

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

HELENISE ALMEIDA DO NASCIMENTO

SÍNTESE DE FOTOCATALISADORES NANOTUBULARES DE TiO_2 SENSIBILIZADOS
COM NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE COBRE PARA FOTOGERAÇÃO DE H_2

Recife

2018

HELENISE ALMEIDA DO NASCIMENTO

SÍNTESE DE FOTOCATALISADORES NANOTUBULARES DE TiO₂ SENSIBILIZADOS
COM NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE COBRE PARA FOTOGERAÇÃO DE H₂

Dissertação submetida ao curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química

Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.
Linha de pesquisa: Reatores Químicos e Catálise.

Orientador: Prof. Dr. Luciano Costa Almeida.
Coorientadora: Profa. Dra. Giovanna Machado.

Recife

2018

Catálogo na fonte
Bibliotecária Maria Luiza de Moura Ferreira, CRB-4 / 1469

N244s Nascimento, Helenise Almeida do.
Síntese de fotocatalisadores nanotubulares de TiO_2 sensibilizados com nanopartículas de óxido de cobre para fotogeração de H_2 / Helenise Almeida do Nascimento.– 2018.
83 folhas, il., tabs., abr., sigl. e símb.

Orientador: Prof. Dr. Luciano Costa Almeida.
Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Giovanna Machado.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2018.

Inclui Referências, Apêndices e Anexos.

1. Engenharia Química. 2. Fotocatálise. 3. Nanopartículas de cobre. 4. Nanotubos de TiO_2 . 5. Produção de H_2 . I. Almeida, Luciano Costa (Orientador). II. Machado, Giovanna (Coorientadora). III. Título.

UFPE

660.2CDD (22. ed.) BCTG/2018-384

HELENISE ALMEIDA DO NASCIMENTO

**SÍNTESE DE FOTOCATALISADORES NANOTUBULARES DE TiO₂
SENSIBILIZADOS COM NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE COBRE PARA
FOTOGERAÇÃO DE H₂**

Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, defendida e aprovada em 28 de março de 2018 pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros:

Prof. Dr. Luciano Costa Almeida – UFPE
(Orientador)

Profa. Dra. Giovanna Machado – UFPE
(Coorientadora)

Profa. Dra. Marta Maria Menezes Bezerra Duarte – UFPE
(Examinador Interno)

Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima - UFPE
(Examinador Interno)

Profa. Dra. Maria de Los Angeles Perez Fernandez Palha - UFPE
(Examinador Externo)

*A Deus por nortear minha vida e meus passos.
A minha mãe Ana Mariêta por todo seu amor e exemplo.
Aos meus amigos e familiares.*

AGRADECIMENTOS

A Deus e aos meus pais Ana Mariêta e José Sérgio que nunca mediram esforços para me incentivar e investir na minha educação, mesmo com tantas dificuldades. De uma forma toda especial a minha mãe que com seu amor incondicional sempre me ouviu, apoiou e acreditou em mim.

As minhas irmãs Heloisa Maria e Ana Luisa e a minha amada sobrinha Bianca Falcão, vocês mesmo quando longe estão sempre presentes na minha vida e no meu coração, sendo fundamentais ao longo dessa caminhada.

A Hendryo aquele a quem escolhi e também me escolheu para ter por perto em todos os momentos de minha vida. Por ter me ouvido e mesmo quando não entendeu, estava ali para apoiar e lembrar-me de ter paciência, pois tudo daria certo.

Ao meu orientador, o professor Dr. Luciano Costa Almeida, pela confiança de ter me aceitado como sua aluna sem me conhecer, pela amizade, paciência, exemplo e por todos os conhecimentos compartilhados. A minha coorientadora, a professora Dra Giovanna Machado que é um exemplo de dedicação e comprometimento com a pesquisa, obrigada pelo apoio científico e estrutura disponibilizada que foram imprescindíveis para a realização do trabalho.

Aos laboratórios LPC e LAMSA do Departamento de Engenharia Química da UFPE, especialmente a Thiago e Lilian, pela disponibilidade e ajuda.

Aos amigos do CETENE pela colaboração no desenvolvimento do trabalho e por me ajudarem no esclarecimento das dúvidas, com um carinho especial a Noelia, Thiago, Letícia Bazante, Jeice, Paloma e Javier Morato. Vocês foram de grande importância para o desenvolvimento desta pesquisa.

A todos os amigos do Laboratório de Nanotecnologia do CETENE.

Aos professores do DEQ-UFPE que contribuíram na minha formação.

As grandes amigas Jacqueline aquela que fiz nesse mestrado e a Kaline desde a minha graduação que mesmo longe estão sempre presentes na minha vida.

A Dayseane Sales e Luana Lúcia por toda a ajuda e amizade.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

RESUMO

A produção de hidrogênio (H_2) combustível, através de fontes renováveis, se mostra uma alternativa promissora para uma diminuição da dependência mundial da combustão de combustíveis fósseis que causa sérios impactos ambientais. Neste trabalho foi investigado o processo de síntese e o desempenho fotocatalítico da fotogeração de H_2 em misturas de glicerol-água sob irradiação solar usando matrizes nanotubulares de TiO_2 puras e sensibilizadas com nanopartículas de óxido de cobre. Os nanotubos de TiO_2 (NTs TiO_2) foram obtidos por anodização eletroquímica, utilizando placas de Ti metálico comercial, submetidas posteriormente a um tratamento térmico para obtenção da fase cristalina. As matrizes nanotubulares de TiO_2 com nanopartículas de óxido de cobre (NTs TiO_2 com NPs de óxido de cobre) foram obtidas através de um rota química, sendo posteriormente submetidas a um novo tratamento térmico. Os fotocatalisadores sintetizados foram caracterizados pelas técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia UV-Vis por Reflectância Difusa, Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X (EDS), Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS), Espectroscopia RAMAN. Com o MEV foi possível avaliar a morfologia dos nanotubos e mensurar seu diâmetro interno (37,52 nm). A técnica de DRX permitiu identificar a fase cristalina anatase como a obtida pelos fotocatalisadores. Na Espectroscopia por Reflectância Difusa foi possível avaliar a estrutura eletrônica, os NTs TiO_2 apresentaram um *band gap* 3,2 eV, ao passo que os NTs TiO_2 com NPs de óxido de cobre apresentaram *band gap* 2,99 eV, tal diminuição foi evidenciada pela melhora no seu desempenho fotocatalítico para a produção do H_2 . A partir AAS foi possível quantificar o cobre presente na matriz sintetizada (0,0135% Cu (m/m)/cm²). A quantificação do H_2 produzido foi realizada por Cromatografia Gasosa (CG) e a fase líquida resultante do processo reacional foi analisada por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE). A produção máxima de H_2 sob irradiação UV-Vis, após 5h de reação, foi obtida para a matriz NTs TiO_2 com NPs de óxido de cobre, utilizando 10% (v/v) da mistura glicerol-água como agente de sacrifício, onde observou-se um aumento de aproximadamente 13 vezes na produção quando comparado a matriz NTs TiO_2 sob a mesma condição experimental. Para a produção apenas com irradiação UV após 5h de reação e na melhor condição experimental estudada foi obtida uma produção de 23,364 μmol de H_2 . No caso dos experimentos apenas com irradiação visível não foi verificada a produção de H_2 . Esses

resultados demonstram uma melhora significativa do desempenho fotocatalítico da matriz sensibilizada com relação à matriz pura utilizando as irradiações UV-Vis e UV.

Palavras-chave: Fotocatálise. Nanopartículas de cobre. Nanotubos de TiO₂. Produção de H₂.

ABSTRACT

The production of hydrogen (H₂) fuel, through renewable sources, is a promising alternative for a decrease in the world's dependence on the combustion of fossil fuels that causes serious environmental impacts. This work investigated the synthesis process and the photocatalytic performance of H₂ photogeneration in glycerol-water mixtures under solar irradiation using nanotubes of TiO₂ pure and sensitized with copper oxide nanoparticles. The TiO₂ nanotubes (NTs TiO₂) were obtained by electrochemical anodization using commercial metallic Ti plates, which were subsequently submitted to a thermal treatment to obtain the crystalline phase. The nanotubular matrices of TiO₂ with copper oxide nanoparticles (NTs TiO₂ with copper oxide NPs) were obtained through a chemical route and were subsequently subjected to a new heat treatment. The photocatalysts were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM), X-ray Diffraction (XRD), Diffuse Reflectance UV-Vis Spectroscopy, X-ray Dispersive Energy Spectroscopy (EDS), Atomic Absorption Spectroscopy (AAS), RAMAN Spectroscopy. With the SEM it was possible to evaluate the morphology of the nanotubes and measure their internal diameter (37.52 nm). The XRD technique allowed to identify the anatase crystalline phase as obtained by the photocatalysts. In Diffuse Reflectance Spectroscopy, it was possible to evaluate the electronic structure, the TiO₂ NTs presented a band gap 3.2 eV, whereas the NTs TiO₂ with NPs of copper oxide presented band gap 2,99 eV, such decrease was evidenced by the improvement in its photocatalytic performance for H₂ production. From AAS it was possible to quantify the copper present in the synthesized matrix (0.0135% Cu (m/m)/cm²). The quantification of H₂ produced was performed by Gas Chromatography (GC) and the liquid phase resulting from the reaction process was analyzed by High Performance Liquid Chromatography (HPLC). The maximum production of H₂ under UV-Vis irradiation after 5 h of reaction was obtained for the NTs TiO₂ matrix with copper oxide NPs, using 10% (v/v) of the glycerol-water mixture as the sacrificial agent, where it observed an increase of approximately 13 times in the production when compared to NTs TiO₂ matrix under the same experimental condition. For the production with only UV irradiation after 5 h of reaction and in the best experimental condition studied a production of 23.364 μmol H₂ was obtained. In the case of the experiments with visible irradiation, H₂ production was not verified. These results demonstrate a significant improvement in the photocatalytic performance of the sensitized matrix relative to the pure matrix using UV-Vis and UV irradiation.

Keywords: Copper nanoparticles. Nanotubes of TiO₂. Photocatalyst. Production of H₂.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-	Espectro eletromagnético da radiação solar.....	21
Figura 2-	Fluxograma do processo de fotoeletrólise da água.....	27
Figura 3-	Representação esquemática da reação de <i>water splitting</i> fotocatalítica num semiconductor.....	28
Figura 4-	Revolução do processo de fotocatalítico de quebra da molécula de água com a utilização de agentes de sacrifício.....	30
Figura 5-	Mecanismo da fotodegradação do glicerol.....	31
Figura 6-	Células unitárias das formas polimórficas do TiO ₂ (A: rutilo; B: brookita; C: anatase).....	32
Figura 7-	Esquema do processo de anodização: (a) célula eletroquímica, (b) diferentes condições de anodização.....	34
Figura 8-	Esquema do sistema de anodização: 1) computador; 2) multímetro; 3) fonte de tensão 4) banho ultrassônico; 5) reator eletroquímico de Teflon; 6) célula eletroquímica em destaque.....	39
Figura 9-	Sistema utilizado para deposição das nanopartículas de cobre.....	40
Figura 10-	Esquema do sistema de geração fotocatalítica de H ₂ : 1) simulador solar; 2) fonte de iluminação com lâmpada de Xe; 3) reator batelada; 4) fotocatalisador; 5) agitador magnético; 6) chiller (sistema de refrigeração acoplado).....	45
Figura 11-	Reator fotoquímico utilizado nos experimentos: (a) septo com válvula de injeção do reator; (b) e (c) conexões para as mangueiras; (d) parede dupla.....	46
Figura 12-	Densidade de corrente versus tempo de anodização (“J vs t”) nas placas de Ti.....	50
Figura 13-	Imagens de microscopia eletrônica de varredura para a vista superior dos nanotubos nas matrizes em estudo. (a) NTs TiO ₂ . (b) NTs TiO ₂ com NPs de óxido de cobre.....	51
Figura 14-	Histograma com o diâmetro médio dos NTs TiO ₂	52
Figura 15-	EDS da amostra de NTs TiO ₂ com NPs de óxido de cobre.....	52
Figura 16-	Espectro F(R) em função do comprimento de onda absorvido (λ) para as matrizes de fotocatalisadores em estudo.....	54

Figura 17-	Curva para a estimativa de E_g : (a) NTs TiO_2 e (b) NTs TiO_2 com NPs de óxido de cobre.....	55
Figura 18-	DRX das matrizes de NTs TiO_2 e NTs TiO_2 com NPs óxido de Cu após os tratamentos térmicos.....	56
Figura 19-	Espectros Raman das matrizes NTs TiO_2 e NTs TiO_2 com NPs de óxido de Cu.....	57
Figura 20-	Imagens de microscopia eletrônica de varredura para os clusters de óxido de cobre. (a) antes do tratamento térmico. (b) após o tratamento térmico (400 °C / 2h).....	58
Figura 21-	EDS das nanopartículas de cobre sem tratamento térmico.....	59
Figura 22-	EDS das nanopartículas de cobre após tratamento térmico (400°C / 2h).....	60
Figura 23-	Evolução do H_2 produzido em função do tempo de irradiação UV-Vis (1 Sol) para as diferentes concentrações de glicerol no fotocatalisador NTs TiO_2 com NPs óxido de cobre.....	61
Figura 24-	Evolução do H_2 produzido em função do tempo de irradiação UV-Vis (1 Sol) para os fotocatalisadores estudados na melhor condição experimental.....	62
Figura 25-	Evolução do H_2 produzido em função do tempo de irradiação UV para os fotocatalisadores estudados na melhor condição experimental.....	63
Figura 26-	Taxa de produção do H_2 versus quantidade de adição do glicerol ($1/r_{H_2}$ versus $1/C_0$).....	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-	Características dos métodos de produção de H ₂ <i>via water splitting</i>	25
Tabela 2-	Publicações que utilizaram catalisadores de TiO ₂ modificados com cobre para a produção de hidrogênio.....	36
Tabela 3-	Concentração de cobre presente na amostra em estudo.....	53
Tabela 4-	Valores de <i>band gaps</i> (E _g) obtidos para as amostras estudadas.....	55
Tabela 5-	H ₂ produzido após 5 horas de irradiação UV-Vis para o fotocatalisador NTs TiO ₂ com NPs óxido de cobre para diferentes concentrações de glicerol.....	62
Tabela 6-	Resultados de STH para os fotocatalisadores em estudo.....	65

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Anatase
AAS	Espectroscopia de Absorção Atômica
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
CETENE	Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste
CG	Cromatografia gasosa
CLAE	Cromatografia líquida de alta eficiência
CVD	Deposição química a vapor
DEQ	Departamento de Engenharia Química
DRX	Difração de Raios X
e ⁻	Elétron
EDS	Espectroscopia por energia dispersiva de Raios X
h ⁺	Buraco
LAMSA	Laboratório de Análises Mineraias Solos e Águas
LMNano2	Laboratório de Materiais Nanoestruturados
LPC	Laboratório de Processos Catalíticos
MCT	Ministério da Ciência e Tecnologia
Me	Metal
MEV	Microscopia Eletônica de Varredura
NHE	Eletrodo Padrão de Hidrogênio
NPs	Nanopartículas
NTs	Nanotubos
NTsTiO ₂ -NPs óxido de cobre	Amostra otimizada
PROCaC	Programa Nacional de Células a Combustível
PVA	Álcool Polivinílico
UFPE	Universidade Federal de Pernambuco
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Espectroscopia Ultravioleta Visível

LISTA DE SÍMBOLOS

C	Carbono
C ₂ H ₆ O	Etanol
C ₃ H ₄ O ₃	Ácido glicólico
C ₃ H ₆ O ₄	Ácido glicérico
C ₃ H ₈ O ₃	Glicerol
CH ₃ COOH	Ácido acético
CH ₃ OH	Metanol
CO	Monóxido de carbono
CO ₂	Dióxido de carbono
Cu	Cobre
Cu(NO ₃) ₂	Nitrato de cobre
Cu ₂ O	Óxido de cobre (I)
CuO	Óxido de cobre (II)
F ⁻	Íons fluoreto
H ₂	Hidrogênio
H ₂ O	Água
HCl	Ácido clorídrico
HF	Ácido fluorídrico
HNO ₃	Ácido nítrico
NaBH ₄	Borohidreto de sódio
nm	Nanômetro
O ₂	Oxigênio
PVA	Álcool polivinílico
s	Segundos
Ti	Titânio
TiO ₂	Dióxido de titânio
V	Volts
λ	Comprimento de onda

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	17
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	20
2.1	A energia solar.....	20
2.2	O hidrogênio como fonte de energia.....	22
2.3	Formas de obtenção do hidrogênio.....	23
2.3.1	Processo de reforma.....	24
2.3.2	Processo de <i>water splitting</i>	25
2.3.2.1	<i>Eletrólise da água.....</i>	<i>26</i>
2.3.2.2	<i>Fotoeletrólise da água (ou Fotoeletrocatalise).....</i>	<i>26</i>
2.3.2.3	<i>Fotocatalise da água (ou Fotólise).....</i>	<i>27</i>
2.4	Princípios básicos da fotocatalise heterogênea.....	27
2.5	Agentes de sacrifício.....	29
2.6	Dióxido de titânio como fotocatalisador.....	31
2.6.1	Síntese de nanotubos de dióxido de titânio via anodização eletroquímica.....	33
2.7	Síntese de nanoestruturas híbridas.....	35
2.8	Estudo cinético.....	36
3	METODOLOGIA.....	38
3.1	Fotocatalisador.....	38
3.1.1	Síntese dos nanotubos de dióxido de titânio.....	38
3.1.2	Síntese das nanoestruturas híbridas.....	40
3.2	Caracterizações.....	41
3.2.1	Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por energia dispersiva de raios-X.....	41
3.2.2	Digestão das placas e análise por espectroscopia de absorção atômica.....	42
3.2.3	Espectrofotometria UV-Vis por reflectância difusa.....	42
3.2.4	Difração de raios-X.....	44
3.2.5	Espectroscopia RAMAN.....	44
3.3	Geração fotocatalítica do hidrogênio.....	44
3.4	Estudo cinético.....	47
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	49

4.1	Caracterizações dos fotocatalisadores.....	49
4.1.1	Processo de anodização.....	49
4.1.2	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	50
4.1.3	Espectroscopia por energia dispersiva de raios X.....	52
4.1.4	Espectroscopia de Absorção Atômica.....	53
4.1.5	Espectroscopia UV-Vis por reflectância difusa.....	53
4.1.6	Difração de raios-X.....	56
4.1.7	Espectroscopia vibracional Raman.....	57
4.2	Caracterizações das nanopartículas de cobre.....	58
4.2.1	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	58
4.2.2	Espectroscopia por energia dispersiva de raios X.....	59
4.3	Fotogeração do hidrogênio e a influência da radiação aplicada.....	60
4.4	Eficiência da conversão de energia solar incidente em hidrogênio.....	64
4.5	Estudo cinético.....	65
5	CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	67
5.1	Conclusões.....	67
5.2	Sugestões para trabalhos futuros.....	68
	REFERÊNCIAS.....	69
	APÊNDICE A- CURVA DE CALIBRAÇÃO DAS ANÁLISES DE ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA.....	77
	APÊNDICE B- PLANOS CRISTALOGRAFICOS E SUAS FASES CORRESPONDENTES OBTIDAS POR DRX.....	78
	APÊNDICE C- EXEMPLO DE CROMATOGRAMA CG OBTIDO APÓS 5h DE REAÇÃO.....	79
	APÊNDICE D- CROMATOGRAMA DO CLAE OBTIDO APÓS 5h DE REAÇÃO COM AS DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE SOLUÇÃO GLICEROL-ÁGUA.....	80
	ANEXO A- FICHA CATALOGRÁFICA DO Ti EM FUNÇÃO DO ÂNGULO 2θ.....	82

ANEXO B- FICHA CATALOGRÁFICA DO TiO_2 EM
FUNÇÃO DO ÂNGULO 2θ

1 INTRODUÇÃO

Atualmente a produção de energia limpa, a partir de fontes renováveis mostra-se uma necessidade urgente, visto que um dos maiores problemas enfrentados pela população mundial refere-se à dependência da combustão de combustíveis fósseis (DOZZI *et al.*, 2017). O consumo desses combustíveis cresce de forma exponencial, no entanto sua oferta é limitada, ocasionando problemas econômicos e de contaminação ambiental. Essa problemática levanta sérias preocupações sobre a necessidade de fontes de energias renováveis, eficiente em termos energéticos e com um suprimento considerável de combustível para uma população mundial em crescimento (GE *et al.*, 2016; OLABI, 2015). De acordo com essas necessidades, muitos são os esforços realizados para o desenvolvimento de tecnologias alternativas, dentre elas, pode-se destacar a produção de hidrogênio (H_2) com a utilização do sol como fonte de energia.

O sol vem apresentando-se como uma excelente alternativa para ser empregado na forma de uma fonte de energia renovável, principalmente para os países localizados na região intertropical, visto que possuem um grande potencial de utilização deste tipo de energia o ano todo, como é o caso do Brasil (FERREIRA *et al.*, 2018). Uma forma promissora e desafiadora da utilização da energia solar é na produção de H_2 pela eletrólise da água utilizando fotocatalisadores, processo conhecido como *water splitting*. Este processo é visto como um meio eficiente para conversão direta de energia solar em H_2 combustível de forma limpa e renovável (DANG *et al.*, 2013). O estudo do processo de *water splitting* fotocatalítico, utilizando luz solar, tem sido um tópico de pesquisa que desperta grande atenção desde o ano de 1972, quando Fujishima e Honda relataram pela primeira vez a produção de hidrogênio fotoeletroquímico, a partir da eletrólise da água sobre eletrodos de um óxido metálico semiconductor, no caso o dióxido de titânio (TiO_2).

Existe uma grande variedade de materiais semicondutores que podem ser utilizados como fotocatalisadores para a produção de H_2 . Nas últimas décadas um dos materiais mais estudados são as nanoestruturas do tipo 1D de TiO_2 . Tal fato é justificado, dentre outras características, pela sua grande área superficial específica, boa estabilidade química e relativa facilidade de produção. No entanto, o TiO_2 apresenta algumas desvantagens para sua utilização, dentre elas destacam-se o seu largo *band gap* em torno de 3,0 e 3,2 eV, absorção eficiente apenas no ultravioleta (3-5% do espectro solar), além das rápidas recombinações dos

pares elétron-buraco (e^-/h^+) fotogerados. Tais desvantagens diminuem a eficiência da atividade fotocatalítica para conversão da energia solar em H_2 (GE *et al.*, 2016).

Diversas estratégias vêm sendo realizadas para aumentar a eficiência da utilização do TiO_2 como um fotocatalisador. Dentre elas pode-se destacar a sensibilização com corantes orgânicos, acoplamento com outros semicondutores e/ou hidróxidos metálicos, adição de agentes de sacrifício, a dopagem e sensibilização com metais e não-metais (DANG *et al.*, 2013).

A utilização de estruturas híbridas de TiO_2 com outros materiais semicondutores, como por exemplo o óxido de cobre, tem se mostrado uma estratégia eficaz no aumento da atividade fotocatalítica para geração de H_2 . A utilização de metais de transição apresenta-se como uma opção mais barata em relação ao emprego de metais nobres, tais como ouro (Au), prata (Ag) e platina (Pt). Lalitha *et al.* (2010), relataram a produção de hidrogênio fotocatalítico sobre matrizes de TiO_2 dopadas com diferentes quantidades de cobre pelo método de impregnação e calcinação (CuO/TiO_2 e Cu_2O/TiO_2) em água pura e misturas de glicerol-água sob irradiação solar. Alguns relatos sugerem que esses óxidos de cobre depositados na superfície são responsáveis pela separação dos portadores de carga (e^-/h^+) (RATHER; SINGH; PAL, 2017).

