

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**PRODUÇÃO FOTOCATALÍTICA DE HIDROGÊNIO A PARTIR DE  
SOLUÇÕES DE ETANOL EM ÁGUA**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**JULIANA DA SILVEIRA ESPINDOLA**

**PORTO ALEGRE, RS  
2010**



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**PRODUÇÃO FOTOCATALÍTICA DE HIDROGÊNIO A PARTIR DE  
SOLUÇÕES DE ETANOL EM ÁGUA**

**JULIANA DA SILVEIRA ESPINDOLA**

Dissertação de Mestrado apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração:  
Pesquisa e Desenvolvimento de Processos

**Orientador:**  
**D.Sc. Marla Azário Lansarin**

**PORTO ALEGRE, RS**  
**2010**



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação *Produção fotocatalítica de hidrogênio a partir de soluções de etanol em água*, elaborada por Juliana da Silveira Espindola como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

Comissão Examinadora:

---

Prof. Ênio Leandro Machado, D.Sc.

---

Prof. Daniel Eduardo Weibel, D.Sc.

---

Prof. Celso Camilo Moro, D.Eng.



# Agradecimentos

Agradeço ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, pela oportunidade de realização deste trabalho.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, em especial à minha orientadora, Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup>. Marla Azário Lansarin, pelos ensinamentos, confiança e dedicação durante a realização deste trabalho.

Aos colegas de mestrado, pela amizade e ótimo convívio.

À bolsista de Iniciação Científica Milena Meyrer da Silveira pela amizade e auxílio na realização dos experimentos.

À CAPES, pelo apoio financeiro, sem o qual este trabalho não poderia ser realizado.

Em especial, agradeço à minha família, por sempre acreditarem em mim, pelo apoio e incentivo. E ao André pela compreensão, companheirismo e pelo apoio e estímulos contínuos que permitiram minha dedicação a este trabalho.





# Resumo

O presente trabalho tem o objetivo de investigar a obtenção de hidrogênio a partir de soluções de etanol em água, por fotocatalise, usando-se catalisadores a base de óxido de zinco (ZnO). Nestes estudos foram empregados cinco catalisadores ZnO, sendo um comercial e os demais preparados através de diferentes metodologias encontradas na literatura. Os catalisadores foram caracterizados por área BET, DRX e FRX, e a investigação preliminar da atividade destes catalisadores foi feita através de ensaios de degradação fotocatalítica de rodamina B em reator *slurry* em batelada, onde foram avaliadas a taxa de reação e a remoção de corante. Os ensaios para a produção fotocatalítica de hidrogênio foram realizados em um reator de quartzo, operado em batelada com catalisador em suspensão e atmosfera inerte de nitrogênio. A solução foi irradiada por uma série de seis lâmpadas compactas de luz negra. Ao longo dos testes, amostras das fases líquida e gasosa foram coletadas e analisadas para identificação do consumo de etanol e produção de hidrogênio usando-se, respectivamente, Carbono Orgânico Total (TOC) e Cromatografia Gasosa (GC). Resultados preliminares mostraram que os catalisadores ZnO comercial e sintetizado (ZnO Merck e ZnO-B) apresentam atividade fotocatalítica e desempenho similares aos do TiO<sub>2</sub> para a degradação da rodamina B. Contudo, estes mesmos catalisadores mostraram-se pouco ativos para a produção fotocatalítica de hidrogênio, com desempenho bastante inferior ao do TiO<sub>2</sub> nas mesmas condições. Foi possível observar que o maior rendimento em hidrogênio ocorre para baixas concentrações de catalisador (0,05 gL<sup>-1</sup>) e elevadas concentrações de etanol, sendo pouco dependente do pH.

**Palavras-chave:** fotocatalise, hidrogênio, ZnO, TiO<sub>2</sub>, rodamina B .



# Abstract

This work aims to investigate the hydrogen production from ethanol-water solutions through photocatalysis, using zinc oxide catalysts (ZnO). Five ZnO catalysts were employed in this work; one was a commercial catalyst, while the others were prepared according to different methodologies reported in the literature. The catalysts were characterized by BET, XRD and XRF, and the preliminary investigation of their activity was done by photocatalytic degradation of rhodamine B, through the evaluation of the reaction rate and dye removal. Tests for photocatalytic hydrogen production were carried out in a quartz slurry batch reactor under nitrogen, irradiated by a set of six compact UV light bulbs. During the tests, gas and liquid samples were collected and analyzed in order to identify the consumption of ethanol and hydrogen production using, respectively, Total Organic Carbon (TOC) and Gas Chromatograph (GC). Preliminary results showed that the synthesized and commercial ZnO catalysts (ZnO-B and ZnO Merck) present photocatalytic activity and performance similar to TiO<sub>2</sub> for the rhodamine B degradation. However, the ZnO catalysts presented lower performance when compared with TiO<sub>2</sub> for hydrogen production, under the same conditions. It was observed that the highest hydrogen yield occurs for low concentrations of catalyst (0.05 gL<sup>-1</sup>) and high concentrations of ethanol, being less dependent on pH.

**Key-words:** photocatalysis, hydrogen, ZnO, TiO<sub>2</sub>, rhodamine B.



# Sumário

<b>Lista de Figuras</b>	<b>xviii</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>xx</b>
<b>Lista de Símbolos</b>	<b>xxiii</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2 Revisão Bibliográfica</b>	<b>5</b>
2.1 Algumas informações sobre o hidrogênio . . . . .	5
2.1.1 Processos de Produção de Hidrogênio . . . . .	6
Reforma a Vapor . . . . .	6
Gaseificação . . . . .	7
Eletrólise . . . . .	8
Fotocatálise . . . . .	8
Fotobiológico . . . . .	9
2.1.2 Transporte e armazenamento de hidrogênio . . . . .	9
2.1.3 O hidrogênio e a célula de combustível . . . . .	10
2.2 Fotocatálise Heterogênea . . . . .	11
2.2.1 Princípios da Fotocatálise . . . . .	11
Decomposição de poluentes . . . . .	13

	Produção de hidrogênio . . . . .	14
	Cinética das reações fotocatalíticas . . . . .	15
2.2.2	Sistema Fotocatalítico . . . . .	16
	Catalisadores . . . . .	17
	Radiação luminosa . . . . .	20
2.2.3	Quantificação da eficiência de reação . . . . .	21
	Rendimento Quântico e Eficiência . . . . .	21
	Consumo energético . . . . .	22
2.3	Degradação fotocatalítica de Rodamina B . . . . .	23
2.3.1	Variáveis Significativas . . . . .	23
	Concentração de catalisador . . . . .	23
	pH inicial do meio reacional . . . . .	24
2.4	Produção fotocatalítica de hidrogênio . . . . .	25
2.4.1	Reações envolvidas . . . . .	26
2.4.2	Parâmetros relevantes . . . . .	26
	Catalisadores que estão sendo testados . . . . .	26
	Concentração de catalisador . . . . .	28
	Natureza do álcool . . . . .	29
	Concentração de etanol . . . . .	30
	Temperatura e pH do meio . . . . .	31
2.5	O catalisador ZnO . . . . .	32

**3 Materiais e Métodos 35**

3.1	Catalisadores . . . . .	35
3.1.1	Catalisadores Comerciais . . . . .	36
3.1.2	Catalisadores Sintetizados . . . . .	36

	Reagentes . . . . .	37
	Metodologias de Preparação dos Catalisadores . . . . .	37
3.1.3	Caracterização dos Catalisadores . . . . .	38
	Fluorescência de Raios-X . . . . .	39
	Área Específica . . . . .	39
	Difração de Raios-X . . . . .	40
3.2	Determinação da Atividade dos Catalisadores . . . . .	41
3.2.1	Reagentes . . . . .	42
3.2.2	Metodologia dos ensaios de degradação de rodamina B . . . . .	42
	Montagem Experimental . . . . .	42
	Preparação da solução padrão . . . . .	44
	Ensaio de Degradação . . . . .	44
	Coleta, preparação e análise das amostras . . . . .	45
3.2.3	Determinação da taxa de reação, remoção de corante e eficiência	46
3.2.4	Determinação dos parâmetros ótimos . . . . .	46
	Ensaio para determinação da concentração ótima de catalisador	48
	Ensaio para determinação do pH ótimo . . . . .	48
3.3	Produção de Hidrogênio . . . . .	49
3.3.1	Reagentes . . . . .	49
3.3.2	Metodologia dos ensaios para produção de Hidrogênio . . . . .	49
	Montagem Experimental . . . . .	49
	Preparação da solução . . . . .	52
	Ensaio para produção de hidrogênio . . . . .	52
	Determinação do consumo de etanol por Carbono Orgânico Total	53
	Identificação de hidrogênio por Cromatografia Gasosa . . . . .	53

3.3.3	Curvas de Calibração . . . . .	55
	Calibração do TOC . . . . .	55
	Calibração do GC . . . . .	55
3.3.4	Determinação da taxa de reação e eficiência . . . . .	56
3.3.5	Avaliação dos parâmetros ótimos para a produção de hidrogênio	56
	Influência da concentração de catalisador . . . . .	57
	Influência do pH . . . . .	57
	Influência da concentração de etanol . . . . .	58
	Influência do tipo de catalisador . . . . .	58
<b>4</b>	<b>Resultados e Discussão</b>	<b>59</b>
4.1	Caracterização dos catalisadores sintetizados . . . . .	59
4.1.1	Fluorescência de Raios-X . . . . .	59
4.1.2	Área Específica . . . . .	60
4.1.3	Difração de Raios-X . . . . .	62
4.2	Determinação da atividade dos catalisadores . . . . .	63
4.2.1	Efeito da concentração dos catalisadores na reação de degradação de rodamina B . . . . .	64
4.2.2	Efeito do pH no desempenho dos catalisadores ZnO na reação de degradação da rodamina B . . . . .	67
4.2.3	Comparação do desempenho de diferentes catalisadores ZnO na reação de degradação da rodamina B . . . . .	70
4.2.4	Comparação entre ZnO e TiO <sub>2</sub> . . . . .	73
4.3	Produção de Hidrogênio . . . . .	75
4.3.1	Influência da concentração de catalisador sobre a taxa de produção de hidrogênio . . . . .	75
4.3.2	Influência do pH no desempenho do TiO <sub>2</sub> para a produção de hidrogênio . . . . .	78



4.3.3	Influência da concentração de etanol na produção de hidrogênio utilizando-se $\text{TiO}_2$ . . . . .	80
	Balanço de etanol . . . . .	82
4.3.4	Influência do tipo de catalisador . . . . .	83
<b>5</b>	<b>Conclusões e sugestões para trabalhos futuros</b>	<b>87</b>
<b>A</b>	<b>Curvas de calibração</b>	<b>91</b>
A.1	Calibração do TOC . . . . .	91
A.2	Calibração do GC . . . . .	92
<b>B</b>	<b>Dados experimentais</b>	<b>95</b>
B.1	Experimentos para determinação da atividade dos catalisadores . . . . .	95
B.2	Experimentos para produção de hidrogênio . . . . .	98
<b>C</b>	<b>Rotina de cálculo</b>	<b>101</b>
C.1	Rotina de cálculos - Deteminação da atividade dos catalisadores . . . . .	101
C.2	Rotina de cálculos - Produção de hidrogênio . . . . .	104
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>108</b>



# Lista de Figuras

2.1	Níveis energéticos de um semicondutor. . . . .	12
2.2	Mecanismo indireto de decomposição de poluentes por fotocatalise. . .	13
2.3	Mecanismo para a produção fotocatalítica de hidrogênio em $TiO_2$ . . . . .	15
2.4	Posição das bandas de condução e de valência de vários semicondutores.	18
2.5	Fórmula estrutural da Rodamina B. . . . .	23
2.6	Microscopia eletrônica de partículas de ZnO. . . . .	33
3.1	Síntese de ZnO pelo método de precipitação. . . . .	36
3.2	Representação do aparato experimental - Ensaio de degradação da rodamina B. . . . .	43
3.3	Representação do aparato experimental - Produção de hidrogênio a partir de soluções de etanol em água. . . . .	51
4.1	Isoterma de adsorção típica das amostras de ZnO sintetizadas. . . . .	61
4.2	Difratogramas dos catalisadores ZnO obtidos por diferentes métodos. . .	63
4.3	Velocidade específica da reação de degradação de rodamina B para diferentes concentrações do catalisador $TiO_2$ . . . . .	65
4.4	Comparação entre a velocidade específica de reação na fixa ótima de concentrações para os catalisadores $TiO_2$ , ZnO e ZnO-B. . . . .	65
4.5	Efeito do pH sobre a velocidade específica de reação de degradação da rodamina B. . . . .	68
4.6	Efeito do pH sobre a razão $C/C_0$ para as reações com ZnO. . . . .	69

4.7	Degradação da rodamina B para os diferentes catalisadores ZnO sintetizados. . . . .	70
4.8	Percentual de remoção de corante obtida ao final do processo. . . . .	72
4.9	Degradação de corante para os catalisadores ZnO, ZnO-B e TiO <sub>2</sub> nas suas condições ótimas de pH e concentração. . . . .	74
4.10	Produção de hidrogênio para as diferentes concentrações de catalisador TiO <sub>2</sub> . . . . .	76
4.11	Taxa da reação de produção de hidrogênio para diferentes concentrações do catalisador TiO <sub>2</sub> . . . . .	77
4.12	Influência do pH sobre a produção de hidrogênio. . . . .	79
4.13	Influência da concentração de etanol sobre a produção de hidrogênio. . . . .	80
4.14	Taxa da reação de produção de hidrogênio para diferentes concentrações de etanol. . . . .	82
4.15	Desempenho dos catalisadores ZnO para a produção de hidrogênio. . . . .	84
A.1	Curva de calibração do TOC para etanol. . . . .	91
A.2	Curva de calibração do GC para a faixa de 0,6 a 1,4 $\mu$ L de hidrogênio. . . . .	93
A.3	Curva de calibração do GC para a faixa de 1,5 a 5 $\mu$ L de hidrogênio. . . . .	93
C.1	Ajuste linear dos dados experimentais - Degradação RB . . . . .	103
C.2	Ajuste linear dos dados experimentais - Produção de hidrogênio . . . . .	106

# Lista de Tabelas

2.1	Energia de <i>bandgap</i> e comprimentos de onda absorvido por alguns semicondutores. . . . .	18
3.1	Relação de catalisadores sintetizados. . . . .	37
3.2	Relação de experimentos realizados para avaliação da atividade dos catalisadores. . . . .	47
3.3	Parâmetros do método cromatográfico de análise de hidrogênio. . . . .	54
3.4	Relação de experimentos realizados para a produção de hidrogênio. . . . .	57
4.1	Composição química dos catalisadores. . . . .	60
4.2	Área específica e volume de poros dos catalisadores sintetizados. . . . .	61
4.3	Diâmetro de partícula dos catalisadores sintetizados. . . . .	64
4.4	Velocidade específica, degradação total e eficiência das reações para avaliação do efeito da concentração de catalisador. . . . .	66
4.5	Velocidade específica, degradação total e eficiência das reações para avaliação do efeito do pH. . . . .	67
4.6	Velocidade específica, degradação total e eficiência obtidos para os diferentes catalisadores. . . . .	71
4.7	Taxa máxima, produção de H <sub>2</sub> e eficiência das reações para avaliação do efeito da concentração de catalisador. . . . .	78
4.8	Taxa máxima, produção de H <sub>2</sub> e eficiência das reações para avaliação do efeito do pH. . . . .	80
4.9	Taxa máxima, produção de H <sub>2</sub> e eficiência das reações para avaliação do efeito da concentração de etanol. . . . .	81

A.1	Dados da calibração do TOC para etanol. . . . .	91
A.2	Dados da calibração do GC para hidrogênio. . . . .	92
B.1	Dados da degradação fotocatalítica de Rodamina B. . . . .	95
B.2	Dados da produção fotocatalítica de H <sub>2</sub> . . . . .	98
C.1	Dados do ajuste linear - Degradação RB . . . . .	103
C.2	Dados do ajuste linear - Produção de hidrogênio . . . . .	107

# Lista de Símbolos

$A_I$	Área Irradiada	$m^2$
$c$	Velocidade de Luz	$m.s^{-1}$
$D_{XRD}$	Diâmetro de partícula	$nm$
$E$	Energia	$eV$
$h$	Constante de Planck	$eV.s$
$I$	Intensidade de Radiação	$W.m^{-2}$
$k$	Constante cinética aparente da reação	$min^{-1}$
$C_{i0}$	Concentração inicial do reagente i	$mgL^{-1}$
$C_i$	Concentração do reagente i	$mgL^{-1}$
$K$	Constante de equilíbrio de adsorção	$Lmg^{-1}$
$k_s$	Constante cinética da reação superficial	$mgL^{-1}min^{-1}$
$r_i$	Taxa de consumo do reagente i	$mgL^{-1}min^{-1}$
$r_{max}$	Taxa máxima de produção de hidrogênio	$u.a.$
$S_{BET}$	Área específica	$m^2g^{-1}$
$t$	tempo de reação	$min$
$V_P$	Volume de poros	$cm^3g^{-1}$

## Letras Gregas

$\beta$	Largura do pico de difração a meia altura	$rad$
$\lambda$	Comprimento de Onda	$nm$

$\phi$	Rendimento quântico	$mol.einstein^{-1}$
$\theta$	Ângulo de incidência da radiação	$rad$
$\xi$	Eficiência	$mol.einstein^{-1}$

### Outros Símbolos

$\bullet HO_2$	Radical Hidroperóxido
$\bullet O_2^-$	Radical Superóxido
$\bullet OH$	Radical Hidroxila
$e_{BC}^-$	Elétrons livres na Banda de Condução
$h_{BV}^+$	Vacância positiva na Banda de Valência
$E_{H_2/H_2O}$	Energia de Redução do Hidrogênio
$E_{O_2/H_2O}$	Energia de Oxidação da Água
$H^+$	Próton
$k\alpha$	Radiação proveniente da transição entre os níveis eletrônicos L e K

### Siglas

BC	Banda de Condução
BET	Técnica de determinação de área específica
BV	Banda de Valência
DRX	Difração de Raios-X
FRX	Fluorescência de Raios-X
GC	Cromatógrafo gasoso, do inglês <i>Gas Chromatograph</i>
NDIR	Detector Infravermelho não-dispersivo
RB	Rodamina B
TCD	Detector de Condutividade Térmica, do inglês <i>Thermal Conductivity Detector</i>
TOC	Carbono Orgânico Total, do inglês <i>Total Organic Carbon</i>
UV	Radiação Ultravioleta



zpc      Ponto de carga zero



# Capítulo 1

## Introdução

Em novembro de 2008, foi publicado pela Agência Internacional de Energia (IEA) em Londres, o *"World Energy Outlook 2008"* (BIROL, 2008). Este relatório prevê um aumento da demanda por energia de 45% até 2030, e a necessidade de redução das emissões e substituição de combustíveis fósseis. Com base nas projeções apresentadas pela IEA, pode-se esperar por um agravamento do aquecimento global e escassez de recursos fósseis se outras fontes de produção de energia não forem utilizadas. Portanto, a produção e utilização de energias alternativas torna-se um dos maiores desafios da atualidade.

De acordo com o relatório *"Energy [R]evolution 2009"* (AUBREY, 2009), publicado pelo Greenpeace e Conselho Europeu de Energia Renovável (EREC) em outubro de 2008, o mercado de energias renováveis poderá suprir metade da demanda energética mundial em 2050, caso a energia seja utilizada de forma racional e eficiente. O estudo indica que a adoção maciça de fontes de energia renováveis é tecnicamente possível e pode reduzir as emissões globais de gases de efeito estufa do setor energético em até 50%.

Dentre as fontes alternativas de energia, o hidrogênio é uma opção atrativa, pois possui elevada energia por unidade de massa - 1kg de hidrogênio contém aproximadamente a energia de 2,7kg de gasolina - o que facilita a portabilidade da energia (SMITH; SHANTHA, 2007). Além disso, sua combustão não gera contaminantes, mas apenas água.

Embora a combustão do hidrogênio não produza gases de efeito estufa, cerca de 95% do hidrogênio consumido no mundo é gerada a partir de materiais fósseis (NI *et al.*, 2007), sendo obtido principalmente a partir da reforma a vapor de hidrocarbonetos como o metano e nafta (subprodutos do refino do petróleo). Este processo, além de demandar grande quantidade de energia para ocorrer (a decomposição do combustível em hidrogênio somente ocorre em temperaturas superiores a 700°C), produz uma mistura de monóxido de carbono e hidrogênio. Para que a produção de hidrogênio seja considerada sustentável, é necessário o desenvolvimento de processos que atendam aos seguintes requisitos: que a fonte geradora seja renovável; que não haja grande demanda de energia; que não ocorra a produção de poluentes como subprodutos; e que seja um processo técnica e economicamente viável.

Os avanços tecnológicos nas áreas de produção de hidrogênio de forma eficiente, econômica e ambientalmente correta, estão acontecendo em todo o mundo. Dentre as diversas tecnologias para a produção de hidrogênio, as técnicas de gaseificação de biomassa (SMITH; SHANTHA, 2007; ALBERTAZZI *et al.*, 2005), de reforma a vapor de alcoóis (GOULA *et al.*, 2004; BENITO *et al.*, 2005) e de fotocatalise (NI *et al.*, 2007; PATSOURA *et al.*, 2007; STRATAKI *et al.*, 2007), e os processos biológicos (PEIXOTO, 2008), tem sido estudados por se tratarem de rotas limpas e renováveis.

Trabalhos desenvolvidos nos últimos anos têm mostrado que é possível produzir hidrogênio por fotocatalise, em temperatura e pressão ambientes, irradiando-se misturas de água e compostos orgânicos na presença de um semicondutor (fotocatalisador). Diversos tipos de compostos orgânicos foram testados, dentre eles, ácidos orgânicos, alcoóis, aldeídos (NI *et al.*, 2007; PATSOURA *et al.*, 2007) glicerol, lactose, celulose, dentre outros (KONDARIDES *et al.*, 2008). Dentre estes, os alcoóis, em particular, se mostraram promissores para a produção de hidrogênio devido à facilidade de degradação na presença de água.

Os alcoóis mais estudados são o metanol (AL-MAZROAI *et al.*, 2007; NADA *et al.*, 2005) e o etanol (BAMWENDA *et al.*, 1995; STRATAKI *et al.*, 2007; NADA *et al.*, 2005), e existe uma discordância entre os autores a respeito do grau de eficiência destes para a produção de hidrogênio. No entanto, o etanol tem se mostrado mais atrativo para a produção de hidrogênio, pois está disponível a um baixo custo de produção, é fácil e

seguro para se transportar, manusear e estocar; não é tóxico e pode ser produzido em grandes quantidades a partir de fontes renováveis. Além disso, para o Brasil, considerado um dos maiores produtores mundiais de etanol, cuja produção na safra de 2008/2009 foi de aproximadamente 27,7 bilhões de litros, conforme dados do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), é de grande importância o desenvolvimento de processos de geração de hidrogênio a partir deste álcool.

Segundo vários grupos de pesquisadores (BAMWENDA *et al.*, 1995; MIZUKOSHI *et al.*, 2007; STRATAKI *et al.*, 2007), a mistura água-etanol, quando irradiada por luz solar ou UV, na presença de um semicondutor, apresenta resultados promissores para a produção de hidrogênio. O catalisador que tem sido mais utilizado é o  $\text{TiO}_2$ , impregnado com metais nobres tais como: platina, ouro, ródio, paládio, etc. Apesar das vantagens dos catalisadores a base de  $\text{TiO}_2$ , algumas alternativas tem sido buscadas, como por exemplo, o  $\text{ZnO}$ . Este material é ainda mais barato que o  $\text{TiO}_2$  e existem relatos de que este catalisador apresenta desempenho superior na decomposição fotocatalítica de fenol (DANESHVAR *et al.*, 2004).

Neste contexto, o presente trabalho tem o objetivo de investigar a reação fotocatalítica para a obtenção de hidrogênio, a partir de soluções de etanol em água, sobre catalisadores a base de óxido de zinco. Em um primeiro momento, será investigada a fotoatividade do  $\text{ZnO}$  preparado por quatro diferentes metodologias encontradas na literatura. A investigação da atividade destes catalisadores será feita através de ensaios de degradação fotocatalítica de rodamina B, onde serão avaliadas a taxa de reação e a remoção de corante. O objetivo desta primeira etapa é de definir o método que permite obter um catalisador com mais elevada eficiência para a fotocatalise. Definida a metodologia de preparação do  $\text{ZnO}$ , será feita a investigação da sua atividade para a produção de hidrogênio em meio alcoólico.

Este documento foi dividido em 5 capítulos. No Capítulo 2 encontra-se a revisão bibliográfica. Neste, são apresentados: uma breve introdução sobre o hidrogênio, suas aplicações, processos de produção e armazenamento; os princípios da fotocatalise heterogênea e suas principais aplicações; e, os fundamentos dos processos de degradação de compostos orgânicos e produção de hidrogênio por fotocatalise, reações envolvidas e parâmetros que influenciam nestes processos.

A metodologia experimental utilizada neste trabalho é apresentada no Capítulo 3. Neste capítulo é apresentada a descrição dos materiais, reagentes, catalisadores e equipamentos empregados no desenvolvimento do trabalho de pesquisa, bem como a descrição da montagem experimental, metodologia dos ensaios e metodologia analítica utilizada para caracterização dos catalisadores e identificação do produtos de interesse. No Capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados da análises de caracterização e avaliação da atividade dos catalisadores sintetizados, bem como, dos ensaios para a produção de hidrogênio. Por fim, no Capítulo 5 são apresentadas as principais conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

No Apêndice A encontram-se as curvas de calibração para o Carbono Orgânico Total (TOC) e Cromatógrafo Gasoso (GC). Os dados utilizados para a calibração do TOC nas diferentes concentrações de etanol e do GC para diferentes volumes de hidrogênio também são apresentados nessa seção. O Apêndice B contém os dados obtidos experimentalmente para os ensaios de degradação de rodamina B e para os ensaios de produção fotocatalítica de hidrogênio. No Apêndice C, é apresentada a rotina de cálculos utilizada de modo a exemplificar a metodologia adotada para a obtenção dos principais resultados apresentados no presente trabalho.

