82, ago. 2012a.
- LIU, G. et al. Engineering TiO₂ nanomaterials for CO₂ conversion/solar fuels. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 105, p. 53–68, out. 2012b.
- LO, C.-C. et al. Photoreduction of carbon dioxide with H₂ and H₂O over TiO₂ and ZrO₂ in a circulated photocatalytic reactor. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 91, n. 19, p. 1765–1774, nov. 2007a.
- LO, C.-C. et al. Photoreduction of carbon dioxide with H₂ and H₂O over TiO₂ and ZrO₂ in a circulated photocatalytic reactor. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 91, n. 19, p. 1765–1774, nov. 2007b.
- MAHMUDI, G. et al. Photoreduction of carbon dioxide in the presence of H₂, H₂O and CH₄ over TiO₂ and ZnO photocatalysts. **Solar Energy**, v. 97, p. 186–194, nov. 2013. (A)
- MAHMUDI, G. et al. Solar Energy Materials & Solar Cells Photocatalytic conversion of CO₂ and CH₄ using ZnO coated mesh : Effect of operational parameters and optimization. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 111, p. 31–40, 2013. (B)
- MIWA, T. et al. Photocatalytic hydrogen production from aqueous methanol solution with CuO/Al₂O₃/TiO₂ nanocomposite. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 13, p. 6554–6560, jul. 2010.
- MIZUNO, T. et al. Effect of CO₂ pressure on photocatalytic reduction of CO₂ using TiO₂ in aqueous solutions. **Journal of photochemistry and photobiology**, v. 98, p. 87–90, 1996.
- MOTA, C. J. A. et al. Carbon Dioxide as a Feedstock for the Chemical Industry. Production of Green Methanol. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 1, p. 44–59, 2014.
- NAKATA, K.; AKIRA, F.; FUJISHIMA, A. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 13, n. 3, p. 169–189, set. 2012.

NI, M. et al. A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 11, n. 3, p. 401–425, abr. 2007.

OHTANI, B. Photocatalysis A to Z—What we know and what we do not know in a scientific sense. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 11, n. 4, p. 157–178, dez. 2010.

OZEN, I.; UNER, D. Heterogeneous photo-and thermal catalytic oxidation of CO: effects of metal deposition. **Studies in Surface Science and Catalysis**, p. 445–451, 2001.

PAULINO, P. N. **Fotorredução catalítica de CO₂ para geração de produtos de alto valor energético**. [s.l.] Universidade federal do rio de janeiro, 2011.

QIN, S. et al. Photocatalytic reduction of CO₂ in methanol to methyl formate over CuO – TiO₂ composite catalysts. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 356, n. 3, p. 257–261, 2011.

SANTOS, S. **Processo fotocatalítico acoplado à microfiltração para degradação de poluentes orgânicos recalcitrantes**. [s.l.] Universidade federal do rio de janeiro, 2007.

SLAMET, A. et al. Photocatalytic reduction of CO on copper-doped Titania catalysts prepared by improved-impregnation method. **Catalysis Communications**, v. 6, n. 5, p. 313–319, maio 2005.

SREETHAWONG, T.; YOSHIKAWA, S. Comparative investigation on photocatalytic hydrogen evolution over Cu-, Pd-, and Au-loaded mesoporous TiO₂ photocatalysts. **Catalysis Communications**, v. 6, n. 10, p. 661–668, out. 2005.

SUBRAHMANYAM, M.; KANECO, S.; ALONSO-VANTE, N. A screening for the photo reduction of carbon dioxide supported on metal oxide catalysts for C₁ – C₃ selectivity. **Applied Catalysis B: Environmental** v. 23, p. 169–174, 1999.

TAHIR, M.; AMIN, N. S. Recycling of carbon dioxide to renewable fuels by photocatalysis: Prospects and challenges. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 25, p. 560–579, set. 2013.

TAN, J. Z. Y. et al. Photoreduction of CO₂ using copper-decorated TiO₂ nanorod films with localized surface plasmon behavior. **Chemical Physics Letters**, v. 531, p. 149–154, abr. 2012.

TÔRRES, A. R. **MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE REATORES FOTOCATALÍTICOS**. [s.l.] Universidade federal do rio de janeiro, 2007.

TSENG, I.-H.; CHANG, W.-C.; WU, J. C. S. Photoreduction of CO₂ using sol–gel derived titania and titania-supported copper catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 37, n. 1, p. 37–48, abr. 2002.

TSENG, I.-H.; WU, J. C. .; CHOU, H.-Y. Effects of sol–gel procedures on the photocatalysis of Cu/TiO₂ in CO₂ photoreduction. **Journal of Catalysis**, v. 221, n. 2, p. 432–440, 25 jan. 2004.

WANG, T. et al. Photoreduction of CO₂ over the well-crystallized ordered mesoporous TiO₂ with the confined space effect. **Nano energy**, v. 9, p. 50–60, 2014.

WU, J. C. S.; LIN, H.-M.; LAI, C.-L. Photo reduction of CO₂ to methanol using optical-fiber photoreactor. **Applied Catalysis A: General**, v. 296, n. 2, p. 194–200, dez. 2005.

XU, S.; SUN, D. D. Significant improvement of photocatalytic hydrogen generation rate over TiO₂ with deposited CuO. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 15, p. 6096–6104, ago. 2009.

YOONG, L. S.; CHONG, F. K.; DUTTA, B. K. Development of copper-doped TiO₂ photocatalyst for hydrogen production under visible light. **Energy**, v. 34, n. 10, p. 1652–1661, out. 2009.