Neste contexto, este trabalho teve como objetivo geral desenvolver e investigar o desempenho de matrizes nanotubulares de TiO_2 puras suportadas em folhas de Ti metálico (NTs TiO_2) e de matrizes sensibilizadas com nanopartículas de óxido de cobre (NTs TiO_2 com NPs de óxido de cobre), para a geração fotocatalítica de hidrogênio por meio da reação de quebra da molécula de água. Tem como objetivos específicos:

- ✓ Produzir NTs TiO_2 através do processo de oxidação anódica em chapas de Ti metálico;
- ✓ Caracterizar os NTs TiO_2 obtidos através das técnicas: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X (EDS), Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS), Espectroscopia UV-Vis por Reflectância Difusa, Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia RAMAN;
- ✓ Sensibilizar os NTs TiO_2 com nanopartículas de óxido de cobre (NTs TiO_2 com NPs de óxido de cobre), através de uma rota química;
- ✓ Caracterizar as amostras sensibilizadas, bem como as nanopartículas obtidas através das técnicas já citadas anteriormente;

- ✓ Investigar o desempenho das matrizes obtidas por meio da geração fotocatalítica de H_2 , utilizando soluções aquosas com diferentes concentrações de glicerol, como agente de sacrifício;
- ✓ Realizar estudo cinético para as condições experimentais que apresentarem maior produção de H_2 , monitorando os valores de produção a cada 30 min ao longo do tempo da reação.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A produção fotocatalítica do hidrogênio (H_2) trata-se de um processo de conversão da energia solar em energia química, a partir da utilização de um fotocatalisador. Esta produção destaca-se como um meio alternativo para substituição dos tradicionais processos de obtenção de energia com base na utilização de combustíveis fósseis, reduzindo assim os impactos ambientais associados a sua utilização. Dentre as várias alternativas de recursos de energia renováveis disponíveis, o sol apresenta-se como a de maior potencial para atender as futuras demandas mundiais energéticas ao mesmo tempo em que supera o problema de contaminação ambiental (CHRISTOFORIDIS; FORNASIERO, 2017).

2.1 A energia solar

Dentre os diversos recursos de energias renováveis existentes, a energia solar se apresenta como uma das formas mais abundantes e de elevada capacidade. Embora haja uma grande distância entre o sol e a Terra, a quantidade de radiação solar incidente na Terra é da ordem de $1,8 \cdot 10^{11}$ MW, valor este muito maior que a taxa de consumo global de energia (PARIDA; INIYAN; RANKO, 2011). Apesar de toda essa capacidade, a energia solar, bem como outros tipos de energias renováveis, ainda é pouco utilizada globalmente, em comparação com aquelas oriundas de combustíveis fósseis. Isto pode ser justificado, dentre outros fatores, pela necessidade do desenvolvimento e aperfeiçoamento de tecnologias que tornem seu uso eficiente e em grande escala, conferindo-lhes assim um preço comercialmente atrativo.

De acordo com os dados da 66ª pesquisa realizada pela *BP Statistical Review of World Energy*, em Junho de 2017, o consumo mundial de energia primária era composto por aproximadamente 3% de combustíveis renováveis no ano de 2016. Enquanto que os combustíveis fósseis representaram 85% no mesmo ano. Estes dados mostram que a demanda energética depende fortemente de fontes de combustíveis fósseis, como por exemplo, o petróleo, o gás natural e o carvão. Estas fontes aparecem como uma das grandes responsáveis por diversos problemas ambientais e econômicos, tais como o aquecimento global, produção de gases que agravam o efeito estufa, chuvas ácidas e poluição.

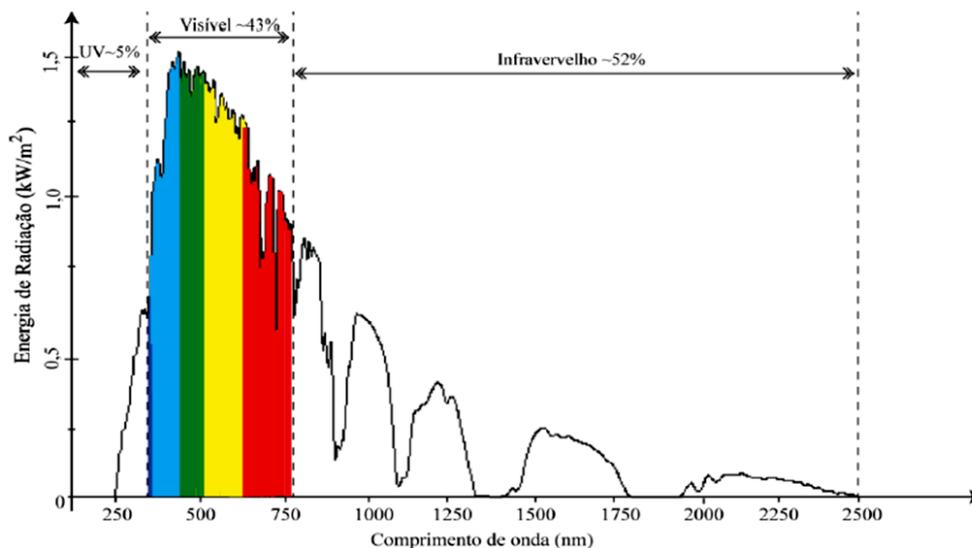
Nas últimas décadas, problemas relacionados à poluição ambiental e ao esgotamento das principais fontes energéticas em utilização, tornaram-se temas de grande interesse. O

elevado consumo de combustíveis fósseis à base de carbono acarreta em um acúmulo de gases na atmosfera, como por exemplo, o dióxido de carbono (CO_2), implicando na ocorrência de mudanças climáticas no planeta e contribuindo para o aquecimento global (ZHANG *et al.*, 2015).

Com o intuito de reduzir os impactos ambientais e econômicos, os sistemas energéticos atuais necessitam se transformar em fontes de energia alternativas e respeitadoras do meio ambiente. Neste contexto, a energia solar destaca-se como uma opção promissora, devido sua abundância e elevada capacidade que é capaz de suprir a necessidade energética do mundo (KUMAR; KUMAR, 2017).

A radiação solar chega a Terra com diversos comprimentos de onda, e, seu espectro compreende basicamente três regiões: a do ultravioleta (UV), a do visível e a do infravermelho. De acordo com espectro eletromagnético da radiação solar mostrado na Figura 1, pode-se observar que aproximadamente 45 % da energia emitida pelo sol encontram-se na região visível, 5 % correspondem à radiação ultravioleta e o restante se refere à região do infravermelho.

Figura 1- Espectro eletromagnético da radiação solar.



Fonte: MOYA, (2016).

A energia solar é uma importante fonte de energia inesgotável. Atualmente novas tecnologias estão sendo desenvolvidas para seu uso na geração de eletricidade. Toda a tecnologia envolvendo a energia solar pode ser dividida em duas categorias, que são elas: a fotovoltaica e a energia solar térmica. Recentemente a tecnologia fotovoltaica com a utilização de semicondutores para conversão da energia solar em energia elétrica tem recebido grande destaque, sendo impulsionada por significativos esforços de cientistas para tornar tal processo mais eficiente e vantajoso economicamente (KABIR *et al.*, 2018).

Outra forma promissora e desafiadora da utilização da energia solar é na produção de hidrogênio (H_2), a partir do processo conhecido como *water splitting* sobre fotocatalisadores. O H_2 produzido desta forma é uma fonte de energia limpa e renovável que vem ganhando importância no mundo e, conseqüentemente, aumentando gradativamente seu consumo (MOYA *et al.*, 2016).

2.2 O hidrogênio como fonte de energia

No ano de 1776 o hidrogênio foi descoberto pelo britânico Henry Cavendish, a partir da descrição de uma experiência em que água foi produzida combinando hidrogênio e oxigênio com o auxílio de uma faísca elétrica. Nesta época os dois elementos foram denominados por ele de ar inflamável e ar sustentador da vida, respectivamente. Apenas em 1785 o químico francês Laurent Lavoisier repetiu com êxito a experiência, chamando-os pelos nomes que hoje são conhecidos (RIFKIN, 2003).

O hidrogênio tem sido reconhecido como um dos vetores energéticos potenciais para o futuro. É considerado ainda, um transportador de energia verde, tendo como principal vantagem a ausência da emissão de gases que causam o efeito estufa, durante o uso (CORMOS; PETRESCU; CORMOS, 2014). Ele é o elemento químico mais abundante na Terra, sendo encontrado em combinação com outros elementos, na forma de compostos. Sua energia específica é da ordem de $1,2 \cdot 10^8 \text{ J.Kg}^{-1}$, apresentando um rendimento energético muito maior que a de outros combustíveis a base de carbono, como por exemplo, o diesel e a gasolina, que apresentam uma energia específica de aproximadamente $4,6 \cdot 10^7 \text{ J.Kg}^{-1}$ (SINIGAGLIA *et al.*, 2017).

O hidrogênio combustível é utilizado extensivamente, visto que ele pode ser facilmente armazenado, possui um rendimento elevado de energia, além de ser um combustível livre de carbono, sendo assim considerado um combustível limpo (AHMAD *et al.*, 2015).

Industrialmente, o hidrogênio é uma importante matéria-prima para a produção de amônia (indústria de fertilizantes) e para as refinarias de petróleo. A taxa anual de produção mundial de hidrogênio é de aproximadamente 50 milhões de toneladas (45 bilhões de kg), o que representa apenas 2% da demanda mundial de energia. O volume global de produção de H_2 foi estimado a uma taxa de crescimento anual de 5,6% durante o período de 2011-2016 e o mercado global de geração de hidrogênio deverá crescer também num futuro próximo. Com base nos métodos de produção atuais, os custos da produção de H_2 ainda são altos. Alguns dos

métodos envolvem processos industriais bem estabelecidos, enquanto outros estão em fase laboratorial e necessitam de pesquisas e desenvolvimento consideráveis. Por este motivo, estão sendo realizados esforços para reduzir os custos de produção, através do desenvolvimento de rotas eficientes e limpas (AHMAD *et al.*, 2015, YILMAZ; BALTA; SELBAŞ, 2016).

Em 2002, o Ministério da Ciência e Tecnologia (MCT) criou no Brasil o Programa Nacional de Células a Combustível (PROCaC). No ano de 2005 ele passou a ser denominado de Programa de Ciência, Tecnologia e Inovação para a Economia do Hidrogênio (ProH₂). Este programa contempla algumas diretrizes gerais, cujo intuito principal visa impulsionar uma melhora de toda a cadeia produtiva do hidrogênio, bem como seu uso em células combustíveis, a partir do incentivo as pesquisas, na implantação de projetos, além da formação e treinamento de recursos humanos (CGEE, 2010).

2.3 Formas de obtenção do hidrogênio

O processo produtivo do hidrogênio pode ocorrer através de várias fontes de matérias-primas, incluindo as renováveis, como água; biomassa; etanol; glicerol; biogás, entre outras; e há as não renováveis, como o gás natural; petróleo e carvão. No entanto, sua principal forma de obtenção continua sendo através de métodos que utilizam fontes não-renováveis, que representa 95% da produção mundial, os 5% restantes estão distribuídos na matriz energética global entre a eletricidade (4%) e fontes de biomassa, que corresponde apenas a 1%. Dentre estes métodos que fazem uso de fontes de matérias-primas não renováveis, destaca-se a reforma a vapor, a reforma a seco, a decomposição térmica; a oxidação de hidrocarbonetos de petróleo e a gaseificação do carvão (SANTOS *et al.*, 2017, SINIGAGLIA *et al.*, 2017).

Numa tentativa de substituir a produção de hidrogênio a partir de combustíveis fósseis, vem sendo desenvolvidos métodos de produção com bases renováveis que podem ser bastante eficazes e eficientes, além de reduzir substancialmente os impactos ambientais. Neste contexto, pode-se destacar as produções eletrolíticas e fotocatalíticas de H₂, a partir da utilização de recursos naturais como a água e a energia solar, visto que são abundantes e de menor impacto para o meio ambiente (YILMAZ; BALTA; SELBAŞ, 2016).

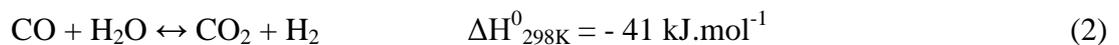
2.3.1 Processo de reforma

O processo de reforma do metano para a obtenção do hidrogênio pode ocorrer basicamente por duas vias: vapor (SMR – *Steam Methane Reforming*) ou seca (DMR – *Dry Methane Reforming*). Ambas requerem elevadas temperaturas e pressões para acontecer, necessitando assim de grandes quantidades de energia, por se tratarem de processos fortemente endotérmicos.

A principal forma de obtenção do hidrogênio é através da reforma catalítica a vapor do gás natural, correspondendo a 48% da produção mundial, esta é a rota mais econômica e também a principal da cadeia de produção. Tal processo, que ocorre de acordo com a Equação 1, é realizado a altas temperaturas (800-1000°C) e pressões (13-20 bar), sendo ainda necessário a vaporização da água na temperatura da reação, demandando mais energia (VERAS *et al.*, 2017).



Por meio do processo de vaporização de fontes fósseis para a obtenção do hidrogênio, há a produção do gás de síntese (uma mistura composta principalmente por CO e H₂). O monóxido de carbono (CO) é formado em elevada quantidade, sendo necessária a realização do processo conhecido como *water gás shift* (WGS). Neste processo ocorre a reação de conversão de CO em CO₂ e, conseqüentemente, produção de mais hidrogênio, conforme mostrado na Equação 2 (GRADISHER; DUTCHER; FAN, 2015).



Para cada tonelada de H₂ gerada através de fontes fósseis, como por exemplo, o carvão e os hidrocarbonetos, são produzidos e liberados na atmosfera cerca de 5 toneladas de carbono (C) e 2,5 toneladas de dióxido de carbono (CO₂) (HOSSEINI; WAHID, 2016). A quantidade de dióxido de carbono (CO₂) formada como coproduto em todos os processos de obtenção do hidrogênio, a partir de combustíveis fósseis, é muito grande e a sua liberação na atmosfera, acarreta em sérios danos ao meio ambiente, por se tratar de um composto poluente e que contribui significativamente para o efeito estufa. Portanto, não é sustentável a produção de hidrogênio, a partir de fontes fósseis, ele deve ser obtido através de processos limpos que façam uso de fontes renováveis (WANG *et al.*, 2014).

2.3.2 Processo de *water splitting*

Como um dos exemplos mais viáveis de produção sustentável do hidrogênio, se destaca a utilização de recursos naturais abundantes, como a energia solar e a água, a partir do processo conhecido como *water splitting*. Este processo consiste numa reação de quebra da molécula de água (H₂O), com a obtenção dos seus elementos constituintes, o hidrogênio (H₂) e o oxigênio (O₂), conforme descrito nas Equações 3, 4 e 5 (MAEDA, 2011).



A produção de H₂ via o processo de *water splitting* pode ser realizada através de três métodos distintos, que são eles: **(i)** eletrólise; **(ii)** fotoeletrólise (ou fotoeletrocatalise); **(iii)** fotólise da água (ou fotocatalise). Em todos os métodos, o hidrogênio produzido é gerado conforme a reação global demonstrada na Equação 3. As principais características de cada um desses métodos estão descritas na Tabela 1:

Tabela 1– Características dos métodos de produção de H₂ via *water splitting*.

Eletrólise	Fotoeletrólise (ou fotoeletrocatalise)	Fotocatalise (ou fotólise)
<ul style="list-style-type: none"> • Uso da eletricidade para quebra direta de H₂O em H₂ e O₂. • Reações eletroquímicas: H₂ (redução - no cátodo) e O₂ (oxidação - no ânodo). • Necessita de uma fonte de energia elétrica com uma força motriz aplicada acima do potencial mínimo (1,23V). • Custo do processo elevado. 	<ul style="list-style-type: none"> • Uso de um semicondutor como eletrodo (fotoânodo), um metal como contra-eletrodo e luz solar para quebra de H₂O em H₂ e O₂. • Necessita de uma fonte de energia elétrica com uma força motriz aplicada menor que (1,23V), o que representa em ganho de energia quando comparado ao processo de eletrólise da água. • Processo alternativo e de baixo custo na produção de combustível limpo. 	<ul style="list-style-type: none"> • Pode acontecer sem utilização de um potencial elétrico externo. • Reações eletroquímicas: H₂ (redução) e O₂ (oxidação), ambas ocorrendo na superfície do fotocatalisador. • Normalmente o fotocatalisador é um semicondutor, capaz de gerar pares elétron-buraco pela absorção da luz solar. • Os elétrons reduzem a H₂O (ânodo) e os buracos oxidam a H₂O (cátodo).

Fonte: NGOH; NJOMO (2012).

2.3.2.1 Eletrólise da água

O processo de eletrólise da água para a produção de hidrogênio já é estabelecido e bastante conhecido. Ele foi realizado pela primeira vez em 1800 por Nicholson e Carlisle, mas só em 1820 que Faraday estabeleceu seus princípios. Trata-se de um processo disponível comercialmente desde 1902 (LAGUNA-BERCERO, 2012).

A eletrólise da água consiste na reação de quebra da molécula de água nos gases H₂ e O₂, por meio da eletricidade (Equação 6). Esta eletricidade pode ser originada de várias fontes de energia como a biomassa, geotérmica, eólica e solar. Quando o processo de eletrólise é combinado com uma fonte de energia renovável para a produção da eletricidade, como por exemplo, a eólica, hídrica e fotovoltaica, ele é considerado um processo sustentável (HOSSEINI; WAHID, 2016).



A utilização da eletrólise da água para a produção de H₂ apresenta muitas vantagens como, alta pureza; ser um processo simples; sem poluição e oriundo de muitas fontes. No entanto, ela normalmente é usada apenas em casos no qual há a necessidade de obtenção do H₂ com elevada pureza, pois o consumo de energia ainda é bastante elevado, impedindo que este processo concorra de forma competitiva com o processo de reforma catalítica a vapor do gás natural (WANG *et al.*, 2014).

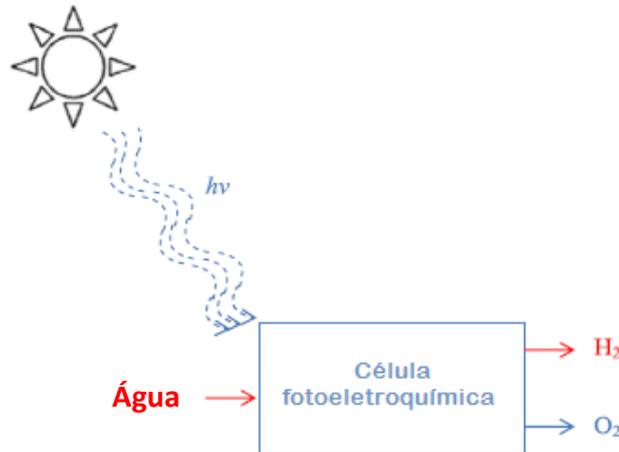
2.3.2.2 Fotoeletrólise da água (ou fotoeletrocatalise)

Foi no ano de 1972 que os pesquisadores Fujishima e Honda relataram pela primeira vez a produção de hidrogênio fotoeletroquímico sobre eletrodos de um material semicondutor, no caso, o dióxido de titânio (TiO₂), utilizando a energia solar. Este trabalho despertou o interesse na produção de H₂ com a utilização de células fotoeletroquímicas como meios baratos de conversão de energia solar, destacando o amplo uso de recursos renováveis (LIANOS, 2017).

No processo de fotoeletrólise é empregado um fotoeletrodo semicondutor (fotoânodo) numa célula fotoeletroquímica e um metal como contra-eletrodo, onde além da exposição à radiação solar, é necessária a aplicação de uma fonte de energia externa para que ocorra a condução dos elétrons de um eletrodo ao outro ou seja, no processo de fotoeletrólise

as energias dos fótons e elétrica são convertidas em energia química com a formação do H_2 (DINCER; ACAR, 2015). Na Figura 2 está apresentado um fluxograma do processo de fotoeletrólise da água.

Figura 2- Fluxograma do processo de fotoeletrólise da água.



Fonte: Adaptado de NIKOLAIDIS; POULLIKKAS (2017).

2.3.2.3 Fotocatálise da água (ou fotólise)

O processo de fotocatálise ou fotólise da água para produção de H_2 ocorre sem a necessidade da utilização de uma fonte de eletricidade adicional, nesse caso utiliza-se apenas a energia do fóton. A radiação solar empregada no processo gera os fótons que são absorvidos pelos fotocatalisadores, dando origem aos pares de elétron-buraco (e^-/h^+) em sua superfície e que por sua vez, são os responsáveis pelas reações de oxidação e redução para geração de H_2 , a partir da quebra da molécula de água (TENTU; BASU, 2017).

Em comparação com o processo de fotoeletrólise, tem-se que a principal diferença é que na fotocatálise as reações de oxidação e redução para a formação do oxigênio e do hidrogênio ocorrem na superfície do catalisador, pois este sozinho apresenta as funções de cátodo e ânodo. Um dos tipos de fotocatálise é a chamada fotocatálise heterogênea, neste caso o fotocatalisador utilizado no processo encontra-se no estado sólido.

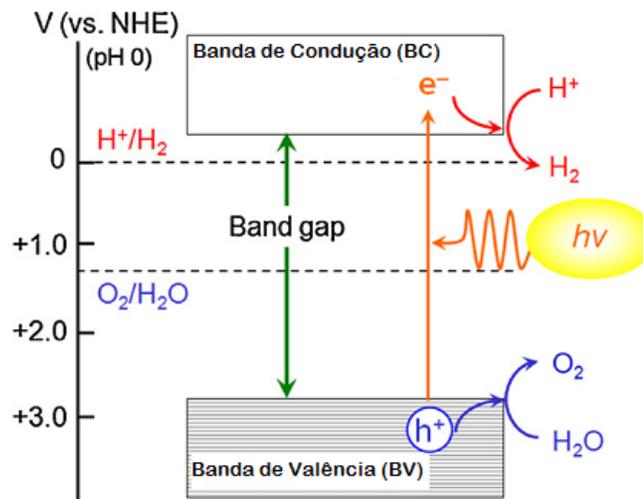
2.4 Princípios básicos da fotocatálise heterogênea

A fotocatálise heterogênea pode ser definida como a catálise de uma reação fotoquímica, ocorrendo na superfície de um catalisador que se encontra no estado sólido. O fotocatalisador utilizado no processo é normalmente um semicondutor, visto que sua estrutura

eletrônica é favorável ao desenvolvimento de processos fotocatalíticos. Os materiais semicondutores apresentam uma estrutura eletrônica típica explicada pela teoria das bandas, na qual existe uma banda de condução (BC) e uma banda de valência (BV), separadas por um intervalo de energia proibida (*band gap*), com uma distância adequada (KUDO; MISEKI, 2009).

O processo de *water splitting* fotocatalítico baseia-se na absorção da luz por um fotocatalisador resultando na criação de pares elétron-buraco (e^-/h^+) com uma energia igual ou superior ao seu *band gap*. Os elétrons da banda de valência (BV) são excitados para a banda de condução (BC), ocasionando na formação de buracos com cargas positivas na BV (Figura 3). Esses pares de elétron-buraco fotogerados podem causar reações de oxirredução, onde a reação de redução acontece na BC e a reação de oxidação na BV. O processo é repetido enquanto houver a irradiação de luz (PAN, 2016).

Figura 3- Representação esquemática da reação de *water splitting* fotocatalítica num semicondutor.

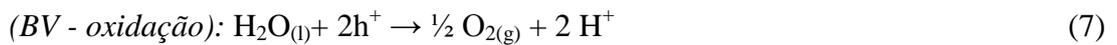


Fonte: Adaptado de MAEDA (2011).

Pode-se observar, conforme demonstrado no esquema ilustrado na Figura 4, que para o processo de *water splitting* ser termodinamicamente possível, o final da BC deve possuir um potencial mais negativo do que o potencial de redução de H^+ para H_2 (0 V *versus* eletrodo padrão do hidrogênio - NHE a $pH=0$), e ao mesmo tempo o topo da BV deve possuir um potencial mais positivo do que o de oxidação de H_2O para O_2 (1,23 V *versus* eletrodo padrão do hidrogênio - NHE a $pH=0$), isto significa que o *band gap* mínimo requerido para que o processo ocorra é de 1,23 eV. Além disso, as bandas devem estar posicionadas adequadamente; a reação inversa de formação da H_2O , a partir de H_2 e O_2 deve ser inibida (MAEDA, 2011).