# Capítulo 2

## Revisão Bibliográfica

*A Fotocatálise é um processo que integra a classe dos processos oxidativos avançados (POAs) sendo uma tecnologia eficiente empregada no tratamento de efluentes. Devido a natureza dos processos fotocatalíticos, estes vêm sendo amplamente investigados e vêm surgindo como uma alternativa promissora para a produção de hidrogênio de elevada pureza. Durante as últimas décadas muitos grupos de pesquisa tem se dedicado ao estudo dos processos fotocatalíticos para a degradação de contaminantes orgânicos em efluentes, e mais recentemente, para a produção fotocatalítica de hidrogênio a partir da quebra das moléculas de água. Uma revisão destes trabalhos é apresentada neste capítulo.*

### 2.1 Algumas informações sobre o hidrogênio

O hidrogênio é um combustível abundante, porém, encontrado em quantidades inexpressivas na natureza em seu estado molecular. Como é quimicamente muito ativo, o hidrogênio tem a tendência de se combinar com outros elementos químicos, formando compostos que correspondem a cerca de 70% das substâncias presentes na superfície da Terra (RAMAGE, 2004). Portanto, para o emprego do hidrogênio como combustível é necessário extraí-lo de sua fonte de origem (petróleo, água, biomassa, gás natural, entre outras), o que implica em gastos de energia.

Apresenta como vantagens o seu alto poder calorífico, não toxicidade e elevada reatividade. Quando submetido à combustão na presença de oxigênio, os únicos pro-

duto são água e calor. Já quando a combustão é levada a efeito na presença de ar, constituído por cerca de 78% de nitrogênio e 21% de oxigênio, são produzidos alguns óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ) como sub-produtos. Ainda assim, a combustão do hidrogênio com ar produz menos poluentes atmosféricos que os combustíveis fósseis.

Além disso, as tecnologias existentes atualmente para o uso do hidrogênio como fonte de energia não lhe conferem competitividade frente aos combustíveis fósseis e, adicionalmente, não existe no Brasil e no mundo uma infraestrutura instalada para suprimento deste combustível (MME, 2005). É indispensável, portanto, o desenvolvimento de atividades de pesquisa e desenvolvimento tecnológico para conferir sustentabilidade à nova economia baseada no hidrogênio (RAMAGE, 2004; CLARK III; RIFKIN, 2006).

### **2.1.1 Processos de Produção de Hidrogênio**

A obtenção de hidrogênio é bastante flexível, o que permite que cada país escolha a melhor maneira de produzi-lo, segundo a disponibilidade de recursos locais, que incluem: gás natural, resíduos de petróleo, carvão, água, biomassa, resíduos orgânicos, biocombustíveis, entre outros (SMITH; SHANTHA, 2007). Dentre os principais métodos de produção de hidrogênio em escala comercial, encontra-se a reforma a vapor de petróleo e gás natural, e a gaseificação do carvão, que juntas correspondem a cerca de 95% da produção total de hidrogênio, além da eletrólise da água. Contudo, diversos processos estão ainda em fase de pesquisa e desenvolvimento, apresentando enorme potencial para uma produção mais sustentável de hidrogênio. São exemplos destes processos a reforma catalítica e gaseificação de biomassa (etanol, lixo, rejeitos industriais e da agricultura, etc.), os processos fotocatalíticos e os processos biológicos (RAMAGE, 2004; CLARK III; RIFKIN, 2006). Alguns destes processos são discutidos a seguir.

#### **Reforma a Vapor**

A reforma a vapor de combustíveis fósseis, tais como o metano e a nafta, é o processo mais empregado na atualidade para a produção de hidrogênio. Segundo



Kothari *et al.* (2008), este processo é altamente endotérmico, ocorrendo com temperaturas entre 970 e 1100K e pressões superiores a 3,5 MPa, e envolve a reação entre um hidrocarboneto e vapor d'água na presença de um catalisador, para a produção de uma mistura contendo aproximadamente 12% de monóxido de carbono, 10% de dióxido de carbono e hidrogênio (OTHMER, 1995). Faz-se necessária, também, uma etapa que envolve a reação entre o monóxido de carbono e vapor para a produção de mais hidrogênio e dióxido de carbono. Segundo Othmer (1995), a eficiência do processo está entre 80 e 90%. Este processo, além de demandar grande quantidade de energia para ocorrer, requer etapas posteriores de purificação, que oneram o processo, além de produzir gases de efeito estufa, que são geralmente liberados na atmosfera, embora existam opções para a sua captura (RAMAGE, 2004).

Nos últimos anos, alguns grupos de pesquisa (BENITO *et al.*, 2005; GOULA *et al.*, 2004; VIZCAINO *et al.*, 2007; ROSSI *et al.*, 2009) têm se dedicado ao desenvolvimento de tecnologias para a reforma do etanol, especialmente no Brasil, por se tratar de uma fonte renovável e abundante de energia. Porém, o baixo nível de maturidade da tecnologia da reforma do etanol, é ainda uma barreira a ser superada (MME, 2005).

### **Gaseificação**

A gaseificação é um processo que converte hidrocarbonetos sólidos ou líquidos, geralmente de baixo valor agregado, em gás de síntese (monóxido de carbono e hidrogênio), o qual pode ser empregado para a geração de energia elétrica, matéria prima para a indústria química, combustíveis e para a produção de hidrogênio. A gaseificação do carvão apresenta um rendimento de 50 a 75% para a produção de hidrogênio, além de 5% da energia do processo ser convertida em eletricidade. Mas, por uma questão de sustentabilidade, é desejável produzir hidrogênio a partir de uma fonte renovável de energia. Neste sentido, existe a expectativa de que a produção de hidrogênio a partir da biomassa seja competitiva com a gaseificação do carvão, apresentando eficiência similar e com a vantagem de ser um processo ambientalmente correto (SMITH; SHANTHA, 2007).

Quando se visa a aplicação em células a combustível, são requeridas do hidrogênio algumas características, como, por exemplo, baixa concentração de particulados,

enxofre e olefinas e uma razão apropriada de  $H_2/CO$  (STEVENS, 2001). Para a obtenção de um gás com estas características, são necessários processos de purificação da corrente oriunda do processo de gaseificação (SOUZA, 2009; ASADULLAH *et al.*, 2002), o que torna o processo oneroso.

## Eletrólise

A produção de hidrogênio através da eletrólise utiliza uma tensão de 1,23V para quebrar a molécula de água em hidrogênio e oxigênio. O processo mais conhecido comercialmente é chamado de "eletrólise alcalina". Este tipo de eletrólise é indicado para grandes produções de hidrogênio, pois possui cerca de 80% de eficiência (CLARK III; RIFKIN, 2006).

Se a fonte de eletricidade for renovável, tal como energia solar ou eólica, o processo se torna mais sustentável e o hidrogênio pode ser produzido com geração negligenciável de poluentes atmosféricos e gases de efeito estufa. Segundo Clark III e Rifkin (2006), a geração de eletricidade por energia eólica, por exemplo, pode ser associada a geração de eletricidade através do hidrogênio. Para isto, realiza-se a eletrólise quando houver vento, armazenando-se o hidrogênio obtido. Quando não se tem vento, utiliza-se um sistema de células a combustível para gerar energia elétrica a partir do hidrogênio.

## Fotocatálise

A fotocatalise, largamente explorada para a purificação de águas residuárias (BLOUNT *et al.*, 2001; HARIHARAN, 2006; KISLOV *et al.*, 2009; LU *et al.*, 2009; QAMAR; MUNEER, 2009), por se tratar de um processo oxidativo avançado, vem surgindo como uma nova alternativa para a produção de hidrogênio de elevada pureza. O processo utiliza a energia solar para quebrar a molécula de água em seus constituintes, o hidrogênio e o oxigênio. A fotocatalise ocorre na presença de um semicondutor (fotocatalisador), à temperatura ambiente e pressão atmosférica, o que proporciona um balanço energético favorável.

Grupos de pesquisa de todo o mundo tem se dedicado, nos últimos anos, a pesquisa em fotocatalise para a produção de hidrogênio (MIZUKOSHI *et al.*, 2007; PATSOURA *et al.*, 2007; STRATAKI *et al.*, 2007). O principal objetivo dos pesquisadores é a obtenção de processos com rendimento elevado e capazes de produzir hidrogênio a partir da radiação solar, o que tornaria a produção de hidrogênio através desta rota um processo economicamente viável. As principais linhas de pesquisa têm seu foco na modificação de catalisadores (WANG *et al.*, 2009; ROSSELER *et al.*, 2010; CHATTERJEE, 2010) e na inclusão de aditivos químicos (KONDARIDES *et al.*, 2008; PATSOURA *et al.*, 2007) para a elevação da produtividade da reação.

A fotocatalise será tratada detalhadamente no presente trabalho.

### **Fotobiológico**

No processo fotobiológico são empregados microrganismos fotossintéticos, tais como algas e bactérias, para a produção de hidrogênio durante suas atividades metabólicas. A fonte de energia para este processo é a energia luminosa. A produção de hidrogênio por via biológica pode ocorrer por meio de dois processos: fotossintético e fermentativo; sendo que o último é tecnicamente mais simples e apresenta como vantagem a alta velocidade de reação.

A possibilidade de integração deste processo com sistemas de disposição de resíduos orgânicos, como apresentado no trabalho de Peixoto (2008), aliada ao fato de os processos fermentativos já possuírem uma tecnologia consolidada e, portanto, com custo dentro das expectativas de mercado, tornam este processo atrativo para a produção de hidrogênio. No entanto, assim como a fotocatalise, o processo fotobiológico ainda encontra-se em vias de pesquisa, e necessita de melhorias para torná-lo técnica e economicamente viável.

#### **2.1.2 Transporte e armazenamento de hidrogênio**

O desenvolvimento de tecnologias adequadas para o armazenamento e distribuição do hidrogênio é um grande desafio à consolidação da economia baseada neste

combustível. Suas propriedades tais como elevada difusividade, baixa densidade do gás e do líquido, baixa massa molecular e elevada inflamabilidade, juntas, conferem ao hidrogênio alguns obstáculos de segurança ao seu transporte, armazenamento e utilização (RAMAGE, 2004).

O hidrogênio pode ser armazenado e transportado como um gás pressurizado ou um líquido criogênico, ou ainda pode ser combinado a uma matriz metálica na forma de hidretos metálicos (RAMAGE, 2004).

Os sistemas de armazenamento de gás em alta pressão são os mais comuns para o armazenamento de hidrogênio. O principal problema na compressão de um gás como o hidrogênio é o grande consumo de energia. No estado líquido, o hidrogênio não precisa ser armazenado sob altíssimas pressões. No entanto, para mantê-lo na temperatura requerida para a sua liquefação ( $-253^{\circ}\text{C}$ ), são gastos cerca de 30% a 40% da energia do hidrogênio. Os hidretos metálicos de lítio, magnésio, berílio, sódio, entre outros, são os principais métodos de armazenamento de hidrogênio de forma segura e sob baixíssimas pressões, no entanto, os hidretos são capazes de estocar pouca energia por unidade de massa (SAKINTUNA *et al.*, 2007).

### 2.1.3 O hidrogênio e a célula de combustível

Como resultado da ascensão da "Economia do Hidrogênio", a célula de combustível, também chamada de pilha a combustível, tem se destacado no cenário atual como uma das tecnologias mais promissoras para a geração de energia elétrica (LINARDI, 2008). Estas células são equipamentos capazes de converter a energia química de certos combustíveis em energia elétrica, sem a necessidade de combustão, com maior eficiência e menores emissões de poluentes que os equipamentos atuais. O melhor combustível para pilhas é o hidrogênio.

Diferentemente dos motores de combustão interna, que têm sua eficiência teórica máxima determinada pelo ciclo de Carnot, a eficiência teórica das células de combustível é dada pela eficiência eletroquímica, que é o quociente entre a energia livre de Gibbs e a entalpia da reação. A eficiência eletroquímica pode atingir valores entre 55 e 60%, superando o rendimento dos motores atuais (LOPES, 2006). Portanto, a

importância da célula está principalmente na sua alta eficiência (cerca de 25% a mais que motores de combustão interna). Algumas vantagens adicionais são a ausência de emissões de poluentes, quando se utiliza o hidrogênio puro, e o fato de ser silenciosa.

O Programa Brasileiro de Hidrogênio e Sistemas de Células a Combustível (PROCAC), elaborado em 2002 pelo Ministério da Ciência e Tecnologia (MCT) e, rebatizado em 2005, passando a se chamar Programa de Ciência, Tecnologia e Inovação para a Economia do Hidrogênio (PROH2) foi elaborado com o objetivo de promover ações que viabilizassem o desenvolvimento nacional da tecnologia de hidrogênio e de sistemas de célula a combustível. A intenção é de habilitar o país a se tornar um produtor internacionalmente competitivo nesta área, através do apoio ao estabelecimento de uma indústria nacional para produção e fornecimento de sistemas energéticos com células a combustível (JANNUZZI *et al.*, 2002).

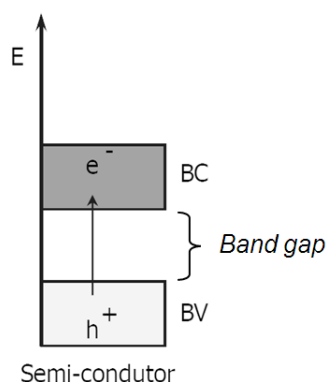
## 2.2 Fotocatálise Heterogênea

O conceito para o desenvolvimento da fotocatalise heterogênea surgiu em 1972, quando Fujishima e Honda reportaram o desenvolvimento da primeira célula fotoeletroquímica para a produção de hidrogênio e oxigênio a partir da água, utilizando eletrodos semicondutores. Desde então, os materiais semicondutores tem sido utilizados com o propósito de conversão da energia luminosa em energia química ou elétrica, surgindo assim a fotocatalise, processo catalítico em que o catalisador é um semicondutor ativado pela radiação.

### 2.2.1 Princípios da Fotocatálise

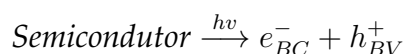
Os semicondutores possuem duas regiões energéticas: a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC). Entre estas duas regiões existe uma zona de *bandgap*, na qual não existem níveis de energia passíveis de serem ocupados por elétrons. A Figura 2.1 apresenta a os níveis de energia de um semicondutor.

A BV comporta elétrons em um estado de mais baixa energia. Quando o semi-



**Figura 2.1:** Níveis energéticos de um semicondutor.

condutor é excitado por fótons com energia igual ou superior a energia de *bandgap*, os elétrons são promovidos da BV para a BC, gerando lacunas de carga positiva na BV e condutividade elétrica na BC devido à livre movimentação dos elétrons através do cristal (NI *et al.*, 2007).



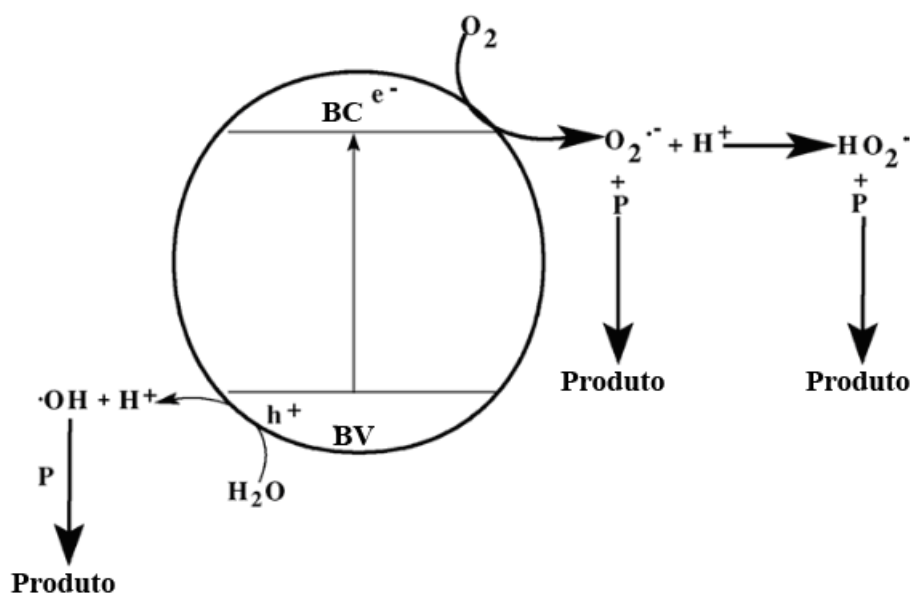
Tanto para o processo de degradação fotocatalítica de poluentes quanto para a produção fotocatalítica de hidrogênio, é necessário que ocorra a fotogeração de um par elétron/vacância no semicondutor. No entanto, o papel do par elétron/vacância é diferente nos dois processos. Na purificação fotocatalítica de ar/água, as vacâncias na banda de valência são responsáveis pela indução da decomposição dos contaminantes. A banda de condução desempenha um papel de menor importância neste processo (CHATTERJEE; DASGUPTA, 2005). Por outro lado, quando a fotocatalise é empregada para a produção de hidrogênio, os elétrons da banda de condução se tornam importantes e seu papel é provocar a redução dos cátions ( $H^+$ ) para formar moléculas de hidrogênio ( $H_2$ ).

Os elétrons e vacâncias fotogerados podem sofrer recombinação interna ou na superfície do semicondutor, provocando a dissipação da energia, que ocorre, muitas vezes, em intervalos de tempo que pode variar entre milisegundos e nanosegundos (NI *et al.*, 2007). No entanto, os elétrons e vacâncias que conseguem migrar para a superfície do semicondutor, sem que ocorra o processo de recombinação, podem reduzir ou oxidar as moléculas adsorvidas na sua superfície. As reações de oxidação e redução

são o mecanismo básico da purificação fotocatalítica de ar/água e da produção fotocatalítica de hidrogênio, respectivamente (NI *et al.*, 2007).

### Decomposição de poluentes

A fotocatalise heterogênea, para a degradação de poluentes orgânicos, ocorre em meios aerados na presença de um semicondutor e de uma fonte luminosa. O oxigênio atua como um aceptor de elétrons e, na ausência de aeração do meio, a atividade fotocatalítica é quase que completamente suprimida devido à reação de recombinação do par elétron/vacância no interior do semicondutor (CHATTERJEE; DASGUPTA, 2005).



**Figura 2.2:** Mecanismo indireto de decomposição de poluentes por fotocatalise (Figura adaptada de Chatterjee e Dasgupta (2005)).

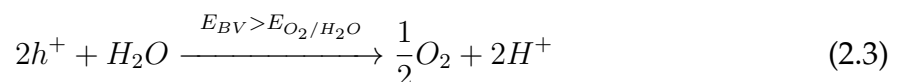
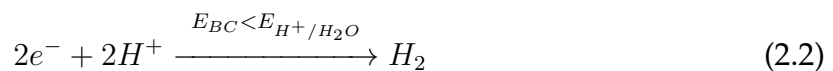
O processo se baseia na geração de agentes oxidantes fortes que acabam por degradar o poluente orgânico. Este processo é chamado de fotocatalise indireta pois, o agente responsável pela degradação do contaminante é um composto intermediário gerado durante o processo fotocatalítico. Conforme pode ser observado na Figura 2.2, a molécula de água sofre oxidação na BV do semicondutor produzindo o radical hidroxila ( $\cdot OH$ ) e o cátion ( $H^+$ ), enquanto que a molécula de oxigênio se combina ao elétron na BC formando o radical superóxido ( $\cdot O_2^-$ ) que reage com um cátion ( $H^+$ ) formando

o radical hidroperóxido ( $\bullet\text{HO}_2$ ). Estes radicais formados atacam os poluentes orgânicos provocando a mineralização destes a dióxido de carbono, água e íons inorgânicos (JARDIM, 2004).

A decomposição também pode ocorrer de forma direta, neste caso é o contaminante orgânico que é diretamente oxidado pela lacuna positiva da BV, sem que haja a necessidade da etapa intermediária de formação do radical hidroxila (SANTANA; MACHADO, 2006). Normalmente, os mecanismos direto e indireto (via radical hidroxila) de decomposição de poluentes ocorrem de forma concomitante em processos fotocatalíticos de purificação ar/água.

### Produção de hidrogênio

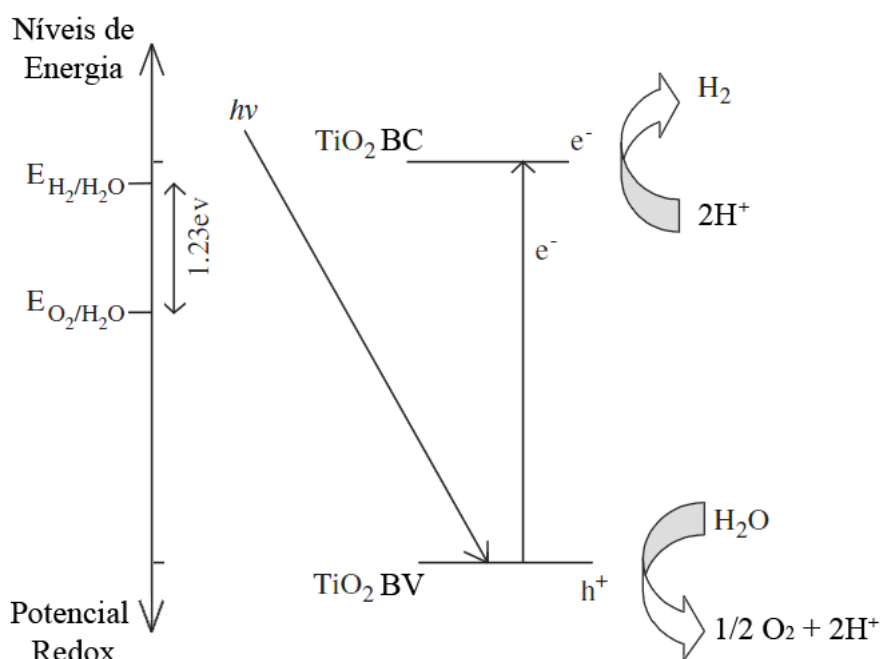
Os semicondutores quando imersos em água em condições anaeróbias e na presença de uma fonte de energia luminosa com energia superior à energia de *bandgap* ( $E_g$ ), são capazes de provocar a decomposição da molécula de água em hidrogênio e oxigênio (Equação 2.1). No entanto, para que isso ocorra é necessário que o nível de energia das suas bandas de valência e de condução sejam adequados para a redução do hidrogênio e oxidação da água. Desta forma, para a produção eficiente de hidrogênio, o nível de energia da BC deve ser mais negativo que o nível de energia da redução do hidrogênio ( $E_{\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}}$ ) enquanto que o nível de energia da BV deve ser mais positivo que o nível de energia da oxidação da água ( $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}$ ) (ASHOKKUMAR, 1998; NI *et al.*, 2007), conforme indicado pelas Equação 2.2 e Equação 2.3.



A produção fotocatalítica de hidrogênio utilizando dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ )



como catalisador é apresentada na Figura 2.3.



**Figura 2.3:** Mecanismo para a produção fotocatalítica de hidrogênio em  $\text{TiO}_2$  (Figura adaptada de Ni *et al.* (2007)).

Como se pode observar na Figura 2.3, as vacâncias foto geradas da BV oxidam a água em oxigênio e cátions hidrogênio. Os cátions são então reduzidos a hidrogênio molecular na BC. A obtenção de oxigênio por este processo é algo questionável, pois raros foram os relatos que indicassem a possibilidade de obtenção deste sob condições ambientes (MILLS; HUNTE, 1997). Neste sentido, tem sido proposto que o oxigênio permanece adsorvido à superfície do semiconductor e/ou reage formando complexos e peróxido de hidrogênio; ou ainda, provoca a oxidação da superfície do catalisador (PATSOURA *et al.*, 2007).

### Cinética das reações fotocatalíticas

As reações fotocatalíticas de decomposição de poluentes se ajustam ao modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood para reações unimoleculares (KONSTANTINOU; ALBANIS, 2004). Este modelo cinético prevê a existência das etapas de adsorção do reagente na superfície do catalisador, reação superficial e dessorção dos produtos, sendo a etapa

de reação superficial responsável pela cinética de reação. Neste modelo, a taxa da reação ( $r_i$ ) é uma função da velocidade específica da reação superficial ( $k_s$ ), da concentração do reagente ( $C_i$ ) e da constante de adsorção do reagente na superfície do catalisador ( $K$ ), conforme apresentado na Equação 2.4.

$$-r_i = \frac{-dC_i}{dt} = \frac{k_s K C_i}{1 + K C_i} \quad (2.4)$$

Para soluções diluídas, pode-se assumir um modelo de pseudoprimeira ordem uma vez que o termo  $K C_i$  no denominador da Equação 2.4 é negligenciável. Obtêm-se assim a Equação 2.5 que, quando integrada permite a obtenção da Equação 2.6.

$$\frac{-dC_i}{dt} = k_s K C_i \quad (2.5)$$

$$\ln \left( \frac{C_{i0}}{C_i} \right) = k_s K t = k t \quad (2.6)$$

Na Equação 2.6 as constantes de reação superficial,  $k_s$ , e de equilíbrio de adsorção,  $K$ , são integradas em uma única constante  $k$ , chamada de constante cinética aparente de reação. O valor de  $k$  pode ser obtido experimentalmente conhecendo-se a concentração do reagente,  $C$ , em diferentes tempos ao longo da reação.

## 2.2.2 Sistema Fotocatalítico

Uma reação fotocatalítica heterogênea somente pode ocorrer na presença de um catalisador e de uma fonte de radiação, sendo estes os elementos principais em um sistema fotocatalítico. O arranjo destes elementos é bastante flexível, existindo reatores com diversas geometrias (SOARES, 2005). As principais variações estão no tipo de catalisador, na forma de uso do catalisador (que pode ser em suspensão ou suportado), no tipo de iluminação (que pode ser solar ou artificial), e na posição da fonte luminosa, que pode ser submergida, externa ou distribuída por meio ótico (TAFFAREL, 2007).

Os elementos principais - catalisador e radiação luminosa - passam as ser discutidos com mais detalhes a seguir.