8. Apêndice

8.1. Resultados dos testes catalíticos

Tempo de reação (h)	Produtos ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\text{cat}$)									
	Pt. c_(ponto central) CO	Pt. c_MeOH	Pt. c_Formol	Pt. c_Ac. Fórmico	Pt. c_H2	Pt. c_Metano	Pt. c_Eteno	Pt. c_Etano	Pt. c_Propeno	Pt. c_Propano
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1	10,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,49	0,00	0,00	0,00	0,00
2	55,16	0,00	0,00	0,00	0,00	0,98	0,00	0,00	0,00	0,00
3	71,88	10,68	0,00	0,00	0,00	3,59	0,00	0,00	0,72	1,96
4	105,38	0,00	0,00	0,00	0,00	5,09	1,88	2,84	1,03	2,44
5	128,41	25,78	6,44	0,00	0,00	6,50	2,32	3,57	1,32	3,32
6	158,61	37,72	3,50	0,00	0,00	7,88	6,98	6,89	4,64	6,72
7	193,41	40,65	3,63	0,00	0,00	9,10	13,17	7,25	5,42	8,10
8	208,75	107,44	0,00	0,00	0,00	9,69	13,10	7,57	4,17	6,97
20	636,20	30,21	2,66	1441,17	0,00	28,99	42,07	14,53	9,93	17,19

Teste conduzido a 45°C, com 0,2M de NaOH e 5% de CuO em catalisador com ZnO e TiO₂

Tempo de reação (h)	Produtos ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\text{cat}$)									
	TD4_CO	TD4_MeOH	TD4_Formol	TD4_Ac. Fórmico	TD4_H2	TD4_Metano	TD4_Eteno	TD4_Etano	TD4_Propeno	TD4_Propano
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0
1	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0
2	39,46	0,00	0,00	0,00	0,00	1,07	0,00	3,23	0,00	0
3	51,84	0,00	0,00	0,00	0,00	1,38	0,00	4,64	0,00	0
4	71,48	0,00	0,00	0,00	0,00	1,67	0,00	5,01	0,00	0
5	96,15	0,00	0,00	0,00	0,00	1,87	0,00	7,72	0,00	0
6	101,28	0,00	14,73	0,00	0,00	2,12	0,00	6,98	1,85	0,426166
7	68,96	0,00	0,00	0,00	0,00	2,26	0,00	4,96	1,86	1,286961
8	74,60	0,00	14,90	0,00	0,00	2,63	0,00	6,13	1,92	0,637208
20	247,55	20,87	20,45	107,93	331,21	5,37	9,39	8,73	4,00	3,692134

Teste conduzido a 20°C, com 0,3M de NaOH e 2% de CuO em catalisador com ZnO e TiO₂

Tempo de reação (h)	Produtos ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\text{cat}$)									
	TD5_CO	TD5_MeOH	TD5_Formol	TD5_Ac. Fórmico	TD5_H2	TD5_Metano	TD5_Eteno	TD5_Etano	TD5_Propeno	TD5_Propano
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2,51	0	0
1	32,64	0,00	0,00	0,00	0,00	1,55	0,00	3,20	1,13304	1,391349
2	65,98	8,20	0,00	0,00	0,00	2,89	0,00	5,30	1,748747	3,793713
3	102,53	0,00	0,00	0,00	0,00	4,05	0,00	7,44	3,776365	4,984645
4	134,81	19,57	10,74	0,00	0,00	5,29	3,08	7,65	4,383287	6,73358
5	156,20	23,80	0,00	0,00	0,00	6,53	9,83	8,47	5,407914	7,924265
6	190,92	32,57	17,42	0,00	0,00	7,73	11,82	9,43	6,285728	9,246895

7	222,20	64,89	9,70	249,66	0,00	9,18	14,44	9,42	7,395269	10,65674
8	246,94	88,68	30,50	418,70	0,00	10,34	17,19	10,56	8,41839	11,50643
20	680,51	113,35	41,13	416,96	463,28	32,02	47,71	19,89	19,03663	26,06618

Teste conduzido a 70°C, com 0,1M de NaOH e 2% de CuO em catalisador com ZnO e TiO₂

Tempo de reação (h)	Produtos (μmol·g⁻¹cat)									
	TD6_CO	TD6_MeOH	TD6_Formol	TD6_Ac. Fórmico	TD6_H2	TD6_Metano	TD6_Eteno	TD6_Etano	TD6_Propeno	TD6_Propano
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	6,914883	0	0
1	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	4,808278	0	0
2	0,00	0,00	0,00	223,65	0,00	0,44	0,00	6,295509	0	0
3	27,23	0,00	0,00	0,00	0,00	0,58	0,00	6,286902	0	0
4	37,12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,76	0,00	6,214775	0	0
5	54,62	0,00	0,00	0,00	0,00	1,07	0,00	5,755383	0,645407	0
6	73,24	0,00	0,00	0,00	0,00	1,17	0,00	6,355156	1,055773	0
7	82,93	0,00	0,00	0,00	0,00	1,40	0,00	6,654862	1,24198	0
8	84,16	0,00	0,00	0,00	0,00	1,50	0,00	7,33486	1,162198	0
20	177,11	22,87	0,00	0,00	310,98	5,74	8,07	7,487533	3,053205	2,397947

Teste conduzido a 20°C, com 0,1M de NaOH e 8% de CuO em catalisador com ZnO e TiO₂

Tempo de reação (h)	Produtos ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\text{cat}$)									
	TD7_CO	TD7_MeOH	TD7_Formol	TD7_Ac. Fórmico	TD7_H2	TD7_Metano	TD7_Eteno	TD7_Etano	TD7_Propeno	TD7_Propano
0	3,97	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0	0	0	0
1	66,87	0,00	0,00	0,00	0,00	1,07	0	0,96764	0,280395	0,760282
2	53,88	0,00	0,00	0,00	0,00	2,19	0	6,469851	1,465436	2,120988
3	122,50	0,00	0,00	0,00	0,00	3,67	0	7,104456	2,315029	2,436312
4	84,94	0,00	10,83	0,00	0,00	5,27	0	7,750222	3,301896	3,264469
5	148,97	0,00	14,73	0,00	0,00	7,15	5,909518	7,998158	4,35636	3,824453
6	125,59	28,59	9,36	0,00	0,00	8,85	7,473153	7,499037	5,288181	4,666213
7	171,98	25,09	13,34	0,00	0,00	10,78	10,56647	8,097294	6,342495	5,09253
8	174,87	34,60	17,07	0,00	0,00	12,38	12,35853	9,157035	7,652719	6,0057
20	444,54	46,59	20,91	252,26	0,00	33,18	31,62074	11,42418	16,50744	13,96351