As três etapas principais do processo de *water splitting* são:

- (i) Absorção de fótons pelo semiconductor com uma energia mais elevada que a do seu *band gap*, ocasionando na geração de pares (e^-/h^+);
- (ii) Separação das cargas geradas e migração para a superfície do semiconductor;
- (iii) Reações químicas de oxirredução na superfície do semiconductor de acordo com as Equações 7 e 8. Os pares (e^-/h^+) também podem se recombinar entre si, sem participar das reações químicas.



As duas primeiras etapas do processo de *water splitting* são fortemente dependentes das propriedades estruturais e eletrônicas do fotocatalisador, enquanto que a terceira etapa independe do fotocatalisador, dependendo apenas de fatores externos, como por exemplo, a presença de co-catalisadores e o uso de agentes de sacrifício.

Na grande maioria dos casos, o processo de *water splitting* ocorre com a utilização de um agente de sacrifício, que trata-se da solução de um composto com um potencial de oxidação maior que o da água, fazendo com que durante o processo ele seja oxidado preferencialmente em relação a água (YASUDA; MATSUMOTO; YAMASHITA, 2018).

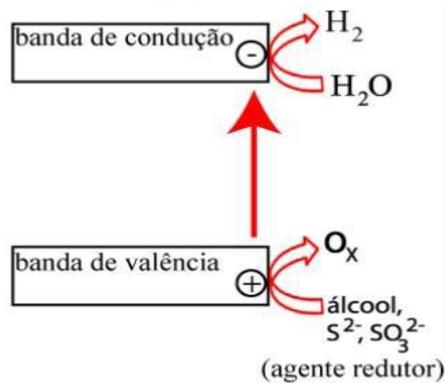
2.5 Agentes de sacrifício

Os agentes de sacrifício são espécies químicas utilizadas com o intuito de aumentar a eficiência do processo de fotocatalise, diminuindo a taxa de recombinação dos pares (e^-/h^+). Eles atuam como auxiliares nas reações de oxirredução que ocorrem na superfície do semiconductor (MOYA, 2016). Um determinado composto poderá ser usado como um agente de sacrifício quando seu potencial de oxidação for maior que o da reação de oxidação da água, visto que ele é um eliminador de cargas positivas geradas no processo de fotocatalise (BERR *et al.*, 2012).

A adição desses agentes de sacrifício (tipicamente doadores de elétrons, tais como etanol, metanol, glicerol, etilenoglicol e alguns íons inorgânicos como S^{2-} e SO_3^{2-}), faz com que o agente redutor seja oxidado irreversivelmente ao invés da água, doando elétrons para a banda de valência (CHEN *et al.*, 2015). Em tal processo não há o aumento da produção de O_2 , portanto com a utilização de agentes de sacrifício, pode-se afirmar que não está ocorrendo o

processo denominado de *water splitting*, pois neste caso há a quebra da molécula de água em H_2 e O_2 , logo seria esperado o aumento de ambas espécies ao longo do processo. A evolução do processo fotocatalítico de quebra da molécula de água com a utilização de agentes de sacrifício está representada na Figura 4.

Figura 4- Evolução do processo de fotocatalítico de quebra da molécula de água com a utilização de agentes de sacrifício.



Fonte: MOYA (2016).

Para a obtenção de um processo fotocatalítico sustentável, é vantajoso fazer uso da biomassa como agente de sacrifício. Ela compreende uma grande variedade de materiais orgânicos, de natureza, origem e composição heterogênea, incluindo os resíduos desses materiais (AMORÓS-PÉREZ *et al.*, 2017).

Alguns dos materiais orgânicos mais utilizados como agente de sacrifício são: ácido acético (CH_3COOH), glicerol ($C_3H_8O_3$), etanol (C_2H_6O), metanol (CH_3OH). Dentre eles, pode-se destacar a utilização do glicerol ($C_3H_8O_3$), que se trata de um importante subproduto do processo de transesterificação dos óleos vegetais na obtenção do biodiesel (TAYLOR; MEHTA; SAMOKHVALOV, 2014).

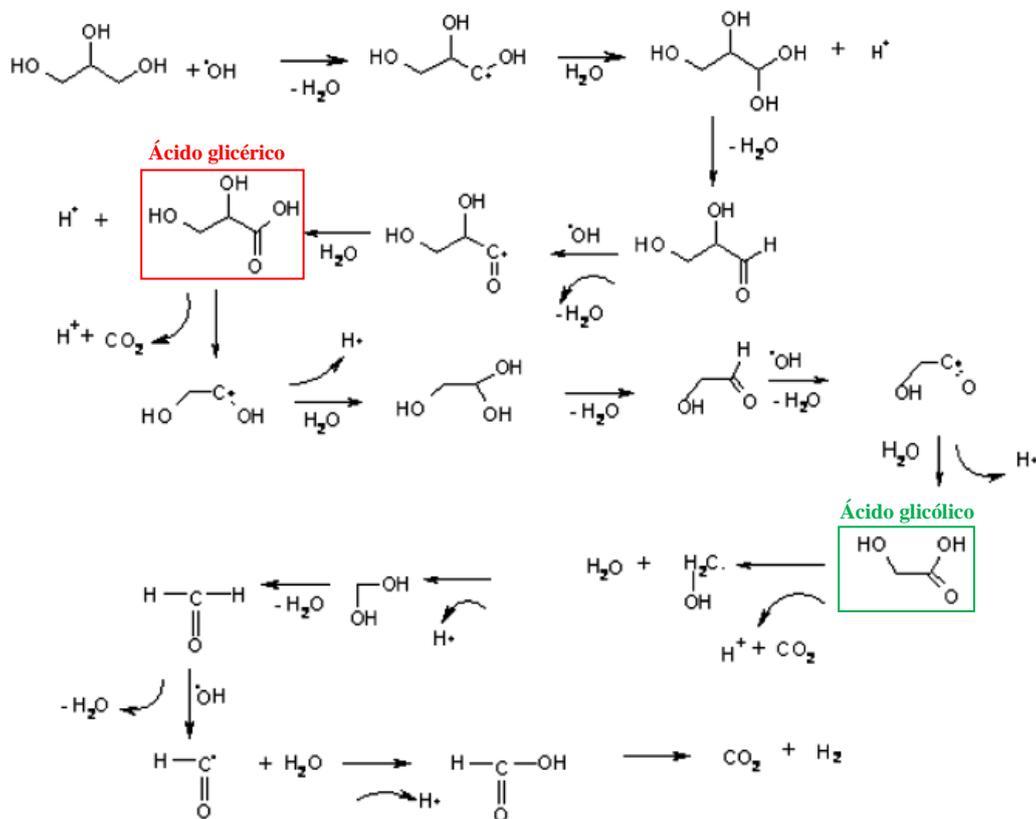
O glicerol é muito utilizado como importante aditivo em diferentes indústrias, como por exemplo, as indústrias de sabão, cosméticos, alimentos e bebidas. No entanto, por ser produzido em quantidades elevadas, ele rapidamente está se tornando um resíduo que apresenta um custo de eliminação adicional. A utilização de glicerol, derivado da biomassa, como um agente de sacrifício para a produção de hidrogênio vem ganhando grande importância (LALITHA *et al.*, 2010; SEADIRA *et al.*, 2017).

O processo de degradação de compostos orgânicos oxigenados acontece na presença de O_2 e, normalmente, há a formação de CO_2 . A reação geral para a produção do H_2 , a partir de soluções glicerol-água pode ser descrita pela Equação 9 (WANG *et al.*, 2017).



O mecanismo reacional de fotodegradação do glicerol está apresentado na Figura 5, nele é possível observar que o CO_2 é formado apenas na etapa final do processo. Com a utilização de fotocatalisadores mais seletivos é possível ainda a ocorrência de longos períodos de reação sem que haja a formação do CO_2 . Além desta vantagem, a utilização do glicerol também pode levar a formação de coprodutos com alto valor comercial agregado, como o ácido glicérico ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_4$) e o ácido glicólico ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$).

Figura 5- Mecanismo da fotodegradação do glicerol.



Fonte: Adaptado de LALITHA *et al.* (2010).

Alguns fotocatalisadores foram testados no processo de fotogeração do H_2 , utilizando o glicerol como agente de sacrifício, dentre eles os mais estudados são ainda as nanoestruturas baseadas em dióxido de titânio (TiO_2) (CHRISTOFORIDIS; FORNASIERO, 2017).

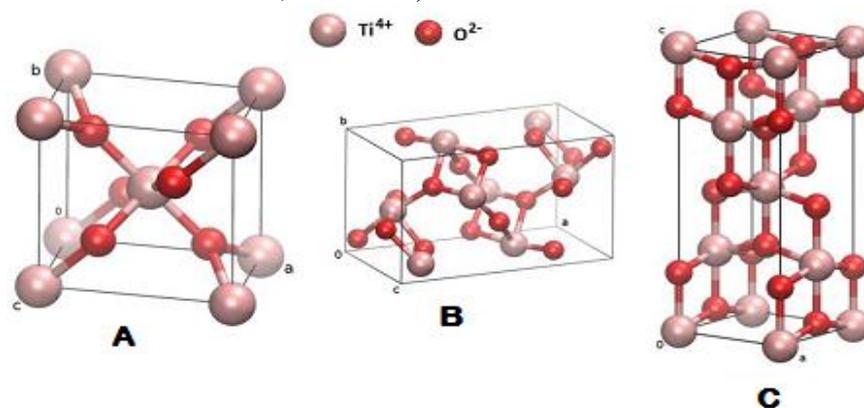
2.6 Dióxido de titânio como fotocatalisador

Desde o início dos anos 70 com a descoberta da fotocatalise por Fujishima e Honda, o dióxido de titânio (TiO_2) é considerado um dos candidatos promissores para a separação de

água fotocatalítica, sendo um material amplamente utilizado e estudado em vários campos, devido suas propriedades físicas e químicas, baixo custo por ser relativamente abundante na crosta terrestre, alta estabilidade termodinâmica a longo prazo, resistência a meios corrosivos, características favoráveis ao meio ambiente e a presença de estruturas cristalinas de alta atividade (AHMAD *et al.*, 2015, AMORÓS-PÉREZ *et al.*, 2017).

Comercialmente, o TiO_2 começou a ser produzido na Noruega, Alemanha e Estados Unidos, desde o século XX. Ele pode ser obtido a partir de uma grande variedade de minerais, como ilmenite (FeTiO_3), rutilo e anatase (KHATAEE; MANSOORI, 2011). O TiO_2 pertence à família dos óxidos de metais de transição. Quanto a sua estrutura cristalina, ele pode ser encontrado em três diferentes formas polimórficas, todas com faixas eletrônicas próximas ao UV, são elas: rutilo (tetragonal), anatase (tetragonal) e brookita (ortorrômbica). Em todas estas formas, os cátions de titânio (Ti^{4+}) estão seis vezes coordenados com ânions de oxigênio (O^{2-}), formando octaedros de TiO_6 distorcidos. As três estruturas polimórficas diferem uma das outras de acordo com a forma que estas cadeias octaédricas estão dispostas (GE *et al.*, 2016), conforme mostrado pela Figura 6.

Figura 6- Células unitárias das formas polimórficas do TiO_2 (A: rutilo; B: brookita; C: anatase).



Fonte: Adaptado de MOELLMANN *et al.* (2012).

As fases anatase e rutilo são as mais estudadas para aplicações em fotocatalise, pois a fase brookita é estável apenas a temperaturas muito baixas. Em nanoescala, as fases anatase e brookita são mais estáveis, devido apresentar uma menor energia superficial (CHEN *et al.*, 2015). No entanto, uma baixa atividade fotocatalítica do TiO_2 puro em qualquer uma das fases é observada, devido basicamente dois fatores: seu *band gap* largo (anatase: 3,2 eV, rutilo: 3,0 eV) e sua rápida recombinação dos pares (e^-/h^+) fotogerados (HU *et al.*, 2016).

Materiais nanoestruturados são reconhecidos por apresentarem uma vasta gama de aplicações. Eles vêm demonstrando várias vantagens na colheita da energia solar para

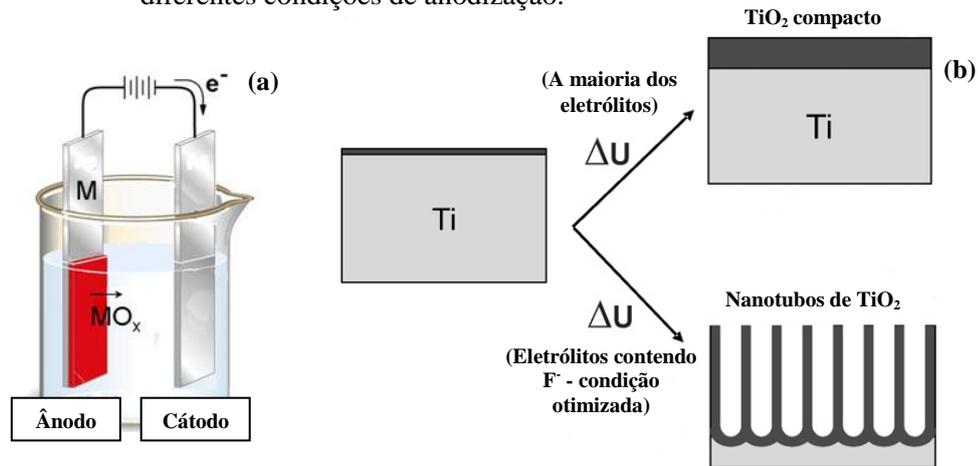
utilização em fotocatalise (PAN, 2016). Dentre eles, as nanoestruturas 1D (nanotubos, nanofios e nanorods) apresentam um maior destaque por possuírem uma relativa facilidade de produção e uma grande área de superfície específica, contribuindo de forma significativa para diminuir a taxa de recombinação dos pares (e^-/h^+), por este motivo os materiais nanoestruturados 1D tem sido amplamente utilizados nos processos de fotocatalise. Logo, as nanopartículas de TiO_2 1D apresentam as características específicas das nanopartículas do TiO_2 , junto com uma elevada área superficial (GE *et al.*, 2016).

Muitos são os métodos empregados para obtenção de nanoestruturas de TiO_2 com várias morfologias (nanotubos, nanohastes, nanofios, nanofibras, entre outras). Os seis principais métodos empregados são: anodização hidrotérmica, anodização eletroquímica, deposição química a vapor (CVD), sol-gel, modelo assistido e métodos de *electrospinning* (GE *et al.*, 2016). Dentre estes, o método de anodização eletroquímica é um dos mais aplicados, devido sua facilidade de síntese, possibilidade de controle dos parâmetros, baixo custo, um método facilmente reproduzido, rapidez e capacidade de obtenção do fotocatalisador suportado (MOMENI; GHAYEB; GHONCHEGI, 2015). Com relação à vantagem de possibilidade de obtenção do fotocatalisador fixo na superfície do substrato, é possível eliminar a necessidade de processos de recuperação dos fotocatalisadores após a reação, para uma posterior reutilização.

2.6.1 Síntese de nanotubos de dióxido de titânio via anodização eletroquímica

O processo de anodização já existe a mais de 50 anos e ele baseia-se na produção de uma camada de óxido protetor por meio de um processo eletroquímico. Tal processo é realizado num sistema contendo dois eletrodos metálicos (ânodo e cátodo) e que estão submersos numa solução eletrolítica submetida a um potencial elétrico. O desenvolvimento do processo de anodização permite a obtenção de uma camada de óxido homogênea e compacta em meio aquoso para diferentes metais de transição, como por exemplo, o titânio (Ti). Dependendo das condições empregadas no processo, diferentes morfologias de nanoestruturas podem ser obtidas. Normalmente, a morfologia e a estrutura das camadas porosas são afetadas pela diferença de potencial aplicada, concentração dos íons fluoreto (F^-), pH e a concentração da água no eletrólito (MOYA, 2016). O esquema do processo de anodização está apresentado na Figura 7.

Figura 7- Esquema do processo de anodização: (a) célula eletroquímica, (b) diferentes condições de anodização.



Fonte: Adaptado de MACAK *et al.* (2007).

A formação e o crescimento anódico dos nanotubos de metais podem ser explicados quimicamente, a partir da ocorrência de dois processos simultâneos, que são a de formação do óxido metálico e dissolução desse óxido pelos íons fluoreto (F^-), conforme mostrado nas Equações 10 e 11, respectivamente.



Dentre as várias morfologias possíveis de serem obtidas, os nanotubos de TiO_2 crescidos diretamente sobre o Ti metálico, tem merecido grande atenção. Com o processo de anodização eletroquímica, é possível a obtenção de nanotubos de TiO_2 ordenados e orientados verticalmente. Após a produção via anodização, as matrizes nanotubulares de TiO_2 são amorfas, sendo necessário um tratamento térmico para sua cristalização (MACAK *et al.*, 2007).

Zwilling *et al.* (1999) foram os primeiros a relatar a formação de titânio anodizado nanoporoso em um eletrólito contendo flúor, neste trabalho eles descobriram que a adição desses íons fluoreto (F^-), resulta na formação de caminhos auto-organizados. Desde então, muitos são os estudos realizados com o intuito de aperfeiçoar os parâmetros experimentais, dentre eles a utilização de diferentes eletrólitos para obter nanoestruturas de TiO_2 cada vez melhores e mais eficientes.

2.7 Síntese de nanoestruturas híbridas

Como já mencionado anteriormente, as nanoestruturas de TiO_2 puras apresentam baixa eficiência quando empregada em processos fotocatalíticos, pois o TiO_2 só absorve eficientemente na região do UV (3-5 % do espectro solar), dificultando a plena utilização da luz solar, além disso existem ainda duas características importantes que diminuem esta eficiência, são elas o seu largo *band gap* e a rápida recombinação dos pares (e^-/h^+). Por estes motivos, muitos esforços estão sendo realizados para tornar viável a produção fotocatalítica de hidrogênio com o uso de energia solar. Os esforços mais comuns, consistem na modificação da estrutura do TiO_2 para obtenção de estruturas híbridas.

Muitas são as técnicas que podem ser utilizadas para obtenção de nanoestruturas híbridas, dentre elas pode-se destacar o processo de sensibilização com metais. Os métodos mais comuns para este processo são: rota química, sol-gel, eletrodeposição, impregnação e deposição fotoquímica (NI *et al.*, 2017).

Dentre os metais que podem ser utilizados no processo de sensibilização, têm-se os de transição que aparecem como uma alternativa de menor custo quando comparados com a utilização de metais nobres como, por exemplo, ouro (Au), prata (Ag) e platina (Pt). Nesse contexto, um possível metal de transição para modificação da superfície de TiO_2 é o cobre (Cu). Na forma de óxido, o cobre apresenta características atrativas, como baixo custo, fontes abundantes, não tóxicos, facilidade de preparação e boa aceitabilidade ambiental (SHENG *et al.*, 2016).

A sensibilização com óxido de cobre pode ocasionar na formação simultânea de dois tipos de óxidos ativos o CuO (1,2-1,7 eV), e, Cu_2O (2,1-2,2 eV). Ambos são semicondutores que absorvem luz na região do visível. Os óxidos de cobre são considerados bons materiais para a formação de estruturas híbridas por conta de sua capacidade para agir como *trap* ou seja, como uma armadilha de elétrons, podendo desta forma, diminuir o efeito de recombinação dos pares elétron-buraco, aumentando assim a atividade fotocatalítica (BRITO *et al.*, 2018).

Alguns grupos de pesquisa vêm estudando a modificação de nanoestruturas de TiO_2 com os óxidos de cobre para aumentar a eficiência do processo fotocatalítico na produção de H_2 e na degradação fotocatalítica de poluentes, em relação as matrizes de TiO_2 puras. Durante o processo de modificação mais de uma espécie de óxido de cobre ativa pode ser formada simultaneamente, fazendo com que o mecanismo completo desta reação ainda seja pouco conhecido.

As informações de alguns dos trabalhos publicados nos últimos anos que demonstram uma melhora na atividade fotocatalítica de matrizes de TiO₂ modificadas com cobre para emprego no processo de produção de H₂ estão resumidas na Tabela 2.

Tabela 2- Publicações que utilizaram catalisadores de TiO₂ modificados com cobre para a produção de hidrogênio.

Catalisador	Método	%Cu/Ti	Agente de sacrifício	t*	Produção máxima	Autor
TiO ₂ (P25)	Impregnação	0,2; 0,3; 0,5; 1; 2 e 5% (p/p)	Glicerol- água	10h	20.060 μmol.h ⁻¹	LALITHA <i>et al.</i> (2010)
NTs TiO ₂ (Degussa P25)	Hidrotermal e impregnação	10% (p/p)	Metanol- água	5h	71.600μmol .h ⁻¹ .g ⁻¹	XU <i>et al.</i> (2011)
NTs TiO ₂ (P25)	Hidrotermal e precipitação	0,5; 3; 6; 8; 10; 20; 45; 75% (p/p)	Metanol- água	10h	14.940 μmol. h ⁻¹ .g ⁻¹	DANG <i>et al.</i> (2013)
Compósitos em hastes de TiO ₂	Solvotermal	0; 0,5; 1; 5; 10% (p/p)	Metanol- água	4h	3.508,7 μmol. h ⁻¹ .g ⁻¹	YU; CHEN; CHENG, (2015)
CuO _x /TiO ₂ (P25)	Impregnação	0,04; 0,08% (mol)	Glicerol- água	3h	327 μmol	JUNG <i>et al.</i> (2016)
TiO ₂ (P25)	Impregnação	1-10% (p/p)	Metanol- água	6h	400 μmol	RATHER; SINGH; PAL (2017)
NTs TiO ₂	Revestimento por imersão	10% (p/p)	-	90min	13,64 μmol.h ⁻¹	BRITO <i>et al.</i> (2018)

t* é o tempo de exposição à luz.

Fonte: A autora. (2017).

2.8 Estudo cinético

Para que o desenho de um reator seja empregado em processos fotocatalíticos, um dos parâmetros de fundamental importância é o balanço de matéria que por natureza requer

informações sobre a taxa de reação da cinética intrínseca ao processo que é independente da configuração do reator, mas dependente da taxa volumétrica local de absorção de fótons. Tal taxa pode ser obtida, a partir do mecanismo da reação, no qual sempre está incluída a etapa de inicialização do processo que neste caso, é o de ativação do fotocatalisador pela radiação UV-Vis. Vale ressaltar que num sistema fotocatalítico a etapa de inicialização do processo é a de geração dos pares (e^-/h^+) (SALES, 2010).

Sabat *et al.*(2007) *apud* Tambago e Leon (2015) relataram que o mecanismo de reação para produção de hidrogênio em um catalisador de sulfeto de zinco e cádmio segue o modelo de Langmuir-Hinshelwood, foi verificado que esta reação ocorre entre as espécies adsorvidas no fotocatalisador.

Jiang *et al.* (2015) investigaram a cinética e o mecanismo da reação de reforma fotocatalítica do glicerol para a produção do H_2 sobre um catalisador Pt/TiO₂(P25), este processo seguiu uma cinética de Langmuir-Hinshelwood.

3 METODOLOGIA

Nesta seção serão apresentados todos os materiais, equipamentos e procedimentos empregados para a síntese e modificação dos fotocatalisadores em estudo, bem como as técnicas de caracterização utilizadas, o estudo cinético e a avaliação da eficiência catalítica, a partir do emprego das amostras obtidas no processo de produção de hidrogênio.

Os procedimentos experimentais e as caracterizações foram realizados nos laboratórios de Nanotecnologia do Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE), exceto a quantificação do teor de cobre com o processo de digestão que foi realizado no Laboratório de Análises Minerais, Solos e Água (LAMSA) e as análises da fase líquida do processo de produção de hidrogênio que foram realizadas no Laboratório de Processos Catalíticos (LPC), ambos laboratórios localizados no Departamento de Engenharia Química (DEQ) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

3.1 Fotocatalisador

Os procedimentos de síntese e modificação dos fotocatalisadores empregados estão descritos abaixo.