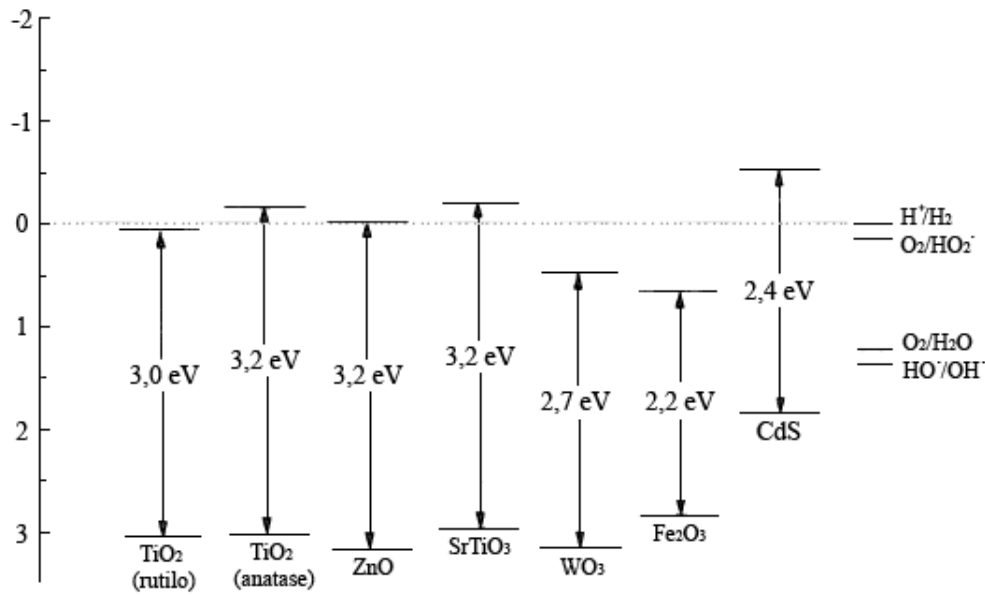
### Catalisadores

Conforme mencionado anteriormente, os sólidos semicondutores são empregados como catalisadores para a fotocatalise heterogênea. Estes são capazes de promover elétrons da BV para a BC quando submetidos a uma fonte de radiação de energia adequada. Os materiais que apresentam tal característica são os óxidos ou sulfetos metálicos, como por exemplo:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{GaS}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , entre outros (HOFFMANN *et al.*, 1995). Outras características desejáveis são: elevada estabilidade química e fotoquímica, resistência à corrosão, elevada área superficial, distribuição uniforme de tamanho de partícula e baixo custo.

Contudo, para que o processo fotocatalítico ocorra, é necessário que os níveis de energia BV e BC do semicondutor sejam adequados ao potencial de oxidação e redução das espécies químicas envolvidas. A Figura 2.4 apresenta a posição energéticas das bandas de valência e condução de alguns semicondutores e potenciais redox importantes para a fotocatalise. Como é possível observar, para que ocorra a fotoredução de uma espécie, a BC do semicondutor deve ser mais negativa que o potencial de redução desta espécie. Já para que ocorra a oxidação é necessário que a BV seja mais positiva que o potencial de oxidação da espécie química.

Para a produção de hidrogênio, em particular, é requerido que os níveis de energia BV e BC do semicondutor sejam adequados ao potencial redox da água, de forma a permitir a quebra da molécula de água. Assim, alguns semicondutores podem apenas oxidar ( $\text{WO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) ou reduzir ( $\text{GaS}$ ) a água, não sendo, portanto, adequados para este processo. Adicionalmente, os semicondutores devem possuir energia de *bandgap* relativamente baixa, de forma a permitir o aproveitamento eficiente da energia. A Tabela 2.1 apresenta a energia de *bandgap* e comprimento de onda de absorção característico de alguns semicondutores empregados na fotocatalise (TAFFAREL, 2007).

Dentre os catalisadores apresentados na Tabela 2.1, o  $\text{TiO}_2$  é o que vem apresentando melhores resultados, segundo dados da literatura. Este catalisador reúne



**Figura 2.4:** Posição das bandas de condução e de valência de vários semicondutores e potenciais redox úteis a pH 0 (Figura adaptada de Mills e Hunte (1997)).

características tais como: natureza não tóxica, insolubilidade em água, estabilidade química, baixo custo, resistência à corrosão e alta atividade catalítica. Apesar das vantagens do  $\text{TiO}_2$  algumas alternativas tem sido buscadas, como por exemplo, o  $\text{ZnO}$ . Este material possui características bastante similares ao  $\text{TiO}_2$  e é ainda mais barato. Adicionalmente, existem relatos de que o catalisador de  $\text{ZnO}$  apresenta desempenho superior na decomposição fotocatalítica de compostos fenólicos (KHODJA *et al.*, 2001; DANESHVAR *et al.*, 2004) e elevada atividade na faixa de radiação visível (SAKTHIVEL *et al.*, 2003; LU *et al.*, 2009).

**Tabela 2.1:** Energia de *bandgap* e comprimentos de onda absorvido por alguns semicondutores.

Semicondutor	$E_g$ (eV)	$\lambda$ (nm)
CdS	2,4	517
SrTiO <sub>3</sub>	3,2	388
TiO <sub>2</sub> (rutilo)	3,0	413
TiO <sub>2</sub> (anatase)	3,2	388
ZnO	3,2	388
ZnS	3,6	344
WO <sub>3</sub>	2,7	443
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,2	539

Os maiores desafios no campo de pesquisa e desenvolvimento de novos catalisadores para a fotocatalise está no efetivo aproveitamento da energia do sol. Atualmente, os catalisadores que tem se mostrado mais promissores tanto para a desinfecção quanto para a produção de hidrogênio apresentam melhor desempenho quando excitados na região do UV próximo (380-200 nm), que corresponde apenas a 5% da energia solar que atinge a superfície da Terra. Como se pode observar, a maior parte dos semicondutores apresentados na Tabela 2.1, absorvem na região do UV próximo, necessitando, portanto, de luz artificial para a realização do processo.

Dentre os fatores mais importantes em um sistema fotocatalítico está a configuração do catalisador, que pode ser em suspensão na solução ou imobilizado em suportes estacionários.

#### *Catalisadores em suspensão*

O emprego de catalisador em suspensão resulta em uma melhor eficiência do processo, uma vez que a operação ocorre na ausência de limitações por transferência de massa, e esta configuração propicia uma maior irradiação da superfície catalítica, pois os catalisadores possuem maior área superficial exposta. No entanto esta configuração não é adequada para a operação em larga escala, pois a necessidade de uma etapa de remoção do catalisador torna o processo oneroso. Por outro lado, o uso de catalisador em suspensão é ideal para a determinação de dados cinéticos de reação, sendo por esta razão, muito empregado em escala laboratorial.

#### *Catalisadores imobilizados*

Os catalisadores imobilizados possuem a vantagem da eliminação da etapa de separação do catalisador. No entanto, diversas dificuldades podem ser encontradas na operação de um sistema com catalisadores imobilizados, sendo os principais: a desativação por depósito de impurezas; a perda de carga em reatores de leito fixo; além das limitações por transferência de massa. É desejável que o suporte além de permitir a imobilização do catalisador também agregue algumas propriedades a este, podendo agir como um co-catalisador (PIRKANNIEMI; SILLANPää, 2002).

## Radiação luminosa

A radiação é definida com base no catalisador utilizado, pois o comprimento de onda deve ser tal que forneça a energia mínima para a promoção de elétrons da BV para a BC, e esta energia mínima varia de um catalisador para outro, conforme foi apresentado na Tabela 2.1. Desta forma, encontra-se na literatura diversos tipos de sistemas fotocatalíticos com iluminação artificial ultravioleta (BAMWENDA *et al.*, 1995; WUTKE, 2006) e solar (KONDARIDES *et al.*, 2008; YANG; CHAN, 2009; LU *et al.*, 2009; ROSSELER *et al.*, 2010), sendo que este último vem sendo mais amplamente estudado nos últimos anos devido às pesquisas em semicondutores capazes de aproveitar a energia proveniente da radiação solar.

Nas reações fotocatalíticas a contribuição da intensidade de radiação geralmente é integrada a constante cinética da reação  $k$ , uma vez que este parâmetro é mantido constante ao longo dos experimentos. Segundo Ollis *et al.* (apud TAFFAREL, 2007), existe uma dependência não linear entre a intensidade de radiação e a velocidade de uma reação fotocatalítica, conforme apresentado na Equação 2.7:

$$k \propto I^p \quad (2.7)$$

onde  $k$  é a constante cinética da taxa de reação,  $I$  é a intensidade de radiação e  $p$  é uma constante que varia entre 0,5 e 1, sendo uma função da intensidade da radiação. Para baixa intensidade,  $p$  é igual a unidade, enquanto que para intensidade elevada  $p$  tende a 0,5 devido a limitação do aproveitamento dos fótons que ocorre nesta condição.

A energia do fóton é uma função do comprimento de onda da radiação, conforme a Lei de Planck (Equação 2.8), sendo  $h$  a constante de Planck e  $c$  a velocidade da luz.

$$E_{fóton} = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (2.8)$$

Uma vasta revisão sobre a configuração de reatores fotocatalíticos, posição e tipo da fonte luminosa é apresentada por Taffarel (2007).

### 2.2.3 Quantificação da eficiência de reação

Existem inúmeros trabalhos científicos envolvendo a fotocatalise heterogênea com os mais diferentes objetivos. Entretanto, até hoje é difícil definir o desempenho de um processo fotocatalítico, uma vez que falta padronização nos parâmetros experimentais a serem avaliados (JARDIM, 2004).

A literatura apresenta algumas relações que permitem quantificar e comparar os diversos trabalhos na área da fotocatalise. O principal deles é o rendimento quântico, o qual representa o número de moléculas que reagem por unidade de fótons absorvidos pelo sistema. Também é possível determinar a eficiência de absorção de fótons e o consumo energético dos processos através de uma coleta de dados adequada.

#### Rendimento Quântico e Eficiência

O rendimento quântico,  $\phi$ , de uma reação fotocatalítica é definido, segundo Mills e Hunte (1997), como sendo a razão entre a taxa da reação e a taxa de absorção de radiação (Equação 2.9). Este representa a quantidade de moléculas consumidas/produzidas por unidade de fótons absorvidos pelo sistema ao longo da reação, sendo a sua unidade dada em  $mol.einstein^{-1}$ .

$$\phi = \frac{\text{Taxa da reação}}{\text{taxa de absorção de fótons}}, \frac{mol/s.m^2}{einstein/s.m^2} \quad (2.9)$$

A determinação do rendimento quântico não é algo trivial, já que é necessário determinar o número de fótons absorvidos pelo sistema. Segundo Mills e Hunte (1997), a taxa de absorção de fótons é difícil de se medir, uma vez que os semicondutores irão absorver, espalhar e transmitir a luz. Além disso, a absorção de fótons é dependente da energia de *bandgap* do semicondutor (somente os fótons com energia igual ou superior a energia de *bandgap* são capazes de gerar o par elétron/lacuna) e da natureza do meio

na vizinhança da partícula semicondutora (JARDIM, 2004), o que torna bastante difícil a sua determinação.

Devido às dificuldades encontradas na determinação do rendimento quântico, a eficiência da reação fotocatalítica,  $\xi$ , foi definida por Mills e Hunte (1997) como sendo o número de moléculas consumidas/produzidas por unidade de fótons monocromáticos incidentes na janela de irradiação do reator fotocatalítico. Desta forma, tem-se a eficiência dada pela Equação 2.10.

$$\xi = \frac{\text{Quantidade de moléculas consumidas/produzidas}}{\text{Quantidade de fótons incidentes}}, \frac{\text{mol}}{\text{einstein}} \quad (2.10)$$

É importante observar que em uma reação fotocatalítica, tem-se que  $\phi > \xi$ , uma vez que a radiação absorvida pelo semicondutor é sempre inferior a radiação incidente sobre o reator fotocatalítico. Segundo Mills e Hunte (1997), a fração de fótons espalhada ou refletida pelo semicondutor pode variar entre 13 e 76% da radiação incidente.

### Consumo energético

A formação de hidrogênio ou a diminuição da concentração de um poluente orgânico, em função do tempo de irradiação ao qual o sistema tenha ficado exposto, muitas vezes não é suficiente para que um processo fotocatalítico venha a ser aplicado na prática, visto que o consumo energético, em alguns casos, é tão elevado que inviabiliza a aplicação em escalas maiores. Desta forma, para avaliação da viabilidade econômica de um processo fotocatalítico levado a efeito com radiação artificial, é importante a determinação do seu consumo energético.

Bolton (1996) propôs duas formas de quantificar o consumo energético de diferentes sistemas, independentemente da sua natureza, sendo elas: energia elétrica por unidade de massa (EE/M) e energia elétrica por ordem de magnitude por m<sup>3</sup> (EE/O). Estas duas metodologias foram definidas para o processo de purificação de água/ar e podem facilmente ser aplicadas para a produção de hidrogênio. No entanto, é requerida a mineralização total do composto orgânico, para a sua determinação.



## 2.3 Degradação fotocatalítica de Rodamina B

A Rodamina B é um corante pertencente ao grupo dos xantenos que apresenta absorvância máxima em 553 nm e formula estrutural conforme Figura 2.5. Alguns grupos de pesquisa têm utilizado este e outros corantes catiônicos do grupo xanteno para avaliar a atividade de novos catalisadores, uma vez que a determinação da atividade pode ser feita facilmente através da análise da remoção da cor (YU *et al.*, 2004; WEN *et al.*, 2009).

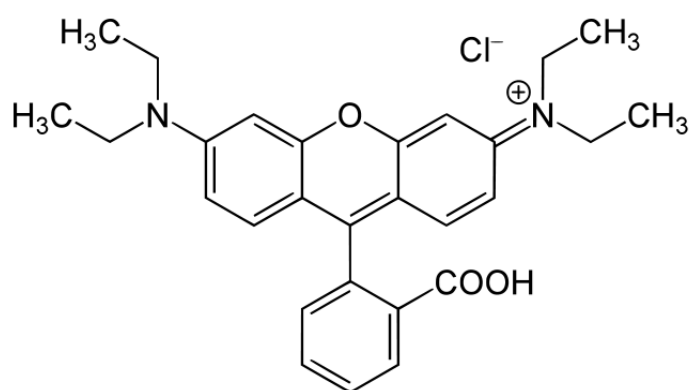


Figura 2.5: Fórmula estrutural da Rodamina B.

### 2.3.1 Variáveis Significativas

Nesta seção serão discutidas, com base na literatura, as variáveis significativas para o processo de avaliação da atividade de catalisadores por meio da degradação fotocatalítica de um composto orgânico.

#### Concentração de catalisador

A velocidade da geração de radicais  $\bullet\text{OH}$  e, conseqüentemente, da degradação dos contaminantes orgânicos, aumenta linearmente com o aumento da concentração do catalisador até um determinado valor. Acima desse valor, aqui chamado de "concentração ótima", há uma redução da velocidade de degradação. Isso é explicado pela redução da penetração da radiação no meio reacional com a adição de mais catalisa-

dor, para reatores do tipo *slurry* e pela máxima absorção da radiação, para todos os tipos de reator. A concentração ótima depende da geometria do reator, da fonte de radiação (comprimento de onda e potência) e da concentração inicial do contaminante (KONSTANTINOU; ALBANIS, 2004; GOGATE; PANDIT, 2004).

A importância da determinação experimental do valor ótimo para a concentração de catalisador está no fato de cada sistema pode possuir um ponto de ótimo característico, podendo a concentração de catalisador ótima diferir para diferentes tipos de catalisadores, substratos, geometrias, entre outros (KONSTANTINOU; ALBANIS, 2004). Ainda, busca-se evitar desperdícios de catalisador através da determinação preliminar da concentração de catalisador mais apropriada para o levantamento de dados cinéticos.

### **pH inicial do meio reacional**

O pH do meio produz um efeito complexo sobre a taxa de uma reação fotocatalítica, uma vez que muitos óxidos semicondutores apresentam comportamento anfótero, que influencia na carga superficial dos fotocatalisadores quando em solução (SAKTHIVEL *et al.*, 2003). Gogate e Pandit (2004) descrevem o efeito do pH como sendo dependente das interações eletrostáticas entre o composto orgânico que se deseja oxidar e a superfície do catalisador. Portanto, o efeito combinado do par catalisador - composto orgânico é que determina a influência desta variável no processo de degradação.

Segundo Gogate e Pandit (2004) a adsorção e a taxa de degradação de um composto orgânico tendem ao máximo no ponto isoelétrico ou ponto de carga zero (zpc) do catalisador. Este ponto é caracterizado pela ausência de cargas na superfície do catalisador quando em solução aquosa. O ponto isoelétrico do catalisador  $\text{TiO}_2$  é em pH 6,8 (KONSTANTINOU; ALBANIS, 2004), já o catalisador  $\text{ZnO}$  possui ponto isoelétrico em pH 9 (AKYOL; BAYRAMOGLU, 2005; LU *et al.*, 2009). Especificamente, para a degradação de substâncias catiônicas, espera-se que a adsorção e, conseqüentemente, a degradação, sejam favorecidas em pH maiores que o zpc do catalisador, uma vez que o catalisador possui carga superficial negativa quando em meio mais alcalino que o seu ponto isoelétrico.

Uma vez que o efeito do pH não pode ser generalizado, é recomendado que as condições ótimas de pH sejam levantadas em laboratório caso não exista na literatura relatos de sistemas operando em condições similares(GOGATE; PANDIT, 2004).

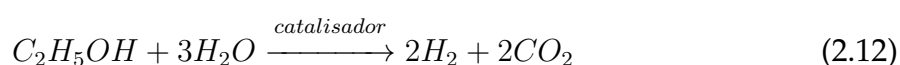
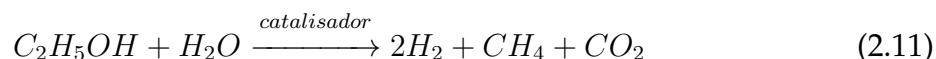
## 2.4 Produção fotocatalítica de hidrogênio

Sabe-se que a produção fotocatalítica de hidrogênio a partir da água é possível. No entanto, a rápida recombinação de elétrons e vacâncias, a possibilidade de ocorrência da reação inversa, formando novamente moléculas de água e a baixa atividade dos semicondutores na região de radiação visível, são algumas das principais barreiras que impedem a elevação de eficiência deste processo. Na tentativa de minimizar estes problemas, diversos grupos de pesquisa têm investido no estudo de maneiras para contorná-los. A adição de compostos orgânicos ou sais inorgânicos para atuarem como agentes de sacrifício, impedindo a rápida recombinação do par elétron/vacância e a reação inversa, foi uma das alternativas encontradas (LEE *et al.*, 2001; LI *et al.*, 2003; NADA *et al.*, 2005). Outros pesquisadores tiveram seu foco na modificação dos catalisadores através da deposição de metais, como objetivo de redução da recombinação; e do uso de semicondutores dopados ou sensibilizados pela ação de corantes para o melhor aproveitamento da radiação solar (CHOI *et al.*, 1994; SAKTHIVEL *et al.*, 2003; ROSSELER *et al.*, 2010; CHATTERJEE, 2010).

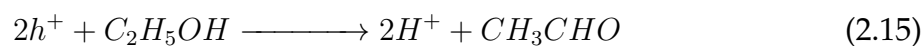
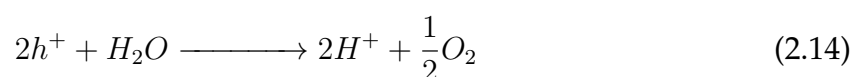
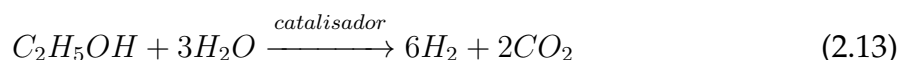
Pesquisas realizadas nas últimas três décadas mostraram que é possível produzir hidrogênio sob condições ambientes de temperatura e pressão a partir do uso de uma mistura de água e álcool (AL-MAZROAI *et al.*, 2007; NADA *et al.*, 2005; STRATAKI *et al.*, 2007). Os alcoóis mais estudados são o metanol e o etanol e nestes estudos, obtiveram-se taxas de produção de hidrogênio muito maiores que as obtidas na dissociação da água pura para ambos. No entanto, o etanol tem se mostrado mais atrativo para a produção de hidrogênio, pois está disponível a um baixo custo de produção, é fácil e seguro para se transportar, manusear e estocar; não é tóxico e pode ser produzido em grandes quantidades a partir de fontes renováveis. Além disso, para o Brasil, que apresentou um importante crescimento na produção de etanol de cana nos últimos anos, é de grande importância o desenvolvimento de processos de geração de hidrogênio a partir deste álcool.

### 2.4.1 Reações envolvidas

A produção fotocatalítica de hidrogênio a partir de soluções de água e etanol possui, segundo Mizukoshi *et al.* (2007), um mecanismo de reação caracterizado pela existência de duas reações em paralelo:



Outro mecanismo proposto é o apresentado por Strataki *et al.* (2007), o qual é apresentado nas equações 2.13, 2.14 e 2.15. A formação do intermediário  $CH_3CHO$ , nem sempre é verificada pois pode ocorrer a degradação deste, aparecendo novos intermediários como aldeídos e ácidos orgânicos em fase líquida. Em fase gasosa, contrariando o mecanismo de Mizukoshi *et al.* (2007), só foi detectado o hidrogênio e dióxido de carbono.



### 2.4.2 Parâmetros relevantes

#### Catalisadores que estão sendo testados

Dentre os principais semicondutores testados para a produção fotocatalítica de hidrogênio, o mais estudado é o  $TiO_2$  (P-25, Degussa). Sua composição é de aproxi-

madamente 70% anatase e 30% rutilo, com área superficial específica de cerca de  $50 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  e tamanho de partícula de aproximadamente 30 nm. O dióxido de titânio apresenta *bandgap* favorável para a produção de hidrogênio (é adequado ao potencial redox da água), é estável quimicamente, resistente a corrosão, possui natureza não tóxica, é insolúvel em água, além de apresentar baixo custo e, por esta razão, tem sido investigado exaustivamente. Sua principal desvantagem é ser excitado na região do UV próximo, que corresponde a 5% da energia solar que atinge a face da terra.

A produção de hidrogênio pode, em princípio, ocorrer na presença de  $\text{TiO}_2$  puro pois a energia dos elétrons foto gerados, tanto pelo rutilo como pela anatase é suficiente para reduzir o hidrogênio da água. No entanto, a força motriz da reação é pequena e o  $\text{TiO}_2$  é considerado praticamente inativo para a liberação de hidrogênio.

As principais linhas de pesquisa em catalisadores, têm seu foco na modificação de catalisadores através da deposição de metais (KONDARIDES *et al.*, 2008; SAKTHIVEL *et al.*, 2004) para, desta forma, promover a elevação da produtividade da reação fotocatalítica na região do UV próximo por meio da supressão parcial da recombinação elétron-vacância. Além disso, muitas tentativas têm sido feitas para melhorar a eficiência do catalisador  $\text{TiO}_2$ , mudando a sua resposta espectral para a região do visível, através de *doping* com cátions, com ânions e modificações químicas com o carbono (NI *et al.*, 2007). Em todos os casos o objetivo é reduzir o *bandgap* do semiconductor ou introduzir estados de *intrabandgap*. O emprego de corantes para a absorção da radiação visível foi estudado por Chatterjee (2010), que empregou métodos de sensitização do catalisador  $\text{TiO}_2$  com diversos corantes, obtendo resultados interessantes.

A deposição de Pt sobre o  $\text{TiO}_2$  é o método mais aceito para a elevação da produtividade deste semiconductor na região UV, havendo um consenso com relação à melhor eficiência (KONDARIDES *et al.*, 2008; SAKTHIVEL *et al.*, 2004; STRATAKI *et al.*, 2007). Esta técnica provoca o decréscimo da taxa de recombinação elétron-vacância, além de permitir uma melhor separação de cargas. O papel do metal é bombear os elétrons foto gerados do semiconductor, aumentando a taxa de transferência de elétrons para as espécies adsorvidas, retardando a sua recombinação com as vacâncias. Quando dopado com metais de alta valência ( $\text{W}^{6+}$ ,  $\text{Ta}^{5+}$  e  $\text{Nb}^{5+}$ ) ocorre um aumento da produção de hidrogênio e o oposto se verifica com metais de baixa valência ( $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,

Li<sup>+</sup>). Além disso, a taxa é dependente da carga de dopante.

Os pesquisadores que têm trabalhado com Pt-TiO<sub>2</sub> (KONDARIDES *et al.*, 2008; PATSOURA *et al.*, 2007; STRATAKI *et al.*, 2007) chegaram a conclusão de que a taxa de liberação de hidrogênio não depende de detalhes estruturais da superfície da platina, não é sensível a área superficial do catalisador e não depende do método de preparação do semicondutor. No entanto, é afetada pela estrutura cristalográfica do TiO<sub>2</sub> e é fortemente dependente do pH do meio. Estudos desenvolvidos por Rosseler *et al.* (2010) confirmam a forte dependência da taxa de produção de hidrogênio com a estrutura cristalina do TiO<sub>2</sub>. Nestes estudos, foram sintetizados catalisadores de Pt-TiO<sub>2</sub> com diferentes composições percentuais de anatase e rutilo, resultando em variações significativas no rendimento da reação para produção de hidrogênio, sendo a razão anatase/rutilo 50:50 a que apresentou resultados mais promissores.

Outro catalisador com potencial para a produção de hidrogênio é o ZnO, que conforme pode ser visto na Tabela 2.1, possui a mesma energia de *bandgap* e comprimento de onda de absorção do TiO<sub>2</sub> na sua forma cristalina anatase. Embora tenha sido feita uma vasta busca, não foi encontrada referência a produção de hidrogênio utilizando ZnO como catalisador, na literatura científica. No entanto existem relatos da sua elevada atividade para a degradação de contaminantes, tais como benzeno, tolueno, clorofenol, clorobenzeno, clorofórmio, diclorometano, tetracloreto de carbono, entre outros (HARIHARAN, 2006). Além disso, o trabalho de Khodja *et al.* (2001), Daneshvar *et al.* (2004), revela que o ZnO possui desempenho superior ao TiO<sub>2</sub> na decomposição fotocatalítica de compostos fenólicos. O fato de existirem relatos indicando que o ZnO apresenta boa atividade para processos de degradação de contaminantes, é um bom indício de que este tem potencial para a produção de hidrogênio. Além disso, existem relatos da utilização de ZnO combinado com CdS formando uma heteroestrutura capaz de produzir hidrogênio a partir da radiação solar simulada (WANG *et al.*, 2009; WANG *et al.*, 2010).

### **Concentração de catalisador**

Para reações com catalisador em suspensão, observa-se que a velocidade de produção de hidrogênio aumenta com o aumento da concentração do catalisador até um

determinado limite, a partir do qual, a velocidade passa a diminuir. O ponto de máxima produtividade é chamado de ponto de concentração ótima, e é uma função da geometria do reator, da fonte de radiação (comprimento de onda, potência e intensidade) e da composição da solução água-etanol. A existência de um máximo é explicada pela redução da incidência de radiação de forma uniforme sobre o meio reacional provocada pelo aumento excessivo da concentração de catalisador e consequente turbidez do meio.