Teste conduzido a 70°C, com 0,3M de NaOH e 8% de CuO em catalisador com ZnO e TiO₂

Tempo de reação (h)	Produtos ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\text{cat}$)									
	TD8_CO	TD8_MeOH	TD8_Formol	TD8_Ac. Fórmico	TD8_H2	TD8_Metano	TD8_Eteno	TD8_Etano	TD8_Propeno	TD8_Propano
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0	0	0	0	0
1	13,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,680198	0	0	0	0
2	4,63	0,00	0,00	0,00	0,00	1,35378	8,567248	0	0,642781	1,017649
3	58,95	0,00	0,00	0,00	0,00	2,119557	4,662539	8,494472	1,952555	1,167123
4	81,54	0,00	0,00	0,00	0,00	2,89767	5,06267	8,036074	2,538495	1,496671
5	149,51	0,00	0,00	0,00	0,00	3,614469	7,480254	8,318951	3,112244	2,007453
6	152,38	0,00	0,00	0,00	0,00	4,304732	6,712915	11,48933	3,32624	2,29246

7	205,44	0,00	0,00	0,00	0,00	5,09473	9,869202	10,18661	4,406689	3,389495
8	219,19	0,00	0,00	0,00	0,00	5,890418	10,86345	11,70757	4,698427	4,97671
20	597,41	24,31	6,44	149,10	237,82	30,90446	35,35195	16,30394	14,45537	13,15093

Teste conduzido a 70°C, com 0,1M de NaOH e 5% de CuO em catalisador com ZnO e TiO₂

Tempo de reação (h)	Produtos (μmol·g⁻¹cat)									
	TD9_CO	TD9_MeOH	TD9_Formol	TD9_Ac. Fórmico	TD9_H2	TD9_Metano	TD9_Eteno	TD9_Etano	TD9_Propeno	TD9_Propano
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	6,83	0,00	0
1	85,73	0,00	0,00	0,00	0,00	0,92	0,00	5,64	0,00	0
2	88,88	0,00	0,00	0,00	0,00	1,74	0,00	8,14	0,00	0
3	50,56	0,00	0,00	0,00	0,00	2,73	0,00	7,73	0,00	0
4	153,54	0,00	0,00	0,00	0,00	3,75	0,00	9,85	0,00	0
5	99,84	0,00	0,00	0,00	252,11	4,79	0,00	9,29	0,00	0
6	85,87	0,00	0,00	0,00	0,00	5,62	0,00	8,44	2,51	0
7	173,39	0,00	0,00	0,00	0,00	6,68	0,00	9,62	3,16	0
8	185,63	0,00	0,00	0,00	0,00	7,95	0,00	3,50	1,27	0
20	321,76	0,00	0,00	0,00	662,36	23,35	20,18	12,92	9,30	8,183279

Teste conduzido a 70°C, com 0,1M de NaOH e 8% de CuO em catalisador com ZnO e TiO₂

Tempo de reação (h)	Produtos ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\text{cat}$)									
	TD10_CO	TD10_MeOH	TD10_Formol	TD10_Ac. Fórmico	TD10_H2	TD10_Metano	TD10_Eteno	TD10_Etano	TD10_Propeno	TD10_Propano
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	8,49	0,00	0,00
1	33,49	0,00	0,00	0,00	0,00	0,53	0,00	9,40	0,00	0,00
2	90,92	0,00	0,00	0,00	0,00	1,30	0,00	6,27	1,79	0,00
3	129,53	0,00	0,00	0,00	0,00	1,90	0,00	10,33	2,96	0,00
4	279,55	0,00	0,00	0,00	0,00	2,73	8,87	10,72	4,59	0,00
5	304,37	0,00	0,00	0,00	0,00	3,27	9,55	10,49	6,85	0,00
6	447,97	0,00	0,00	0,00	1331,85	4,40	11,86	11,24	7,71	0,00
7	406,31	0,00	0,00	0,00	1604,89	5,36	14,23	11,84	9,58	0,04
8	497,33	0,00	0,00	0,00	1463,41	6,56	16,51	13,28	10,89	3,28
20	1215,10	0,00	0,00	0,00	3523,60	25,87	34,97	23,87	30,63	19,17

Teste conduzido a 70°C, com 0,1M de NaOH e 0% de CuO em catalisador com ZnO e TiO₂

8.2. Métodos analíticos para o teste de desempenho

O teste de desempenho se inicia com o procedimento de inicialização do reator. Este procedimento começa com o procedimento de limpeza das linhas dos cromatógrafos, com aumento da temperatura e vazão, a limpeza é verificada com triplicatas injetando o gás de arraste. Em seguida é feita a vedação do reator, nas tampas, conexões e entradas de medidores, a verificação da vedação é feita medindo se o reator consegue manter um vácuo de 100 mmHg. Outro meio para testar a vedação é preencher o reator com CO₂ e verificar se há variação do pico do ar no cromatograma. Em seguida é colocada a capa protetora, as mangueiras e ligado o banho para o controle da temperatura. Depois é colocado o catalisador por um funil na parte superior e é feita a rinsagem com a solução de NaOH. A saturação da solução é feita em trinta minutos com a agitação de saturação de 700 rpm e a vazão de CO₂ de saturação 1000 ml/min, baseado na curva de saturação levantada, conforme Figura 55. Imediatamente após a saturação é feita a primeira amostragem do tempo de zero horas, em seguida é ligada a lâmpada e dado início ao teste de desempenho fotocatalítico.