3.1.1 Síntese dos nanotubos de dióxido de titânio

Os nanotubos de dióxido de titânio (NTs TiO_2) foram obtidos a partir da utilização de placas de Ti metálico comercial com uma pureza de 99,6% e uma espessura de 0,1 mm. Inicialmente foram realizadas as etapas de usinagem, polimento e limpeza das placas metálicas.

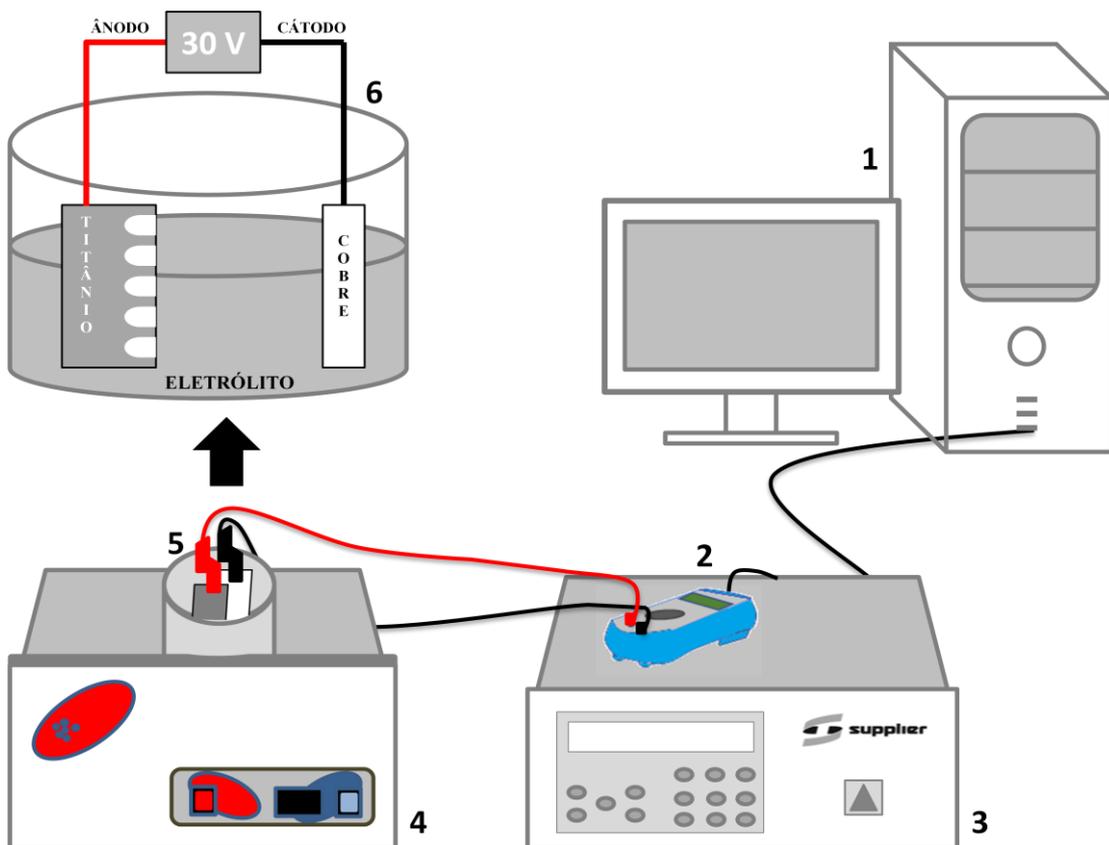
As placas utilizadas tinham as dimensões de 2,5 cm de largura e 7,5 cm de comprimento (área nominal de $18,75 \text{ cm}^2$), e foram lavados com água deionizada, acetona P.A. e detergente industrial diluído (Extran 10%), em banho ultrassônico durante 10 min de forma intercalada, e, posteriormente as placas foram secas a temperatura ambiente, para em seguida serem utilizadas no processo de anodização.

O processo utilizado para a obtenção dos NTs TiO_2 foi a anodização eletroquímica. A metodologia e todas as condições experimentais usadas neste processo foram fixadas de acordo com trabalhos anteriormente desenvolvidos pelos pesquisadores do Laboratório de

Nanotecnologia do CETENE, para a obtenção de nanotubos uniformes e com tamanhos bem definidos (MOYA *et al.*, 2016).

Um esquema do sistema utilizado no processo de anodização é mostrado na Figura 8. Este sistema é composto por um reator eletroquímico de Teflon, banho ultrassônico, multímetro, fonte de tensão, computador e *software* que controla a tensão aplicada e armazena os dados do processo, isso permitiu o monitoramento em tempo real da curva de corrente no tempo de aplicação. A distância entre os eletrodos foi fixada em 1,0 cm, como ânodo foi utilizado uma placa de titânio (Ti) metálico comercial e como o cátodo um contra eletrodo de cobre, numa relação de área de 1:1 (Ti:Cu). A área efetiva anodizada da placa de Ti foi de $14,5 \text{ cm}^2$.

Figura 8- Esquema do sistema de anodização: 1) computador; 2) multímetro; 3) fonte de tensão 4) banho ultrassônico; 5) reator eletroquímico de Teflon; 6) célula eletroquímica em destaque.



Fonte: A autora. (2017).

No processo de anodização foi usada a fonte *Supplier AC Power Source*, aplicando-se uma diferença de potencial de 30V durante 30 min com uma rampa de subida e de descida de 5s e 2s, respectivamente. A solução eletrolítica utilizada foi à base de Etilenoglicol (ETG) composta por 0,7% (p/p) de NH_4F e 10% (p/p) de água deionizada.

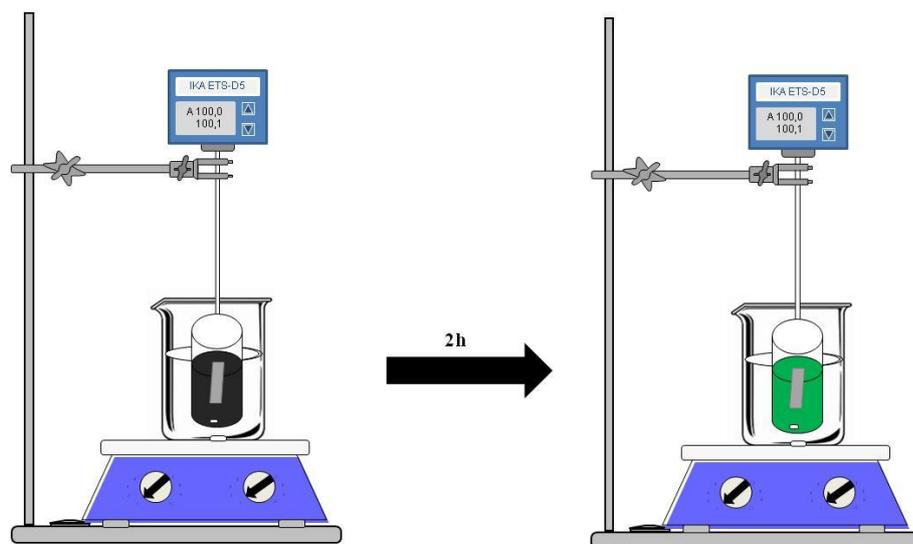
Após o processo de anodização, os NTs TiO_2 encontravam-se no estado amorfo. Com o intuito de cristalizar as amostras obtidas, elas foram lavadas com água deionizada, secas a temperatura ambiente e submetidas a um tratamento térmico em mufla a 400°C durante 180 min, com uma rampa de aquecimento de $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

3.1.2 Síntese das nanoestruturas híbridas

Após a obtenção dos NTs TiO_2 foi realizada uma modificação em sua estrutura, a partir da adição de nanopartículas de cobre, via rota química. Na modificação foi utilizado uma solução aquosa contendo nitrato de cobre (II) trihidratado $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}]$, como agente redutor foi usado o borohidreto de sódio (NaBH_4) e como estabilizante foi utilizado o álcool polivinílico - PVA $[-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n]$, nas proporções de (1:5:1,5).

O processo foi realizado durante 2 h em banho-maria a 80°C , sob uma agitação constante, conforme esquema demonstrado na Figura 9. No processo de síntese pegou-se 50 mL de água deionizada e com ela foi preparada uma solução de $1,2\cdot 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}]$, em seguida adicionou-se 0,56 mL de PVA 1% (m/v). A solução resultante foi submetida à agitação constante e aquecida até a temperatura de 80°C . Posteriormente foi adicionado gota a gota, 10 mL da solução de NaBH_4 a $0,1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. A mistura reacional resultante ficou em contato sob agitação durante 2h.

Figura 9- Sistema utilizado para deposição das nanopartículas de cobre.



Fonte: A autora. (2017).

Após a adição das nanopartículas de cobre, as amostras obtidas foram imediatamente lavadas com água deionizada e submetidas a um novo tratamento térmico em mufla a 400°C

durante 120 min com uma rampa de aquecimento de $2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, para a obtenção das nanopartículas de óxido de cobre sobre os NTs TiO_2 . Enquanto que a suspensão coloidal das nanopartículas de cobre, resultantes do processo de síntese, foram submetidas a uma centrifugação a 3000 rpm durante 20 min, o sobrenadante foi posteriormente retirado e as partículas decantadas foram reservadas para serem caracterizadas. Essas condições utilizadas no tratamento térmico seguiram os melhores resultados obtidos por Sheng *et al.* (2016).

3.2 Caracterizações

No intuito de determinar as propriedades químicas e estruturais dos fotocatalisadores e das nanopartículas obtidas, foram utilizadas algumas técnicas de caracterizações.

3.2.1 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por energia dispersiva de raios-X

Para a determinação da morfologia das matrizes dos fotocatalisadores em estudo foi utilizada a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). No caso da determinação da composição elementar utilizou-se a técnica de Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X (EDS) que se trata de uma microanálise química bastante utilizada para analisar a superfície química de diversos materiais, através de um mapeamento. Tal determinação da composição elementar superficial é possível, pois cada elemento da tabela periódica apresenta uma energia de emissão de raios-X característica.

O microscópio eletrônico utilizado foi um da marca FEI, modelo Quanta 200 F. O MEV é equipado com um analisador EDAX para a obtenção dos espectros de energia dispersiva de raios X (EDS), que possibilitou a identificação dos elementos químicos. As análises foram realizadas sem a necessidade de recobrimento com um filme condutor para os fotocatalisadores em placas. Para a execução da análise parte da placa foi cortada e colocada sobre fita de carbono. Com a utilização do *software* ImageJ, foi possível realizar medidas dos diâmetros dos nanotubos. No caso das partículas sólidas obtidas no processo de síntese (*clusters*), para a realização das análises de MEV houve a necessidade de recobrimento com um filme condutor. Dos *clusters* foram obtidas imagens antes e após o processo de tratamento térmico.

3.2.2 Digestão das placas e análise por Espectroscopia de Absorção Atômica

Com o intuito de determinar a concentração total de cobre presente no fotocatalisador obtido, foi efetuado o processo de digestão por via úmida das amostras, a partir da realização de um ataque ácido e posterior determinação do cobre presente, com a utilização da técnica de Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS).

Antes da análise por AAS foi realizado o processo de digestão, onde inicialmente pesou-se aproximadamente 0,50 g da amostra NTs TiO₂ com NPs de óxido de cobre, cortada em pedaços bem pequenos e adicionada em um Becker de Teflon. Em seguida, as amostras foram solubilizadas com uma pequena quantidade de ácido fluorídrico (HF) e levadas a uma chapa aquecedora a 200°C até a evaporação total da solução ácida. Após a secagem das amostras, elas foram resfriadas a temperatura ambiente. Feito isto, adicionou-se 5 mL de ácido clorídrico concentrado (HCl) e 10 gotas de ácido nítrico (HNO₃) concentrado. A mistura resultante foi fervida em chapa aquecedora a 200°C, até dissolução de todo resíduo e secura total. Este procedimento foi repetido até que toda a borra adquirisse uma coloração esbranquiçada. Após o término do processo de dissolução e secura, foi adicionada água deionizada para dissolução do material e este foi levado novamente para evaporação. Em seguida, as amostras foram resfriadas a temperatura ambiente e diluídas em balões volumétricos de 50 mL. Todo este procedimento foi realizado em duplicata.

Após a conclusão do processo de digestão, a amostra foi analisada pelo espectrofotômetro de absorção atômica da marca *Shimadzu Atomic Absortion Spectrophotometer*, modelo AA-6300 Series. A curva analítica foi obtida por meio de soluções padrões variando de 1-5 mg.L⁻¹. Os cálculos para determinação da concentração de cobre nos fotocatalisadores e a curva analítica obtida estão apresentados no APÊNDICE A.

3.2.3 Espectrofotometria UV-Vis por reflectância difusa

Através da incidência de radiação do espectro de UV-Vis numa amostra de um material semicondutor, é possível obter o espectro de absorção e sua correspondente energia de *band gap* que é característico do material analisado.

Um dos requisitos básicos para que um fotocatalisador seja utilizado no processo de *water splitting* é que ele apresente um *band gap* igual ou superior a 1,23 eV, além de um posicionamento adequado das Banda de Valencia (BV) e Banda de Condução (BC) (PAN, 2016). O *band gap* é um indicativo sobre a região de absorção do material semicondutor e ele

é inversamente proporcional ao comprimento de onda absorvido (λ), conforme mostrado pela Equação 12 de energia do fóton.

$$E_{bg} = 1240/\lambda \quad (12)$$

As propriedades ópticas das matrizes semicondutoras de NTs TiO₂ e NTs TiO₂ com NPs óxido de cobre, foram determinadas pela técnica de Espectroscopia UV-Vis por Reflectância Difusa. Para a obtenção da região do espectro onde ocorre a absorção pelo semicondutor é necessário que as medidas óticas de reflectância difusa (R%) sejam convertidas em fator de resposta F(R). A realização desta conversão é possível, a partir da utilização da função de Kubelka Munk (Equação 13), a qual é equivalente à absorbância.

$$F(R) = (1 - R)^2 / 2R = k / S \quad (13)$$

Em que: R é a reflectância difusa num comprimento de onda específico; k é o coeficiente de absorção; S é o coeficiente de espalhamento.

Os valores dos *band gaps* foram estimados utilizando a relação de Tauc (Equação 14):

$$\alpha h\nu = (h\nu - E_{bg})^n \quad (14)$$

Em que: α equivale a F(R); h é a constante de Planck; ν é a frequência de vibração; n natureza da transição da amostra; E_{bg} energia de *band gap* (eV).

Os espectros de absorção UV-Vis foram realizados nos fotocatalisadores obtidos utilizando o espectrofotômetro da marca Agilent, Cary 300 UV-Vis. Os espectros de reflectância foram obtidos numa faixa de $200 \text{ nm} \leq \lambda \leq 800 \text{ nm}$ com passo de 1 nm e uma velocidade de 200 nm.min^{-1} . A técnica de reflectância difusa é uma forma indireta de obtenção dos espectros de absorção UV-Vis. Ela foi utilizada porque as amostras obtidas são opacas.

3.2.4 Difração de raios-X

A estrutura cristalina é de grande importância para diversas propriedades dos catalisadores, como por exemplo, para o efeito do transporte de carga. Materiais semicondutores cristalinos quando comparados aos amorfos difundem de forma mais eficaz os portadores de carga, que por sua vez são buracos produzidos pela falta de elétrons. Este número de buracos tem influência direta na taxa de recombinação dos pares (e^-/h^+), característica de fundamental importância para aumentar a eficiência do processo de fotocatalise (PARAMASIVAM *et al.*, 2012).

As fases cristalinas dos fotocatalisadores foram identificadas pela técnica de Difração de Raios X (DRX), utilizando o difratômetro de Raios X *D8 Advance* da *Bruker*. Os difratogramas foram obtidos através da radiação $CuK\alpha$ ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$) na faixa de $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ com passo de $0,02^\circ$ e com uma velocidade de varredura de $0,02^\circ$ por segundo. Para a avaliação das estruturas cristalinas foram utilizadas as fichas cristalográficas do banco de dados *Crystallographica Search-Match* (ANEXO A).

3.2.5 Espectroscopia RAMAN

A Espectroscopia Vibracional Raman na caracterização de superfícies é amplamente utilizada na investigação de óxidos e metais suportados. A profundidade da informação fornecida por esta técnica está fortemente relacionada com as propriedades ópticas das amostras analisadas (ERTL *et al.*, 2008).

Os espectros RAMAN para os fotocatalisadores e as nanopartículas sintetizadas, foram obtidos com laser de 532 nm, a partir de um microscópio RAMAN confocal com AFM da marca *Whitec Alpha 300*.

3.3 Geração fotocatalítica do hidrogênio

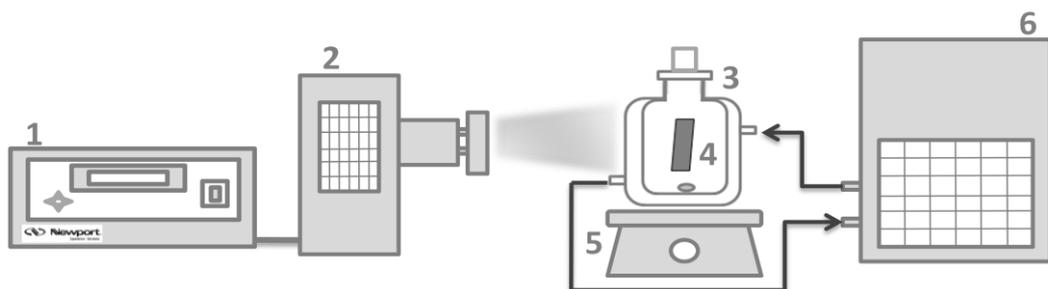
As atividades fotocatalíticas das amostras sintetizadas foram realizadas, a partir da fotogeração do hidrogênio, fazendo uso de soluções aquosas de glicerol ($C_3H_8O_3$) como agente de sacrifício. Tais soluções foram utilizadas com o intuito de melhorar a eficiência do processo fotocatalítico. Foram utilizadas quatro concentrações distintas do agente de sacrifício: 5 % (v/v); 10 % (v/v), 15 % (v/v) e 20 % (v/v). E ao final do estudo, verificou-se

qual seria sua concentração ideal, ou seja, aquela em que se obteve a atividade máxima do fotocatalisador em estudo.

A escolha do glicerol como agente de sacrifício é justificada pela sua estabilidade em água, formação de coprodutos com alto valor comercial, ser derivado da produção de biomassa e por sua estrutura apresentar três grupos hidroxilas, ou seja, maior disponibilidade de doação de elétrons (OH) durante o processo, sendo o glicerol oxidado preferencialmente em relação à água conforme CLARIZIA *et al.*, (2014).

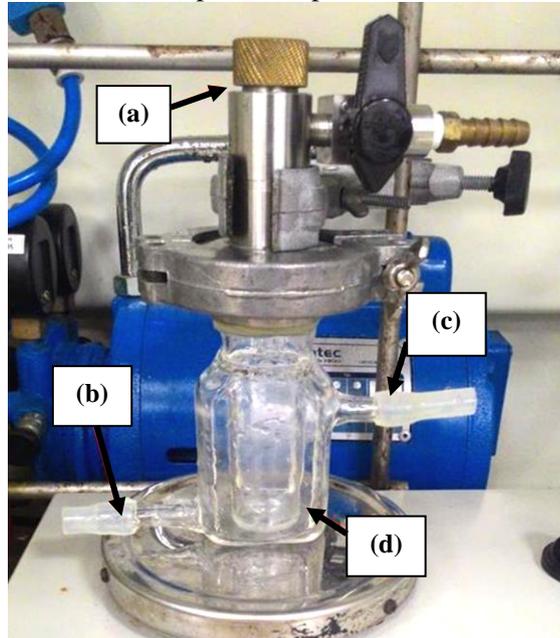
Os experimentos foram realizados num sistema disponível no laboratório LMNano 2 do CETENE (Figura 10). Este sistema foi desenvolvido através de uma parceria entre o laboratório L3Fnano da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) e o grupo de pesquisa da professora Giovanna Machado do CETENE. Tal sistema é composto por um reator fotoquímico (Figura 11). O volume total do reator utilizado é de 56 mL. O reator é constituído por um septo com válvula de injeção na extremidade superior e duas válvulas de engate rápido para entrada e saída de água. Todo o reator é fabricado com janela de quartzo e em paredes duplas por onde água é circulada, no intuito de controlar a temperatura da solução fotocatalítica durante a execução dos experimentos em 25°C, através de um sistema de refrigeração acoplado (*chiller*). Esta dupla parede também funciona como um filtro para a radiação infravermelha.

Figura 10- Esquema do sistema de geração fotocatalítica de H₂: 1) simulador solar; 2) fonte de iluminação com lâmpada de Xe; 3) reator batelada; 4) fotocatalisador; 5) agitador magnético; 6) *chiller* (sistema de refrigeração acoplado).



Fonte: A autora. (2017).

Figura 11- Reator fotoquímico utilizado nos experimentos: (a) septo com válvula de injeção do reator; (b) e (c) conexões para as mangueiras; (d) parede dupla.



Fonte: A autora. (2017).

O equipamento que simula a radiação solar compo o sistema utilizado é o *Power Supply 69911* da marca *Newport* com uma potência máxima de 600 W. A fonte de iluminação que foi utilizada é uma lâmpada xenônio (Xe) com 450 W de potência da marca *Ushio*. O sistema foi calibrado com uma célula padrão de silício cristalino para simular a radiação equivalente a de 1 Sol. Para as medidas apenas com a irradiação visível foi utilizada a mesma lâmpada com um filtro passo largo ($\lambda > 400$ nm) FSQ-GG400 da *Newport*. No caso das medidas com apenas irradiação UV também foi utilizada a mesma lâmpada, agora com um filtro FSQ-UG5 da *Newport* (UV *bandpass*).

O reator do sistema foi fechado hermeticamente com válvulas, o que permitiu a realização de purga antes da reação e impediu a saída dos gases produzidos durante o processo de geração. Antes de iniciar o processo reacional a solução foi homogeneizada em banho ultrassônico por 15 min e realizada uma purga borbulhando argônio (Ar) durante 20 min, no intuito de remover qualquer tipo de gás dissolvido na solução. A presença de outros gases dissolvidos interfere na produção fotocatalítica do hidrogênio, podendo levar a ocorrência de reações Redox durante o processo, conduzindo-o a caminhos indesejados.

A reação fotocatalítica foi realizada em 15 mL de solução aquosa de glicerol com cada uma das diferentes concentrações pré-estabelecidas, sendo elas 5 % (v/v); 10 % (v/v), 15 % (v/v) e 20 % (v/v). Tal variação de concentração foi realizada no intuito de determinar a

concentração ideal nas condições experimentais utilizadas no processo em estudo. Cada experimento foi realizado em duplicata, com a finalidade de verificar a reprodutibilidade dos dados obtidos.

A fase gasosa produzida foi quantificada por um cromatógrafo gasoso modelo *Agilent GC* com detector de condutividade térmica (TCD) utilizando colunas *HP-PLOT/Q 30 M*, *HP-MOLESIEVE 30 M*. O gás de arraste utilizado no cromatógrafo foi o argônio. Foram retiradas alíquotas de 450 μL do *headspace* do reator através de um septo, a cada 30 min, com o auxílio de uma seringa *Hamilton* com válvula, e, foi injetada logo em seguida no cromatógrafo para análise.

Uma curva analítica foi realizada para a determinação dos gases gerados no processo, a partir da utilização de padrões de H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_4 e C_2H_6 adquiridos da empresa Linde gases, com a injeção de uma quantidade conhecida de cada gás. Através da integral da área que corresponde à geração de um sinal característico de cada gás, foi construída uma curva concentração *versus* volume, a partir da qual foram obtidas todas as informações. Esta curva analítica foi definida como um padrão interno do CG, sendo utilizada para quantificar todos os gases gerados.