Em reatores que utilizam catalisadores imobilizados, pode-se observar um aumento da eficiência da reação, que é influenciado apenas pela concentração de substâncias adsorvidas em sua superfície. Quando a quantidade de catalisador é baixa, os centros ativos do catalisador podem estar totalmente saturados impedindo que a reação tenha rendimentos superiores (STRATAKI *et al.*, 2007). No experimento realizado por Strataki *et al.* (2007), a produção de hidrogênio foi avaliada para o tratamento fotocatalítico de uma solução contendo 50% de água e 50% de etanol, para as concentrações de 0,08 g/L, 0,16 g/L e 0,32 g/L de catalisador Pt-TiO<sub>2</sub>. Os resultados indicam um aumento significativo da produção de hidrogênio para a maior concentração.

### **Natureza do álcool**

A produção de hidrogênio em um sistema fotocatalítico é possível na presença de todos os alcoóis alifáticos de cadeia pequena, pois estas são mais facilmente quebradas. Para moléculas maiores e mais complexas, o processo de degradação ocorre através de inúmeras reações intermediárias, que tornam o processo mais lento, além disso a mobilidade de cadeias maiores dificulta os processos de adsorção favorecendo a recombinação (PATSOURA *et al.*, 2007). Diversos alcoóis vem sendo testados, dentre eles, o metanol, o etanol, o propanol e o butanol são os mais largamente estudados (PATSOURA *et al.*, 2007; STRATAKI *et al.*, 2007).

Patsoura *et al.* (2007), realizaram experimentos com a irradiação solar (artificial) de soluções de metanol, etanol, propanol e butanol, usando Pt-TiO<sub>2</sub> em suspensão. Foi observado que, em todos os casos, a adição de pequena quantidade de alcoóis ao sistema é capaz de elevar a produtividade da reação, sendo a comparação realizada com água pura, no entanto as maiores taxas foram observadas para o etanol e o metanol,

respectivamente.

Estudo semelhante foi desenvolvido por Strataki *et al.* (2007). Neste estudo foi avaliada a influência do emprego de metanol, etanol, isopropanol e n-butanol como agentes de sacrifício para a obtenção de hidrogênio a partir de um sistema fotocatalítico composto por radiação UV, catalisador Pt-TiO<sub>2</sub> imobilizado e soluções alcoólicas 5% em volume. Segundo os autores, o etanol foi o mais eficiente e, surpreendentemente, o metanol foi o menos eficiente dentre os quatro alcoóis estudados. Esse resultado contradiz diversos estudos que indicam que o metanol apresenta a mais elevada produtividade dentre os alcoóis (NI *et al.*, 2007), no entanto, os autores se justificam indicando que para concentrações mais elevadas o metanol apresenta resultado similar ao do etanol.

### **Concentração de etanol**

A produção de hidrogênio é possível mesmo na ausência de um agente de sacrifício, porém a eficiência da reação é bastante baixa. Conforme mencionado na seção anterior, a adição de pequena quantidade de alcoóis ao sistema é capaz de elevar a produtividade da reação, pois o etanol age como um reagente de sacrifício, doando elétrons, ocupando as vacâncias positivas e, portanto, prevenindo a recombinação elétron vacância (STRATAKI *et al.*, 2007).

Patsoura *et al.* (2007), investigaram o efeito da adição de etanol ao meio em concentrações variando entre 0 e 8,91 M, em um sistema reacional contendo Pt-TiO<sub>2</sub> em suspensão utilizando tanto radiação UV quanto solar. Os resultados obtidos permitem observar que o aumento da concentração de etanol resulta no aumento da taxa máxima de produção de hidrogênio, tanto sob radiação UV quanto solar. É interessante observar que a taxa máxima obtida para a solução de etanol é mais de 70 vezes superior a obtida com água pura.

Os ensaios desenvolvidos pelo grupo de Strataki *et al.* (2007) foram realizados em uma faixa que vai de 0 a 100% de etanol no sistema fotocatalítico. Foi possível observar que até mesmo uma concentração de apenas 1% de etanol permite um significativo aumento na produção de hidrogênio e que o aumento de 1 a 80% na concentração



resulta em um aumento tanto da taxa inicial quanto da taxa máxima de produção de hidrogênio. À medida que o percentual de etanol aumenta a taxa de produção de hidrogênio aumenta abruptamente atingindo seu máximo e a partir daí tende a saturação, o que, segundo os autores, justifica a queda na taxa observada na ausência de água.

### Temperatura e pH do meio

Um dos fatores que torna a fotocatalise um processo economicamente atrativo é a baixa temperatura requerida para que o processo ocorra, estando a temperatura ideal na faixa entre 20 e 80°C (SOARES *et al.*, 2007). Segundo (HERRMANN, 1999), quando a temperatura do sistema cai abaixo de 20°C, a taxa global da reação diminui devido ao aumento da energia de ativação. Isto ocorre devido à maior dificuldade de dessorção dos produtos ou intermediários de reação. Por outro lado, para temperaturas superiores a 80°C a adsorção dos reagentes passa a assumir o papel de etapa limitante, também reduzindo a taxa global da reação.

Estudos desenvolvidos por Patsoura *et al.* (2007), para avaliação da influência da temperatura em uma faixa de 40 a 80°C para uma solução de água e etanol (0,86mM) irradiada com luz solar na presença de Pt-TiO<sub>2</sub>, mostraram que, com o aumento da temperatura de 40 para 80°C houve um aumento da taxa máxima de produção de hidrogênio acompanhado por uma redução no tempo de aparecimento dos picos de máximo. Segundo o autor, este efeito pode ser relacionado com: a redução da quantidade de oxigênio dissolvido na solução com o aumento da temperatura; a maior facilidade de dessorção das espécies adsorvidas com a elevação da temperatura; ou ainda a aceleração de outras reações catalíticas que ocorrem independentemente da luz.

A facilidade de adsorção das espécies etanol e água em um dado catalisador é dependente do pH do meio, por este motivo, a influência do pH do meio sobre a reação fotocatalítica é bastante complexa. Patsoura *et al.* (2007), investigaram a influência do pH sobre a performance fotocatalítica de água pura e de uma solução de etanol (28,6 mM), ambas irradiadas com luz UV na presença de Pt-TiO<sub>2</sub>. Os ensaios foram realizados para soluções com pH 2, 6 e 10. Os resultados permitiram concluir que o pH afeta a taxa de produção de hidrogênio tanto para a água pura quanto para a solu-

ção de etanol, em ambos os casos a reação foi favorecida pelo uso de soluções neutras ou básicas. Este resultado foi atribuído ao aumento da concentração de grupos  $\text{OH}^-$  fisisorvidos na superfície do semicondutor. Resultados similares foram obtidos por Karakitsou e Verykios (1992) com catalisador de Pt-1%  $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$  para a produção de hidrogênio a partir da água.

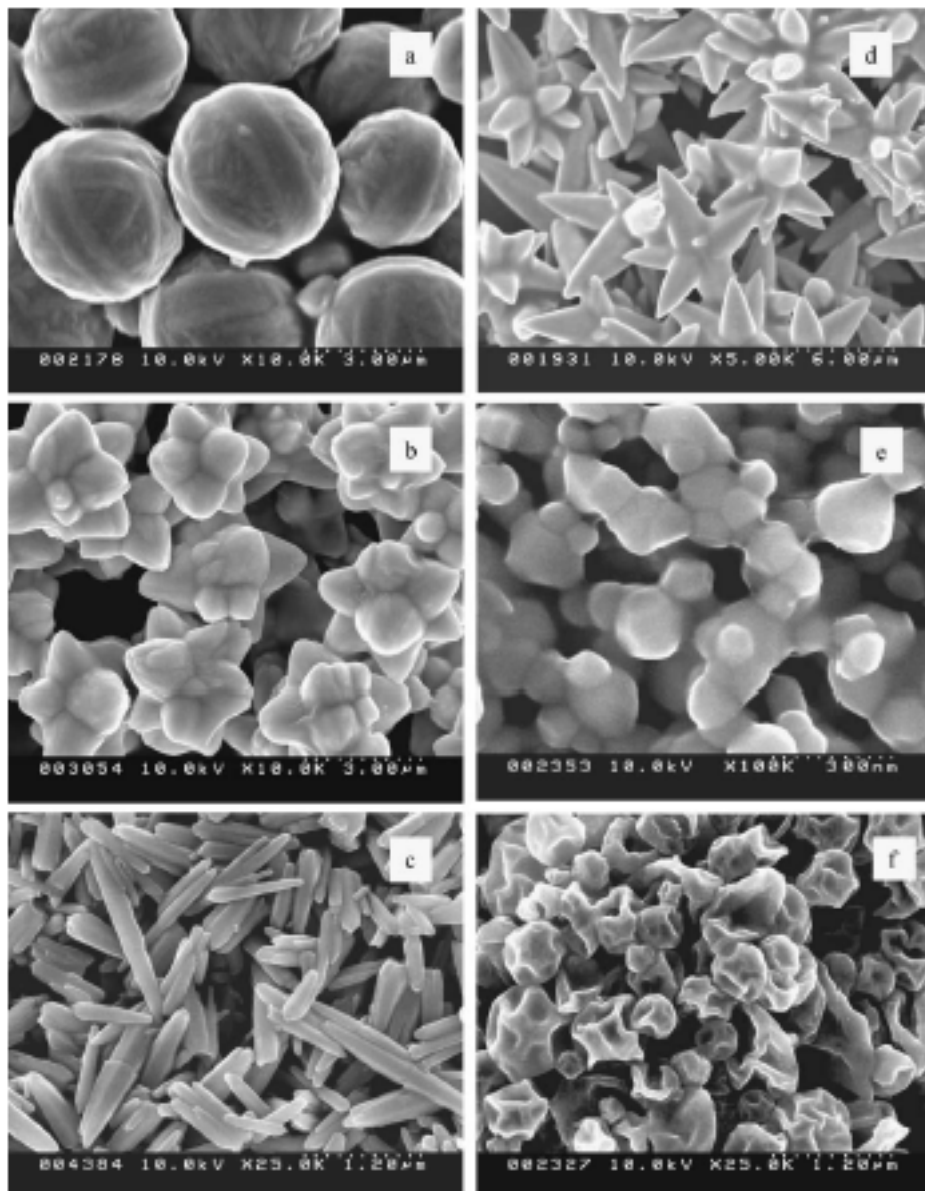
## 2.5 O catalisador ZnO

O óxido de zinco (ZnO) é um material utilizado em uma larga gama de aplicações. Devido as suas propriedades químicas superficiais e ópticas e ao seu comportamento semicondutor, este material tem sido muito utilizado como catalisador para a produção de diversos produtos pela indústria química, como pigmento branco para tintas e na produção de eletrodos para aplicação em células solares (WOLL, 2007).

Como semicondutor o ZnO possui energia de *bandgap* de 3,2 eV, que favorece as aplicações ópticas e elétricas deste material na região do espectro UV (JANOTTI; WALLE, 2009). A elevada mobilidade eletrônica e condutividade térmica do ZnO aliada a ocorrência de excitação dos elétrons em uma larga faixa de comprimentos de onda (JANOTTI; WALLE, 2009), faz do ZnO um semicondutor conveniente para aplicações em vários processos fotoquímicos. Por esta razão, as propriedades semicondutoras do ZnO têm sido muito exploradas recentemente para aplicações como catalisador em processos fotocatalíticos de degradação de compostos orgânicos (DANESHVAR *et al.*, 2004; HARIHARAN, 2006; SAKTHIVEL *et al.*, 2003; YANG; CHAN, 2009; YU *et al.*, 2004). Conforme mencionado na Subseção 2.2.2, o óxido de zinco vem surgindo como uma alternativa ao dióxido de titânio para aplicações em fotocatalise.

No que diz respeito às propriedades morfológicas do óxido de zinco, sabe-se que a cristalinidade, forma e tamanho dos cristalitos são fortemente influenciadas pelo processo de síntese e pelo crescimento dos grãos. Segundo Haneda e Li (2003), o ZnO possui uma grande diversidade de formas, tais como esférica, elipsoidal, prismática, irregular, entre outras Figura 2.6; e tamanho de partículas, as quais tem influência sobre o desempenho do catalisador. Diversos grupos de pesquisa (BARUAH; DUTTA, 2009; HARIHARAN, 2006; JUNG *et al.*, 1997; YU *et al.*, 2004) têm investido na síntese de nano

estruturas de óxido de zinco, devido às suas propriedades texturais e defeitos superficiais, que segundo os autores, favorecem a atividade do ZnO como catalisador.



**Figura 2.6:** Microscopia eletrônica de partículas de ZnO (Figura adaptada de Haneda e Li (2003)). Na figura: a) partículas esféricas; b) agregados elipsoidais; c) bastonetes; d) agregados em forma de agulha; e) monocristal; f) partículas irregulares.



# Capítulo 3

## Materiais e Métodos

*Este capítulo se destina a descrição dos materiais e métodos empregados no desenvolvimento do trabalho de pesquisa, bem como a descrição da metodologia analítica utilizada para caracterização dos catalisadores e identificação dos produtos de interesse. O trabalho pode ser dividido em três etapas distintas: a síntese e caracterização dos catalisadores; a determinação da atividade catalítica dos catalisadores; e os ensaios para a produção fotocatalítica de hidrogênio. A metodologia e montagem experimental, bem como as análises dos produtos de cada etapa foram realizadas conforme descrito a seguir.*

### 3.1 Catalisadores

O objetivo do presente trabalho foi estudar a obtenção de hidrogênio, por fotocatalise, a partir de soluções de etanol em água, usando óxidos de zinco como catalisador. Ocorre que diferentes métodos de obtenção de ZnO estão disponíveis na literatura. Desta maneira, quatro diferentes ZnO foram sintetizados em laboratório e o seu desempenho foi comparado com os catalisadores comerciais de óxido de zinco e dióxido de titânio, usando-se a rodamina B para tal fim.

### 3.1.1 Catalisadores Comerciais

Foram dois os catalisadores comerciais empregados neste estudo. O catalisador dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) P-25 da Degussa, foi escolhido por se tratar de um catalisador amplamente utilizado em processos fotocatalíticos, sendo tomado como referência na comparação dos desempenhos dos demais catalisadores. Este catalisador possui uma área superficial de  $50 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  e um tamanho médio de partícula de 30 nm. Também foi utilizado o catalisador óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ) da Merck com 99% de pureza e área superficial de  $5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ .

### 3.1.2 Catalisadores Sintetizados

Na literatura estão disponíveis vários métodos para a síntese de catalisadores de óxido de zinco. Dentre os métodos mais comumente empregados encontra-se o método de precipitação, podendo ser alcalina ou ácida. A Figura 3.1 apresenta um esquema deste método, no qual uma solução fonte de zinco é misturada a um agente de precipitação, sendo o precipitado resultante submetido a uma etapa de secagem e calcinação para a produção do óxido.



Figura 3.1: Síntese de ZnO pelo método de precipitação.

Neste estudo, o método de precipitação foi escolhido para a síntese de três catalisadores, sendo diferentes os precursores utilizados na síntese. O quarto catalisador foi sintetizado pelo método de decomposição térmica que consiste no tratamento térmico,

na presença de oxigênio, de uma amostra de sal a base de zinco.

## Reagentes

Nitrato de zinco, acetato de zinco, e sulfato de zinco (Vetec) foram empregados como fonte de zinco para a síntese dos catalisadores. Hidróxido de amônia, carbonato de amônia e ácido oxálico (Vetec) foram utilizados como agente de precipitação. As soluções foram preparadas utilizando água destilada (Destilador GFL modelo 2008) e deionizada (Deionizador Permutation modelo DE1800 Evolution) ou álcool etílico absoluto 99,5 GL (Nuclear). Todos os reagentes apresentavam padrão analítico. Ar sintético padrão analítico 5.0 (White Martins) foi utilizado no processo de decomposição térmica.

## Metodologias de Preparação dos Catalisadores

Os catalisadores sintetizados estão relacionados na Tabela 3.1. As amostras ZnO-A a D foram preparados de acordo com diferentes métodos encontrados na literatura, conforme indicado nesta mesma Tabela.

**Tabela 3.1:** Relação de catalisadores sintetizados.

Catalisador	Referência	Reagentes
ZnO-A	(HANEDA; LI, 2003)	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> e NH <sub>4</sub> OH
ZnO-B	(HARIHARAN, 2006)	Zn(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> e C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
ZnO-C	(PEREZ-LOPEZ <i>et al.</i> , 2005)	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
ZnO-D	(YANG; CHAN, 2009)	ZnSO <sub>4</sub> e (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>

O catalisador ZnO-A foi sintetizado pelo método de precipitação alcalina a partir das soluções aquosas de nitrato de zinco e hidróxido de amônio. As soluções 0,01 molL<sup>-1</sup> de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> e 0,03 molL<sup>-1</sup> de NH<sub>4</sub>OH foram misturadas lentamente a temperatura ambiente. O precipitado foi aquecido a 90°C e mantido sob agitação por 3 horas para envelhecimento. Após a etapa de envelhecimento, a amostra foi filtrada e levada à estufa para secar a 100°C por 48 horas. Finalmente, a amostra foi calcinada a 600°C

por 2 horas (HANEDA; LI, 2003).

O catalisador ZnO-B foi preparado segundo o método de precipitação ácida, sendo precursores para esta reação o acetato de zinco e o ácido oxálico. Na síntese, 200 mL de uma solução alcoólica de  $63 \text{ gL}^{-1}$  de ácido oxálico a  $50^\circ\text{C}$  foi adicionada lentamente a 300 mL de uma solução alcoólica de  $36,6 \text{ gL}^{-1}$  acetato de zinco a  $60^\circ\text{C}$ . A mistura foi mantida aquecida e sob agitação até a formação de um precipitado denso. O precipitado foi seco a  $80^\circ\text{C}$  por 20 horas em uma estufa e então foi macerado e calcinado a  $500^\circ\text{C}$  por 2 horas (HARIHARAN, 2006).

A síntese do catalisador ZnO-C foi realizada pelo método da decomposição térmica, conforme descrito na literatura (PEREZ-LOPEZ *et al.*, 2005). Neste, uma amostra de nitrato de zinco foi desidratada em uma mufla e então calcinada sob fluxo de ar sintético ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ) em um reator tubular com taxa de aquecimento de  $2^\circ\text{C min}^{-1}$  até atingir  $400^\circ\text{C}$ . A calcinação ocorreu a  $400^\circ\text{C}$  por 4 horas.

O catalisador ZnO-D foi preparado por precipitação alcalina, utilizando sulfato de zinco como fonte de zinco e carbonato de amônia como agente precipitante. A 126 mL de uma solução 2,5 M de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  foram adicionados gota-a-gota 100 mL de uma solução 1,5 M de  $\text{ZnSO}_4$ , ocorrendo a formação do precipitado. Este, por sua vez, foi mantido sob agitação a  $45^\circ\text{C}$  por 30 minutos e então foi filtrado a vácuo e lavado com água/etanol por três vezes. O produto foi seco em estufa a  $100^\circ\text{C}$  por 24 horas, macerado e calcinado a  $600^\circ\text{C}$  por 1 hora (YANG; CHAN, 2009).

Após a síntese dos catalisadores, todos foram macerados e classificados, sendo que apenas a fração de finos, com diâmetro de partícula inferior a 60 mesh, foi utilizada nos ensaios. As amostras dos catalisadores foram armazenadas em frascos de vidro e mantidas em dessecador.

### 3.1.3 Caracterização dos Catalisadores

Para a caracterização dos catalisadores de óxido de zinco sintetizados em laboratório foram empregadas as técnicas de Fluorescência de Raios-X (FRX), Difração de Raios-X (DRX) e medidas de área específica através do método BET. A partir da ca-



racterização foi possível a identificação e quantificação dos elementos constituintes do catalisador, identificação das fases cristalinas e tamanhos de cristalitos, e determinação da área superficial das partículas, bem como seu volume de poros. Os princípios de operação dos equipamentos de caracterização e procedimentos experimentais adotados são descritos a seguir.

### **Fluorescência de Raios-X**

A fluorescência de raios-X é uma técnica não destrutiva que permite a análise qualitativa e quantitativa de elementos presentes em uma amostra. Nesta técnica, uma fonte de radiação X de elevada energia (ou radiação gama) é utilizada para provocar a excitação dos elétrons da substância que se pretende analisar. Os fótons emitidos pela fonte são absorvidos pela substância, provocando a migração dos elétrons para orbitais mais energéticos. Esse processo torna a estrutura eletrônica do átomo instável, fazendo com que os elétrons em orbitais mais energéticos decaiam de forma a preencher as lacunas presentes nos orbitais de mais baixo nível energético. No processo de decaimento do elétron, a energia é liberada sob a forma de um fóton. O espectro de energia correspondente a estas transições é único para cada tipo de elemento, permitindo fazer a sua identificação (AHUJA, 2006).

A identificação e quantificação dos elementos constituintes dos catalisadores foi realizada em um FRX da marca RIGAKU, modelo Rix3100. Para a geração de raios-X foi utilizado um tubo de ródio (Rh) e para a contagem do sinal um detector de fluxo. As amostras foram analisadas no estado sólido na forma de pastilhas compactadas contendo aproximadamente 0,8 g de amostra.

### **Área Específica**

A área superficial de catalisadores determina a acessibilidade dos reagentes aos sítios ativos, já a dimensão e formato dos poros, controlam os fenômenos difusivos, adsorção de reagente e dessorção dos produtos formados. Estes são parâmetros importantes que permitem inferir a respeito da atividade e seletividade de catalisadores sólidos.

A adsorção gasosa de  $N_2$  a 77 K pelo método de BET é rotineiramente utilizada na determinação da área específica e volume de poros de catalisadores. A técnica possibilita a construção de isotermas de adsorção e dessorção gasosa, das quais se extraem informações quanto a morfologia do catalisador.

O procedimento utilizados nas medidas de fisissorção de nitrogênio através do método BET consistiram nas seguintes etapas: pré-tratamento das amostras e a análise propriamente dita. No pré-tratamento foi realizada a secagem das amostras na temperatura de  $300^\circ\text{C}$  sob vácuo de  $5 \times 10^{-3}$  torr, por um período de 24 horas. Esse procedimento garante a remoção da umidade adsorvida na superfície do catalisador, minimizando erros. A análise foi efetuada na temperatura de  $-196^\circ\text{C}$  em equipamento ASAP, modelo 2000 da Micrometrics®.

### Difração de Raios-X

A difração de raios-X é uma técnica não destrutiva de caracterização da microestrutura de materiais cristalinos. Esta técnica consiste no espalhamento elástico dos fótons de raios-X pelos átomos do material analisado, permitindo a identificação de fases cristalinas e tamanho de cristalitos (SKOOG *et al.*, 1998). Quando um feixe de raios-X atinge um sólido cristalino com um ângulo de incidência  $\theta$ , ocorre o espalhamento do feixe tanto pelos átomos da camada superficial quanto pelos átomos das camadas mais internas. A intensidade difratada é dependente do número de elétrons no átomo, bem como da distribuição dos átomos nos vários planos da estrutura cristalina, desta forma, cada plano possui uma intensidade difratada específica o que permite a sua identificação (AHUJA, 2006).

A análise por difração de raios-X foi realizada para avaliação da natureza da fase cristalina dos catalisadores ZnO preparados conforme metodologias descritas na Subseção 3.1.2. Os difratogramas foram obtidos utilizando difratômetro de raios-X RIGAKU equipado com goniômetro ULTIMA<sup>+</sup>, através da radiação  $k\alpha$  de cobre, empregando o método do pó avaliado na faixa de  $5^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$  e velocidade de análise de 0,02 passos a cada 5 segundos.

O tamanho de partícula ( $D_{XRD}$ ) dos catalisadores foi determinado a partir do

pico de difração do plano (101) do óxido de zinco ( $2\theta = 36,3^\circ$ ) e equação de Debye-Sherrer (HONG *et al.*, 2006):

$$D_{XRD} = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.1)$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda (Cu  $k\alpha$ ),  $\theta$  é o ângulo de difração de Bragg, K é uma constante e  $\beta$  é a largura do pico em sua meia altura.

## 3.2 Determinação da Atividade dos Catalisadores

Para a determinação da atividade fotocatalítica dos catalisadores sintetizados, foram realizados ensaios de degradação de rodamina B (RB) com catalisador em suspensão e na presença de radiação UV. A rodamina B foi escolhida para atuar como substrato padrão nos ensaios de degradação devido aos seguintes fatores:

- a degradação de RB foi amplamente investigada pelo grupo de pesquisa em Reatores, Cinética e Catálise do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFRGS, sendo os parâmetros críticos da degradação deste composto conhecidos e documentados (SOARES, 2005; SOARES *et al.*, 2007);
- a RB é um corante de coloração bastante intensa, não volátil, que oferece facilidades experimentais e analíticas;
- a RB possui a desvantagem de sofrer degradação por fotólise (processo que consiste na quebra da molécula orgânica somente pela ação da luz), porém este problema é facilmente contornado pelo uso de câmaras escuras para manuseio da solução e armazenamento das amostras em frasco âmbar.

Os parâmetros avaliados para inferir a respeito da atividade dos catalisadores sintetizados foram: taxa da reação de degradação de RB e remoção de corante. Para cada catalisador foi feito um estudo para determinação da concentração e pH ótimos de operação do sistema fotocatalítico.

### 3.2.1 Reagentes

Rodamina B (Próton Química) foi utilizada para a preparação da solução padrão utilizada nos ensaios de degradação. Para o ajuste do pH da solução foram utilizados hidróxido de sódio (Próton Química) ou ácido sulfúrico (Dinâmica). A água utilizada para preparo das soluções e limpeza das vidrarias foi destilada e deionizada, respectivamente, em um Destilador GFL e Deionizador Permutation.

### 3.2.2 Metodologia dos ensaios de degradação de rodamina B

Para avaliação do desempenho dos catalisadores, foi adotada uma metodologia de teste de forma a padronizar os ensaios e permitira a comparação dos resultados dos diferentes catalisadores, nas diferentes condições de operação. Nesta seção será descrita a montagem experimental, preparação da solução, etapas da reação, coleta e análise das amostras.

A metodologia adotada para a realização dos ensaios de degradação da rodamina B é apresentada a seguir.