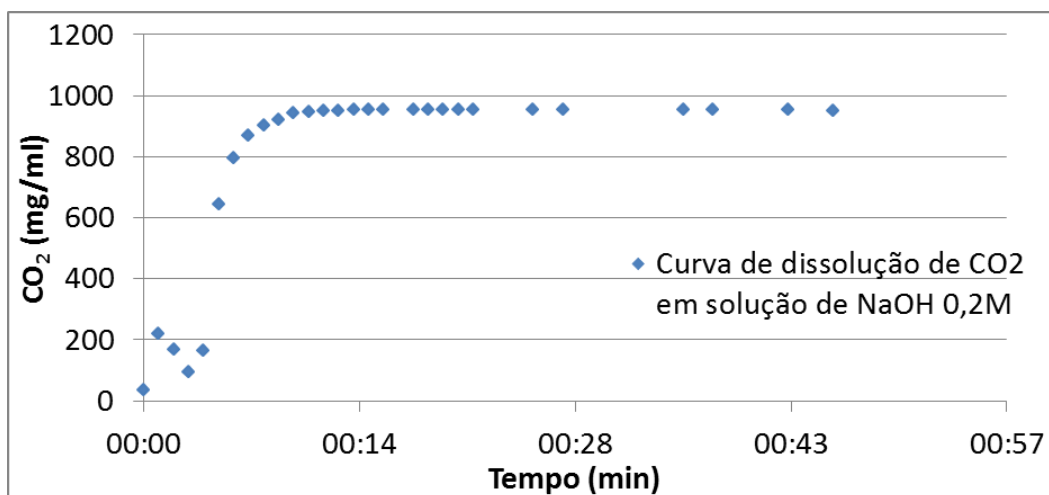


Figura 55 - Curva de dissolução para agitação de 700 rpm e vazão de CO₂ de 1000 ml/min.

Após o procedimento de inicialização é feita a amostragem de uma em uma hora usando o método analítico desenvolvido. O método analítico do cromatógrafo foi desenvolvido para possibilitar a identificação e quantificação dos principais produtos relatados na literatura para fotorredução do CO₂. Os parâmetros apresentados para cromatografia da fase gasosa são para o microcromatógrafo a gás Agilent 490 com três módulos equipados com detectores de condutividade térmica (TCD); empregando

colunas PoraPack-Q (10 m) no canal 1, COX (2 m) no canal 2 e CP-Sil 5CB (5 m) no canal 3. Os parâmetros para fase líquida são para um cromatógrafo a gás Shimadzu 17A equipado com um detector de ionização de chama e uma coluna CP-WAX 52 CB.

1. **Metodologia**

a. *Cromatografia gasosa*

i. Condições:

1. Temperatura da linha de amostragem: 100 °C
2. Tempo de amostragem: 25 s

Canal 1

1. Gás de arraste: Hélio
2. Coluna: 10m PPQ
3. Injetor:
 - a. Temperatura: 70°C
 - b. Tempo de injeção: 150ms
 - c. Tempo de backflush: 0s
4. Coluna:
 - a. Temperatura: 60°C
 - b. Pressão constante: 15 PSI
5. Detector:
 - a. Sensibilidade automática.
6. Signal:
 - a. Frequência de 100Hz
 - b. Tempo de corrida: 600s
 - c. Tempo morto de aquisição: 0

Canal 2

7. Gás de arraste: Hélio
8. Coluna: 1m Cox
9. Injetor:
 - a. Temperatura: 90°C
 - b. Tempo de injeção: 150ms
 - c. Tempo de backflush: 0s
10. Coluna:
 - a. Temperatura: 80°C
 - b. Pressão constante: 20 PSI
11. Detector:
 - a. Sensibilidade automática.
12. Signal:
 - a. Frequência de 100Hz
 - b. Tempo de corrida: 600s
 - c. Tempo morto de aquisição: 0

a. *Cromatografia líquida*

ii. Condições:

iii. Gás de arraste: Hélio

1. Temperaturas:
 - a. Injetor de gás: 120 °C
2. Detectores: FID: 250 °C

3. Rampa:

- a. 70 °C – 6’;
- b. 6,5°C/min; 90°–1,5’;
- c. 11°C/min; 140°–7’;
- d. 20°C/min;200°C–5’.

Os tempos de retenção por coluna de retenção em cada coluna são mostrados as tabelas 17 a 19 com os respectivos fatores para cálculos de concentração. Os compostos destacados coeluem na coluna e condições indicadas. Os fatores foram calculados empregando concentrações conhecidas de cada componente para calcular curvas de calibração. Para minimizar o erro experimental, foram realizados 5 injeções para cada concentração e determinou-se o fator com todos os valores.

Tabela 17 - Tempo de retenção dos compostos na coluna PoraPack-Q

Tempo de retenção	Composto	Fator
0,604	H ₂	
0,607	O ₂	0,8
0,609	N ₂	0,67
0,611	CO	0,67
0,646	CH ₄	0,45
0,688	CO ₂	0,915
0,932	C ₂ H ₄	0,585
1,091	C ₂ H ₆	0,59
1,416	H ₂ O	0,55
2,927	C ₃ H ₆	0,652
3,299	C ₃ H ₈	0,68

Tabela 18 - Tempo de retenção dos compostos na coluna COX

Tempo de retenção	Composto	Fator
0,442	H ₂	3,654
0,957	O ₂	0,8
1,023	N ₂	0,67
1,26	CO	0,67
2,96	CH ₄	0,45
6,41	CO ₂	0,915
>10	H ₂ O	0,55

Tabela 19 - Tempo de retenção dos compostos na coluna CP-WAX 52 CB

Tempo de retenção	formula	Composto	Fator
2,901	CH ₂ O	Metanal	0,22
4,215	CH ₃ OH	Metanol	0,23
18,078	CH ₂ O ₃	Ácido Metanoico	0,01

8.3. Análise MEV

Outras micrografias dos fotocatalisadores são apresentadas, nas figuras de 56 a 63, para complementar o entendimento das propriedades morfológicas.