A fase líquida resultante do processo reacional foi analisada através da técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). O cromatógrafo utilizado foi o da marca *VARIAN Star 800-Module Interface*, modelo 210. Foi utilizada uma coluna do tipo Aminex HPX-87H, e, como fase móvel foi utilizada uma solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) na concentração de $4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. A temperatura da coluna foi mantida constante (50°C), através de um forno termicamente controlado. Para determinar as concentrações dos produtos e reagentes foi utilizado o método de padronização externa, ou seja, foram injetadas soluções com concentrações conhecidas e obtiveram-se suas respectivas áreas. A curva analítica foi gerada pela relação área *versus* concentração.

3.4 Estudo cinético

O processo fotocatalítico de vários compostos orgânicos pode ser descrito pelo modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood. A equação deste modelo considera uma reação em equilíbrio em que coexistem dois parâmetros, o pré-equilíbrio de adsorção e a reação superficial lenta. De acordo com o modelo de reação a equação da taxa inicial de geração do hidrogênio pode ser expressa conforme mostrado na Equação 15.

$$r_{H_2} = \frac{k_{H_2} K C_0}{1 + K C_0} \quad (15)$$

Em que: r_{H_2} é a taxa inicial de produção do H_2 ; k_{H_2} é a constante de velocidade de evolução do H_2 ; K é a constante de adsorção do glicerol; C_0 é a concentração inicial no equilíbrio de glicerol.

Para baixas concentrações de glicerol ($1 \gg K C_0$), aplicando esta condição na Equação 15 resulta numa cinética de primeira ordem (Equação 16). Já no caso de altas concentrações de glicerol ($1 \ll K C_0$) e uma cinética de ordem zero pode ser observada (Equação 17).

$$r_{H_2} \approx k_{H_2} K C_0 \quad (16)$$

$$r_{H_2} \approx k_{H_2} \quad (17)$$

Para a obtenção de um gráfico linear inverte-se a Equação 15, com o intuito de ajustar os valores obtidos experimentalmente na equação do modelo proposto (Equação 18).

$$\frac{1}{r_{H_2}} = \frac{1}{k_{H_2}} + \frac{1}{(k_{H_2} K C_0)} \quad (18)$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção serão apresentados os resultados e discussões obtidos no trabalho com o desenvolvimento de um fotocatalisador mais eficiente para ser empregado no processo de produção de H₂ fotocatalítico, utilizando uma fonte de energia limpa (luz solar). Foi analisado ainda o efeito da utilização de diferentes concentrações de soluções aquosas de glicerol, como agente de sacrifício utilizado no processo.

4.1 Caracterizações dos fotocatalisadores

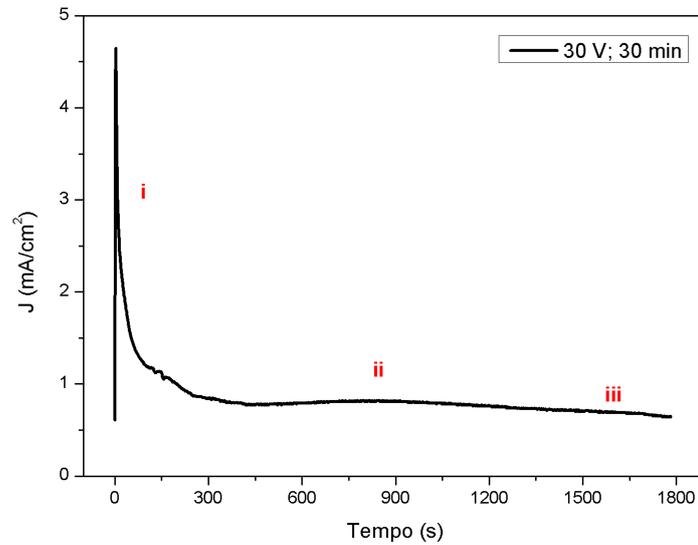
A seguir serão apresentados os resultados de todas as caracterizações que foram realizadas nos fotocatalisadores em estudo.

4.1.1 Processo de anodização

No processo de anodização de matrizes nanotubulares amorfas de TiO₂ com a utilização de eletrólitos que contenham íons fluoreto (F⁻), como mencionado anteriormente, ocorrem através de dois processos simultâneos que compreendem dois tipos de reações, são elas: as reações de formação e dissolução do óxido (TiO₂) pelos íons F⁻. Dependendo das condições empregadas no processo, podem ser obtidas diferentes morfologias de nanoestruturas, ou seja, formação de nanotubos com diferentes dimensões de diâmetros e comprimentos.

O processo de formação dos NTs TiO₂ foi monitorado em tempo real através da curva de densidade de corrente (J) *versus* tempo (t), conforme apresentado na Figura 12. Nela pode-se destacar a existência de três fases distintas, que são elas: **(i)** queda brusca da densidade de corrente (J) representando a rápida oxidação do titânio metálico com a formação da camada de óxido (TiO₂), que por sua vez apresenta uma baixa condutividade elétrica; **(ii)** a superfície é ativada localmente e os poros começam a crescer de forma aleatória, ou seja, representa a fase inicial de formação dos nanotubos; **(iii)** é estabelecida a condição de estado quase estacionário, indicando existência de um equilíbrio entre a formação e dissolução do óxido, resultando desta forma num crescimento auto-organizado dos nanotubos de TiO₂, conforme mostrado por Macak *et al.* (2007).

Figura 12- Densidade de corrente *versus* tempo de anodização (“J vs t”) nas placas de Ti.



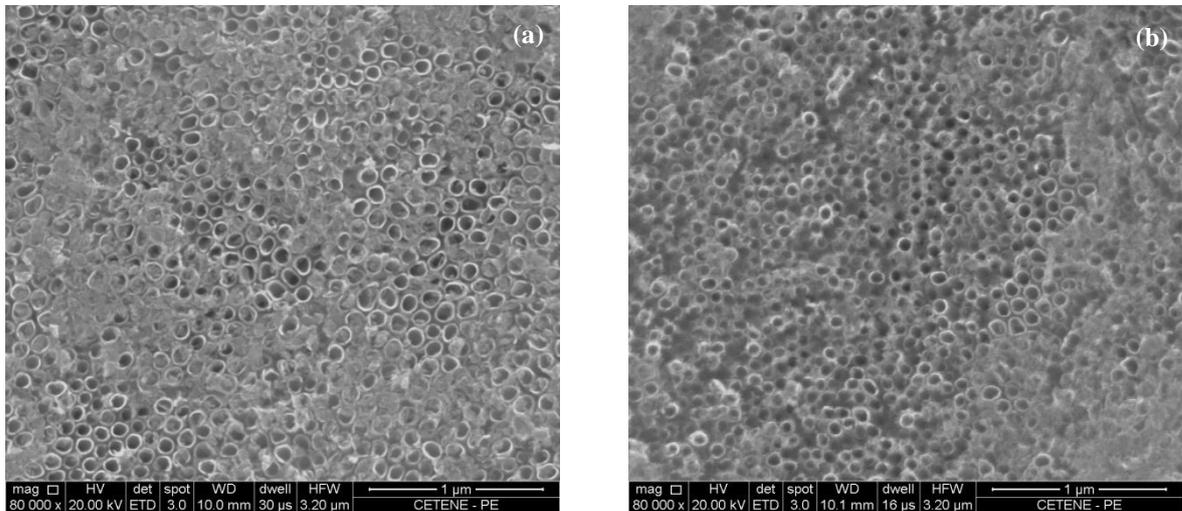
Fonte: A autora. (2017).

De uma forma geral, pode-se afirmar que a curva de J *versus* t obtida para o fotocatalisador em estudo, apresenta um comportamento típico de curvas de anodizações para processos realizados na presença de eletrólitos que contém íons F^- , tal afirmação é corroborada com base no aspecto da curva apresentada na Figura 12, que apresenta definida todas as três fases características descritas anteriormente.

4.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A morfologia dos NTs TiO_2 e dos NTs TiO_2 com NPs de óxido de cobre foram investigadas pela técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Nas Figuras 13 (a) e (b) são apresentadas as imagens com uma vista superior dos NTs TiO_2 para as duas amostras estudadas, estes encontram-se dispostos perpendicularmente ao substrato de Ti metálico.

Figura 13- Imagens de microscopia eletrônica de varredura para a vista superior dos nanotubos nas matrizes em estudo. (a) NTs TiO₂. (b) NTs TiO₂ com NPs de óxido de cobre.

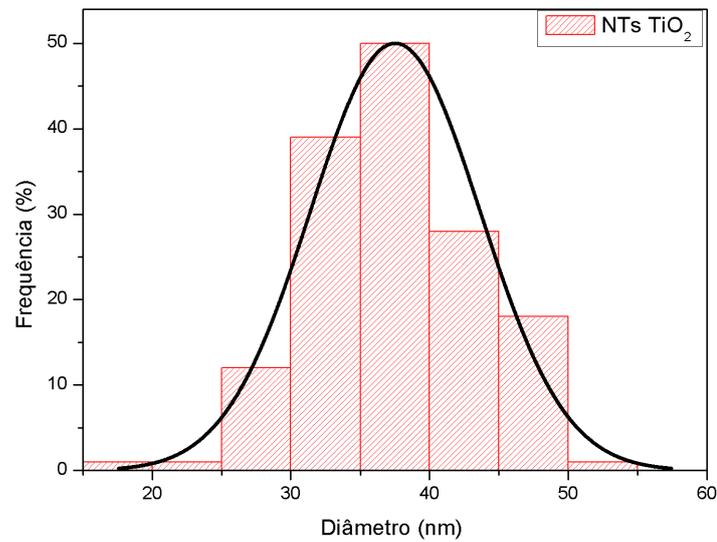


Fonte: A autora. (2017).

Pela análise das Figuras 13 (a) e (b) é possível observar que os nanotubos obtidos apresentam uma boa formação, com diâmetros auto-organizados, superfície oca, estrutura tubular ordenada e bem definida. Na Figura 13 (b) não foi possível observar a presença das nanopartículas de espécies de cobre, visto que o MEV não permite a identificação de partículas com diâmetros inferiores a 20 nm, devido à resolução do equipamento. A obtenção de imagens de MEV muito semelhantes para ambas as amostras, indicam que o processo de sensibilização não exerce influência sobre a estrutura morfológica das amostras de NTs TiO₂, conforme observado por Nischk *et al.*(2016).

Como mostrado através da análise de MEV, nas amostras obtidas não foram observadas nenhuma alteração morfológica, por este motivo foi realizado apenas um histograma de frequência obtido com a estimativa dos valores médios de diâmetro interno para os NTs TiO₂ que foram analisados a partir de medições de 150 nanotubos, estas foram realizadas com o auxílio do *software* ImageJ. O diâmetro médio dos NTs sintetizados foi de $37,52 \pm 6,12$ nm. O histograma de frequência obtido está ilustrado na Figura 14.

Figura 14- Histograma com o diâmetro médio dos NTs TiO_2 .

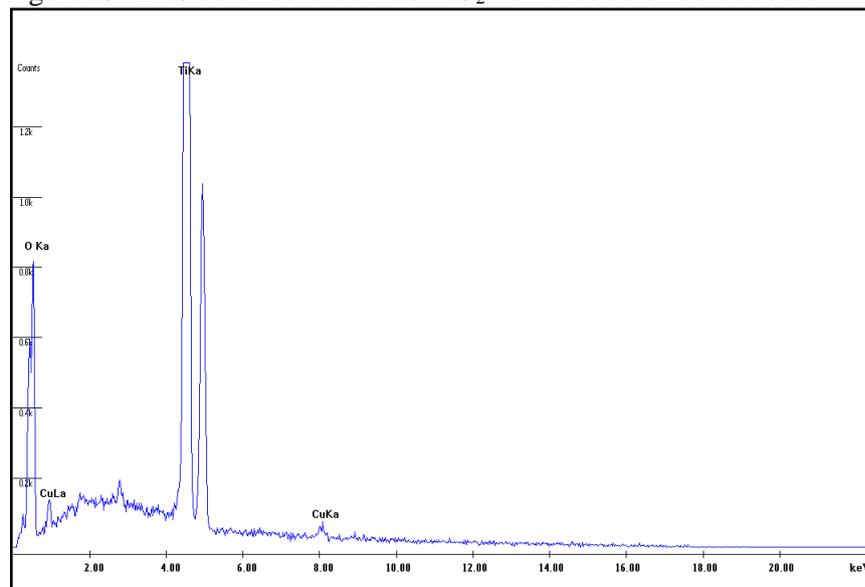


Fonte: A autora. (2017).

4.1.3 Espectroscopia por energia dispersiva de raios X

Os picos característicos dos elementos presentes numa amostra típica de NTs TiO_2 com NPs de óxido de cobre é mostrado na Figura 15. A análise de Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X (EDS) trata-se de uma técnica semiquantitativa e por não possuir padrões dos elementos analisados, não foi possível quantificar estes elementos.

Figura 15- EDS da amostra de NTs TiO_2 com NPs de óxido de cobre.



Fonte: A autora. (2017).

Na Figura 15, constata-se a presença do cobre na amostra de NTs TiO₂ com NPs de óxido de cobre, no entanto os picos obtidos foram de baixa intensidade. De acordo com Bensouici *et al.*, (2016), é comum que os resultados obtidos por EDS apresentem sinais menores que o conteúdo nominal de uma determinada amostra devido à resolução da técnica.

4.1.4 Espectroscopia de Absorção Atômica

Devido à ausência de padrões para quantificar a concentração de cobre por meio da técnica de EDS no fotocatalisador sintetizado, optou-se pela realização da análise de Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS) que é classificada como uma espectroscopia atômica óptica. Neste trabalho foi realizada a determinação do teor de cobre na amostra NTs TiO₂ com NPs de óxido de cobre. O resultado da análise percentual de cobre presente no fotocatalisador estudado é mostrado na Tabela 3.

Tabela 3- Concentração de cobre presente na amostra em estudo.

Amostra	% Cu (m/m) / área da placa (cm ²)	ppm Cu / área da placa (cm ²)
NTs TiO ₂ com NPs óxido de cobre	0,0135	135,198

Fonte: A autora. (2017).

É possível observar que o fotocatalisador em estudo apresenta um baixo percentual de cobre por área de placa, este resultado está de acordo com os resultados obtidos pelas outras técnicas de caracterizações que serão mostradas a seguir. Tal percentual justifica também a baixa detecção de espécies de cobre nas demais técnicas de caracterizações.

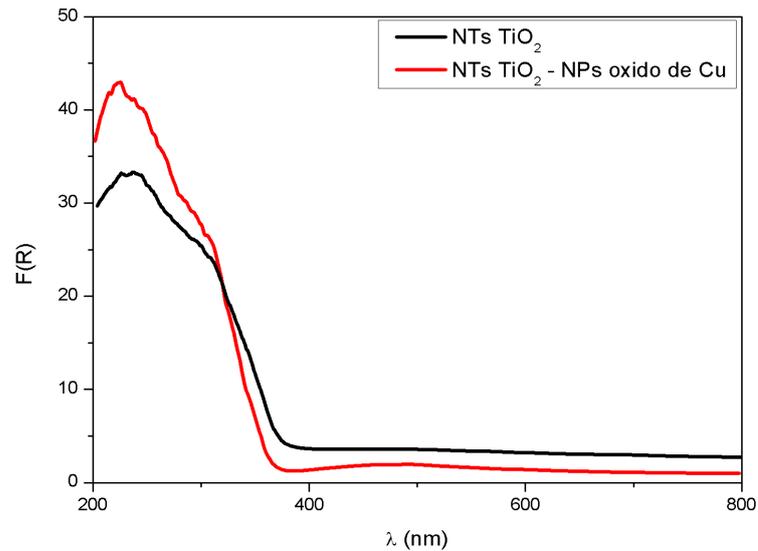
4.1.5 Espectroscopia UV-Vis por reflectância difusa

Para determinação do valor da energia de *band gap*, é necessário definir o valor de n utilizado na relação de Tauc (Equação 14), ou seja, determinar a natureza da transição eletrônica da amostra. Essas transições podem ocorrer de forma direta ou indireta. No caso de semicondutores puros, como por exemplo, o dióxido de titânio, o tipo de transição ainda é um ponto de discussão entre os pesquisadores, o que se pode afirmar é que diversas vezes elas ocorrem conjuntamente (LÓPEZ; GÓMEZ, 2012). Entretanto, para o TiO₂ especificamente, normalmente, considera-se como mais indicada a ocorrência de uma transição eletrônica do tipo indireta ($n=2$). No intuito de padronizar os valores obtidos para as amostras estudadas é

comum se admitir a ocorrência do mesmo tipo de transição para todas as amostras, conforme exposto por Brito *et al.*(2018).

Na Figura 16 é apresentado os espectros de reflectância difusa (F(R) *versus* comprimento de onda) para as amostras de NTs TiO₂ e NTs TiO₂ com NPs de óxido de cobre.

Figura 16- Espectro F(R) em função do comprimento de onda absorvido (λ) para as matrizes de fotocatalisadores em estudo.

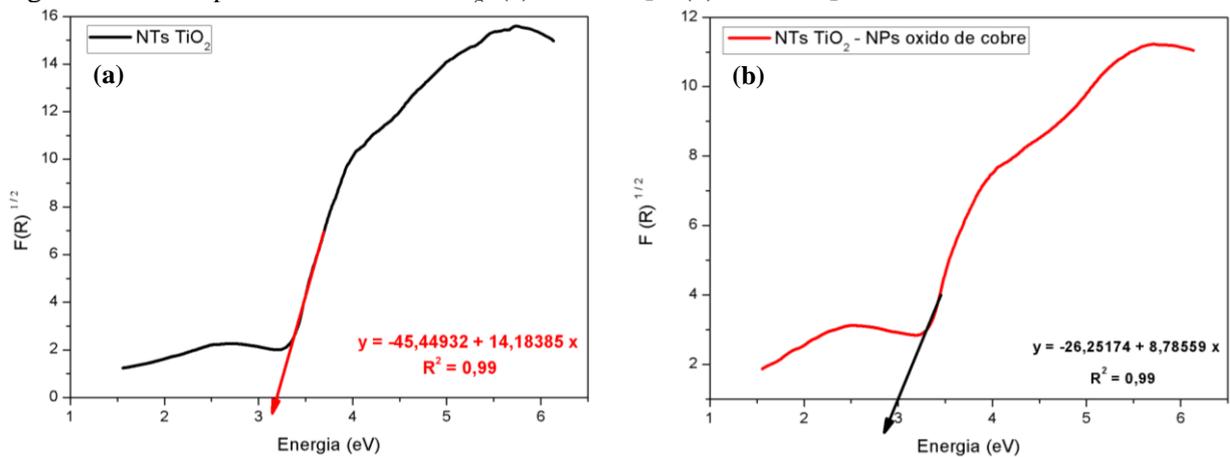


Fonte: A autora. (2017).

Pela análise da Figura 16 foi possível observar que ambas as amostras apresentaram uma forte absorção na região do ultravioleta (UV), abaixo dos 400 nm, tal absorção é atribuída a um intervalo de banda característico do TiO₂, segundo Brito *et al.* (2018). Nesta mesma Figura também pôde-se notar a ocorrência de uma baixa absorção na região de aproximadamente 500 nm, que pode ser atribuída a presença do substrato de Ti.

Nas Figuras 17 (a) e (b) são apresentadas as curvas utilizadas na determinação da energia de *band gap* (E_g) para as amostras de NTs TiO₂ e NTs TiO₂ com NPs de óxido de cobre, respectivamente. Tal determinação é realizada, a partir da regressão linear da relação de Tauc (Equação 14) e os valores de *band gap* das amostras foram obtidos com a extrapolação da reta tangente até sua intersecção com o eixo das abscissas (ZHOU *et al.*, 2016). Os valores de *band gaps* estimados para as duas amostras encontram-se na Tabela 4.

Figura 17- Curva para a estimativa de E_g : (a) NTs TiO_2 e (b) NTs TiO_2 com NPs de óxido de cobre.



Fonte: A autora. (2017).

Tabela 4- Valores de *band gaps* (E_g) obtidos para as amostras estudadas.

Amostra	E_g (eV)	R^2
NTs TiO_2	3,20	0,9857
NTs TiO_2 com NPs óxido de cobre	2,99	0,9908

Fonte: A autora. (2017).

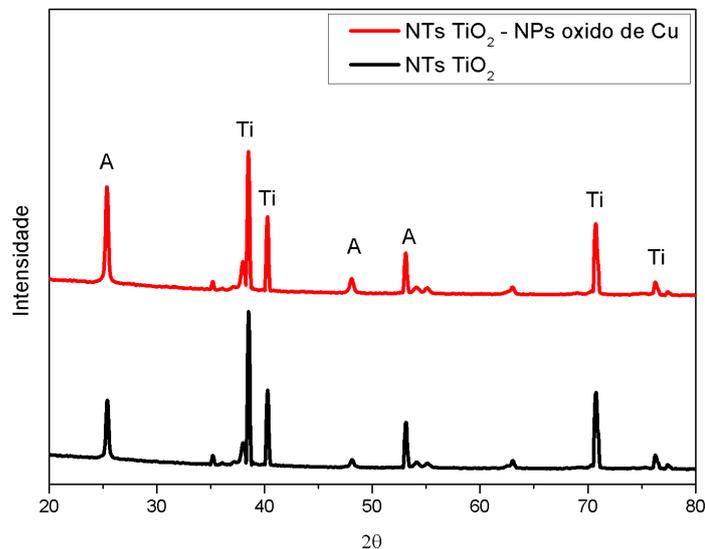
A partir dos valores de *band gaps* obtidos, pôde-se observar que para a amostra NTs TiO_2 o valor estimado foi de 3,20 eV que é compatível com o encontrado na literatura para a fase anatase, estando de acordo com Daghrir, Drogui e Robert (2013). No caso da amostra NTs TiO_2 com NPs óxido de cobre houve uma pequena diminuição do intervalo de banda, esta redução pode ser justificada pela criação de níveis de energia adicionais devido a presença das nanopartículas de cobre, já que os óxidos de cobre (Cu_2O e CuO) possuem uma energia de *band gap* mais estreita (1,2 – 2,2 eV). Tal diminuição acarreta numa melhora do desempenho fotocatalítico quando comparado a amostra pura de NTs TiO_2 , tal resultado é esperado e também observado por outros pesquisadores, conforme mostrado em Lalitha *et al.*(2010); Nguyen *et al.*(2013); Zhou *et al.* (2016).

Nas Figuras 17 (a) e (b) foram possíveis observar ainda a presença de um ombro em aproximadamente 2,5 eV, que é característico do substrato de Ti metálico, no entanto nota-se um aumento da intensidade no caso da amostra NTs TiO_2 com NPs óxido de cobre (Figura 17 (b)), onde tal aumento pode ser um indicativo da presença de nanopartículas de óxido de cobre nesta amostra.

4.1.6 Difração de raios-X

Com relação à fase cristalina dos fotocatalisadores, os padrões de Difração de Raios-X (DRX) das amostras NTs TiO₂ e NTs TiO₂ com NPs óxido de cobre, são idênticos, conforme mostrado na Figura 18, em que a designação A corresponde aos picos característicos da fase cristalina anatase do TiO₂ e a designação Ti corresponde aos picos característicos do substrato de Ti, ou seja, a placa de titânio metálico. No APÊNDICE B é apresentada uma Tabela com as reflexões 2θ correspondente a cada um dos planos cristalinos para as matrizes de fotocatalisadores em estudo.

Figura 18- DRX das matrizes de NTsTiO₂ e NTs TiO₂ com NPs óxido de Cu após os tratamentos térmicos.



Fonte: A autora. (2017).

Na sensibilização com cobre sobre os NTs TiO₂, não são observados picos característicos de cobre nas amostras calcinadas. A ausência desses picos nesta amostra pode indicar uma fina dispersão das espécies de cobre sobre a superfície dos NTs TiO₂, além do conteúdo relativamente baixo de espécies de óxido de cobre presentes na amostra, conforme demonstrado pela análise de Espectroscopia de Absorção Atômica (item 4.1.4). Tal ausência é frequentemente encontrada e justificada por diversos autores, dentre eles pode-se citar Li *et al.*(2017); Dozzi *et al.* (2017); Dang *et al.* (2013); Lalitha *et al.* (2010); Nishikiori *et al.*(2012). Acredita-se que quantidades inferiores a aproximadamente 10% (p/p), as espécies de cobre não podem ser identificadas pelo DRX, estando abaixo do limite de detecção da técnica.