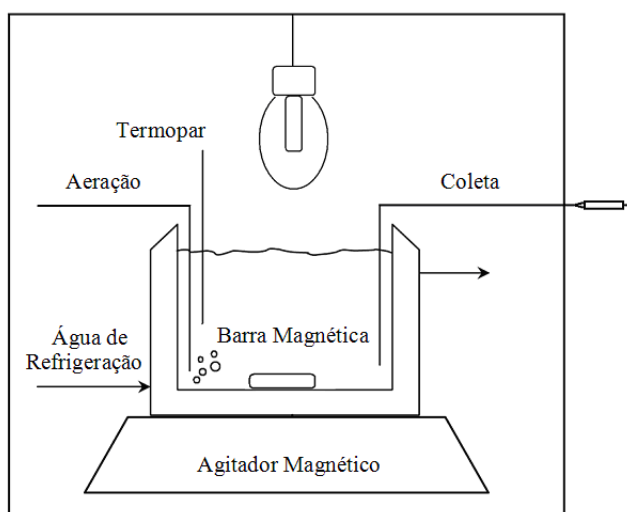
#### Montagem Experimental

Os ensaios de degradação da rodamina B em solução aquosa foram realizados em um reator de bancada, sendo o aparato experimental constituído por:

- reator batelada encamisado de 50 mL;
- banho termostático;
- termopar tipo K;
- compressor de 15 W;
- agitador magnético e barra magnética;
- lâmpada de vapor de mercúrio modificada;

- câmara escura;
- ventilador; e
- sistema seringa-cateter para coleta de amostras líquidas.

Uma representação esquemática do aparato experimental utilizado é apresentada na Figura 3.2.



**Figura 3.2:** Representação do aparato experimental - Ensaios de degradação da rodamina B.

Os ensaios foram realizados em um reator batelada do tipo tanque agitado operado com catalisador em suspensão. A agitação do meio foi promovida por um agitador magnético Fisatom e barra magnética. O reator possui um volume útil de 50 mL, sendo o volume reacional de 25 mL e a área irradiada de 12,5 cm<sup>2</sup>.

A solução foi irradiada por uma lâmpada de vapor de mercúrio (Philips HPL-N 125Watt) modificada pela remoção do revestimento interno do bulbo, de forma a emitir radiação no comprimento de onda desejado (faixa de radiação ultravioleta). A radiação da lâmpada foi ajustada para 5 mW cm<sup>-2</sup>, pela variação da distância entre a lâmpada e a solução, e foi medida no início de cada ensaio através de um radiômetro (Cole-Parmer Instrument, Radiometer Series 9811).

A temperatura de reação foi mantida constante em 30°C através da circulação de água na camisa do reator. O controle da temperatura foi feito por um banho ter-

mostático de 40 L (Haake DC 30) dotado de controle automático de temperatura e o monitoramento da temperatura foi feito através de um termopar do tipo K, imerso na solução reacional.

A aeração do meio foi feita por um compressor de 15 W de potência (Hobby<sub>14</sub>) dotado de válvula para ajuste de vazão. A vazão de ar foi definida de forma que houvesse um borbulhamento vigoroso do meio, porém sem a ocorrência de respingos e consequentes perdas de solução. A vazão foi determinada através de ensaios com um bolhômetro, sendo fixada em 20 mL min<sup>-1</sup>.

O aparato experimental foi isolado em uma câmara escura revestida com papel do tipo alumínio, de forma a propiciar o máximo aproveitamento da radiação UV, sem que houvessem perdas de radiação para o exterior. Outros fatores importantes para o isolamento do sistema são a proteção do operador e a eliminação da influência de outras fontes externas de radiação UV. Para evitar aquecimento excessivo do meio foi instalado um ventilador para circulação do ar.

### **Preparação da solução padrão**

A solução padrão de rodamina B, com concentração de 40 ppm, foi preparada em um balão volumétrico de 100 mL a partir de uma alíquota de 4 mL de uma solução estoque de RB 1000 ppm. A diluição foi feita com água destilada e deionizada. Quando necessário foi realizado o ajuste de pH da solução. A solução foi armazenada em frasco âmbar para evitar o processo de fotólise.

### **Ensaio de Degradação**

Nos ensaios de degradação da rodamina B o catalisador em pó foi adicionado a solução padrão de forma a produzir uma suspensão de concentração conhecida. Os ensaios foram divididos em duas etapas: uma etapa de escuro e outra de reação propriamente dita.

A etapa de escuro consistiu em um período de 1 hora no qual a solução de ro-

damina B e catalisador foram mantidos sob agitação e aeração na ausência de radiação. Este período é necessário para que se estabeleça o equilíbrio de adsorção-dessorção do corante na superfície do catalisador (SOARES *et al.*, 2007).

Após o período de escuro, têm início a etapa de reação. Esta segunda etapa, também com duração de 1 hora, foi conduzida na presença de radiação UV e o acompanhamento do progresso da reação foi feito através de coletas de amostras líquidas em tempos pré-determinados.

### **Coleta, preparação e análise das amostras**

Amostras de 1mL foram coletadas nos tempos: 0, 5, 15, 30 e 60 min; através de um sistema seringa-cateter acoplado ao reator. As amostras foram armazenadas em frascos do tipo *ependorf* e centrifugadas em uma centrífuga Centribio TDL80-2B, por 20 min com rotação de 4000 rpm, com o objetivo de promover a separação do catalisador da fase líquida.

Após a separação das fases, foi efetuada a coleta de uma alíquota de 0,5 mL de solução, através de um micropipetador (Digipet, 100 - 1000 uL), e esta foi diluída a uma razão de 1:10 em um balão volumétrico de 5 mL. A solução diluída foi armazenada em frascos âmbar.

Para avaliação do avanço da reação, foram feitas as medidas da absorbância das soluções coletadas ao longo da reação. A leitura da absorbância foi efetuada em um espectrofotômetro de feixe duplo (Varian, Cary100), dotado de lâmpada halógena, no comprimento de onda de 553 nm (SOARES *et al.*, 2007). Para a determinação da absorbância foram utilizadas duas cubetas de quartzo, sendo uma preenchida com água destilada e deionizada (cubeta de referência), e a outra preenchida com a amostra a ser analisada (cubeta de amostra). A leitura das absorbâncias foi realizada sempre dentro de um período de até 4 horas após a coleta das amostras. A absorbância foi relacionada à concentração de RB através de uma curva de calibração.

### 3.2.3 Determinação da taxa de reação, remoção de corante e eficiência

Conforme descrito na Seção 2.2.1 se considera que a degradação da rodamina B ocorre por uma cinética de pseudoprimeira ordem, levando, portanto, a um modelo linear para a taxa da reação que depende apenas do tempo e da concentrações ao longo da reação (Equação 2.6). Para determinação da cinética da reação fotocatalítica, a concentração tomada como inicial é aquela atingida após se estabelecer o equilíbrio de adsorção do corante na superfície do catalisador, sendo obtida após 1h de escuro.

O ajuste dos dados experimentais ao modelo linear foi realizada através do software OriginPro 7.5 da OriginLab. O método dos mínimos quadrados foi utilizado para ajuste da curva ao conjunto de dados experimentais, para tanto foram utilizados os dados das repetições dos experimentos com objetivo de determinação do erro global associado à determinação do parâmetro a partir das repetições de um mesmo experimento. O erro associado a estimação do parâmetro do modelo, que corresponde a velocidade específica da reação ( $k$ ), foi determinado pela variância estimada a partir do ajuste e o grau de ajuste do modelo foi maximizado em  $R^2$ .

A determinação da quantidade de corante adsorvida na superfície do catalisador, foi determinada a partir da concentração inicial do corante e aquela obtida após o período de 1h em que ocorre o equilíbrio de adsorção (tempo de escuro). Esta quantidade, quando somada à quantidade de corante que sofre degradação ao longo dos 60 minutos de reação, permite determinar a remoção total de corante.

A eficiência,  $\xi$ , foi determinada através da razão entre o número total de mols de rodamina B degradados e o número total de fótons incidentes, ao final da reação de degradação. O número de fótons incidentes foi medido através de um radiômetro.

### 3.2.4 Determinação dos parâmetros ótimos

Nesta seção é apresentada a metodologia dos ensaios para determinação do pH ótimo e da concentração ótima dos catalisadores para a degradação da rodamina B.



Uma relação dos conjuntos de experimentos realizados é apresentada na Tabela 3.2, onde cada conjunto reúne as repetições de experimentos idênticos e a média para cada conjunto de dados experimentais é apresentada no Apêndice B.1.

**Tabela 3.2:** Relação de experimentos realizados para avaliação da atividade dos catalisadores.

Conj.	Cat.	pH	$C_{cat}$ ( $gL^{-1}$ )	Conj.	Cat.	pH	$C_{cat}$ ( $gL^{-1}$ )
1	TiO <sub>2</sub>	8	0,10	12	ZnO	8	0,50
2	TiO <sub>2</sub>	8	0,30	13	ZnO	8	0,60
3	TiO <sub>2</sub>	8	0,50	14	ZnO	4	0,55
4	TiO <sub>2</sub>	8	0,55	15	ZnO	6	0,55
5	TiO <sub>2</sub>	8	0,60	16	ZnO	7	0,55
6	TiO <sub>2</sub>	8	0,65	17	ZnO	9	0,55
7	ZnO	8	0,55	18	ZnO-B	8	0,50
8	ZnO-A	8	0,55	19	ZnO-B	8	0,60
9	ZnO-B	8	0,55	20	ZnO-B	4	0,55
10	ZnO-C	8	0,55	21	ZnO-B	6	0,55
11	ZnO-D	8	0,55	22	ZnO-B	9	0,55

Nos ensaios de degradação de rodamina B, foram empregados os catalisadores sintetizados (ZnO-A a D), bem como catalisadores comerciais de óxido de zinco (ZnO Merck) e dióxido de titânio (P-25 Degussa), designados na Tabela 3.2 como ZnO e TiO<sub>2</sub>.

### **Ensaio para determinação da concentração ótima de catalisador**

Os ensaios de determinação da concentração ótima de catalisador foram realizados conforme descrito na Subseção 3.2.2, sendo que, primeiramente, fez-se a determinação da concentração ótima para o  $\text{TiO}_2$ , catalisador tomado como referência neste estudo. Para estes ensaios foi variada a massa de  $\text{TiO}_2$  adicionada a solução, de forma a obter diferentes concentrações de catalisador na suspensão, os demais parâmetros, como temperatura, intensidade de radiação, concentração de RB e pH não foram variados nestes experimentos. A concentração ótima obtida a partir destes ensaios foi adotada como ponto de partida para a avaliação da concentração ótima dos catalisadores de  $\text{ZnO}$ .

O efeito da concentração de catalisador sobre a taxa de degradação do corante foi avaliado utilizando  $\text{TiO}_2$  ou  $\text{ZnO}$  nas seguintes faixas de concentração: de 0,10 a 0,65  $\text{gL}^{-1}$  para o  $\text{TiO}_2$  e de 0,50 a 0,60  $\text{gL}^{-1}$  para o  $\text{ZnO}$ . Todos os ensaios foram realizados em duplicata ou triplicata, quando necessário. O erro foi determinado a partir das repetições dos experimentos para cada concentração de catalisador.

### **Ensaio para determinação do pH ótimo**

Os ensaios para determinação do pH ótimo foram realizados conforme descrito na Subseção 3.2.2. Para estes ensaios foi variado o pH da solução através do ajuste utilizando ácido ou base, os demais parâmetros, tais como temperatura, intensidade de radiação, concentração de RB e concentração de catalisador foram mantidos constantes nestes experimentos. Para estes ensaios, optou-se por utilizar a concentração ótima de catalisador obtida conforme metodologia apresentada acima.

O efeito do pH inicial da solução foi avaliado utilizando  $\text{TiO}_2$  ou  $\text{ZnO}$  na concentração de 0,55  $\text{gL}^{-1}$  e pH na faixa entre 4 e 9. Todos os ensaios foram realizados em duplicata ou triplicata, quando necessário. O erro foi determinado a partir das repetições para cada condição de pH.

## **3.3 Produção de Hidrogênio**

### **3.3.1 Reagentes**

Etanol P.A., 99,5 GL (Nuclear) foi utilizada para a preparação da solução utilizada nos ensaios para produção fotocatalítica de hidrogênio. Para o ajuste do pH da solução foram utilizados hidróxido de sódio (Próton Química) ou ácido sulfúrico (Dinâmica). A água utilizada para preparo das soluções e limpeza das vidrarias foi destilada e deionizada. Nitrogênio P.A. 5.0 (WhiteMartins) foi utilizado para promover atmosfera inerte para a reação e como gás de arraste no cromatógrafo gasoso. Hidrogênio, metano e ar sintético, todos com padrão analítico e fornecidos pela WhiteMartins, foram utilizados na calibração do cromatógrafo.

### **3.3.2 Metodologia dos ensaios para produção de Hidrogênio**

A metodologia empregada nos ensaios de produção fotocatalítica de hidrogênio foi padronizada de forma a permitir a comparação dos resultados. Nesta seção será descrita a metodologia de testes adotada, bem como a montagem experimental, preparação da solução de etanol, etapas da reação, coleta e análise das amostras das fases líquida e gasosa.

#### **Montagem Experimental**

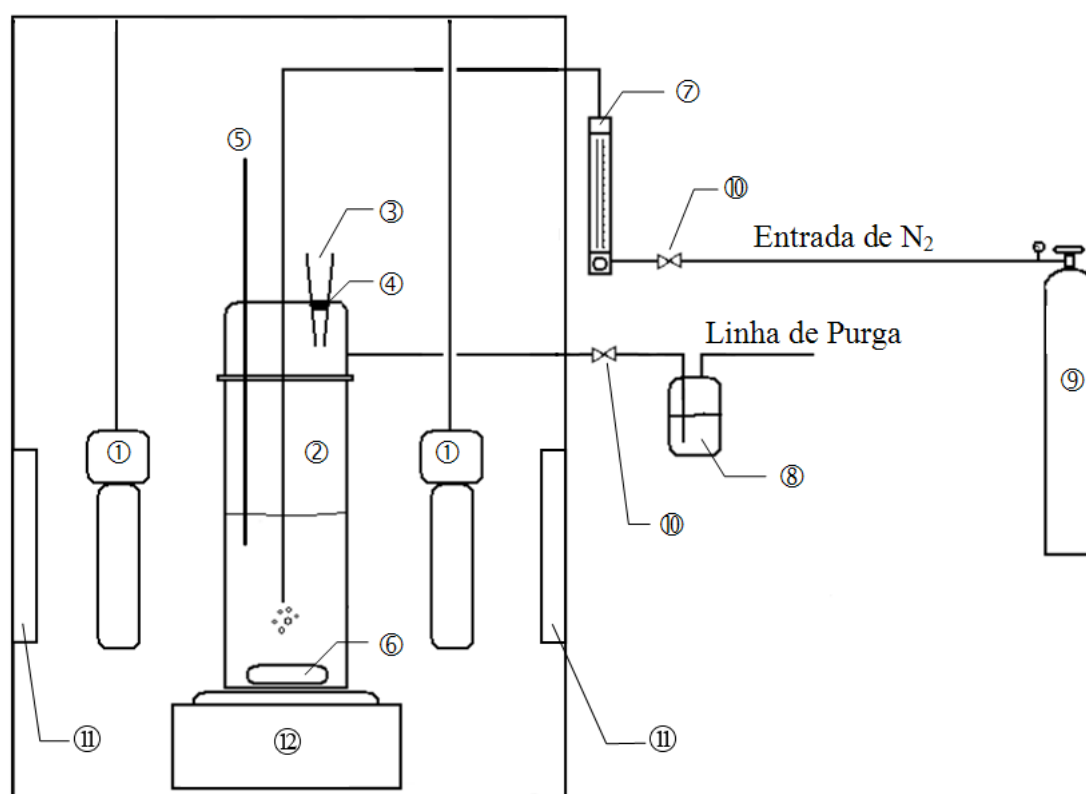
A montagem do aparato experimental sofreu várias modificações ao longo do projeto. A intenção inicial era trabalhar com um reator em sistema contínuo, porém, as baixas taxas de produção de hidrogênio e as dificuldades em efetuar as coletas das amostras da fase gasosa inviabilizaram o trabalho e optou-se por trabalhar com o reator operando em batelada. Também foi suprimido do projeto inicial o sistema seringa-cateter para coleta da fase líquida pois este ponto de coleta estava prejudicando a vedação do sistema, uma vez que não havia uma válvula de bloqueio nesta linha. Sendo assim, os ensaios para produção de hidrogênio foram realizados em um aparato experimental constituído por:

- reator de quartzo dotado de tampa com espera para linhas de alimentação, saída e coleta e anel de vedação;
- linha de nitrogênio;
- válvula de bloqueio;
- rotâmetro;
- termopar tipo K;
- agitador magnético e barra magnética;
- 6 lâmpadas compactas de luz negra;
- câmara escura; e
- 2 ventiladores.

Uma representação esquemática do aparato experimental utilizado é apresentada na Figura 3.3.

Os ensaios foram realizados em um reator de quartzo, operado em batelada com catalisador em suspensão e atmosfera inerte de nitrogênio. A tampa do reator possui três esperas para linhas de entrada, saída e coleta de amostras e a vedação é promovida por meio de um o-ring e anel de vedação para conexão das bordas esmerilhadas da tampa e reator. A agitação do meio foi promovida pelo sistema agitador magnético - barra magnética. O reator possui um volume útil de 270 mL, sendo o volume da fase líquida de 70 mL e a área irradiada de aproximadamente 60 cm<sup>2</sup> (área lateral e superficial do líquido).

A solução foi irradiada por uma série de seis lâmpadas compactas de luz negra (Avant 25Watt) arranjas de forma simétrica no entorno do reator. A distância entre o reator e as lâmpadas foi ajustada de forma que a radiação de cada lâmpada, quando medida no interior do reator estivesse na faixa entre 4,5 e 5,5 mW cm<sup>-1</sup> em 365 nm. Em função da dificuldade na realização da medida da intensidade de radiação para o conjunto de lâmpadas, as medidas de intensidade de radiação foram feitas uma vez



**Figura 3.3:** Representação do aparato experimental - Produção de hidrogênio a partir de soluções água - etanol. Na representação: 1-lâmpadas; 2-reator de quartzo; 3-ponto de amostragem; 4-septo; 5-termopar; 6-barra magnética; 7-rotâmetro; 8-*trap*; 9-cilindro de nitrogênio; 10-bloqueios; 11-ventiladores (sucção/exaustão); e 12-agitador magnético.

por semana utilizando um radiômetro (Cole-Parmer Instrument, Radiometer Series 9811).

Da mesma forma que os ensaios de degradação de RB, o aparato experimental foi isolado em uma câmara escura, de forma a propiciar o isolamento do sistema, a proteção do operador e eliminação das perdas de radiação e da influência de outras fontes externas de radiação UV.

A temperatura de reação foi mantida em 35°C (com variação de  $\pm 2^\circ\text{C}$ ) através da circulação de ar no interior da câmara de reação e um pequeno banho ao qual o reator foi imerso. A circulação do ar era promovida por dois ventiladores instalados em extremidades opostas no interior da câmara. O primeiro ventilador foi disposto de forma a captar o ar frio do exterior da câmara e o segundo de forma a expelir o ar quente do interior da câmara. O monitoramento da temperatura foi feito através de

um termopar do tipo K.

O meio foi inertizado por meio de uma linha de nitrogênio dotada de rotâmetro (Key Instruments) e válvula de bloqueio (Swagelok). A vazão de nitrogênio utilizada para inertizar do sistema foi de  $40 \text{ mL min}^{-1}$ , sendo mantida por 30 min antes do início do ensaio. Após a inertização, as linhas de entrada e saída do reator foram bloqueadas. A agitação do meio foi promovida pelo sistema agitador magnético - barra magnética.

### **Preparação da solução**

As soluções de etanol foram preparadas em um balão volumétrico de 100 mL a partir de uma alíquota de etanol P.A. A diluição foi feita com água destilada e deionizada. Quando necessário foi realizado o ajuste de pH da solução.

### **Ensaio para produção de hidrogênio**

Nos ensaios, o catalisador em pó foi adicionado a solução padrão de forma a produzir uma suspensão de concentração conhecida. O ajuste do pH, quando necessário, foi realizado para a suspensão composta pela solução de etanol e catalisador.

Os ensaios foram divididos em duas etapas: uma etapa de escuro e outra de reação propriamente dita.

A etapa de escuro consistiu em um período de 30 minutos no qual as lâmpadas eram aquecidas e o sistema era inertizado. Nesta etapa, o reator foi mantido no escuro através de um revestimento de papel alumínio.

Após o período de escuro, foi feita a remoção do revestimento de alumínio e teve início a reação, que foi conduzida na presença de radiação UV. A etapa de reação teve duração de 5 horas para o catalisador  $\text{TiO}_2$  e de 6 horas para os catalisadores de  $\text{ZnO}$ , o acompanhamento do progresso da reação foi feito através de coletas de amostras gasosas e de amostras líquidas em tempos pré-determinados.

### **Determinação do consumo de etanol por Carbono Orgânico Total**

Amostras líquidas de aproximadamente 2 mL foram coletadas através de uma seringa de 3 mL e armazenadas em frascos tipo *eppendorf* de 2 mL vedados com filme de PVC. As amostras foram coletadas no início da reação e após o seu término. A centrifugação das amostras líquidas foi realizada em uma centrífuga de bancada (Centribio TDL80-2B) por um período de 20 min com rotação de 4000 rpm, de modo a promover a separação do catalisador da fase líquida.

Após centrifugação, foi efetuada a coleta de uma alíquota de 1 mL de solução, através de um micropipetador (Digipet), e esta foi diluída a uma razão de 1:25 em um balão volumétrico de 25 mL. A solução diluída foi armazenada e reservada para análise.

A análise da fase líquida teve o objetivo de verificação do consumo de etanol ao longo da reação. Para tanto, foi utilizado o equipamento TOC (*Total Organic Carbon*) modelo VCSH da Shimadzu, que foi calibrado de forma a permitir a determinação do teor de etanol das amostras a partir da leitura do valor de carbono orgânico total. A determinação do teor de carbono orgânico é feita através da análise da quantidade de dióxido de carbono gerada pela oxidação do composto orgânico a 680°C em um processo de combustão catalítica da amostra. A vazão de ar sintético foi de 150 mL min<sup>-1</sup>. Este equipamento é dotado de amostrador automático, reator de combustão empacotado com catalisador de platina suportada em pellets de alumina, e detector Infravermelho não-dispersivo (NDIR).

### **Identificação de hidrogênio por Cromatografia Gasosa**

Para acompanhamento do avanço da reação, foram coletadas amostras da fase gasosa em tempos 0, 30, 60, 90, 120, 180, 240 e 300 min de reação. A coleta das amostras foi feita por uma seringa Hamilton com válvula, modelo *Sample Lock Syringe* 1005SL de 5 mL, através de um septo conectado na tampa do reator. Amostras da atmosfera do reator foram coletadas e descartadas duas vezes para ambientação da seringa e então se fez a coleta de aproximadamente 1 mL de amostra.

A fase gasosa é analisada para identificação da produção de hidrogênio no decorrer da reação. Para esta análise foi utilizado um cromatógrafo gasoso (GC) modelo AutoSystem XL da Perkin Elmer dotado de coluna empacotada Poropak Q 80/100 Mesh, detector de Condutividade Térmica (TCD) e nitrogênio como gás de arraste.

Após coleta da amostra gasosa, a válvula da seringa era bloqueada e um septo era colocado na ponta da agulha. As amostras eram então levadas até a Central Analítica do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, onde se fazia o ajuste do volume de amostra para 0,5 mL e injeção no cromatógrafo gasoso. A análise da amostra era feita a 40°C e era seguida por uma etapa de aquecimento até 130°C para limpeza da coluna. A Tabela 3.3 apresenta os parâmetros utilizados no método cromatográfico de análise.

**Tabela 3.3:** Parâmetros do método cromatográfico de análise de hidrogênio.

<b>Parâmetro</b>	<b>Condição de análise</b>
Detector	TCD
Coluna	Poropak Q 80/100 Mesh
Gás de Arraste	Nitrogênio
Temperatura do Injetor	150°C
Temperatura da Coluna	40°C
Temperatura do Detector	200°C
Vazão de gás de arraste	30 mL min <sup>-1</sup>
Volume de amostra	500 µL
Tempo de análise	1 min

A medida da produção de hidrogênio era realizada imediatamente após a coleta da amostra gasosa, sendo feita em três vias para cada ponto. A limpeza da seringa de amostragem era realizada periodicamente para evitar o entupimento da agulha da seringa com pedaços de septo oriundos da coleta da amostra e, conseqüentemente, minimizar os erros analíticos.



### 3.3.3 Curvas de Calibração

Para a etapa de análise dos resultados experimentais foram traçadas curvas de calibração para a concentração de etanol e de hidrogênio no TOC e GC, respectivamente. A metodologia adotada para a calibração de cada um destes equipamentos é apresentada a seguir.

#### Calibração do TOC

A calibração do TOC foi feita através de uma solução padrão de etanol com concentração de 1% em volume de etanol. A correção da concentração foi feita pelo próprio equipamento através das diferentes razões de diluição manual da amostra. A curva foi traçada a partir dos pontos de concentração 1, 5, 10, 20, 40, 60 e 99,5% de etanol em volume. Para cada concentração foram feitas duas amostragens para determinação do teor de carbono orgânico. Em casos onde o desvio padrão das duas primeiras leituras era superior a 2%, uma nova amostragem era feita, sendo o resultado com maior desvio com relação a média descartado.

#### Calibração do GC

Para a determinação do teor de hidrogênio presente nas amostras, foi feita uma curva de calibração do GC através da injeção de volumes conhecidos de hidrogênio no equipamento operando sob as mesmas condições empregadas na análise das amostras do reator, conforme Tabela 3.3. As amostras foram coletadas por uma seringa Hamilton de 10 uL, não dotada de válvula e, por este motivo, utilizou-se um septo na ponta da agulha e as amostras foram injetadas imediatamente após a sua coleta.

A calibração foi feita para duas faixas de concentração distintas, sendo uma válida para volumes entre 1,5 e 5  $\mu\text{L}$  de hidrogênio e a segunda válida para volumes menores, indo desde 0,6 a 1,4  $\mu\text{L}$  de hidrogênio. A calibração para volumes inferiores a 0,6  $\mu\text{L}$  não foi possível devido ao pico de hidrogênio ser confundido com o ruído do equipamento. Para cada volume de amostra analisado, foram feitas de 5 a 10 injeções e o erro experimental aceito foi de até 5% para a primeira curva e de 10% na curva para

baixos volumes.