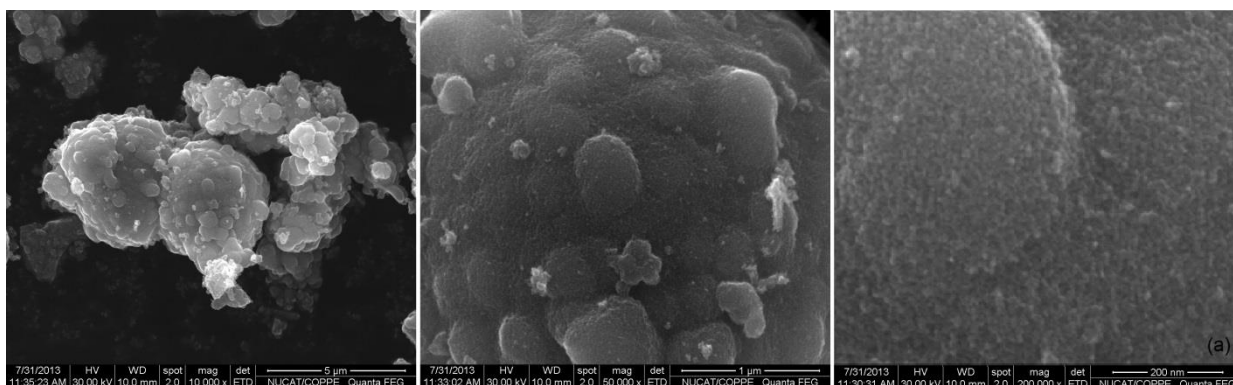


Figura 56 – Microscopia para região 1 do fotocatalisador TiO₂

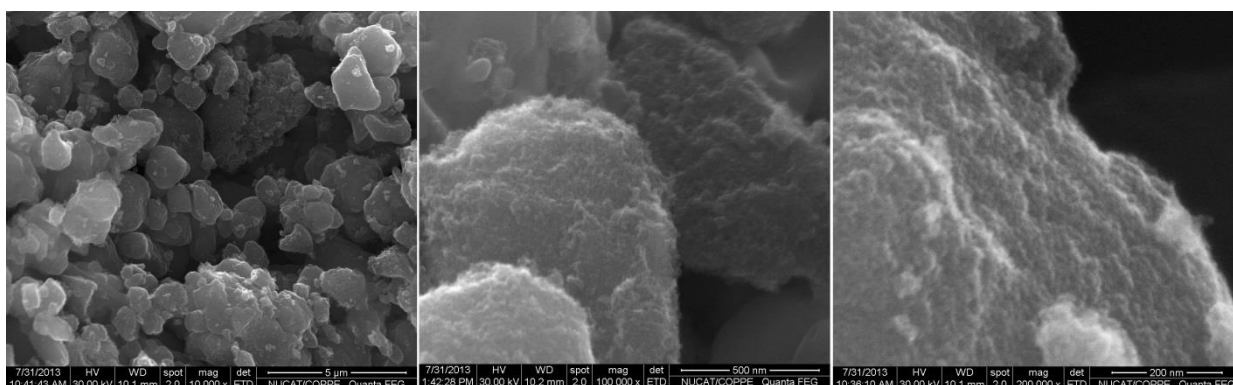


Figura 57 – Microscopia para região 1 do fotocatalisador Zn/Ti

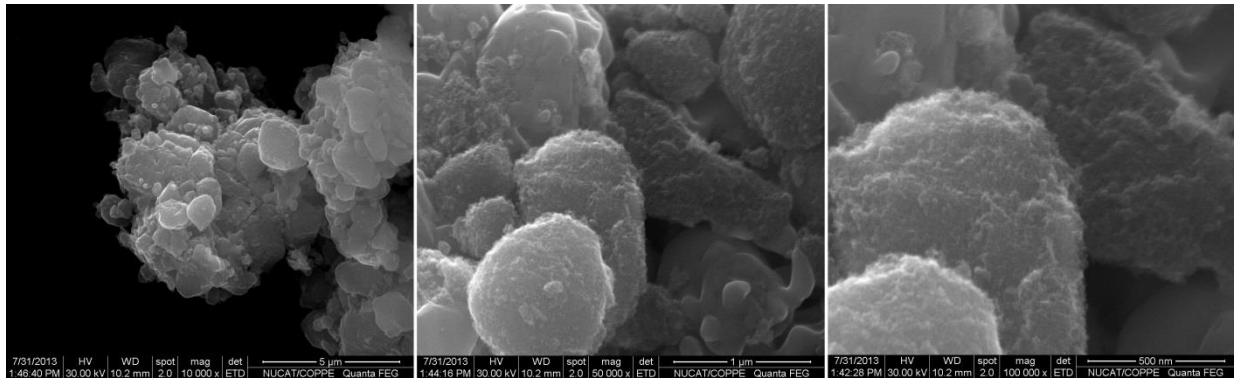


Figura 58 - Microscopia para região 1 do fotocatalisador 2Cu/Zn/Ti

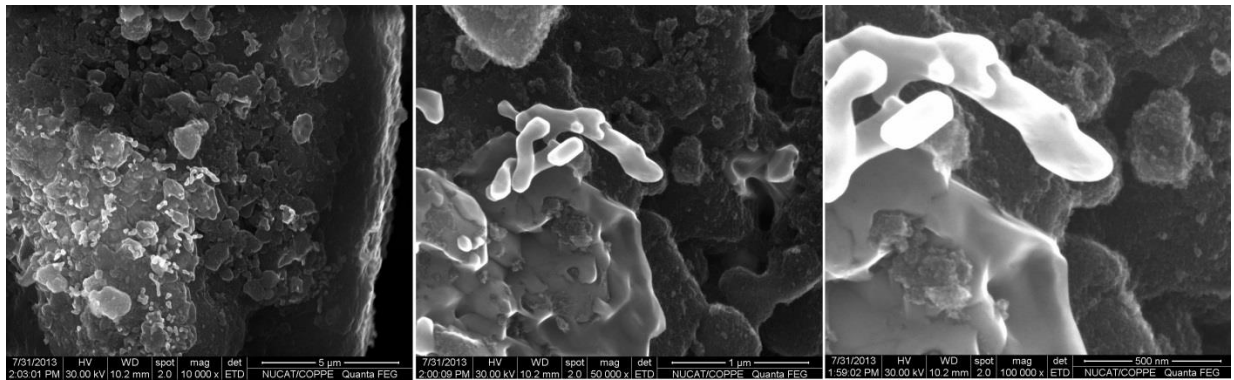


Figura 59 - Microscopia para região 2 do fotocatalisador 2Cu/Zn/Ti

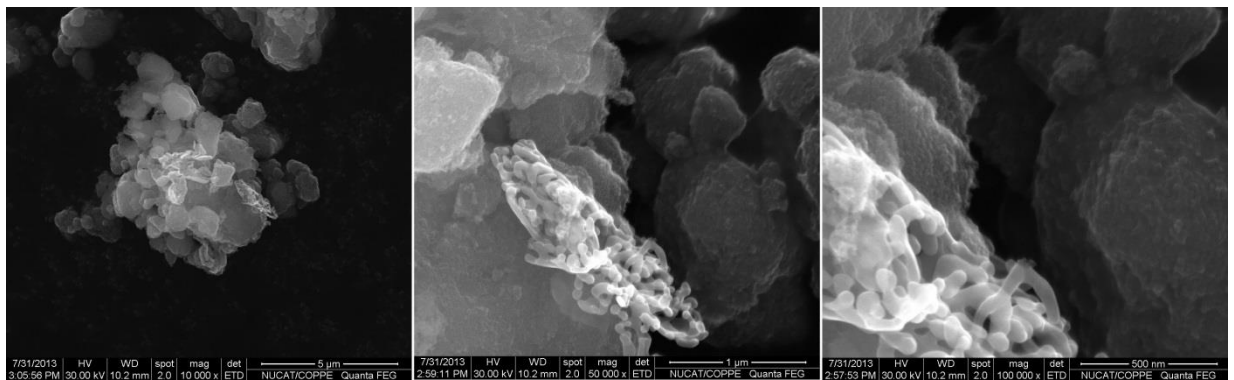


Figura 60 - Microscopia para região 1 do fotocatalisador 5Cu/Zn/Ti

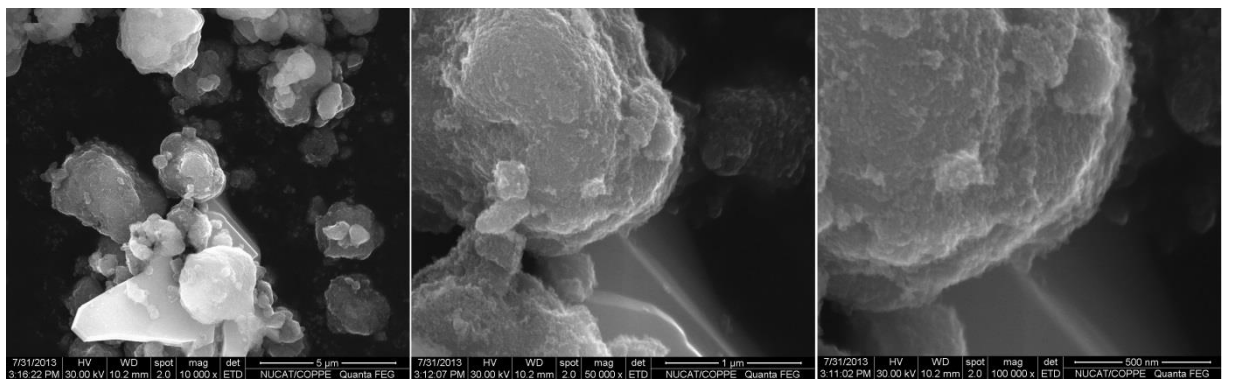


Figura 61 - Microscopia para região 2 do fotocatalisador 5Cu/Zn/Ti

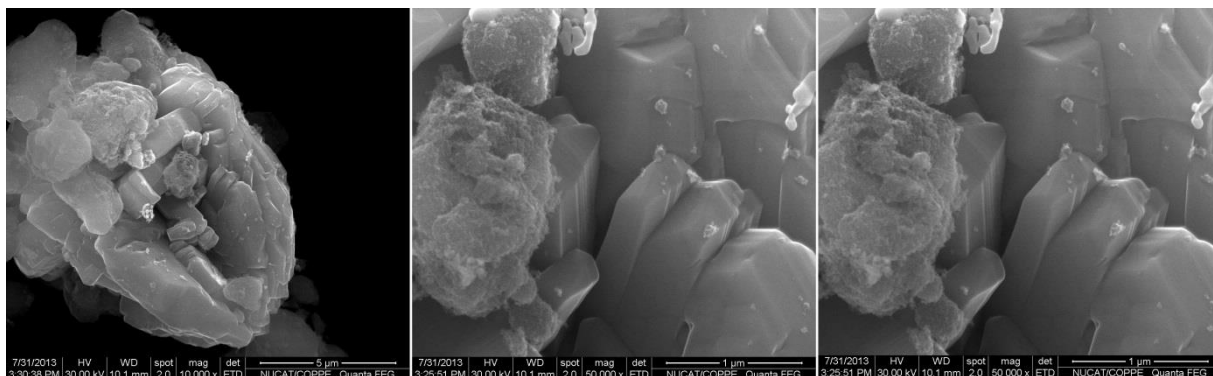


Figura 62 - Microscopia para região 1 do fotocatalisador 8Cu/Zn/Ti