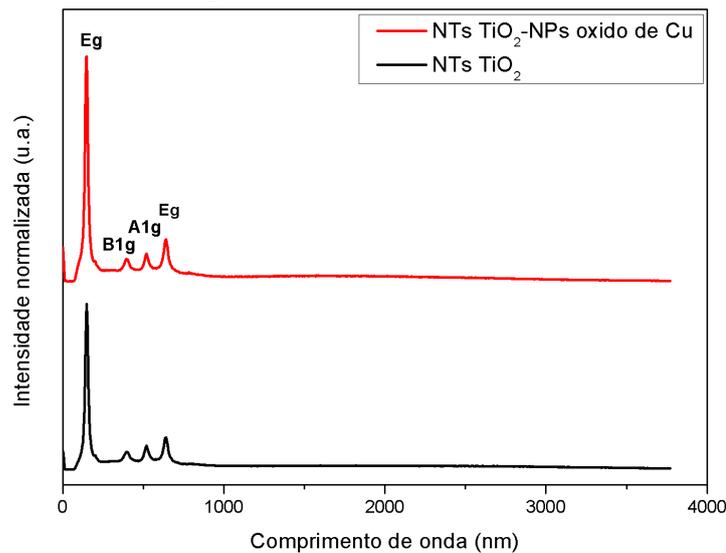
Conforme apresentado na Figura 18, as matrizes obtidas encontram-se na fase cristalina anatase, pode ser observada também a presença de alguns picos de Ti, atribuídos ao

substrato. Alguns trabalhos na literatura demonstram que do ponto de vista estrutural, para o processo de fotocatalise, a fase anatase é mais eficiente do que a fase rutilo, este fato é justificado pela maior mobilidade dos portadores de carga, ou seja, uma maior mobilidade dos buracos produzidos devido à falta de elétrons neste tipo de estrutura, quando comparado a fase rutilo (DAGHRIR; DROGUI; ROBERT, 2013; PARAMASIVAM *et al.*, 2012).

4.1.7 Espectroscopia vibracional raman

O TiO_2 sob a forma cristalina anatase apresenta seis modos vibracionais ativos no Raman, são eles: $144 \text{ cm}^{-1}(\text{E}_g)$; $197 \text{ cm}^{-1}(\text{E}_g)$; $399 \text{ cm}^{-1}(\text{B}_{1g})$; $513 \text{ cm}^{-1}(\text{A}_{1g})$; $519 \text{ cm}^{-1}(\text{B}_{1g})$; $639 \text{ cm}^{-1}(\text{E}_g)$, conforme descrito em Lubas *et al.*(2014). Na Figura 19 são apresentados os espectros Raman das amostras NTs TiO_2 e NTs TiO_2 com NPs de óxido de cobre.

Figura 19- Espectros Raman das matrizes NTs TiO_2 e NTs TiO_2 com NPs de óxido de Cu.



Fonte: A autora. (2017).

Pela análise da Figura 19 foi possível observar que os espectros Raman para ambas amostras são idênticos. Neles foram possível destacar quatro modos vibracionais ativos característicos do TiO_2 na fase anatase, sendo eles: $148 \text{ cm}^{-1}(\text{E}_g)$, $388 \text{ cm}^{-1}(\text{B}_{1g})$, $513 \text{ cm}^{-1}(\text{A}_{1g})$, $638 \text{ cm}^{-1}(\text{E}_g)$. Não foi possível observar nenhum modo vibracional característico dos óxidos de cobre, tal resultado pode ter vários motivos. Um dos principais motivos é que um dos picos característicos da fase anatase ($639 \text{ cm}^{-1} - \text{E}_g$) coincide com um pico também característico do óxido de cobre (CuO), o que dificulta sua identificação, conforme relatado por Forcade (2015). Outros pontos a serem considerados é que as NPs de cobre formadas podem não ser sensíveis ao Raman, além de ser necessário levar em consideração que o

espectro Raman corresponde a um ponto na superfície não representando a composição por unidade de volume da amostra analisada.

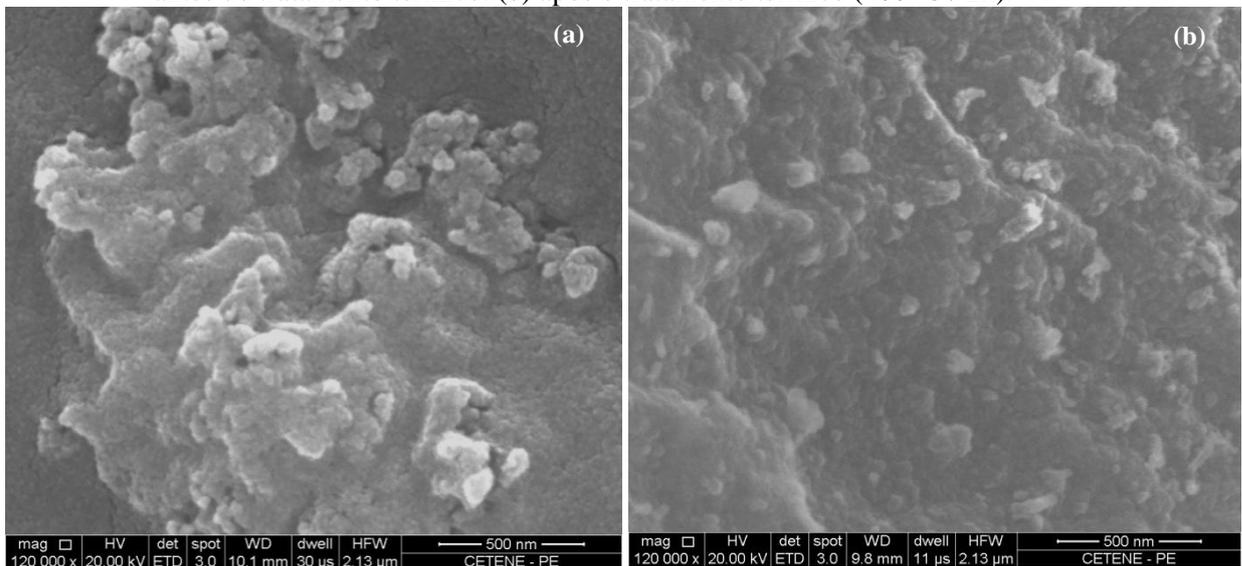
4.2 Caracterizações das nanopartículas de cobre

A sensibilização dos NTs TiO_2 com NPs de óxido de cobre foi realizada, a partir de uma rota química, como explicado no item 3.1.2. A morfologia das partículas sólidas de cobre obtidas no processo de síntese (*clusters*), antes e após o tratamento térmico, foram caracterizadas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para a determinação da composição elementar superficial foi utilizada a técnica de espectroscopia por energia dispersiva de raios-x (EDS).

4.2.1 Microscopia eletrônica de varredura

Na Figura 20 (a) e (b) são apresentadas as imagens obtidas pelo MEV para os *clusters* de óxido de cobre estabilizados com PVA, obtidos mediante rota química, antes e após o tratamento térmico.

Figura 20- Imagens de microscopia eletrônica de varredura para os *clusters* de óxido de cobre. (a) antes do tratamento térmico. (b) após o tratamento térmico (400 °C / 2h).



Fonte: A autora. (2017).

Pela análise das imagens foi possível observar que a principal diferença entre elas é que no caso da amostra amorfa (Figura 20 (a)), ela se apresenta sob a forma de aglomerados pouco dispersos, fato justificado pela presença do estabilizante (PVA) utilizado na síntese, além do seu aspecto visual a olho nu, que é de uma consistência gelatinosa com coloração

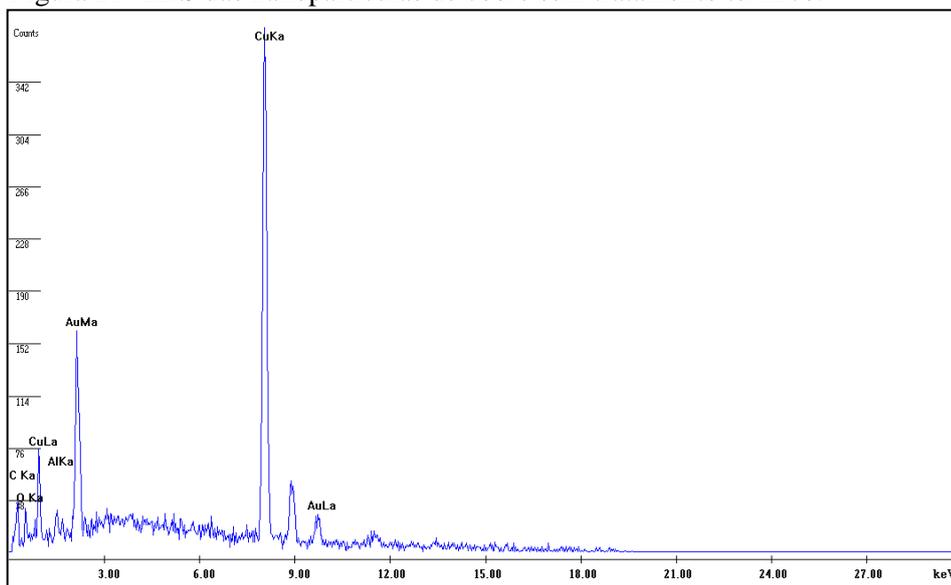
esverdeada. Já no caso da imagem obtida após o processo de cristalização (Figura 20 (b)), o aspecto aglomerado foi mais disperso. Normalmente se observa que materiais cristalinos tendem a apresentar um aspecto mais aglomerado, visto que o aumento de temperatura tende a coalescer as nanopartículas, neste caso foi constatado o efeito inverso. Tal comportamento pode ser justificado pela presença do estabilizante PVA na amostra antes do tratamento térmico, onde após o tratamento, este PVA deve ter sido totalmente eliminado, visto que ele apresenta ponto de ebulição numa temperatura bem inferior à utilizada no tratamento térmico (400°C).

A visualização da morfologia dos *clusters* obtidos é importante, pois se acredita que eles possuam características similares a das nanopartículas que se encontram dispersas nas placas sobre os NTs TiO₂.

4.2.2 Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios-X

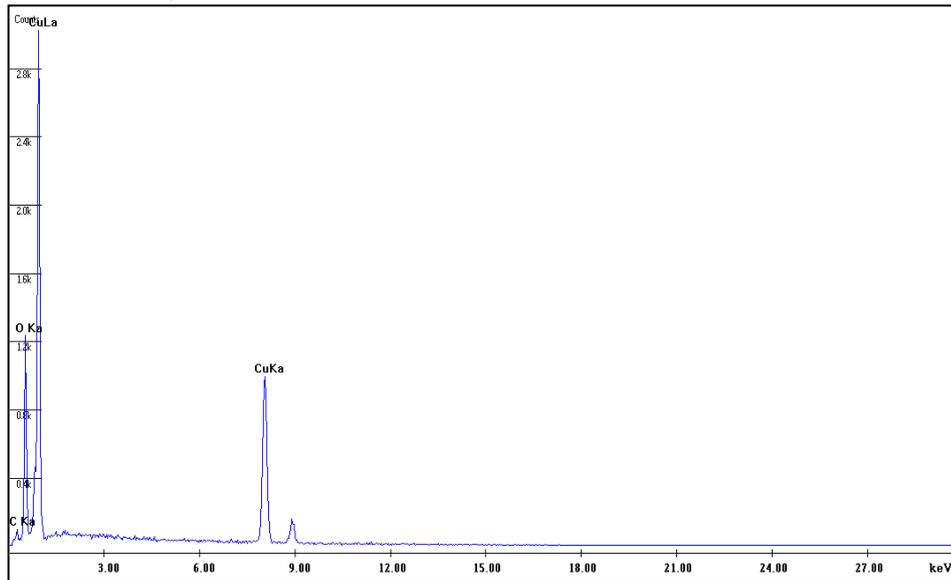
Os espectros obtidos pela técnica de Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X (EDS) para a determinação da composição elementar das nanopartículas de cobre sintetizadas, antes e após o tratamento térmico, são mostrados nas Figuras 21 e 22.

Figura 21- EDS das nanopartículas de cobre sem tratamento térmico.



Fonte: A autora. (2017).

Figura 22- EDS das nanopartículas de cobre após tratamento térmico (400°C / 2h).



Fonte: A autora. (2017).

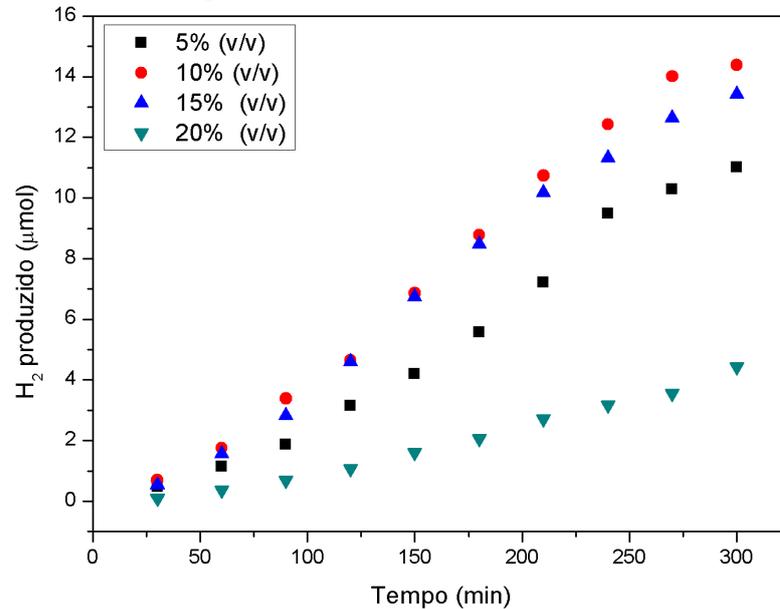
Na Figura 21, para a amostra sem tratamento térmico, é possível observar além da presença dos picos característicos de cobre e oxigênio, a presença de picos de ouro (Au), que é justificado pela necessidade do recobrimento com um filme condutor para a execução da análise desta amostra. Para a amostra com tratamento térmico, mostrada na Figura 22, não foi observado picos característicos do ouro (Au), visto que nesta amostra não houve a necessidade de recobrimento com o filme condutor, onde se observam apenas a presença dos picos característicos de cobre (Cu) e oxigênio (O).

4.3 Fotogeração do hidrogênio e a influência da radiação aplicada

A atividade dos fotocatalisadores sintetizados (NTs TiO₂ e NTs TiO₂ com NPs de óxido de cobre) foram avaliadas pela geração fotocatalítica de H₂, a partir da reação de quebra da molécula de água, utilizando como agente de sacrifício, diferentes concentrações da solução de glicerol-água: 5 % (v/v), 10% (v/v), 15 % (v/v), 20 % (v/v).

Todos os experimentos foram realizados no sistema de duplicata para verificar a reprodutibilidade dos resultados obtidos. O gráfico comparativo das produções de H₂ com o fotocatalisador NTs TiO₂ com NPs de óxido de cobre, nas diferentes concentrações de glicerol em estudo, após o tempo estipulado previamente de 5 h de reação e utilização da irradiação ultravioleta-visível que corresponde a radiação emitida por 1 sol, está apresentado na Figura 23.

Figura 23- Evolução do H₂ produzido em função do tempo de irradiação UV-Vis (1 Sol) para as diferentes concentrações de glicerol no fotocatalisador NTs TiO₂ com NPs óxido de cobre.



Fonte: A autora. (2017).

Pela análise das curvas de geração de H₂ mostradas na Figura 23, foi possível observar que com o aumento da concentração do glicerol há também um aumento da produção do H₂, atingindo o ponto ótimo com a utilização da solução de 10 % (v/v) de glicerol-água nas condições experimentais utilizadas, após as 5 h de experimento. Com o aumento da concentração do glicerol, a produção de H₂ começa a diminuir. Lalitha *et al.* (2010) relatou que após atingir a concentração ideal para o sistema em estudo, um aumento adicional do agente de sacrifício utilizado no processo, leva a uma diminuição da atividade do fotocatalisador, isto ocorre devido à saturação dos sítios ativos locais. Outra possível explicação é que com o aumento da concentração pode ocorrer a formação de um filme, levando a uma diminuição do rendimento por dificultar o processo de transferência de massa. As quantidades totais de H₂ produzida e os respectivos desvios padrão obtidos após as 5 h de irradiação UV-Vis (1 Sol), para as diferentes concentrações de glicerol estudadas, estão apresentados na Tabela 5.

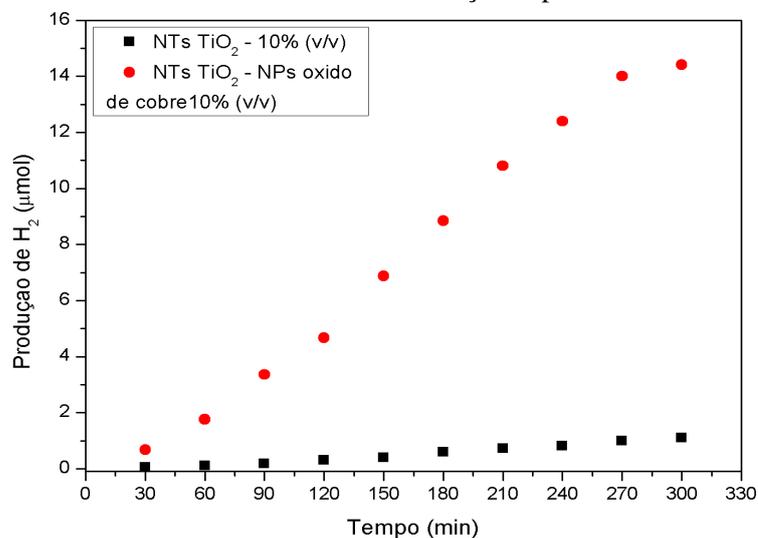
Tabela 5- H_2 produzido após 5 horas de irradiação UV-Vis para o fotocatalisador NTs TiO_2 com NPs óxido de cobre para diferentes concentrações de glicerol.

% Glicerol (v/v)	H_2 (μmol)
5	$11,013 \pm 0,039$
10	$14,383 \pm 0,032$
15	$13,417 \pm 0,035$
20	$4,425 \pm 0,092$

Fonte: A autora. (2017).

Para a melhor condição obtida no experimento, utilizando a solução de 10 % (v/v) de glicerol-água como agente de sacrifício, foi realizado a produção para o fotocatalisador contendo apenas NTs TiO_2 nesta mesma condição, com o intuito de verificar qual a melhora obtida com o processo de modificação. As evoluções alcançadas para os dois fotocatalisadores em estudo estão apresentadas na Figura 24. Nela pode-se observar que há um aumento de aproximadamente 13 vezes na produção de H_2 com a utilização do fotocatalisador NTs TiO_2 com NPs de óxido de cobre, em comparação aos NTs TiO_2 puros, que após 5 h de reação teve uma produção de aproximadamente 1,104 μmol . Este aumento de produção significativo comprova que o novo fotocatalisador obtido (NTs TiO_2 com NPs de óxido de cobre) possui uma excelente atividade fotocatalítica e que mesmo a quantidade de NPs de óxido de cobre presente na amostra seja reduzida, conforme evidenciado pelos resultados obtidos nas caracterizações, ela é eficiente para melhora do processo.

Figura 24- Evolução do H_2 produzido em função do tempo de irradiação UV-Vis (1 Sol) para os fotocatalisadores estudados na melhor condição experimental.

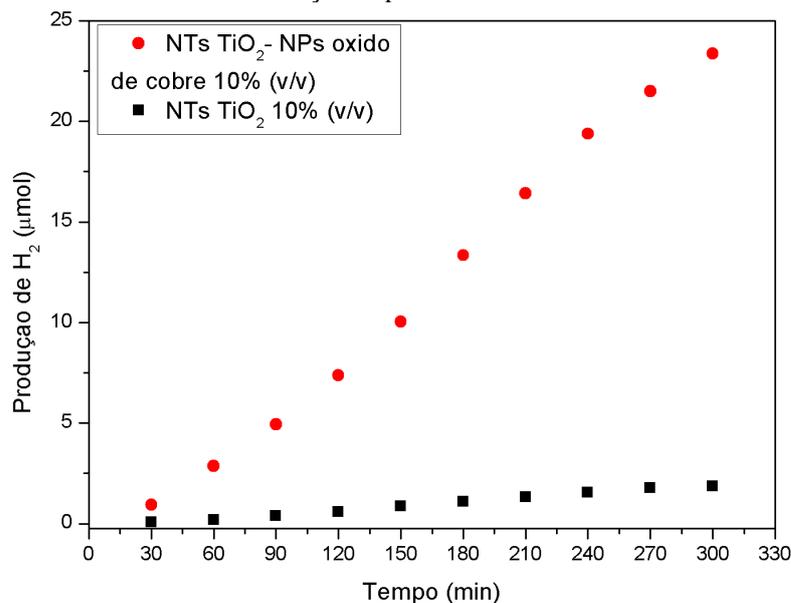


Fonte: A autora. (2017).

Os cromatogramas gasosos (CG) obtidos nos experimentos (APÊNDICE C), não indicaram a presença de outros gases, além do H_2 , N_2 e O_2 , esses dois últimos sob a forma residual. Para avaliação da formação de coprodutos durante os experimentos foram efetuadas análises de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), após o ciclo de 5 h (APÊNDICE D). Os cromatogramas obtidos mostram que não houve a formação de coprodutos de interesse comercial, ou seja, o glicerol participa do processo apenas como um excelente doador de prótons (H^+) ao meio reacional, favorecendo as reações de oxirredução que ocorrem na superfície do fotocatalisador, aumentando desta forma a taxa de produção de hidrogênio.

Também foi realizada uma avaliação comparativa entre os fotocatalisadores em estudo, na melhor condição experimental obtida, no caso das medidas com a utilização do filtro FSQ-UG5 da Newport (UV *bandpass*), que permite a passagem apenas da irradiação UV. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 25.

Figura 25- Evolução do H_2 produzido em função do tempo de irradiação UV para os fotocatalisadores estudados na melhor condição experimental.



Fonte: A autora. (2017)

A partir dos dados apresentados na Figura 25 foi possível observar que houve um aumento de produção para ambos os fotocatalisadores quando comparado aos resultados alcançados com a irradiação UV-Vis (1 Sol), isto pode ser justificado pelo fato de que os fotocatalisadores são constituídos em maior quantidade de TiO_2 , que por sua vez apresenta todas as suas faixas eletrônicas próximas ao UV, contribuindo de forma efetiva para absorção nesta região do espectro.

Houve um aumento de aproximadamente 12 vezes na produção de H_2 com a utilização do fotocatalisador NTs TiO_2 com NPs de óxido de cobre, em comparação aos NTs

TiO₂ puros. Após 5 h de reação o fotocatalisador NTs TiO₂ com NPs de óxido de cobre atingiu uma produção de $23,364 \pm 0,028$ μmol de H₂, enquanto que o fotocatalisador NTs TiO₂ obteve uma produção de $1,869 \pm 0,018$ μmol de H₂ nas mesmas condições experimentais.

No caso das medidas realizadas com o filtro FSQ-GG400 da *Newport*, que permite apenas a passagem da irradiação visível, não foi verificada a produção de H₂, este resultado demonstra que o fotocatalisador obtido NTs TiO₂ com NPs de óxido de cobre, não tem atividade no visível, mesmo apresentando espécies de cobre, isto pode ser justificado pelo baixo percentual obtido dessas espécies, conforme mostrado no item 4.1.4. As explicações para tais resultados é que as espécies de cobre presentes neste fotocatalisador não aumentam a faixa de absorção no espectro para a região do visível, atuando apenas como um *trap* durante o processo fotocatalítico, diminuindo assim a taxa de recombinação dos pares (e⁻/h⁺), que consequentemente aumenta a eficiência do processo. Tais resultados também justificam as melhoras significativas obtidas quando se compara os dois fotocatalisadores, utilizando as irradiações UV-Vis (1 Sol) e UV.