A curva de calibração gerada relaciona a área dos picos de hidrogênio em unidades arbitrárias com o volume de hidrogênio injetado.

### 3.3.4 Determinação da taxa de reação e eficiência

A produção de hidrogênio por fotocatalise não segue uma cinética de pseudo-primeira ordem, apresentando comportamento mais complexo ao longo da reação. Costuma-se, no entanto, observar a ocorrência de uma região na qual a taxa de reação se mantém constante e é máxima. Esta região, aqui indicada por  $r_{max}$ , foi utilizada para comparação da produção de hidrogênio nas diferentes condições experimentais investigadas.

O ajuste dos dados experimentais ao modelo liengar, para determinação da  $r_{max}$ , foi realizada através do software OriginPro 7.5 da OriginLab. O método dos mínimos quadrados foi utilizado para ajuste da curva ao conjunto de dados experimentais, para tanto foram utilizados os dados das repetições dos experimentos com objetivo de determinação do erro global associado à determinação de  $r_{max}$ , a partir das repetições de um mesmo experimento. O erro associado a taxa máxima de reação foi determinado pela variância estimada a partir do ajuste.

A eficiência,  $\xi$ , foi determinada através do número total de mols de hidrogênio que foram produzidos ao final da reação dividido pelo número total de fótons incidentes ao longo das 5 horas de reação.

### 3.3.5 Avaliação dos parâmetros ótimos para a produção de hidrogênio

Neste estudo, foram avaliados os efeitos da concentração de catalisador, concentração de etanol e pH do meio reacional sobre a reação fotocatalítica para a produção de hidrogênio. A metodologia empregada na realização dos ensaios é apresentada a seguir.

Uma relação dos conjuntos de experimentos realizados para a produção de hidrogênio é apresentada na Tabela 3.4, onde cada conjunto reúne as repetições de experimentos idênticos e, a média para cada conjunto de dados experimentais é apresentada no Apêndice B.2.

**Tabela 3.4:** Relação de experimentos realizados para a produção de hidrogênio.

Conj.	Cat.	$C_{cat}$ ( $gL^{-1}$ )	pH	$C_0$ (%v)	Conj.	Cat.	$C_{cat}$ ( $gL^{-1}$ )	pH	$C_0$ (%v)
1	TiO <sub>2</sub>	0,05	5	10	10	TiO <sub>2</sub>	0,010	5	10
2	TiO <sub>2</sub>	0,05	7	10	11	TiO <sub>2</sub>	0,075	5	10
3	TiO <sub>2</sub>	0,05	9	10	12	TiO <sub>2</sub>	0,100	5	10
4	TiO <sub>2</sub>	0,05	7	0	13	TiO <sub>2</sub>	0,550	5	10
5	TiO <sub>2</sub>	0,05	7	2	14	TiO <sub>2</sub>	1,100	5	10
6	TiO <sub>2</sub>	0,05	7	20	15	ZnO	0,050	6	60
7	TiO <sub>2</sub>	0,05	7	40	16	ZnO-A	0,050	6	60
8	TiO <sub>2</sub>	0,05	7	60	17	ZnO-B	0,050	6	60
9	TiO <sub>2</sub>	0,05	7	95	18	ZnO-D	0,050	6	60

### Influência da concentração de catalisador

Ensaio para a determinação da concentração ótima de catalisador foram realizados conforme descrito na Subseção 3.3.2, utilizando apenas o catalisador de TiO<sub>2</sub>. O efeito da concentração foi avaliado através de ensaios nas concentrações de 0,010, 0,050, 0,100, 0,550 e 1,100 g L<sup>-1</sup> de catalisador. Todos os ensaios foram feitos em duplicata ou triplicata, quando necessário. Um ponto extra foi testado sem repetição na concentração de 0,075 g L<sup>-1</sup> de catalisador. Os ensaios foram realizados com solução 10% em volume de etanol e pH natural da solução (na faixa entre 5 e 5,5).

### Influência do pH

A influência do pH inicial da solução de etanol, contendo catalisador em suspensão, foi determinada a partir de ensaios com TiO<sub>2</sub> em pH 5, 7 e 9. A concentração de etanol foi de 10% em volume e os ensaios foram levados a efeito na concentração ótima de TiO<sub>2</sub>. A avaliação da influência do pH foi feita apenas para o dióxido de

titânio. Os ensaios foram realizados em duplicata.

### **Influência da concentração de etanol**

A concentração da solução de etanol foi variada desde 0 a 95% em volume para a determinação da concentração ótima para a produção de hidrogênio. Estes ensaios foram feitos apenas com catalisador dióxido de titânio nas condições ótimas de concentração e pH do  $\text{TiO}_2$  e, para as concentrações de 0, 2, 10, 20, 40, 60 e 95% em volume de etanol. Foram realizadas duplicatas para as concentrações 2, 10, 20 e 60% de etanol.

### **Influência do tipo de catalisador**

Foram realizados ensaios de produção de de hidrogênio na concentração ótima do  $\text{TiO}_2$  para os catalisadores de ZnO comercial, e ZnO-A, ZnO-B e ZnO-D sintetizados por diferentes metodologias. A concentração de etanol foi de 60% e os ensaios foram realizados no pH natural da solução. Os ensaios tiveram duração de 6 horas para os catalisadores de óxido de zinco. O catalisador ZnO-C não foi empregado neste estudo, por apresentar baixo desempenho para a fotocatalise.

# Capítulo 4

## Resultados e Discussão

*Este capítulo se destina a apresentação e discussão dos resultados experimentais obtidos nas três etapas deste trabalho. Primeiramente são apresentados os resultados de caracterização dos catalisadores, suas propriedades texturais e pureza. A seguir, são apresentados os resultados obtidos nos ensaios fotocatalíticos de determinação do desempenho dos catalisadores sintetizados e produção de hidrogênio. Os ensaios para a verificação da fotoatividade dos catalisadores foram realizados utilizando-se rodamina B como substrato padrão, enquanto que os ensaios para a produção de hidrogênio foram realizados em soluções de etanol em água. As curvas de calibração e resultados experimentais são apresentados, respectivamente, nos Apêndices A e B.*

### 4.1 Caracterização dos catalisadores sintetizados

A seguir serão apresentados os resultados obtidos para a caracterização dos catalisadores de óxido de zinco sintetizados.

#### 4.1.1 Fluorescência de Raios-X

A composição química dos catalisadores sintetizados foi determinada a partir da análise de Fluorescência de raios-X (FRX). Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.1 e a composição é dada em percentual em massa.

**Tabela 4.1:** Composição química dos catalisadores.

Catalisador	ZnO (%)	Outros (%)
ZnO-A	99,35	0,65
ZnO-B	99,67	0,33
ZnO-C	98,09	1,91
ZnO-D	99,67	0,33

Os resultados apresentados na Tabela 4.1 permitem observar que todos os catalisadores apresentam elevada pureza, sendo os catalisadores ZnO-B e D os que apresentaram maior grau de pureza, ambos com 99,67% em massa de ZnO na sua composição. O catalisador ZnO-C foi o que apresentou menor grau de pureza, com 98,09% de ZnO.

As impurezas contidas nos catalisadores estão associadas à especificação analítica dos precursores e à metodologia de preparação dos catalisadores. Uma vez que todos os catalisadores passaram pelo processo de calcinação, os nitratos, sulfatos, carbonatos, acetato e amônia são eliminados na forma de  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ ,  $\text{CO}_2$  e água, não causando interferência na amostra. Já as impurezas contidas nos precursores, tais como ferro, chumbo, potássio, entre outros, são eliminadas durante o processo de filtração. O catalisador ZnO-C possui maior conteúdo de impurezas em função do seu método de preparação (decomposição térmica do nitrato de zinco).

### 4.1.2 Área Específica

A área específica ( $S_{BET}$ ) e volume de poros ( $V_P$ ) dos catalisadores sintetizados foram determinados pelo método de adsorção de nitrogênio e são apresentados na Tabela 4.2. Os resultados obtidos para a  $S_{BET}$  foram confirmados através da análise das amostras por um laboratório terceirizado. Também é apresentada na Tabela 4.2, a área específica esperada quando se prepara os catalisadores segundo os métodos descritos na literatura (HANEDA; LI, 2003; HARIHARAN, 2006; PEREZ-LOPEZ *et al.*, 2005; YANG; CHAN, 2009). Nestes ensaios foi considerada a confiança do equipamento para áreas superiores a  $5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  e volumes de poros superiores a  $0,01 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ .

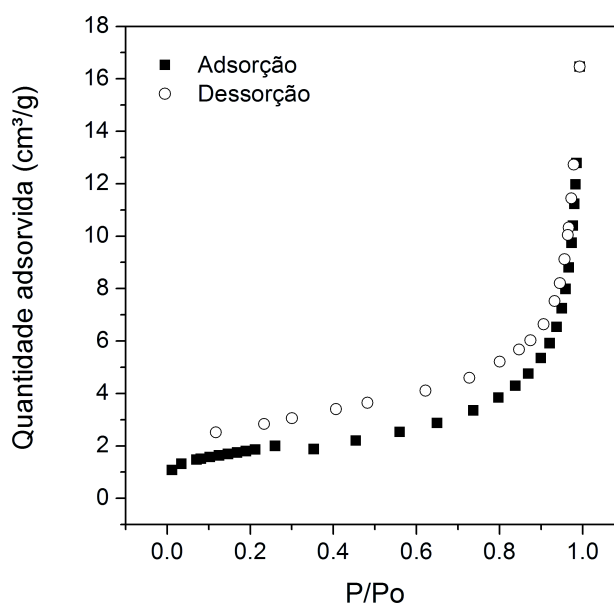
As propriedades texturais dos catalisadores sintetizados estão de acordo com

**Tabela 4.2:** Área específica e volume de poros dos catalisadores sintetizados.

Catalisador	$V_P$ ( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ )	$S_{BET}$ ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )	$S_{BET}$ Esperado ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )	Referência
ZnO-A	0,01	< 5	$3,2 \pm 0,2$	(HANEDA; LI, 2003)
ZnO-B	0,03	12	27	(HARIHARAN, 2006)
ZnO-C	< 0,01	< 5	1	(PEREZ-LOPEZ <i>et al.</i> , 2005)
ZnO-D	0,42	15	32,3	(YANG; CHAN, 2009)

o esperado para o óxido de zinco, que apresenta geralmente baixos valores para área superficial e volume de poros (HANEDA; LI, 2003; HARIHARAN, 2006; PEREZ-LOPEZ *et al.*, 2005; YANG; CHAN, 2009). Ainda, conforme se pode observar na Tabela 4.2, as  $S_{BET}$  obtidas para os catalisadores sintetizados são compatíveis com aquelas reportadas na literatura, apresentando a mesma ordem de grandeza para todas as amostras.

As isotermas de adsorção e dessorção dos catalisadores são do tipo IV, que são características de sólidos mesoporosos (GREGG; SING, 1982). Uma representação do comportamento típico das amostras é apresentada na Figura 4.1, a qual corresponde à isoterma de adsorção do catalisador ZnO-B. Na figura é possível observar a ocorrência

**Figura 4.1:** Isotherma de adsorção típica das amostras de ZnO sintetizadas.

de histerese característica deste tipo de sólido, que ocorre devido ao processo de condensação capilar (GREGG; SING, 1982).

Os valores obtidos para os diâmetros de poros dos catalisadores encontram-se na faixa entre 100 e 200 Å, que segundo Gregg e Sing (1982), se encontra dentro da faixa característica de sólidos mesoporosos (entre 20 e 500 Å).

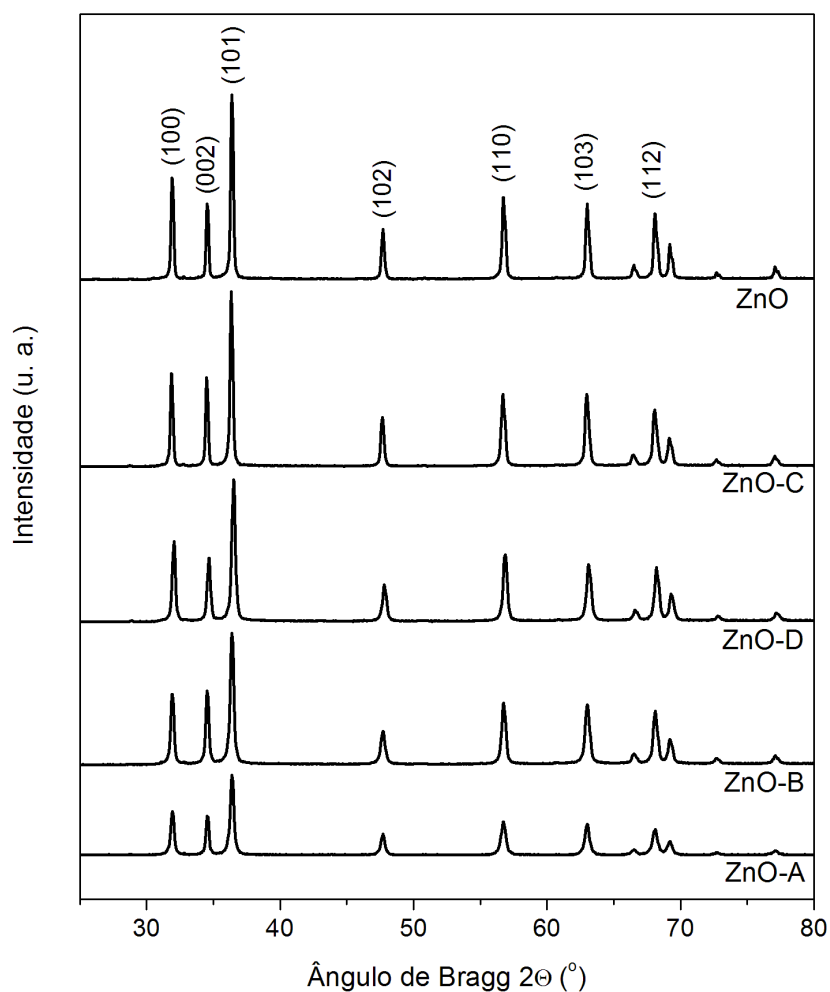
Como pode ser visto, os catalisadores sintetizados usando nitrato zinco como fonte de zinco (ZnO-A e ZnO-C) possuem menor área específica ( $S_{BET}$ ) e volume de poros ( $V_P$ ), enquanto que o catalisador ZnO preparado com sulfato de zinco (ZnO-D) apresentou valores maiores. Uma vez que os catalisadores ZnO-A e ZnO-C foram sintetizados através de diferentes metodologias (método de precipitação para ZnO-A e decomposição térmica para ZnO-C), é possível relacionar a  $S_{BET}$  e  $V_P$  baixa destes catalisadores ao sal de zinco precursor. No entanto, se faz necessária uma investigação mais apurada para a identificação de uma correlação entre as características texturais do catalisador e os precursores utilizados na sua síntese.

### 4.1.3 Difração de Raios-X

Os padrões de difração de raios-X (DRX) dos catalisadores sintetizados são apresentados na Figura 4.2. Para fins de comparação, o padrão de difração da fase zincita do óxido de zinco é apresentado na Figura 4.2 (identificado na figura como ZnO). É possível observar que todos os catalisadores possuem padrão de difração característico da fase zincita do óxido de zinco, não apresentando picos de impurezas ou picos pertencentes a outra fase do óxido de zinco. Este resultado sugere que os catalisadores possuem elevada pureza, em concordância com os resultados de fluorescência para a composição das amostras.

O tamanho de partícula dos catalisadores foi determinado a partir do pico de difração pertencente ao plano (101) do ZnO ( $2\theta = 36.3^\circ$ ) e da equação de Debye-Sherrer, conforme apresentado na Seção 3.1.3 (Equação 3.1). Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.3 e, para fins de comparação, são apresentados os valores esperados para o tamanho de partícula conforme dados da literatura (HANEDA; LI, 2003; HARIHARAN, 2006; PEREZ-LOPEZ *et al.*, 2005; YANG; CHAN, 2009).





**Figura 4.2:** Difractogramas dos catalisadores ZnO obtidos por diferentes métodos.

Conforme pode ser visto na Figura 4.2 e Tabela 4.3, a cristalinidade e tamanho de partícula diminuem na seguinte ordem: ZnO-C > ZnO-D  $\approx$  ZnO-B > ZnO-A. Os valores obtidos para o diâmetro de partícula são dez vezes maiores que o esperado para os catalisadores ZnO-B, ZnO-C e ZnO-D e dez vezes menores para o ZnO-A.

## 4.2 Determinação da atividade dos catalisadores

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos na avaliação da atividade dos catalisadores ZnO para a fotocatalise. Foram avaliados os efeitos do pH, da concentração de catalisador e do tipo de catalisador sobre a velocidade específica de reação

**Tabela 4.3:** Diâmetro de partícula dos catalisadores sintetizados.

Catalisador	$D_{DRX}$ (nm)	D Esperado (nm)	Referência
ZnO-A	270	5500	(HANEDA; LI, 2003)
ZnO-B	335	$35 \pm 5$	(HARIHARAN, 2006)
ZnO-C	460	60	(PEREZ-LOPEZ <i>et al.</i> , 2005)
ZnO-D	350	20-50	(YANG; CHAN, 2009)

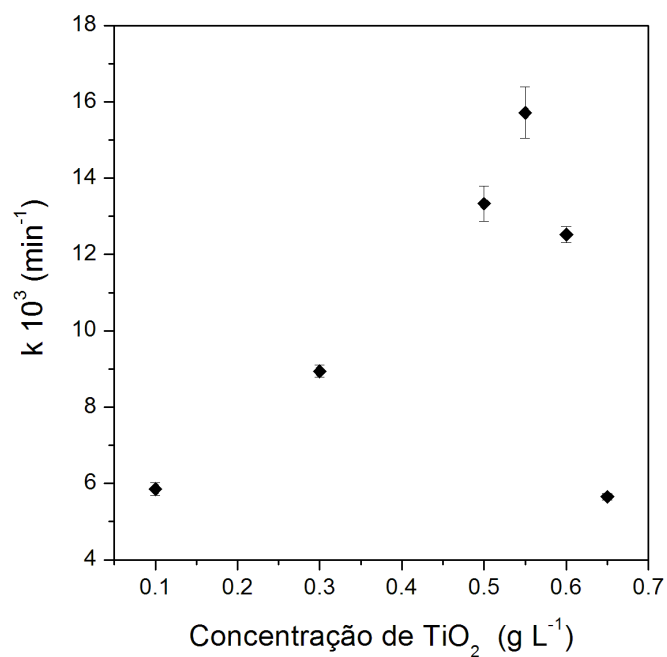
e remoção de corante. Também foi avaliada a eficiência,  $\xi$ , do processo para cada uma das condições estudadas.

#### 4.2.1 Efeito da concentração dos catalisadores na reação de degradação de rodamina B

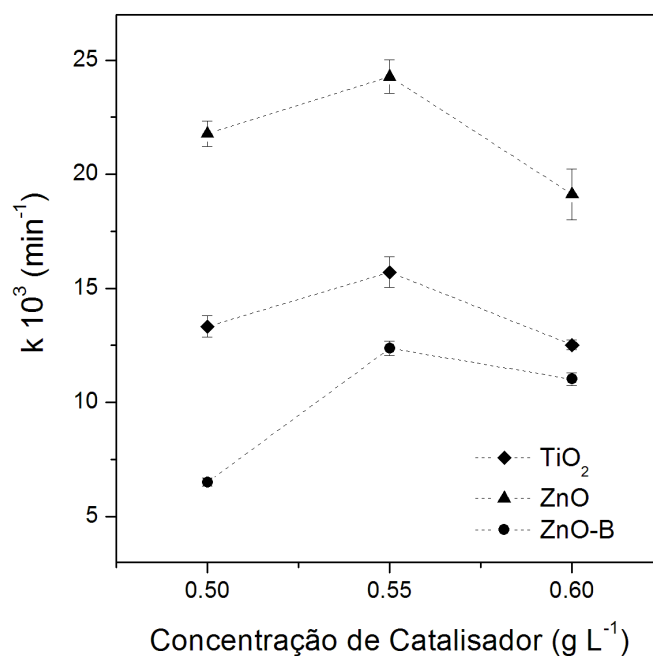
A velocidade de degradação dos contaminantes orgânicos aumenta linearmente com o aumento da concentração do catalisador até um determinado valor, a partir do qual ocorre uma redução da velocidade de degradação. A concentração ótima depende da geometria do reator, da fonte de radiação e da concentração inicial do contaminante (KONSTANTINOU; ALBANIS, 2004; PERA-TITUS *et al.*, 2004). Por esta razão, primeiramente foram realizados experimentos para a determinação da concentração ótima de  $TiO_2$  (P-25 Degussa) e de ZnO para a degradação da rodamina B.

O efeito da concentração de catalisador sobre a taxa de degradação do corante foi avaliado utilizando  $TiO_2$  ou ZnO nas seguintes faixas de concentração: de 0,10 a 0,65  $g L^{-1}$  para o  $TiO_2$  e de 0,50 a 0,60  $g L^{-1}$  para o ZnO. A temperatura, radiação e pH do meio foram mantidos constantes nestes experimentos. A Figura 4.3 mostra os valores obtidos para a velocidade específica de reação,  $k$ , usando diferentes concentrações de  $TiO_2$ . Conforme esperado, a taxa de degradação de rodamina B atingiu um ponto de máximo com o aumento na concentração de catalisador, podendo-se observar que a maior taxa de degradação da rodamina B é obtida para a concentração de  $TiO_2$  de 0,55  $g L^{-1}$ .

Para verificar se esta mesma concentração seria a ótima também para ZnO, construiu-se a Figura 4.4. Esta apresenta os resultados de  $k$  obtidos para catalisadores



**Figura 4.3:** Velocidade específica da reação de degradação de rodamin B para diferentes concentrações do catalisador  $\text{TiO}_2$  ( $C_0=40\text{ppm}$  de RB,  $\text{pH } 8$ ,  $30^\circ\text{C}$  e  $5 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ).



**Figura 4.4:** Comparação entre a velocidade específica de reação na fixa ótima de concentrações para os catalisadores  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  e  $\text{ZnO-B}$  ( $C_0=40\text{ppm}$  de RB,  $\text{pH } 8$ ,  $30^\circ\text{C}$  e  $5 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ).

ZnO na faixa ótima de concentrações. Conforme pode ser visto, todos os catalisadores apresentam um ponto de máxima velocidade específica de reação em  $0,55 \text{ g L}^{-1}$ , sendo esta, portanto, a concentração ótima para o aparato experimental utilizado nos ensaios. Além disso, observa-se que o ZnO comercial apresentou os maiores valores para  $k$  enquanto que o catalisador ZnO-B apresentou os menores valores de  $k$ . Contudo, o catalisador ZnO-B apresentou um desempenho comparável ao do  $\text{TiO}_2$  para a degradação da rodamina B, uma vez que seu valor de  $k$  na concentração ótima ( $0,0124 \text{ min}^{-1}$ ) é bastante próximo ao obtido pelo  $\text{TiO}_2$  ( $0,0157 \text{ min}^{-1}$ ).

Na Tabela 4.4 são sumarizados os resultados obtidos nas reações de avaliação da concentração ótima de catalisador. Nesta, são apresentados os valores obtidos para a velocidade específica de reação,  $k$ , o percentual de degradação de rodamina B após 1 hora de reação e a eficiência da reação fotocatalítica nos ensaios com ZnO, ZnO-B e  $\text{TiO}_2$ . A estimativa da eficiência foi feita conforme apresentado na Seção 2.2.3, utilizando o número de mols de rodamina B consumidos e o número de fótons incidentes medidos através de um radiômetro. O erro associado ao valor do  $k$  foi calculado a partir dos dados das repetições e foi de até 5%.

**Tabela 4.4:** Velocidade específica, degradação total e eficiência das reações para avaliação do efeito da concentração de catalisador ( $C_0=40\text{ppm}$  de RB, pH 8,  $30^\circ\text{C}$  e  $5\text{mW.cm}^{-2}$ ).

Catalisador	Conj.	$C_{cat}$ ( $\text{g L}^{-1}$ )	$k \cdot 10^3$ ( $\text{min}^{-1}$ )	Degradação RB (%)	$\xi \cdot 10^4$ ( $\text{mol.einstein}^{-1}$ )
$\text{TiO}_2$	3	0,50	13,3	53,8	17,9
	4	0,55	15,7	59,6	20,0
	5	0,60	12,5	52,2	17,1
ZnO	12	0,50	19,1	64,4	22,2
	7	0,55	24,3	76,2	26,0
	13	0,60	17,2	61,2	19,9
ZnO-B	18	0,50	6,5	32,0	10,3
	9	0,55	12,4	51,5	16,9
	19	0,60	11,0	47,5	16,0

Os dados da Tabela 4.4 confirmam que a maior taxa da reação de degradação da rodamina B ocorreu para uma concentração de  $0,55 \text{ g L}^{-1}$ , para todos os catalisadores. Também é possível observar que este ponto constitui um ponto de máximo

rendimento, uma vez que, para todos os catalisadores, se observa o uma redução no rendimento da reação para as concentrações de 0,50 e 0,60 g L<sup>-1</sup>. Ainda, como era de se esperar, os valores obtidos para a velocidade específica de reação, degradação do corante e eficiência concordam entre si.