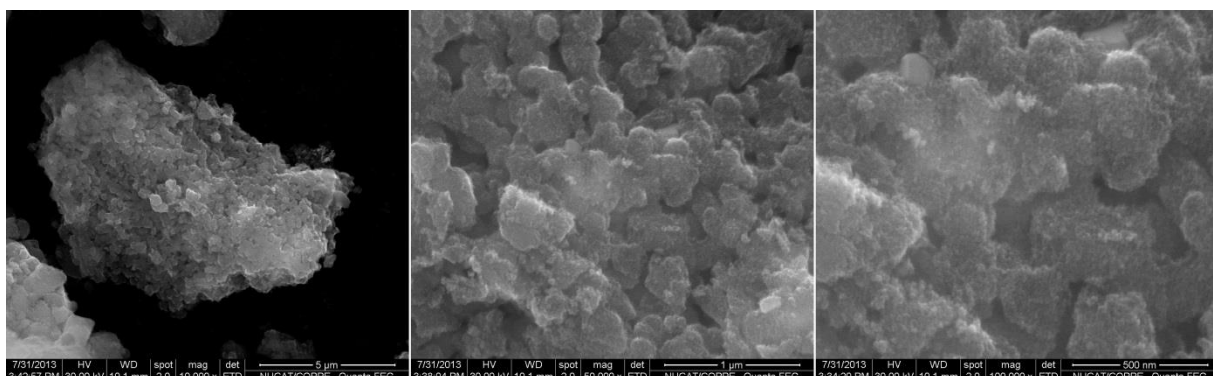


Figura 63 - Microscopia para região 1 do fotocatalisador 8Cu/Zn/Ti

8.4. Métodos de cálculos

8.4.1. Bandgap - Gráfico de Tauc

O cálculo de bandgap foi feito pelo gráfico de Tauc que é a função de Kubelka Munk modificada, $(F(R)hv)^{1/2}$, contra o bandgap, $E = \frac{1239,8}{\lambda}$. Utilizando a parte reta da banda referente ao bandgap do TiO_2 , aproximadamente entre 320 e 365 eV, foi feita uma regressão linear (YOONG; CHONG; DUTTA, 2009). Os resultados das regressões se encontram na Figura 64, utilizando as aproximações lineares foi calculado o ponto de encontro com a abscissa, que corresponde ao valor de bandgap.

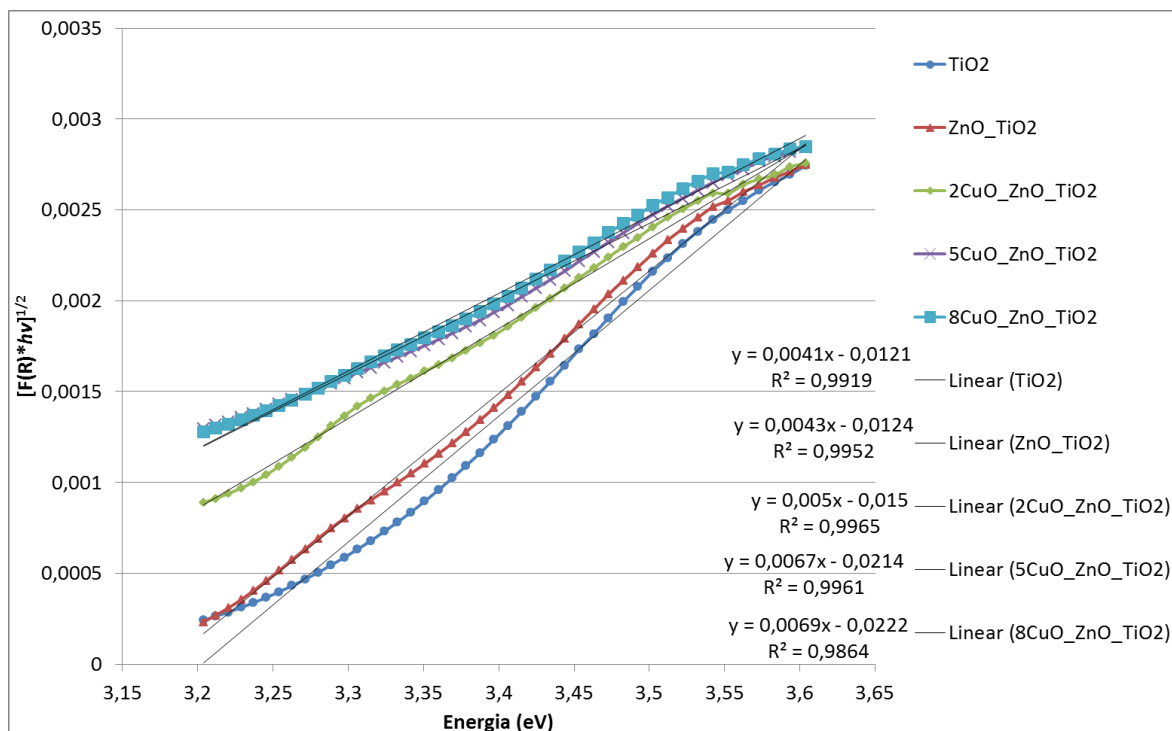


Figura 64 - Regressão linear do gráfico de Tauc para os fotocatalisadores preparados

8.4.1. Quantificações de produtos dos testes de desempenho

A quantificação dos produtos para fase gasosa é direta, já que o TCD do microGC identifica todos os componentes da amostra. Para encontrar o número de mols de um produto por grama de fotocatalisador, unidade frequentemente utilizada neste trabalho, utiliza-se a equação:

$$Rend_A \left(\frac{Mol_A}{g_{cat}} \right) = \frac{\%MM_A \cdot Mol_T}{Vol_{sol} \cdot Conc_{Fotocat}}$$

Sendo; %MM_A o percentual molar de um dado produto “A”, Mol_T número total de mols na fase do produto, Vol_{sol} Volume de solução na fase do fotocatalisador, Conc_{Fotocat} a concentração do fotocatalisador na solução.