4.4 Eficiência da conversão de energia solar incidente em hidrogênio

Com o intuito de ampliar a escala de sistemas de fotogeração de H₂ foi aplicada a equação de STH (*Solar to Hydrogen*) que quantifica a eficiência da conversão da energia solar incidente em H₂ fotogerado (Equação 19).

$$STH = [(r_{H_2} \Delta G) / (P_{inc} A_{reator})]. 100 \% \quad (19)$$

Em que: r_{H_2} é a taxa de geração de H₂ (mol.cm⁻²); ΔG é a energia livre de Gibbs para a reação de *water splitting* (238.000 J.mol⁻¹); P_{inc} é a potência de radiação solar incidente (5W.cm⁻²) e A_{reator} é a área da janela de quartzo do reator utilizado (8,75 cm²).

Os resultados de STH para os fotocatalisadores em estudo na melhor condição experimental obtida, 10 % (v/v) da solução glicerol-água como agente de sacrifício, fazendo uso da radiação UV-Vis, equivalente a 1 Sol, estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6- Resultados de STH para os fotocatalisadores em estudo.

Fotocatalisador	STH (%)
NTs TiO ₂	0,0016
NTs TiO ₂ com NPs de óxido de cobre	0,0223

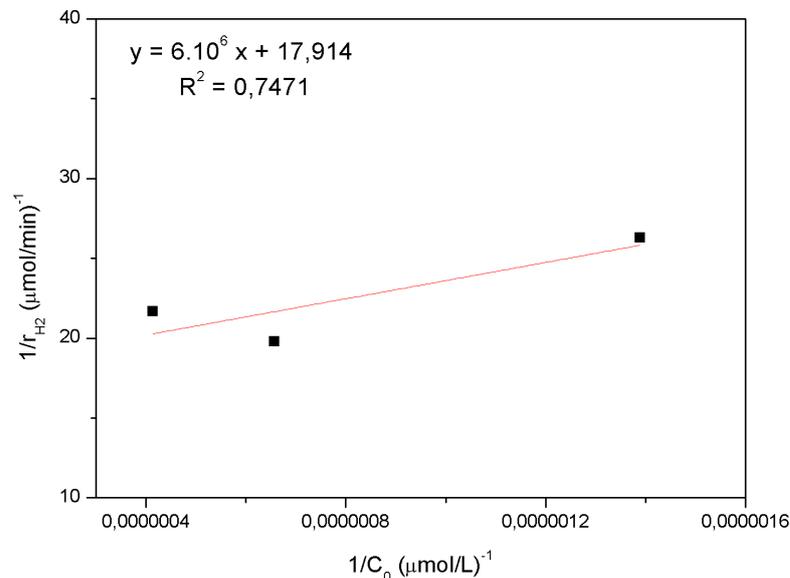
Fonte: A autora. (2017).

Os resultados de eficiência apresentados na Tabela 6 demonstraram que o novo fotocatalisador obtido (NTs TiO₂ com NPs de óxido de cobre), embora possua um baixo resultado de STH aparente, este valor ainda é significado, quando comparado ao fotocatalisador sem a presença de nanopartículas de cobre (NTs TiO₂). Se for considerado o baixo percentual de nanopartículas de espécies de cobre obtidas no fotocatalisador, após o processo de sensibilização, o valor obtido é bastante expressivo.

4.5 Estudo cinético

Para o fotocatalisador estudado (NTs TiO₂ com NPs de óxido de cobre) foi investigado a cinética da reação. Este estudo cinético foi efetuado, a partir do acompanhamento do processo de produção do hidrogênio, conforme descrito no item 3.3. Considerou-se que o processo reacional seguiu o modelo de Langmuir-Hinshelwood. Para a linearização da equação do modelo foi utilizada a Equação 18 e traçado um gráfico de $1/r_{H_2}$ versus $1/C_0$.

Figura 26- Taxa de produção do H₂ versus quantidade de adição do glicerol ($1/r_{H_2}$ versus $1/C_0$).



Fonte: A autora. (2017).

A partir da relação linear obtida foi possível determinar os valores das constantes de velocidade de evolução do H_2 ($k_{H_2} = 0,056 \mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$) e de adsorção do glicerol ($K = 2,98\cdot 10^{-6} \text{L}\cdot\mu\text{mol}^{-1}$). Observa-se que o valor obtido para a constante de adsorção é baixo, fato esperado devido à estrutura nanotubular do fotocatalisador utilizado no processo, visto que este tipo de estrutura apresenta como uma de suas características não ser um bom material adsorvente.

O experimento realizado na concentração de glicerol 20 % (v/v) foi desconsiderado do ajuste cinético, por apresentar um elevado desvio da linearidade, tal resultado era esperado visto que em elevadas concentrações de glicerol observa-se a ocorrência de uma cinética de ordem zero, ou seja, neste caso o termo KC_0 da Equação 18 é muito maior que 1, o que leva a relação expressa na Equação 17 ($r_{H_2} \approx k_{H_2}$), neste caso em concentrações de glicerol elevadas a taxa de produção de H_2 depende apenas da constante de velocidade de evolução do H_2 (k_{H_2}).

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

As conclusões, bem como algumas das sugestões para realização de trabalhos futuros estão descritas nesta seção.

5.1 Conclusões

A síntese, caracterização e verificação do desempenho fotocatalítico da produção de H_2 através da reação de quebra da molécula de água, sob irradiação solar com misturas de glicerol-água, em matrizes nanotubulares de TiO_2 puras e sensibilizadas com nanopartículas de óxido de cobre. Os nanotubos foram obtidos via anodização e o processo de sensibilização foi realizado via rota química.

A quantidade de nanopartículas de óxido de cobre sensibilizada sobre os NTs TiO_2 foi baixa, no entanto elas se mostraram bastante efetivas para o processo de produção de H_2 . Na utilização da irradiação UV-Vis, a produção máxima de H_2 foi obtida utilizando uma concentração 10% (v/v) da solução glicerol-água após 5h de reação (14,383 μmol de H_2), tal valor corresponde a um aumento de aproximadamente 13 vezes quando comparado ao fotocatalisador sem a presença de nanopartículas de cobre. No caso da utilização da irradiação UV, o aumento foi de aproximadamente 12 vezes, que correspondeu a uma produção máxima de 23,364 μmol . Para os experimentos realizados com irradiação visível não foi verificada a produção de H_2 . A combinação dos resultados de ausência da produção na região do visível com a melhora do desempenho na produção com a irradiação UV sugere que as nanopartículas de óxido de cobre presentes na matriz sensibilizada, atuam apenas como um *trap* durante o processo fotocatalítico, ou seja, diminuem a taxa de recombinação dos pares (e^-/h^+), aumentando a eficiência do processo.

Os valores de eficiência da conversão da energia solar em H_2 (STH) para os NTs TiO_2 foi de 0,0016 %, enquanto que para a matriz NTs TiO_2 com NPs de óxido de cobre foi de 0,0223 %, tais resultados podem ser considerados significativos forem considerados alguns fatores como: a simplicidade das estruturas obtidas, o baixo percentual de cobre obtido na matriz sensibilizada e o aumento significativo dos valores, se compararmos a matriz pura com aquela obtida após o processo de sensibilização.

De uma forma geral, tem-se que o fotocatalisador desenvolvido neste trabalho obteve uma melhora significativa da eficiência fotocatalítica na produção de H_2 . Eles também

apresentam uma boa estabilidade na solução de sacrifício mesmo após ser submetido a longos períodos de irradiação.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

As sugestões para trabalhos futuros envolvem os seguintes pontos:

- Utilização de outros estabilizantes, além do PVA, no processo de síntese das nanopartículas de cobre, visando melhorar a fixação dessas nanopartículas formadas sobre a superfície dos nanotubos de TiO_2 ;
- Ajustar o pH das soluções de sacrifício no processo de fotogeração do H_2 , com o intuito de trabalhar num pH em que estas soluções fiquem ativas, melhorando o processo de transferência de massa;
- O ajuste do pH também deve ser realizado com o intuito de aumentar o rendimento do processo de fotogeração do H_2 através da ativação da solução de sacrifício e produção de mais H_2 proveniente não apenas da água, mas também do próprio glicerol;
- Aplicação do fotocatalisador obtido em outros processos, como por exemplo, na redução de CO_2 .

REFERÊNCIAS

- AHMAD, H.; KAMARUDIN, S. K.; MINGGU, L. J.; KASSIM, M. Hydrogen from photocatalytic water splitting process: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.43, p. 599-610, 2015.
- AMORÓS-PÉREZ, A.; CANO-CASANOVA, L.; LILLO-RÓDENAS, Á.; ROMÁN-MARTÍNEZ, M. C. Cu/TiO₂ photocatalysts for the conversion of acetic acid into biogas and hydrogen. **Catalysis Today**, v. 287, p. 78-84, 2017.
- BENSOUICI, F.; BOUOUDINA, M.; DAKHEL, A. A.; TALA-IGHIL, R.; TOUNANE, M.; IRATNI, A.; SOUIER, T.; LIU, S.; CAI, W. Optical, structural and photocatalysis properties of Cu-doped TiO₂ thin films. **Applied Surface Science**, v. 395, p. 110-116, 2017.
- BERR, M. J.; WAGNER, P.; FISCHBACH, S.; VANESKI, A.; SCHNEIDER, J.; SUSHA, A. S.; ROGACH, A. L.; JACKEL, F.; FELDMANN, J. Hole scavenger redox potentials determine quantum efficiency and stability of Pt-decorated CdS nanorods for photocatalytic hydrogen generation. **Applied Physics Letters**, v. 100, 2012.
- BP Statistical. **Review of World Energy**. Junho 2017. Disponível em: <<https://www.bp.com/content/dam/bp/en/corporate/pdf/energy-economics/statistical-review-2017/bp-statistical-review-of-world-energy-2017-full-report.pdf>>. Acesso em: 19 dez. 2017.
- BRITO, J. F.; TAVELLA, F.; GENOVESE, C.; AMPELLI, C.; ZANONI, M. V. B.; CENTI, G.; PERATHONER, S. Role of CuO in the modification of the photocatalytic water splitting behavior of TiO₂ nanotube thin films. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 224, p.136-145, 2018.
- CGEE - Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. Hidrogênio energético no Brasil - Subsídios para políticas de competitividade: 2010-2025. Série de Documentos Técnicos; 2010. Disponível em: < <http://www.cgee.org.br/publicacoes/hidrogenio.php>>. Acesso em: 31out. 2017.
- CHEN, W. T.; CHAN, A.; AL-AZRI, Z. H. N.; DOSADO, A. G.; NADEEM, M. A.; SUN-WATERHOUSE, D.; IDRIS, H.; WATERHOUSE, G. I. N. Effect of TiO₂ polymorph and

alcohol sacrificial agent on the activity of Au/TiO₂ photocatalysts for H₂ production in alcohol–water mixtures. **Journal of Catalysis**, v. 329, p. 499-513, 2015.

CHRISTOFORIDIS, K. C.; FORNASIERO, P. Photocatalytic Hydrogen production: A rift into the future energy supply. **ChemCatChem Catalysis**, v. 9, n. 9, p. 1523-1544, 2017.

CLARIZIA, L.; SPASIANO, D.; SOMMA, I. D.; MAROTTA, R.; ANDREOZZI, R.; DIONYSIOU, D. D. Copper modified-TiO₂ catalysts for hydrogen generation through photoreforming of organics. A short review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 30, p. 16812-16831, 2014.

CORMOS C. C.; PETRESCU, L.; CORMOS, A. M. Assessment of hydrogen production systems based on natural gas conversion with carbon capture and storage. **24th European Symposium on Computer Aided Process Engineering – ESCAPE 24**, 2014.

DAGHRIR, R.; DROGUI, P.; ROBERT, D. Modified TiO₂ For Environmental Photocatalytic Applications: A Review. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, p. 3581-3599, 2013.

DANG, H.; DONG, X.; DONG, Y.; ZHANG, Y.; HAMPSHIRE, S. TiO₂ nanotubes coupled with nano-Cu(OH)₂ for highly efficient photocatalytic hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 5, p. 2126-2135, 2013.

DINCER, I.; ACAR, C. Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.40, p. 11094-11111, 2015.

DOZZI, M. V.; CHIARELLO G. L.; PEDRONI M.; LIVRAGHI S.; GIAMELLO E.; SELLI E. High Photocatalytic Hydrogen Production on Cu(II)Pre-grafted Pt/TiO₂. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 209, p. 417-428, 2017.

ERTL, G. *et al.* **Handbook of Heterogeneous Catalysis**: 2. ed, v. 1. WILEY-VHC, 2008.

FERREIRA, A.; KUNH S. S.; FAGNANI K. C.; SOUZA T. A.; TONEZER C.; SANTOS G, R. S.; ARAÚJO, C. H. C. Economic overview of the use and production of photovoltaic solar energy in brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 81, p. 181-191, 2018.

FORCADE, F.; GONZALÉZ, B.; SNYDERS, R.; GUIBBIERS, G.; SANTANA, S.; VIGIL, E. Composito de CuO/TiO₂ obtenido utilizando una nueva y sencilla técnica. **Revista Cubana de Física**, v. 32, n. 2, 2015.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, v. 238, p. 37-38, 1972.

GE, M.; CAO, C.; HUANG, J.; LI, S.; CHEN, Z.; ZHANG, K. Q.; AL-DEYAB, S. S.; LAI, Y. A review of one-dimensional TiO₂ nanostructured materials for environmental and energy applications. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 4, n. 18, p. 6772-6801, 2016.

GRADISHER, L.; DUTCHER, B.; FAN, M. Catalytic hydrogen production from fossil fuels via the water gas shift reaction. **Applied Energy**, v. 139, p. 335-349, 2015.

HOSSEINI, S. E.; WAHID, M. A. Hydrogen production from renewable and sustainable energy resources: Promising green energy carrier for clean development. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 57, p. 850-866, 2016.

HU, Q.; HUANG, J.; LI, G.; JIANG, Y.; LAN, H.; GUO, W.; CAO, Y. Origin of the improved photocatalytic activity of Cu incorporated TiO₂ for hydrogen generation from water. **Applied Surface Science**, v. 382, p. 170-177, 2016.

JIANG, X.; FU, X.; ZHANG, L.; MENG, S.; CHEN, S. Photocatalytic reforming of glycerol for H₂ evolution on Pt/TiO₂: fundamental understanding the effect of co-catalyst Pt and the Pt deposition route. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, 2015.

JUNG, M.; HART, J. N.; BOENSCH, D.; SCOTT, J.; NG, Y. H.; AMAL, R. Hydrogen evolution via glycerol photoreforming over Cu-Pt nanoalloys on TiO₂. **Applied Catalysis A: General**, v. 518, p. 221-230, 2016.

KABIR, E.; KUMAR, P.; KUMAR, S.; ADELODUN, A. A.; KIM, K. Solar energy: Potential and future prospects. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, p. 894-900, 2018.

KHATAEE, A.; MANSOORI, G. A. Nanostructured Titanium Dioxide Materials. **World Scientific**, 2011.

KUDO, A.; MISEKI, Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. **Chemical Society Reviews**, v. 1, 2009.

KUMAR, M.; KUMAR, A. Performance assessment and degradation analysis of solar photovoltaic technologies: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 78, p. 554-587, 2017.

LAGUNA-BERCERO, M. A. Recent advances in high temperature electrolysis using solid oxide fuel cells: A review. **Journal of Power Sources**, v. 203, p. 4-16, 2012.

LALITHA, K.; SADANANDAM, G.; KUMARI, V. D.; SUBRAHMANYAM, M.; SREEDHAR, B.; HEBALKAR, N. Y. Highly stabilized and finely dispersed Cu₂O/TiO₂: a promising visible sensitive photocatalyst for continuous production of hydrogen from glycerol: water mixtures. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 50, p. 22181-22189, 2010.

LEVENSPIEL, O., **Engenharia das Reações Químicas**, Tradução da 3 ed. LTC EDITORA, 2000.

LI, B.; HAO, Y.; ZHANG, B.; SHAO, X.; HU, L. A multifunctional noble-metal-free catalyst of CuO/TiO₂ hybrid nanofibers. **Applied Catalysis A: General**, v. 531, p. 1-12, 2017.

LIANOS, P. Review of recent trends in photoelectrocatalytic conversion of solar energy to electricity and hydrogen. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 210, p. 235-254, 2017.

LÓPEZ, R.; GÓMEZ, R. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: a comparative study. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 61, p. 1-7, 2012.

LUBAS, M.; JASINSKI, J. J.; SITARZ, M.; KURPASKA, L.; PODSIAD, P.; JASINSKI, J. Raman spectroscopy of TiO₂ thin films formed by hybrid treatment for biomedical applications. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 133, p. 867-871, 2014.

MACAK, J. M.; TSUCHIYA, H.; GHICOV, A.; YASUDA, K.; HAHN, R.; BAUER, S.; SCHMUKI, P. TiO₂ nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 11, p. 3-18, 2007.

MAEDA, K. Photocatalytic water splitting using semiconductor particles: History and recent developments. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 12, p. 237-268, 2011.

MOELLMANN, J.; EHRLICH, E.; TONNER, R.; GRIMME, S. A DFT-D study of structural and energetic properties of TiO₂ modifications. **Journal of physics: condensed matter**, v. 24, n. 42, p. 424206, 2012.

MOMENI, M. M.; GHAYEB, Y.; GHONCHEGI, Z. Fabrication and characterization of copper doped TiO₂ nanotube arrays by in situ electrochemical method as efficient visible-light photocatalyst. **Ceramics International**, 2015.

MOYA, J. R. G. **Nanotubos de TiO₂ Sensibilizados com Quantum Dots de CdS e suas aplicações para a Geração de Hidrogênio mediante Fotocatálise e Fotoeletrocatalise**. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Pernambuco. Recife. 2016.

MOYA, J. R. G.; BASABE, Y. G.; ROCCO, M. L. M.; PEREIRA, M. B.; PRINCIVAL, J. L.; ALMEIDA, L. C.; ARAÚJO, C. M.; DAVID, D. G. F.; SILVA, A. F.; MACHADO, G. Effects of the large distribution of CdS quantum dot sizes on the charge transfer interactions into TiO₂ nanotubes for photocatalytic hydrogen generation. **Nanotechnology**, v. 27, n. 28, 2016.

NGOH, S. K.; NJOMO, D. An overview of hydrogen gas production from solar energy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 6782-6792, 2012.

NGUYEN, T. H.; NGUYEN, T. L.; UNG, T. D. T.; NGUYEN, Q. L. Synthesis and characterization of nano-CuO and CuO/TiO₂ photocatalysts. **Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology**, v. 4, 2013.

NI, D.; SHEN, H.; LI, H.; MA, Y.; ZHAI, T. Synthesis of high efficient Cu/TiO₂ photocatalysts by grinding and their size-dependent photocatalytic hydrogen production. **Applied Surface Science**, v. 409, p. 241-249, 2017.

NIKOLAIDIS, P.; POULLIKKAS, A. A comparative overview of hydrogen production processes. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 67, p. 597-611, 2017.

NISCHK, M.; MAZIERSKI, P.; WEI, Z.; SIUZDAK, K.; KOUAME, N. A.; KOWALSKA, E.; REMITA, H.; ZALESKA-MEDYNSKA, A. Enhanced photocatalytic, electrochemical and photoelectrochemical properties of TiO₂ nanotubes arrays modified with Cu, AgCu and Bi nanoparticles obtained via radiolytic reduction. **Applied Surface Science**, v.387, p. 89-102, 2016.

NISHIKIORI, H.; SATO, T.; KUBOTA, S.; TANAKA, N.; SHIMIZU, Y.; FUJII, T. Preparation of Cu-doped TiO₂ via refluxing of alkoxide solution and its photocatalytic properties. **Research on Chemical Intermediates**, v. 38, p. 595-613, 2012.

OLABI, A. G. Hydrogen and Fuel Cell developments: An introduction to the special issue on “The 8th International Conference on Sustainable Energy and Environmental Protection (SEEP 2015), 11–14 August 2015, Paisley, Scotland, UK”. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, p. 16323-16329, 2016.

PAN, H. Principles on design and fabrication of nanomaterials as photocatalysts for water-splitting. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 57, p. 584-601, 2016.

PARAMASIVAN, I.; JHA, H.; LIU, N.; SCHMUKI, P. A Review of Photocatalysis using Self-organized TiO₂ Nanotubes and Other Ordered Oxide Nanostructures. **Small**, v. 8, p. 3065-3219, 2012.

PARIDA, B.; INIYAN, S.; GOIC, R. A review of solar photovoltaic technologies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, p. 1625-1636, 2011.

RATHER, R. A.; SINGH, S.; PAL, B. A Cu⁺¹/Cu⁰-TiO₂ mesoporous nanocomposite exhibits improved H₂ production from H₂O under direct solar irradiation. **Journal of Catalysis**, v. 346, p. 1-9, 2017.

RIFKIN, J. **A Economia Do Hidrogênio**, v. 4, n. 1. M Books. São Paulo, 2003.

SABATE, J.; CERVERA-MARCH, S.; SIMARRO, R.; GIMENEZ, J. Photocatalytic production of hydrogen from sulfide and sulfite waste streams: A kinetic model for reactions occurring in illuminated suspensions of CdS. **Chemical Engineering Science**, v. 45, p. 3089-3096, 1990.

SALES, P. B. P. **Desenvolvimento de fotocatalisador à base de TiO₂ e microfotorreator tubular irradiado através de uma face**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Pernambuco. Recife. 2010.

SANTOS, K. G.; ECKERT, C. T.; ROSSI, E.; BARICCATTI, R. A.; FRIGO, E. P.; LINDINO, C. A.; ALVES, H. J. Hydrogen production in the electrolysis of water in Brazil, a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 68, p.563-571, 2017.

SEADIRA, T.; SADANANDAM, G.; NTHO, T. A.; LU, X.; MASUKU, C. M.; SCURRELL, M. Hydrogen production from glycerol reforming: conventional and green production. **Reviews in Chemical Engineering**, 2017.

SHENG, P.; LI, W.; DU, P.; CAO, K.; CAI, Q. Multi-functional CuO nanowire/TiO₂ nanotube arrays photoelectrode synthesis, characterization, photocatalysis and SERS applications. **Talanta**, v. 160, p. 537-546, 2016.

SINIGAGLIA, T.; LEWISKI, F.; MARTINS, M. E. S.; SILUK, J, C. M. Production, storage, fuel stations of hydrogen and its utilization in automotive applications-a review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, p. 24597-24611, 2017.

TAMBAGO, H. M. G.; LEON, R. L. Intrinsic Kinetic Modeling of Hydrogen Production by Photocatalytic Water Splitting Using Cadmium Zinc Sulfide Catalyst. **International Journal of Chemical Engineering and Applications**, v. 6, n. 4, p. 220-227, 2015.

TAYLOR, S.; MEHTA, M.; SAMOKHVALOV, A. Production of Hydrogen by Glycerol Photoreforming Using Binary Nitrogen–Metal-Promoted N-M-TiO₂ Photocatalysts. **Chemphyschem**, v. 15, p. 942-949, 2014.

TENTU, R. D.; BASU, S. Photocatalytic Water Splitting For Hydrogen Production. **Current Opinion in Electrochemistry**, v. 5, p. 56-62, 2017.

VERAS, T. S.; MOZER, T. S.; SANTOS, D. C. R. M.; CÉSAR, A. S. Hydrogen: Trends, production and characterization of the main process worldwide. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, p. 2018-2033, 2017.

VOGEL. **Análise Química Quantitativa**: 6.ed. Rio de Janeiro: LTC EDITORA, 2002.

WANG, C.; CAI, X.; CHEN, Y.; CHENG, Z.; LUO, X.; MO, S.; JIA, L.; YANG, Z. Improved Hydrogen Production from Glycerol Photoreforming over Sol-gel Derived TiO₂ Coupled with Metal Oxides. **Chemical Engineering Journal**, v. 317, p. 522-532, 2017.