#### 4.2.2 Efeito do pH no desempenho dos catalisadores ZnO na reação de degradação da rodamina B

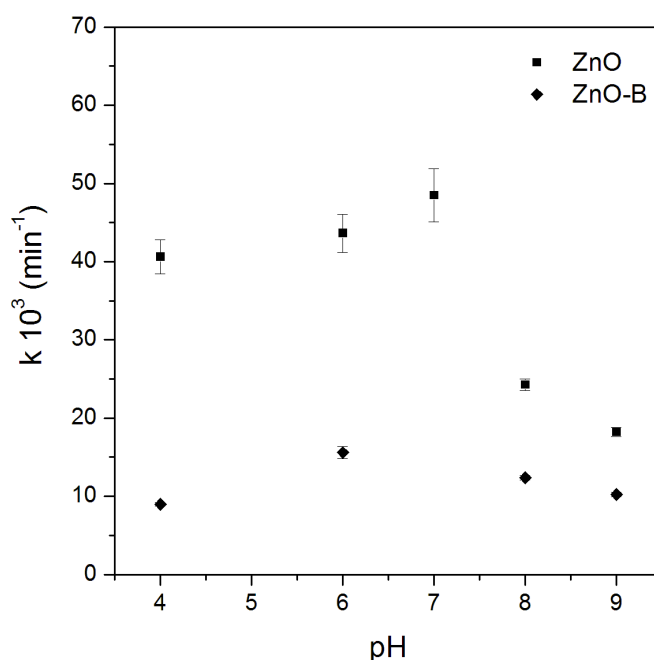
O efeito do pH sobre a degradação da rodamina B foi estudado na faixa de pH entre 4 e 9. O pH da solução foi ajustado antes da adição do catalisador e não foi monitorado ao longo da reação. Todos os experimentos foram realizados na concentração de 0,55 g L<sup>-1</sup> usando os catalisadores ZnO e ZnO-B. A investigação do pH para o TiO<sub>2</sub> não foi realizada, uma vez que já se conhece o comportamento deste catalisador, para a degradação de rodamina B, frente a variação de pH (SOARES, 2005; SOARES *et al.*, 2007). Segundo este autor, o pH ótimo para este sistema é 8.

Na Tabela 4.5 são apresentados os resultados para a taxa de reação, degradação total de corante e eficiência da reação. A Figura 4.5 apresenta os resultados obtidos para a velocidade específica de reação,  $k$ , para diferentes valores de pH.

**Tabela 4.5:** Velocidade específica, degradação total e eficiência das reações para avaliação do efeito do pH ( $C_0=40\text{ppm}$  de RB,  $C_{cat}=0,55\text{ gL}^{-1}$ ,  $30^\circ\text{C}$  e  $5\text{mW.cm}^{-2}$ ).

Catalisador	Conj.	pH	$k \cdot 10^3$ ( $\text{min}^{-1}$ )	Degradação RB (%)	$\xi \cdot 10^4$ ( $\text{mol.einstein}^{-1}$ )
ZnO	14	4	40.5	81.9	24,4
	15	6	43.6	90.5	25,6
	16	7	48.5	93.0	31,0
	7	8	24.3	76.2	26,0
	17	9	18.2	65.3	16,0
ZnO-B	20	4	9.0	41.1	13,4
	21	6	15.6	59.1	17,7
	9	8	12.4	51.5	16,9
	22	9	10.2	46.8	14,6

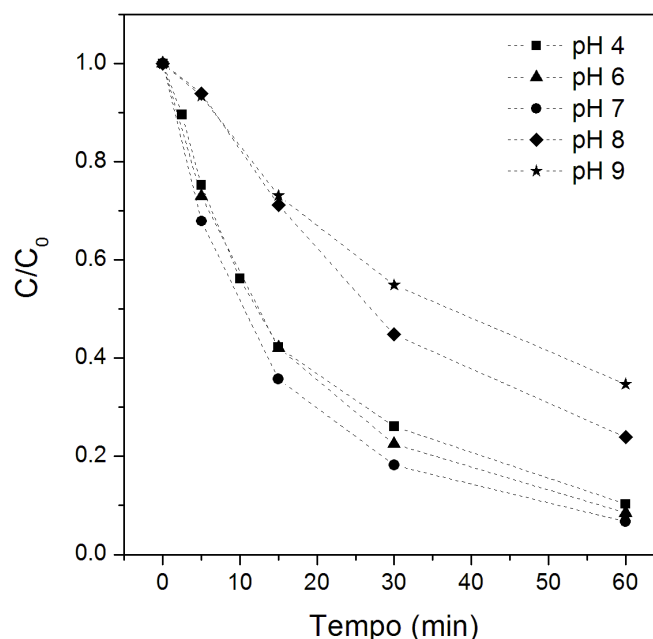
Conforme pode-se observar na Figura 4.5 e na Tabela 4.5, o pH do meio interfere



**Figura 4.5:** Efeito do pH sobre a velocidade específica de reação de degradação da rodamina B ( $C_0=40\text{ppm}$  de RB,  $C_{cat}=0,55 \text{ gL}^{-1}$ ,  $30^\circ\text{C}$  e  $5 \text{ mW cm}^{-2}$ ).

na velocidade da reação. As variáveis avaliadas neste estudo mostraram um aumento no consumo de rodamina B com o aumento do pH até um certo valor, a partir do qual ocorre uma redução. A taxa de degradação de rodamina B foi mais elevada para o catalisador ZnO comercial e é possível observar na Figura 4.5 um aumento na taxa de reação quando o pH varia de 4 para 7, seguido por um forte decréscimo em pH 8. Segundo dados apresentados na Tabela 4.5, o valor de  $k$  apresentou uma redução de aproximadamente 50% quando o pH foi elevado de 7 para 8. No entanto, este comportamento observado para o  $k$  não ocorre de forma tão intensa para a eficiência e a degradação percentual de rodamina B, sendo observado, neste caso, uma redução de aproximadamente 20% nestas variáveis (Tabela 4.5). A Figura 4.6 ilustra o comportamento do catalisador ZnO ao longo da reação, e permite observar as variações na taxa que ocorrem ao longo da reação para este catalisador.

Ainda, com relação a taxa de reação com catalisador ZnO, pode-se observar, na Figura 4.5, que a margem de erro para os pH 4, 6 e 7 (de até 5,5%) é maior que aquela apresentada para os pH 8 e 9 (até 3%). Os erros maiores apresentados para os ensaios em pH mais baixo são também associados a elevada velocidade da reação



**Figura 4.6:** Efeito do pH sobre a razão  $C/C_0$  para as reações com ZnO ( $C_0=40\text{ppm}$  de RB,  $C_{cat}=0,55\text{ gL}^{-1}$ ,  $30^\circ\text{C}$  e  $5\text{mW.cm}^{-2}$ ).

nesta condição, o que dificulta a reprodutibilidade dos experimentos.

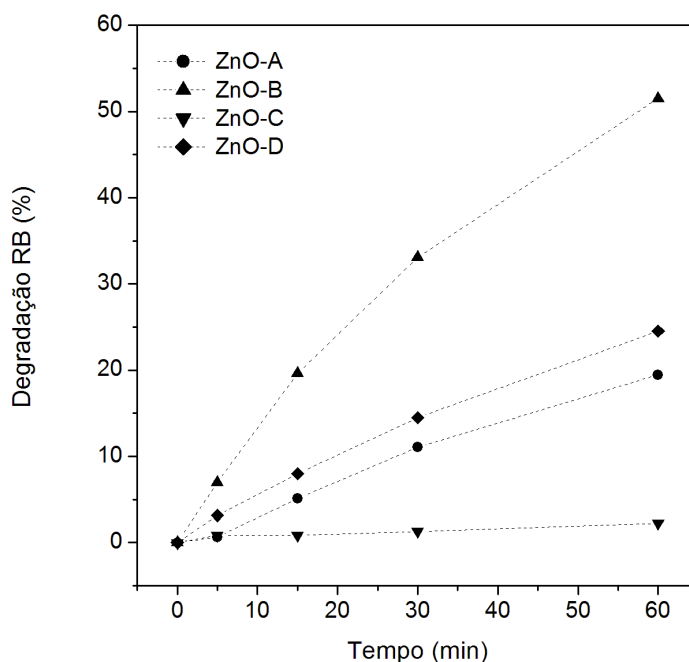
O catalisador ZnO-B apresenta aumento na taxa de reação com o aumento do pH de 4 para 6. Um decréscimo da taxa é observado para pH maiores. Os valores de velocidade específica de reação, eficiência e degradação de rodamina B são coerentes entre si. Resultados similares foram encontrados por outros grupos de pesquisa. Yu *et al.* (2004) obtiveram máxima eficiência para a degradação de rodamina B usando catalisadores ZnO em pH entre 5 e 7. Ainda, no estudo desenvolvido por Akyol e Bayramoglu (2005), rendimento máximo foi obtido em pH 7 para a degradação do corante Vermelho de Remazol usando ZnO Merck.

O pH do meio tem um importante papel nas reações fotocatalíticas, uma vez que ele é capaz de alterar as cargas superficiais dos semicondutores e, conseqüentemente, a taxa de degradação fotocatalítica. Alguns autores descrevem o efeito do pH como sendo dependente das interações eletrostáticas entre o composto orgânico que se deseja oxidar, a superfície do catalisador, o solvente e os radicais formados durante o processo (GOGATE; PANDIT, 2004; QAMAR; MUNEER, 2009). Sendo assim, o efeito combinado entre catalisador, substrato, solvente e radicais formados é que determina a influência do

pH no processo de degradação. Este é, portanto, um efeito bastante complexo que dificilmente pode ser generalizado. Por esta razão, se torna importante a investigação experimental com objetivo de estabelecer as condições ótimas de pH para cada sistema fotocatalítico (GOGATE; PANDIT, 2004).

### 4.2.3 Comparação do desempenho de diferentes catalisadores ZnO na reação de degradação da rodamina B

Para a avaliação preliminar da atividade fotocatalítica dos diferentes catalisadores ZnO, foram realizados ensaios com os catalisadores sintetizados (ZnO-A a D) em condições de pH e concentração de catalisador fixas. Nos ensaios o pH foi ajustado para 8 e a concentração de catalisador utilizada foi de  $0,55 \text{ g L}^{-1}$ . Os resultados obtidos para a degradação da rodamina B ao longo da reação são apresentados na Figura 4.7.



**Figura 4.7:** Degradação da rodamina B para os diferentes catalisadores ZnO sintetizados ( $C_0=40\text{ppm}$  de RB,  $C_{cat}=0,55 \text{ gL}^{-1}$ , pH 8,  $30^\circ\text{C}$  e  $5\text{mW.cm}^{-2}$ ).

A partir dos dados obtidos, a velocidade específica da reação,  $k$ , foi determinada para cada um dos catalisadores, com erro associado de até 4,5%. Os valores de  $k$  são



apresentados na Tabela 4.6. Também são apresentados na Tabela 4.6 os valores de  $R^2$  obtidos na linearização dos dados para ajuste ao modelo da Equação 2.6, percentual de degradação do corante e eficiência da reação.

**Tabela 4.6:** Velocidade específica, degradação total e eficiência obtidos para os diferentes catalisadores ( $C_0=40\text{ppm}$  de RB,  $C_{cat}=0,55\text{ gL}^{-1}$ , pH 8,  $30^\circ\text{C}$  e  $5\text{mW.cm}^{-2}$ ).

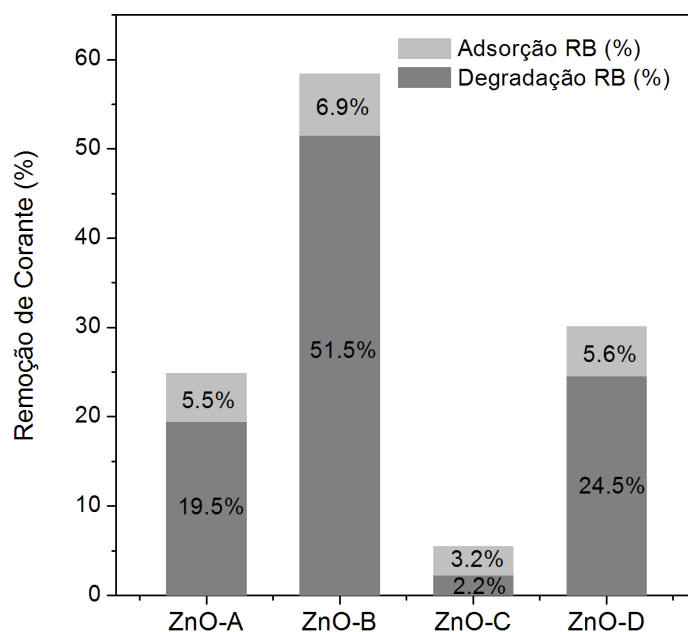
Cat.	Conj.	$k \cdot 10^3$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	Degradação RB (%)	$\xi \cdot 10^4$ ( $\text{mol.einstein}^{-1}$ )
ZnO-A	8	3,64	0,995	19,5	6,5
ZnO-B	9	12,43	0,996	51,5	16,9
ZnO-C	10	0,40	0,964	2,2	0,7
ZnO-D	11	4,85	0,996	24,5	8,2

Como se pode observar na Figura 4.7 e Tabela 4.6, todos os catalisadores apresentaram atividade fotocatalítica. Dentre os catalisadores sintetizados, o catalisador ZnO-B apresentou um desempenho bastante promissor, com velocidade específica de reação de  $0,0124\text{ min}^{-1}$  e degradação de corante de 51,5%. Os demais catalisadores apresentaram resultados bastante inferiores para a degradação de rodamina B, sendo os valores de velocidade específica e degradação inferiores a  $0,005\text{ min}^{-1}$  e 25%, respectivamente. Adicionalmente, é possível observar que houve um bom ajuste à Equação 2.6 para todos os ensaios, confirmando que a reação de degradação da rodamina B ocorre de acordo com uma cinética de pseudoprimeira ordem.

O ZnO pode apresentar baixa estabilidade a irradiação e a ocorrência de fotocorrosão pela radiação UV (HANEDA; LI, 2003; KHODJA *et al.*, 2001; KISLOV *et al.*, 2009). Este fenômeno é considerado a principal razão para a redução da atividade fotocatalítica de alguns semicondutores, tais como ZnO e CdS, em meio aquoso (FOX; DULAY, 1993; MILLS; HUNTE, 1997). A correlação entre fotocorrosão e atividade fotocatalítica pode ser explicada pelo consumo de vacâncias fotogeradas através da reação de fotólise do ZnO (ou fotocorrosão do ZnO), produzindo  $\text{Zn}^{2+}$  e oxigênio atômico. Este processo passa a concorrer com o processo de degradação dos compostos orgânicos, uma vez que um menor número de vacâncias estará disponível para produzir radicais  $\bullet\text{OH}$  e, conseqüentemente, atacar os compostos orgânicos (KISLOV *et al.*, 2009). Como resultado, tem-se a redução do rendimento da reação.

Outro fator que afeta a atividade do catalisador é a sua morfologia. Segundo Haneda e Li (2003), o ZnO possui características morfológicas bastante complexas e grande diversidade de formas, tais como esférica, elipsoidal, prismática, irregular, entre outras; as quais tem influência sobre o desempenho do catalisador. As diferentes morfologias do ZnO podem ser obtidas através de diferentes metodologias de preparação do catalisador. Ainda, segundo BAMWENDA *et al.* (1995), a cristalinidade é considerada como um fator determinante para a atividade fotocatalítica, o que não se comprova aqui, uma vez que o catalisador com maior cristalinidade foi justamente o que apresentou o pior desempenho para a fotocatalise (ZnO-C), conforme apresentado na Subseção 4.1.3.

A quantidade de corante adsorvida a superfície do catalisador foi determinada após o período de escuro no qual ocorre o equilíbrio de adsorção de corante. Esta quantidade, quando somada à quantidade de corante que sofre degradação ao longo dos 60 minutos de reação, permite determinar a remoção total de corante. Os dados da remoção de corante são apresentados na Figura 4.8, onde foi evidenciada a contribuição dos processos de adsorção e degradação da rodamina B.



**Figura 4.8:** Percentual de remoção de corante obtida ao final do processo ( $C_0=40\text{ppm}$  de RB,  $C_{cat}=0,55\text{ gL}^{-1}$ , pH 8,  $30^\circ\text{C}$  e  $5\text{mW.cm}^{-2}$ ).

Conforme pode ser observado na Figura 4.8, o catalisador ZnO-B, que apresentou maior atividade catalítica, com aproximadamente 50% de degradação total de rodamina B, também apresentou maior quantidade de corante adsorvido ( $\approx 7\%$ ). Os catalisadores ZnO-A, ZnO-C e ZnO-D apresentaram menores quantidades de corante adsorvido e menor rendimento da reação fotocatalítica. A adsorção e degradação de rodamina decresce na seguinte ordem: ZnO-B > ZnO-D > ZnO-A > ZnO-C. Portanto, parece haver uma correlação entre a adsorção de corante e o rendimento da reação de degradação, uma vez que o aumento no percentual de corante adsorvido é acompanhado pelo aumento na degradação de corante ao final da reação. Este resultado é confirmado por Yu *et al.* (2004). Segundo estudo desenvolvido por este grupo, a quantidade de corante adsorvida na superfície do catalisador é um importante fator que promove uma eficiente transferência de cargas e, conseqüentemente, eleva a taxa de degradação fotocatalítica. Ainda, segundo Yu *et al.* (2004), este fator pode inclusive alterar o mecanismo das reações fotocatalíticas.

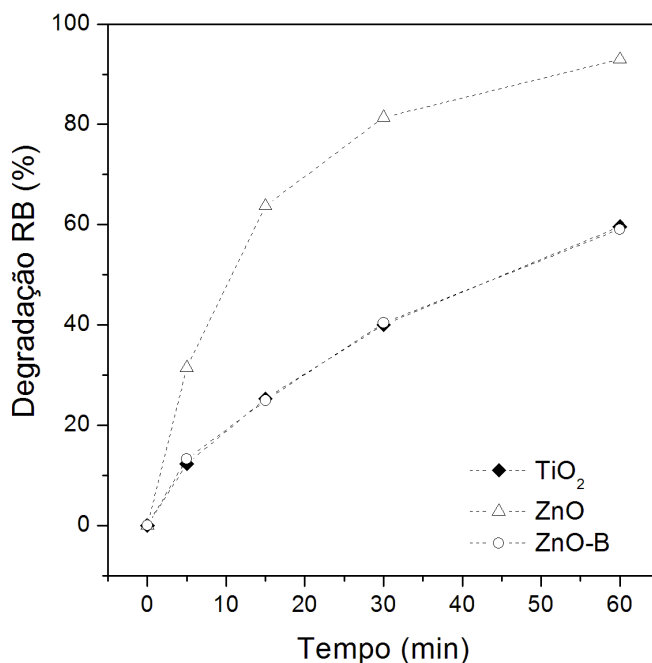
A adsorção do corante também pode ser associada à área específica dos catalisadores, uma vez que os catalisadores ZnO-B e ZnO-D são os que apresentaram maiores áreas específicas ( $12$  e  $15 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) e também um maior percentual de corante adsorvido.

#### 4.2.4 Comparação entre ZnO e TiO<sub>2</sub>

Adicionalmente, uma comparação entre a performance dos catalisadores de óxido de zinco mais promissores (ZnO e ZnO-B) e o dióxido de titânio, é apresentada na Figura 4.9. Os resultados foram obtidos nas condições ótimas de pH e concentração para cada catalisador. Ou seja, todos os ensaios foram realizados com  $0,55 \text{ gL}^{-1}$  de catalisador, sendo o pH da reação diferente para cada um dos catalisadores: pH 8 para o TiO<sub>2</sub>, pH 7 para o ZnO e pH 6 para o ZnO-B.

Os resultados apresentados na Figura 4.9 mostram a elevada atividade catalítica do ZnO frente ao TiO<sub>2</sub> e ao ZnO-B. A mineralização completa da rodamina B foi quase atingida nos testes realizados com catalisador ZnO comercial. Neste caso, a degradação de corante foi de 93% ao final da reação. Este resultado promissor é atribuído ao fato de as amostras comerciais de ZnO apresentarem maior estabilidade fotoquímica,

existindo apenas poucos trabalhos que relatam a ocorrência de fotocorrosão em catalisadores comerciais (KHODJA *et al.*, 2001; PARDESHI; PATIL, 2008). Particularmente, no estudo desenvolvido por Pardeshi e Patil (2008) com amostras de ZnO Merck, foi observado que o catalisador pode ser reutilizado por cinco vezes até a ocorrência de fotocorrosão e, que este fenômeno ocorre em proporções desprezíveis.



**Figura 4.9:** Degradação de corante para os catalisadores ZnO, ZnO-B e TiO<sub>2</sub> nas suas condições ótimas de pH e concentração ( $C_0=40\text{ppm}$  de RB,  $C_{cat}=0,55\text{ gL}^{-1}$ , pH 8 para o TiO<sub>2</sub>, pH 7 para o ZnO e pH 6 para o ZnO-B;  $30^\circ\text{C}$  e  $5\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ).

Ainda, é possível observar que os catalisadores ZnO-B e TiO<sub>2</sub> apresentaram resultados similares quando comparados em suas condições ótimas de operação, ambos atingindo rendimento de 60% para a reação de degradação da rodamina B após um período de 1 hora de reação. Este é um importante resultado, que indica que dentre os catalisadores sintetizados, um deles (ZnO-B) possui comportamento similar ao dióxido de titânio que é, atualmente, o catalisador mais empregado na fotocatalise.

## 4.3 Produção de Hidrogênio

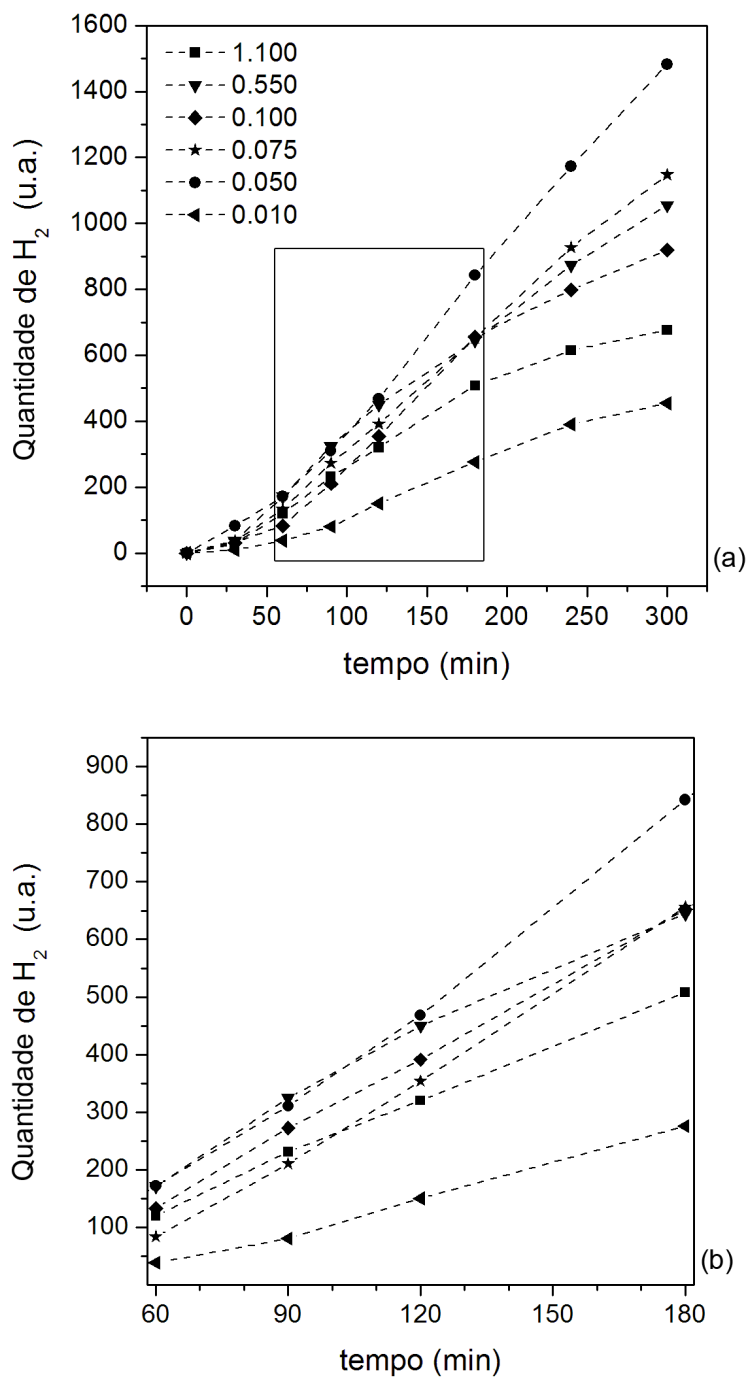
Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos nos ensaios para a produção fotocatalítica de hidrogênio. Os ensaios foram realizados com soluções de etanol em água utilizando os catalisadores em suspensão. Os catalisadores sintetizados, ZnO-A, ZnO-B e ZnO-D e os catalisadores comerciais ZnO e TiO<sub>2</sub> também foram empregados em ensaios para a produção de hidrogênio, sendo excluído apenas o catalisador ZnO-C devido a sua baixa atividade catalítica verificada nos ensaios de degradação da rodamina B. A investigação dos parâmetros ótimos de reação, tais como concentração de catalisador, concentração de etanol e pH do meio, foi efetuada empregando o catalisador TiO<sub>2</sub>, uma vez que a reação foi muito lenta com os demais catalisadores, dificultando a realização dos experimentos.

### 4.3.1 Influência da concentração de catalisador sobre a taxa de produção de hidrogênio

Para reações com catalisador em suspensão, a concentração de catalisador é uma variável bastante importante, uma vez que está fortemente correlacionada com o rendimento da reação. A identificação do ponto ótimo de concentração se faz importante, não só para a otimização da produção de hidrogênio, mas também, para um melhor aproveitamento da radiação incidente.

O efeito da concentração de catalisador sobre a produção de hidrogênio foi avaliado utilizando TiO<sub>2</sub> na faixa de concentração de 0,01 a 1,10 gL<sup>-1</sup>. A concentração de etanol foi de 10% em volume e os ensaios foram realizados no pH natural da solução (pH=5). A temperatura do meio foi mantida 35°C, com variação de até 2°C. A radiação foi mantida em 5 mWcm<sup>-2</sup> nestes experimentos.

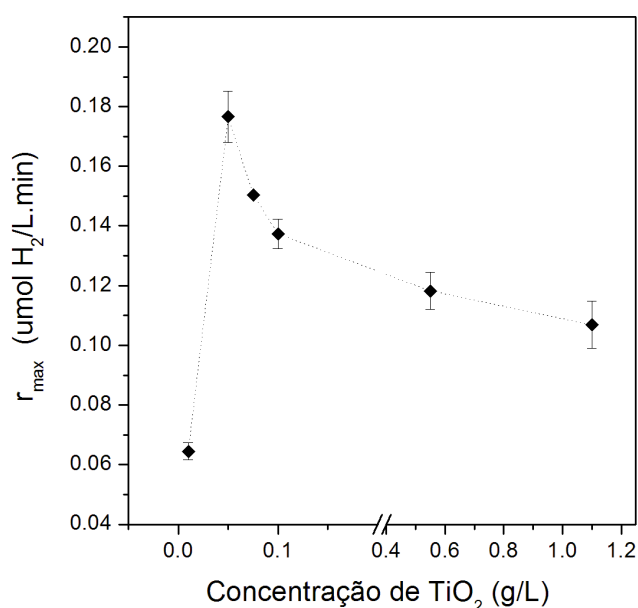
As Figuras 4.10 a e b apresentam os resultados obtidos para a quantidade de hidrogênio produzida ao longo da reação, dada em unidades de área do pico cromatográfico, para as diferentes concentrações de catalisador, sendo a Figura 4.10b uma ampliação da Figura 4.10a na faixa entre 60 e 180 minutos de reação.