A quantificação da fase líquida requer uma etapa a mais, pois o detector FID não identifica todos os produtos, o que gera a necessidade de um fator para considerar a água não detectada pelo FID. Esse fator (f_{ppm}) vem de uma calibração feita com soluções muito diluídas, na ordem de dezenas ppm, dos produtos em água miliq. Pode-se então escrever:

$$C_{ppm} = Área \cdot f_{ppm}$$

Com a suposição de solução diluída podemos escrever por uma equivalência simples:

$$\%MM_A = \frac{C_{ppm} \cdot d_A / MM_A}{10^6 / MM_{H_2O}}$$

Sendo, C_{ppm} a concentração em ppm de “A” o produto a ser quantificado, d_A a densidade de A e MM_A e MM_{H_2O} as massas molares do produto A e da água respectivamente. Finalmente, para calcular o rendimento, a partir da $\%MM_A$ usa-se a mesma equação de quantificação para fase gasosa.

8.4.2. Composição superficial por XPS

A composição superficial pode ser estimada pelo resultado de XPS, primeiramente é feita a deconvolução das áreas dos gráficos da Figura 40, então usando a calibração pelo carbono foram retirados os fatores identificados como fs na tab 999.. A análise feita neste trabalho é pela composição atômica ou molar e pela composição mássica, a passagem da composição atômica encontrada pelo XPS e a mássica é pela correlação simples:

$$\frac{f_{xps,a} \cdot MM_a}{\sum f_{xps,i} \cdot MM_i} = f_{mass,a}$$

Sendo o $f_{xps,a}$ a fração molar calculada pelo XPS, MM_a a massa molar do óxido correspondente ao metal e $f_{mass,a}$ a fração mássica do óxido na superfície.

Átomos	Áreas				fs	Área corrigida		
	2Cu/Zn/Ti	5Cu/Zn/Ti	8Cu/Zn/Ti			2Cu/Zn/Ti	5Cu/Zn/Ti	8Cu/Zn/Ti
C	103	150,787	155,517		1	102,607	150,787	155,517
Cu	780,465	2654,388	1804,249		25,4	30,72697	104,5035	71,03343
O	6478,714	8994,662	6696,832		2,93	2211,165	3069,851	2285,608
Ti	6135,987	8541,367	6323,673		7,81	785,6577	1093,645	809,6892
Zn	15647,046	19292,169	14890,239		28,7	545,1932	672,201	518,8237
Fração molar XPS					Fração mássica por XPS			
	2Cu/Zn/Ti	5Cu/Zn/Ti	8Cu/Zn/Ti	MM	2Cu/Zn/Ti	5Cu/Zn/Ti	8Cu/Zn/Ti	
CuO	2,3%	5,6%	5,1%	79,55	2,23%	5,53%	5,02%	
TiO₂	57,7%	58,5%	57,9%	79,87	57,26%	58,08%	57,45%	
ZnO	40,0%	35,9%	37,1%	81,41	40,50%	36,39%	37,53%	

8.4.3. Eficiência quântica

A eficiência quântica, que avalia a utilização dos fótons disponíveis é calculada pela fórmula:

$$\text{eficiência quântica (\%)} = \frac{\sum_{prod.} (N_e \cdot \text{mols do produto})}{\text{mols de fótons absorvidos pelo fotocatalisador}} \cdot 100$$

Na fórmula da eficiência quântica existe o numero de mols do produto é encontrado pela cromatografia e o fator N_e , que está relacionado ao número de fótons utilizados para cada produto e depende da variação do número de oxidação, é um valor empírico retirado do trabalho do TSENG *et al.* (2002).

O número de fótons absorvidos pelo fotocatalisador em mols (MFAF) é calculado pela formula:

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

Sendo o fluxo de fótons absorvidos medido pelo radiômetro (ILT1700, International Light Technologies) medidos em diversos pontos do reator com uma fibra ótica. A área é calculada usando o diâmetro médio do reator, conforme esquematizado na Figura 65.

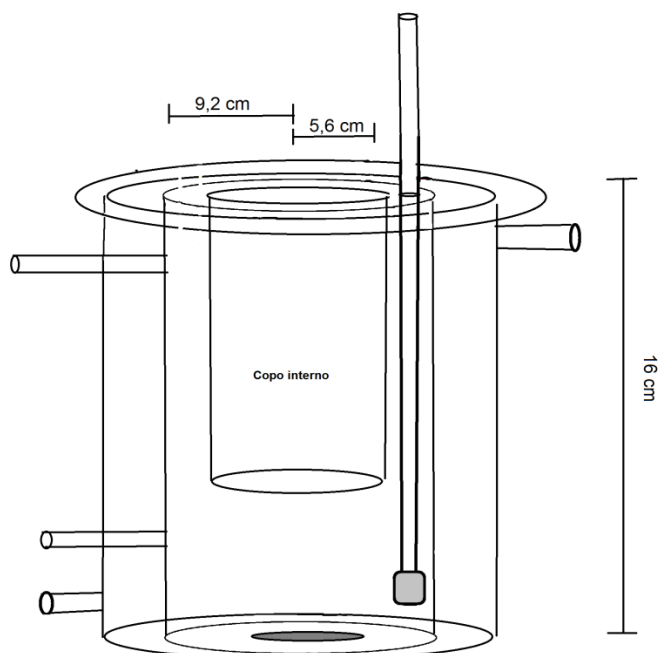


Figura 65 - Esquema das dimensões do reator fotocatalítico.