WANG, M.; WANG, Z.; GONG, X.; GUO, Z. The intensification technologies to water electrolysis for hydrogen production- A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 29, p. 573-588, 2014.

XU, S.; DU, A. J.; LIU, J.; NG, J.; SUN, D. D. Highly efficient CuO incorporated TiO₂ nanotube photocatalyst for hydrogen production from water. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, p. 6560-6568, 2011.

YASUDA, M.; MATSUMOTO, T.; YAMASHITA, T. Sacrificial hydrogen production over TiO₂-based photocatalysts: Polyols, carboxylic acids, and saccharides. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 81, p. 1627-1635, 2018.

YILMAZ, F.; BALTA, M. T.; SELBAŞ, R. A review of solar based hydrogen production methods. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 56, p. 171-178, 2016.

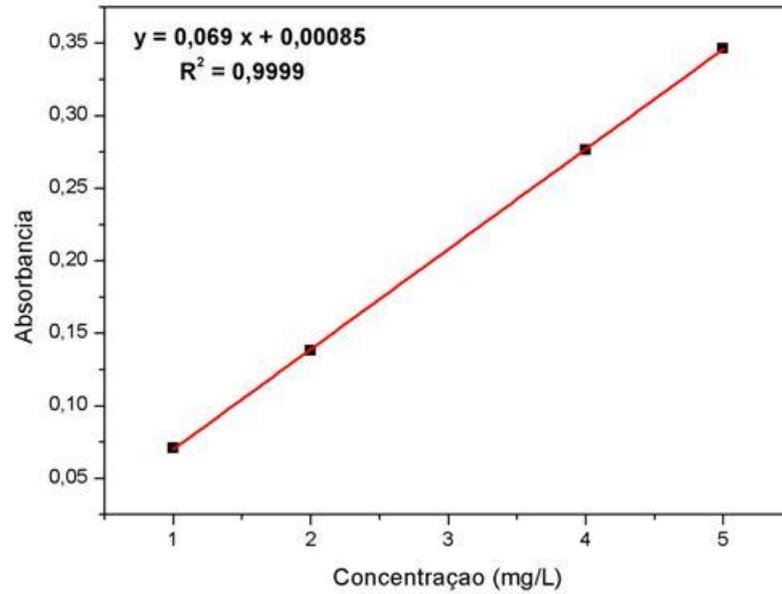
YU, Y.; CHEN, Y.; CHENG, Z. Microwave-assisted synthesis of rod-like CuO/TiO₂ for high-efficiency photocatalytic hydrogen evolution. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, p. 15994-16000, 2015.

ZHANG, Y.; JIANG, Z.; HUANG, J.; LIM, L. Y.; LI, W.; DENG, J.; GONG, D.; TANG, Y.; LAI, Y.; CHEN, Z. Titanate and titania nanostructured materials for environmental and energy applications: a review. **RSC Advances**, v. 5, 2015.

ZHOU, Z.; WANG, H.; ZOU, Z.; DU, M.; GUO, J.; YANG, Z. Investigations on the origin of ferromagnetism of Cu doped anataseTiO₂ nanotubes. **Materials Research Bulletin**, v. 86, p. 287-294, 2016.

ZWILLING, V.; AUCOUTURIER, M.; DARQUE-CERETTI, E. Anodic oxidation of titanium and TA6V alloy in chromic media. Anelectrochemical approach. **Electrochimica Acta**, v. 45, n. 6, p. 921-929, 1999.

APÊNDICE A – CURVA DE CALIBRAÇÃO DAS ANÁLISES DE ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA.



A equação utilizada no cálculo da concentração mássica de cobre no fotocatalisador sintetizado é mostrada a seguir.

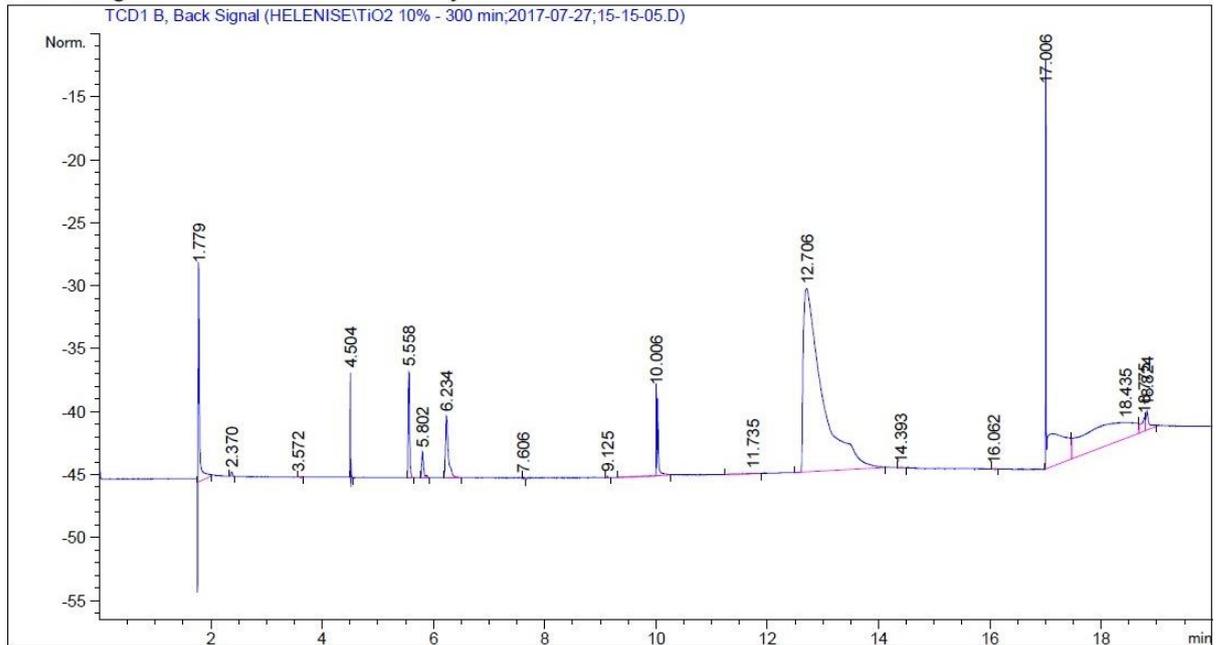
$$ppm(Cu) = \text{Concentração de Cu} \left(\frac{mg}{L} \right) * \frac{\text{Diluição realizada (mL)}}{\text{Massa da amostra (g)}}$$

$$\%Cu = ppm(Cu) * 10^{-4}$$

APÊNDICE B – PLANOS CRISTALOGRAFICOS E SUAS
FASES CORRESPONDENTES OBTIDAS
POR DRX.

2θ (°)	Planos	Fase
25,35	1 0 1	TiO ₂ anatase
38,52	0 0 2	Ti
40,16	1 0 1	Ti
48,13	2 0 0	TiO ₂ anatase
53,08	1 0 5	TiO ₂ anatase
70,74	1 0 3	Ti
76,25	1 1 2	Ti

APÊNDICE C – EXEMPLO DE CROMATOGRAMA CG OBTIDO APÓS 5H DE REAÇÃO.



RetTime [min]	Type	Area [25 μ V*s]	Amt/Area	Amount percentual	Grp	Name
0.000	-	-	-	-	-	-
2.146	-	-	-	-	-	CO2
2.881	-	-	-	-	-	C2H4
3.168	-	-	-	-	-	C2H2
3.572	BB	1.81302e-2	5.26837e-3	9.55165e-5	-	C2H6
5.558	BB	15.59594	0.00000	0.00000	-	H2
6.234	BB	17.27398	1.29617e-2	2.23900e-1	-	N2
6.693	-	-	-	-	-	CH4
9.125	BB	1.01663e-1	1.61694e-2	1.64384e-3	-	CO

Totals : 2.25640e-1

APÊNDICE D – CROMATOGRAMA DO CLAE OBTIDO APÓS 5H DE REAÇÃO COM AS DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE SOLUÇÃO GLICEROL-ÁGUA.

Figura 1 – Cromatograma CLAE para solução 5% (v/v) glicerol-água.

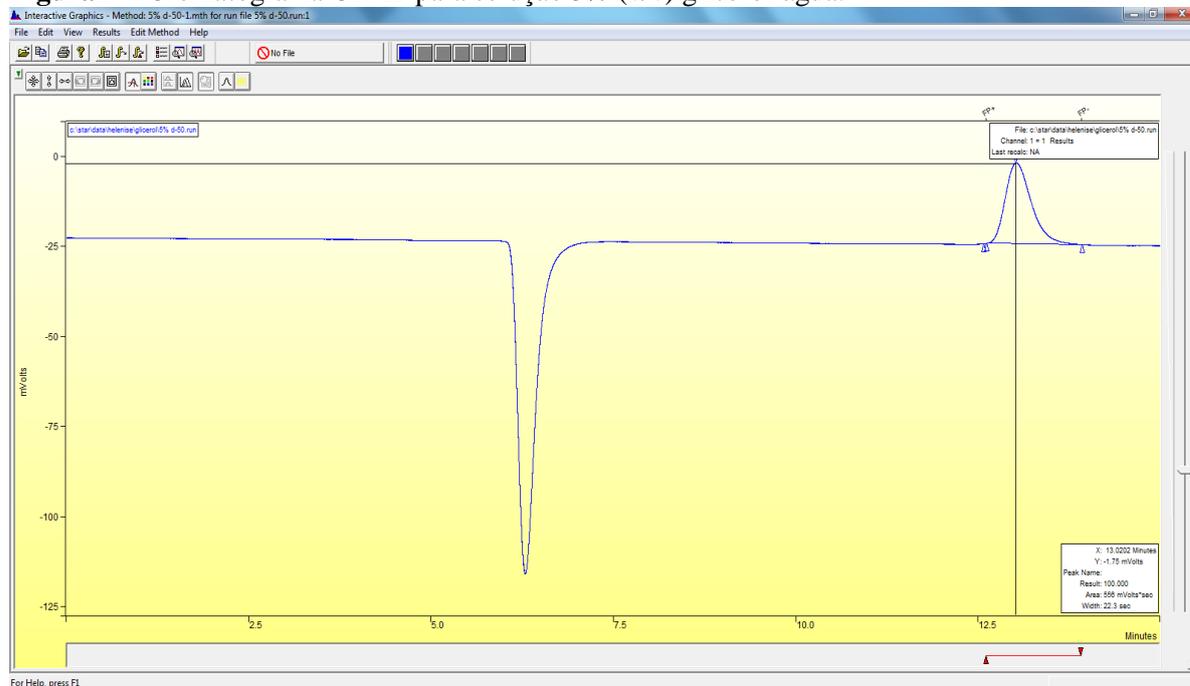


Figura 2 – Cromatograma CLAE para solução 10% (v/v) glicerol-água.

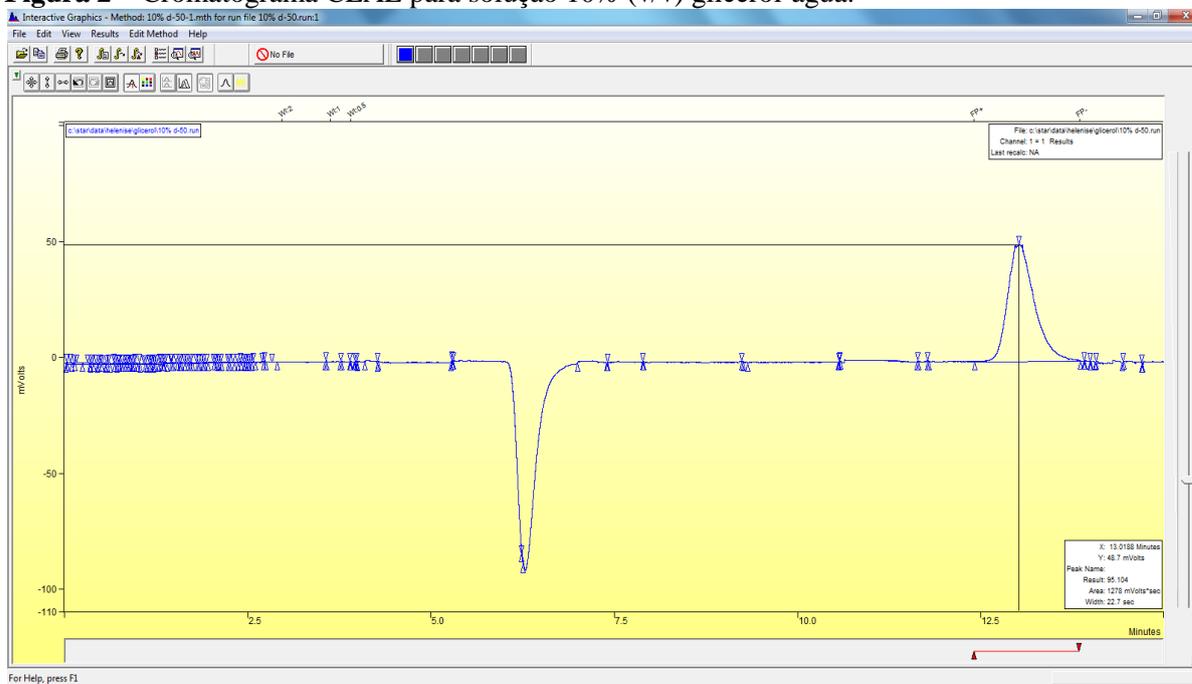


Figura 3 – Cromatograma CLAE para solução 15% (v/v) glicerol-água.

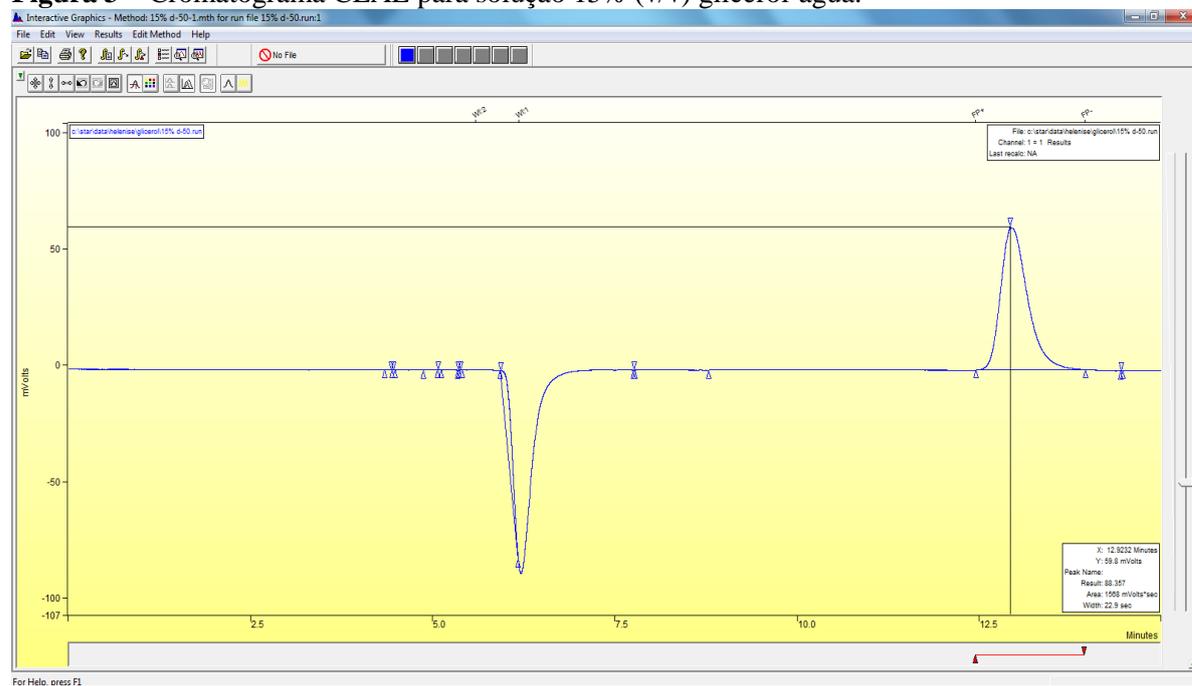
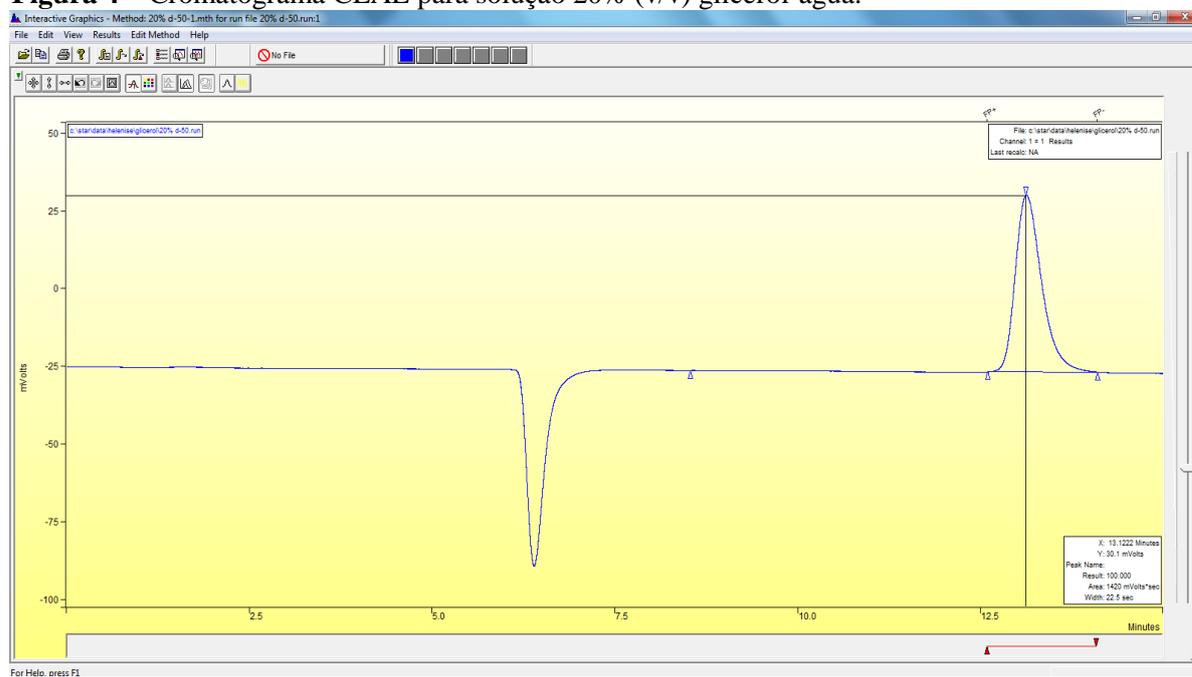
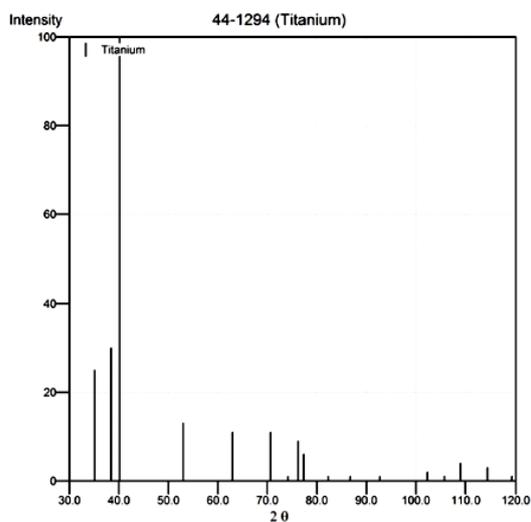


Figura 4 – Cromatograma CLAE para solução 20% (v/v) glicerol-água.



ANEXO A - FICHA CRISTALOGRÁFICA DO TI EM FUNÇÃO DO ÂNGULO 2 θ .**Card Information**

Names: Titanium
Formula: Ti
PDF Number: 44-1294
Quality: star
Subfiles: inorganic alloy CP FOR EXP

Cell and Symmetry Information

System: hexagonal **Space Group:** P63/mmc (no. 194)
a: 2.9505 **c:** 4.6826
Density (Dx): 4.504 **Z:** 2

Instrument Information

Radiation: CuK α 1 **Wavelength:** 1.54056 **Filter:** Graph
Instrument(d): diffractometer **Cut Off:** 15.0 **Standard:** Si
Instrument(l): diffractometer **l type:** peak heights
l/cor: 0.9

Comments and Additional Information

Colour: Gray
Source: Sample was obtained from A.D. Mackay Inc.
General: Average relative standard deviation in intensity of the ten strongest reflections for three specimen mounts = 6.7%.
Pattern: Validated by calculated pattern.
Pattern: To replace 5-682.
General: Component of pyrotechnic boom powders.

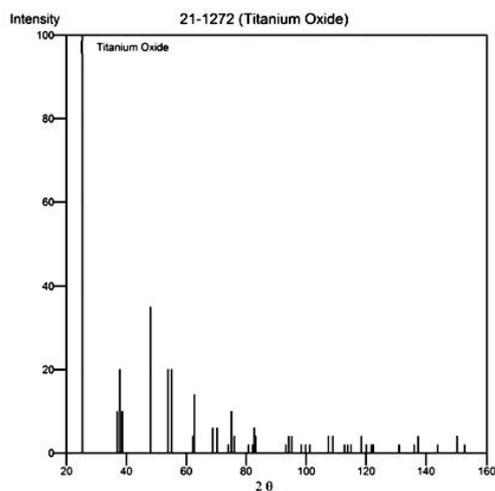
Literature References

General: Sailer, R., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA. *ICDD Grant-in-Aid* (1993)

Note : Wavelength of 1.54056 Å used.

PeakList

h	k	l	d	I
1	0	0	2.5550	25
0	0	2	2.3410	30
1	0	1	2.2430	100
1	0	2	1.7262	13
1	1	0	1.4753	11
1	0	3	1.3320	11
2	0	0	1.2776	1
1	1	2	1.2481	9
2	0	1	1.2324	6
0	0	4	1.1707	1
2	0	2	1.1215	1
1	0	4	1.0643	1
2	0	3	0.9887	2
2	1	0	0.9658	1
2	1	1	0.9459	4
1	1	4	0.9170	3
2	1	2	0.8928	1

ANEXO B – Ficha cristalográfica do TiO₂ anatase em função do ângulo 2θ.

Note : Wavelength of 1.5406 Å used.

PeakList

h	k	l	d	I
1	0	1	3.5200	100
1	0	3	2.4310	10
0	0	4	2.3780	20
1	1	2	2.3320	10
2	0	0	1.8920	35
1	0	5	1.6999	20
2	1	1	1.6665	20
2	1	3	1.4930	4
2	0	4	1.4808	14
1	1	6	1.3641	6
2	2	0	1.3378	6
1	0	7	1.2795	2
2	1	5	1.2649	10
3	0	1	1.2509	4
0	0	8	1.1894	2
3	0	3	1.1725	2
2	2	4	1.1664	6
3	1	2	1.1608	4
2	1	7	1.0600	2
3	0	5	1.0517	4
3	2	1	1.0436	4

Card Information

Names: Titanium Oxide
Anatase, syn
Formula: TiO₂
PDF Number: 21-1272
Quality: star
Subfiles: inorganic mineral alloy NBS CP FOR EDU PIG

Cell and Symmetry Information

System: tetragonal
a: 3.7852
Density (Dx): 3.893
Space Group: I41/amd (no. 141)
c: 9.5139
Z: 4

Instrument Information

Radiation: unknown
Instrument(d): unknown
Instrument(l): unknown
I_{cor}: 3.3
Wavelength: unknown
I type: unknown

Comments and Additional Information

Colour: Colorless
Source: Sample obtained from National Lead Co., South Amboy, New Jersey, USA.
General: Anatase and another polymorph, brookite (orthorhombic), are converted to rutile (tetragonal) by heating above 700 C.
General: Pattern reviewed by Holzer, J., McCarthy, G., North Dakota State Univ, Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns.
Pattern: Validated by calculated pattern.
Temperature: Pattern taken at 25 C.
Pattern: See ICSD 9852 (PDF 71-1166).

Literature References

General: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25 7 82 (1969)