**Figura 4.10:** a) Produção de hidrogênio ao longo da reação para as diferentes concentrações de catalisador  $TiO_2$ . b) Ampliação da região entre 60 e 180 minutos de reação. ( $C_0=10\%$  em volume de etanol, pH 5,  $35^\circ C$  e  $5\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ).

É possível observar a partir da Figura 4.10a, que as curvas apresentam um comportamento sigmoidal. Durante a primeira hora de reação a taxa de produção de hidrogênio é mais lenta e, no intervalo entre 60 e 180 minutos de reação se observa a taxa máxima de produção na maior parte dos experimentos. A partir dos 180 minutos, alguns ensaios apresentaram queda na quantidade em hidrogênio produzida, o que pode ser atribuído ao vazamento no septo em decorrência das coletas de amostras. Na ampliação (Figura 4.10b), é possível reparar na linearidade das curvas no intervalo entre 60 e 180 minutos, intervalo no qual a taxa de reação se mantém constante e é máxima ( $r_{max}$ ).

A Figura 4.11 apresenta a variação da taxa máxima de reação ( $r_{max}$ ) com a concentração de catalisador.



**Figura 4.11:** Taxa da reação de produção de hidrogênio para diferentes concentrações do catalisador  $\text{TiO}_2$  ( $C_0=10\%$  em volume de etanol, pH 5,  $35^\circ\text{C}$  e  $5 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ).

Pode-se observar a partir da Figura 4.11 que a taxa de reação aumenta fortemente com o aumento da concentração de  $0,01 \text{ g L}^{-1}$  para  $0,05 \text{ g L}^{-1}$ . Neste intervalo, a quantidade de catalisador presente no reator está limitando o rendimento da reação e, quanto maior a quantidade de catalisador, maior será a taxa de produção de hidrogênio. A partir de  $0,05 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{TiO}_2$ , o aumento na quantidade de catalisador provocou

a queda na taxa de reação. A redução brusca observada entre 0,05 e 0,10 gL<sup>-1</sup> ocorre em decorrência da turbidez do meio e conseqüente resistência a penetração da radiação. Na faixa de concentração entre 0,55 e 1,10 gL<sup>-1</sup> se observa uma tendência de estabilização da taxa, neste caso, a reação fica limitada a superfície do líquido devido a elevada turbidez e, o aumento da concentração de catalisador não provoca alteração significativa na velocidade da reação.

Na Tabela 4.7 são apresentados novamente os resultados para  $r_{max}$ , acrescidos da produção total de hidrogênio e eficiência,  $\xi$ , obtidos ao final da reação. A taxa foi obtida com erro de até 7,5%.

**Tabela 4.7:** Taxa máxima, produção de H<sub>2</sub> e eficiência das reações para avaliação do efeito da concentração de catalisador (C<sub>0</sub>=10% em volume de etanol, pH 5, 35°C e 5 mW.cm<sup>-2</sup>).

Conj.	C <sub>cat</sub> (gL <sup>-1</sup> )	N <sub>H<sub>2</sub></sub> ( $\mu$ mol H <sub>2</sub> )	$\xi \cdot 10^4$ (mol.einstein <sup>-1</sup> )	$r_{max} \cdot 10^2$ ( $\mu$ mol. L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )
10	0,010	12,9	8,1	6,45
1	0,050	19,4	12,2	17,66
11	0,075	17,3	10,9	15,05
12	0,100	15,8	10,0	13,74
13	0,550	16,7	10,5	11,82
14	1,100	14,3	9,0	10,69

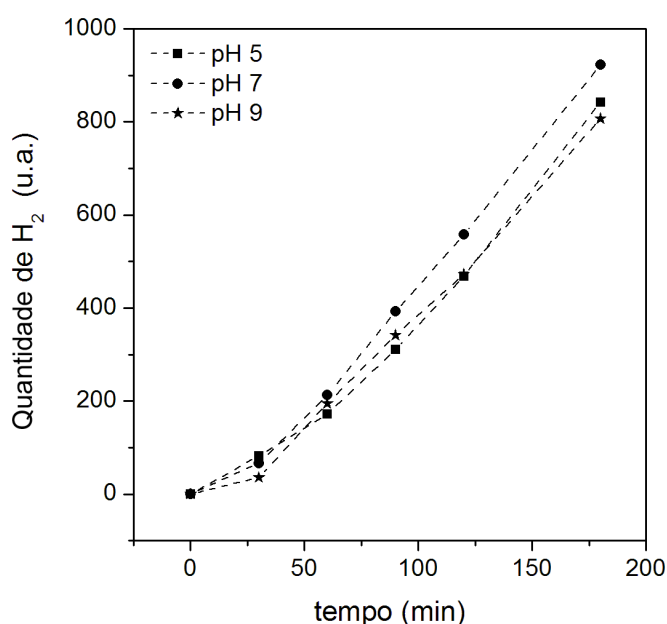
Conforme se pode observar na Tabela 4.7, a máxima produção de hidrogênio obtida ao final das 5 horas de reação foi de 19,4  $\mu$ mol, para uma concentração de 0,05 g L<sup>-1</sup> de TiO<sub>2</sub>. Nessa concentração de catalisador, também ocorre a maior taxa de produção de hidrogênio (0,177  $\mu$ mol H<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>) e maior eficiência (0,00122 mol einstein<sup>-1</sup>), sendo esta, portanto, a concentração ótima para o aparato experimental utilizado.

### 4.3.2 Influência do pH no desempenho do TiO<sub>2</sub> para a produção de hidrogênio

A influência do pH da mistura foi determinada a partir de ensaios com TiO<sub>2</sub> em pH 5, 7 e 9. A concentração de etanol foi de 10% em volume e os ensaios foram levados



a efeito na concentração ótima de  $\text{TiO}_2$  ( $0,05 \text{ gL}^{-1}$ ). O pH da solução foi ajustado após a adição do catalisador e não foi monitorado ao longo da reação. O efeito do pH sobre a quantidade de hidrogênio produzida ao longo da reação é apresentado na Figura 4.12. A taxa máxima da reação é apresentada na Tabela 4.8, juntamente com o produção total de hidrogênio e a eficiência da reação. O erro associado a determinação da taxa nestes experimentos foi de até 5,5%.



**Figura 4.12:** Influência do pH sobre a produção de hidrogênio ( $C_0=10\%$  em volume de etanol,  $C_{cat}=0,05 \text{ gL}^{-1}$  de  $\text{TiO}_2$ ,  $35^\circ\text{C}$  e  $5 \text{ mW.cm}^{-2}$ ).

Conforme se pode observar na Tabela 4.8 e Figura 4.12, com o aumento do pH de 5 para 7 ocorre uma pequena elevação na taxa da reação, em pH 9 a taxa torna a cair. Quando se avalia a produção de hidrogênio e eficiência da reação, observa-se que os resultados concordam com a taxa da reação.

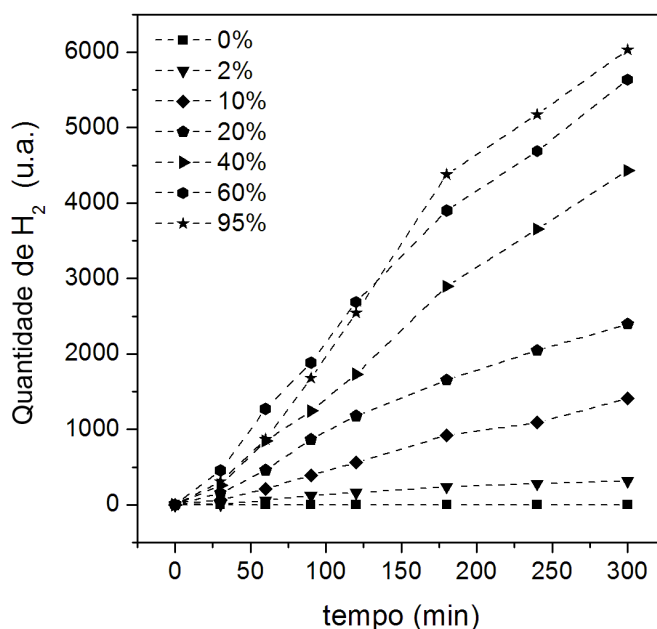
Os três pontos investigados apresentaram comportamentos bastante similares e o erro experimental não permite que se faça uma distinção segura entre os resultados. Mas, como era esperado, o rendimento da reação foi levemente mais elevado em pH 7, um valor bastante próximo do ponto isoelétrico do dióxido de titânio (P-25 Degussa), comumente reportado como sendo 6,8 (KONSTANTINO; ALBANIS, 2004; ROSSELER *et al.*, 2010).

**Tabela 4.8:** Taxa máxima, produção de H<sub>2</sub> e eficiência das reações para avaliação do efeito do pH (C<sub>0</sub>=10% em volume de etanol, C<sub>cat</sub>=0,05 gL<sup>-1</sup> de TiO<sub>2</sub>, 35°C e 5 mW.cm<sup>-2</sup>).

Conj.	pH	N <sub>H<sub>2</sub></sub> (μmol H <sub>2</sub> )	ξ.10 <sup>4</sup> (mol.einstein <sup>-1</sup> )	r <sub>max</sub> .10 <sup>2</sup> (μmol.L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )
1	5	15,4	9,8	17,7
2	7	15,9	10,0	21,5
3	9	15,1	9,5	16,0

### 4.3.3 Influência da concentração de etanol na produção de hidrogênio utilizando-se TiO<sub>2</sub>

A influência do teor de etanol da mistura reacional foi determinada a partir de ensaios com TiO<sub>2</sub> em uma faixa de concentrações de 0 a 95% de etanol. O pH do meio foi ajustado para 7 e a concentração de catalisador foi de 0,05 gL<sup>-1</sup>. O efeito do etanol sobre a produção de hidrogênio é apresentado na Figura 4.13.



**Figura 4.13:** Influência da concentração de etanol sobre a produção de hidrogênio (C<sub>cat</sub>=0,05 gL<sup>-1</sup> de TiO<sub>2</sub>, pH 7, 35°C e 5 mW.cm<sup>-2</sup>).

A Figura 4.13 mostra que não foi possível identificar a produção de hidrogênio

no experimento realizado com água pura. Este experimento, diferentemente dos demais, teve duração de 10 horas. Também é possível observar que o aumento no teor de etanol do meio provoca a elevação na quantidade de hidrogênio produzida.

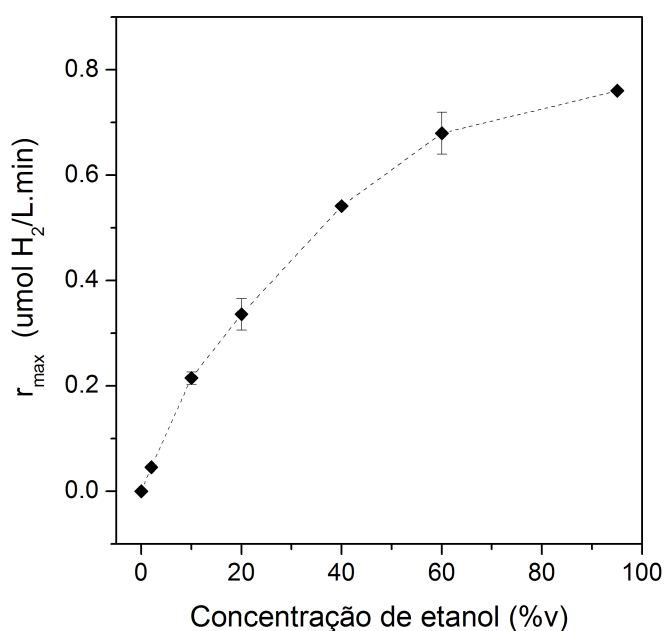
Na Tabela 4.9 são sumarizados os resultados obtidos para a produção de hidrogênio, eficiência e taxa da reação fotocatalítica para os ensaios com diferentes teores de etanol. Conforme se pode observar, a máxima produção de hidrogênio obtida ao final das 5 horas de reação foi de 47,9  $\mu\text{mol}$ , para uma concentração de etanol de 95%. Nessa concentração, também ocorre a maior taxa de produção de hidrogênio (0,760  $\mu\text{mol H}_2 \text{ L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ) e maior eficiência (0,003  $\text{mol.einstein}^{-1}$ ). O aumento da concentração de etanol de 60 para 95% proporciona uma elevação moderada no número de mols de hidrogênio produzido (elevação de 5,5% em  $N_{\text{H}_2}$ ), o que é justificado pela tendência à saturação (STRATAKI *et al.*, 2007). Por outro lado, variações significativas na produção de hidrogênio ocorrem com o aumento da concentração de 2 para 10% (elevação de 54% em  $N_{\text{H}_2}$ ) e, novamente, com o aumento de 20 para 40% (elevação de 51%).

**Tabela 4.9:** Taxa máxima, produção de  $\text{H}_2$  e eficiência das reações para avaliação do efeito da concentração de etanol ( $C_{\text{cat}}=0,05 \text{ gL}^{-1}$  de  $\text{TiO}_2$ , pH 7,  $35^\circ\text{C}$  e  $5 \text{ mW.cm}^{-2}$ ).

Conj.	$C_0$ (%v)	$N_{\text{H}_2}$ ( $\mu\text{mol H}_2$ )	$\xi \cdot 10^4$ ( $\text{mol.einstein}^{-1}$ )	$r_{\text{max}} \cdot 10^2$ ( $\mu\text{mol. L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ )
4	0	0	0	0
5	2	12,1	7,6	4,6
1	10	18,6	11,7	21,5
6	20	25,1	15,8	33,6
7	40	37,8	23,8	54,2
8	60	45,4	28,6	68,0
9	95	47,9	30,1	76,0

Os valores calculados para a taxa máxima de reação são apresentados na Figura 4.14. Os erros associados à determinação da taxa foram de até 9%. Esta figura permite observar o comportamento da reação frente à variação no teor de etanol no meio.

Através da Figura 4.14, é possível observar que até mesmo uma concentração de 2% de etanol permite um significativo aumento na produção de hidrogênio e que o



**Figura 4.14:** Taxa da reação de produção de hidrogênio para diferentes concentrações de etanol ( $C_{cat}=0,05 \text{ gL}^{-1}$  de  $\text{TiO}_2$ , pH 7,  $35^\circ\text{C}$  e  $5 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ).

aumento da concentração de 1 a 95% resulta na elevação da taxa máxima de produção de hidrogênio. Estes resultados estão de acordo com o esperado segundo estudos desenvolvidos por Kondarides *et al.* (2008), Patsoura *et al.* (2007) e Rosseler *et al.* (2010). O aumento da produtividade da reação com o aumento no teor de etanol ocorre porque o etanol participa da reação atuando como um reagente de sacrifício, doando elétrons e ocupando as vacâncias positivas, prevenindo a recombinação do par elétron/vacância e a reação inversa (LEE *et al.*, 2001; LI *et al.*, 2003; NADA *et al.*, 2005; STRATAKI *et al.*, 2007).

### Balanço de etanol

Com o intuito de identificar de que forma o etanol está participando das reações para a produção de hidrogênio e determinar o consumo total de etanol, foi realizado um balanço de etanol no sistema. Primeiramente, foi determinado o consumo total de etanol na fase líquida a partir das análises de TOC. Considerou-se que o consumo total de etanol na fase líquida é composto por três parcelas: i) etanol que vaporizou e foi removido durante o processo de inertização do sistema, ii) etanol na fase vapor durante a etapa de reação e iii) etanol consumido durante a reação. A pressão de vapor

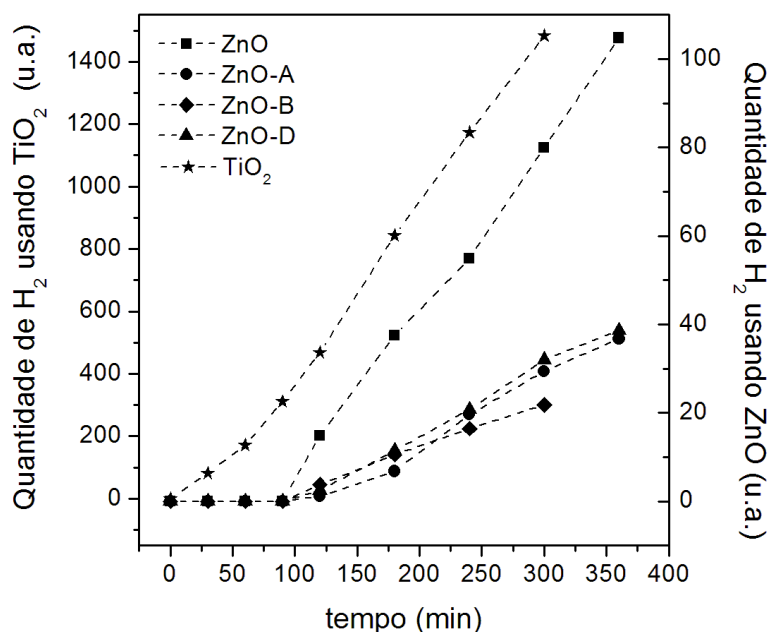
de etanol foi determinada através das equações de Antoine e Wagner. Em um segundo momento, foi calculada a quantidade de etanol necessária para produzir a quantidade de hidrogênio obtida ao final da reação, considerando-se que todo o hidrogênio produzido era proveniente do etanol.

Os resultados obtidos, não permitiram identificar se a produção de hidrogênio ocorre a partir do álcool ou da água, uma vez que o consumo de etanol em todas as reações foi bastante pequeno e a produção de hidrogênio foi ainda menor. A partir do balanço de etanol na fase líquida, em muitos casos, a fração calculada, correspondente ao consumo de etanol durante a reação, era muito superior a necessária para a produção do hidrogênio, podendo indicar a ocorrência de erro no fechamento do balanço ou que uma parcela do etanol ficaria adsorvida a superfície do catalisador. Em outros casos o balanço de etanol na fase líquida remetia a um valor negativo para a quantidade de etanol consumida durante a reação, impedindo concluir a esse respeito.

Acredita-se, no entanto, que o consumo de etanol é devido a sua atuação como um reagente de sacrifício (LEE *et al.*, 2001; LI *et al.*, 2003; NADA *et al.*, 2005; STRATAKI *et al.*, 2007), sendo a produção de hidrogênio oriunda, predominantemente, do consumo da água presente no meio reacional.

#### 4.3.4 Influência do tipo de catalisador

Para avaliação do comportamento dos catalisadores ZnO na produção de hidrogênio, foram realizados experimentos com os catalisadores de ZnO comercial e ZnO-A, ZnO-B e ZnO-D sintetizados por diferentes metodologias. O TiO<sub>2</sub> foi incluído para efeito de comparação. A concentração de etanol foi de 60%, a concentração de catalisador foi de 0,05 gL<sup>-1</sup> e os ensaios foram realizados no pH natural da solução que é aproximadamente 6. Não foi realizada a investigação do pH ótimo para os catalisadores ZnO em meio alcoólico pois verificou-se, com o emprego do TiO<sub>2</sub>, que o efeito do pH não é muito significativo (Subseção 4.3.2), além disso, o rendimento das reações utilizando os catalisadores ZnO foi tão baixo que não justifica a realização destes ensaios. A Figura 4.15 apresenta os resultados obtidos para a quantidade de hidrogênio produzido utilizando os quatro diferentes catalisadores de óxido de zinco.



**Figura 4.15:** Desempenho dos catalisadores ZnO para a produção de hidrogênio ( $C_0=60\%$  em volume de etanol,  $C_{cat}=0,05 \text{ gL}^{-1}$ , pH 6,  $35^\circ\text{C}$  e  $5 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ).

Conforme se pode observar, todos os catalisadores de ZnO apresentaram uma produção de hidrogênio bastante baixa e uma taxa de reação lenta com forte resistência inicial, entre 0 e 90 minutos de reação, que não foi observada nos ensaios com dióxido de titânio. Nestes primeiros 90 minutos de reação não foi possível detectar a produção de hidrogênio, por esta razão os ensaios tiveram duração de 6 horas para os catalisadores de óxido de zinco. O catalisador que apresentou melhor desempenho foi o ZnO (comercial), no entanto, o rendimento da reação foi muito inferior ao obtido com  $\text{TiO}_2$ , mesmo na sua pior condição de operação. Contrariando as expectativas, o ZnO-B também não apresentou um bom resultado.

Para estas reações, apenas foi possível determinar a taxa de reação para o catalisador ZnO. Os demais catalisadores (ZnO-A, B e D), apresentaram rendimento tão baixo que não foi possível a determinação do número de mols de hidrogênio produzidos, pois todos os pontos encontravam-se fora da faixa de validade da curva de calibração. A taxa da reação para o catalisador ZnO foi de  $1,30 \mu\text{mol H}_2 \text{ L}^{-1} \text{ min}^{-1}$  e, ela foi calculada a partir dos dados coletados em 240, 300 e 360 min de reação, pontos onde a área do pico cromatográfico encontrava-se dentro do intervalo de validade da curva de calibração. Conforme esperado, segundo dados apresentados na Figura 4.15, esta

taxa é bastante inferior àquelas obtidas com catalisador  $\text{TiO}_2$ .

O número total de  $\mu\text{mols}$  de hidrogênio produzidos com o uso do catalisador  $\text{ZnO}$  foi de 10,7, enquanto a eficiência foi de  $5,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol.einstein}^{-1}$ . Com relação aos catalisadores  $\text{ZnO}$  sintetizados, apenas pode-se afirmar que a produção de hidrogênio foi inferior a 10  $\mu\text{mols}$  ao final das 6 horas de reação e que o rendimento foi inferior a  $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.einstein}^{-1}$ .

Os catalisadores  $\text{ZnO}$  apresentaram desempenho bastante baixo para a produção de hidrogênio por fotocatalise. Este resultado pode estar associado a menor área superficial destes catalisadores frente ao  $\text{TiO}_2$ , que possui uma área cerca de dez vezes maior e, portanto, maior superfície disponível para a ocorrência do processo de adsorção e reação superficial.

Este resultado pode também estar associado a ocorrência de fotocorrosão do catalisador, que segundo alguns autores (FUJISHIMA *et al.*, 1981; KHODJA *et al.*, 2001), ocorre também em reações fotocatalíticas realizadas em meio inerte. Porém, este não deve ser o único fator para o baixo rendimento da reação, uma vez que os estudos preliminares para determinação da fotoatividade dos catalisadores de óxido de zinco (Subseção 4.2.3) indicavam que os catalisadores  $\text{ZnO}$  e  $\text{ZnO-B}$  apresentavam elevada atividade. Com isso, torna-se necessária a investigação de outros fatores capazes de reduzir a atividade do catalisador frente a produção fotocatalítica de hidrogênio. Por fim, é possível que ocorra uma interação destrutiva entre os catalisadores de óxido de zinco preparados e o etanol na presença de radiação. Essa hipótese é suportada pelos estudos desenvolvidos por Fujishima *et al.* (1981) e Micka e Gerischer (1972), que identificaram que a ocorrência da fotocorrosão ou fotólise do  $\text{ZnO}$  ocorre de forma mais pronunciada em meio a solução de ácido fórmico e metanol, respectivamente.





## Capítulo 5

# Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

Neste trabalho foi desenvolvido um estudo comparativo entre o desempenho de diferentes catalisadores de óxido de zinco e o dióxido de titânio (Degussa P-25) em dois processos fotocatalíticos. O estudo foi dividido em três etapas: i) síntese e caracterização dos catalisadores ZnO, ii) investigação da fotoatividade dos catalisadores através da degradação da rodamina B e iii) investigação da produção de hidrogênio; sendo também as conclusões apresentadas separadamente para cada etapa.

Quanto a síntese dos catalisadores, é possível observar que todos os catalisadores apresentaram elevada pureza e padrões de difração característico da fase zínica do ZnO. As propriedades texturais tais como, área superficial e volume de poros, estiveram de acordo com o esperado para este tipo de material.

Os ensaios para determinação da atividade dos catalisadores permitiram identificar que, dentre os catalisadores sintetizados, o catalisador ZnO preparado como descrito por Hariharan (2006) foi o que demonstrou melhor desempenho na degradação da rodamina B, apresentando uma velocidade específica de reação e rendimento comparável ao obtido com dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>). Este é um importante resultado, uma vez que o TiO<sub>2</sub> é atualmente o catalisador mais empregado na fotocatalise. Outro resultado interessante é apresentado pelo ZnO Merck, que forneceu um rendimento de reação 56% maior que o obtido pelo TiO<sub>2</sub>.

Os demais catalisadores de óxido de zinco sintetizados apresentaram baixo desempenho.

Sugere-se uma investigação mais detalhada da morfologia destes catalisadores (ZnO-A, C e D), o que permitiria concluir a respeito da sua baixa atividade, uma vez que existem indícios de que a morfologia e cristalinidade do catalisador têm influência sobre a estabilidade e atividade do catalisador.

No que diz respeito as condições ótimas de operação, foi possível observar que, para o aparato experimental utilizado neste trabalho, a concentração de  $0,55 \text{ g L}^{-1}$  é a que confere velocidade máxima a reação de degradação da rodamina B. O pH do meio que confere maior rendimento à reação encontra-se na faixa entre 6 e 7 para os catalisadores de óxido de zinco. O catalisador ZnO comercial é o mais afetado pelo pH inicial da solução de rodamina B do que o preparado conforme descrito por Hariharan (2006) (ZnO-B).

Os resultados para a produção de hidrogênio com catalisadores ZnO mostraram que, embora estes catalisadores apresentem atividade fotocatalítica, são pouco ativos para a produção fotocatalítica de hidrogênio em meio alcoólico. Apresentam desempenho bastante inferior ao obtido com o catalisador dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) e uma resistência inicial à reação bastante elevada. Como estes resultados podem estar associados a ocorrência de fotocorrosão do catalisador, fica como sugestão para trabalhos futuros a investigação mais aprofundada da fotocorrosão do catalisador ZnO e da influência do substrato (etanol) sobre a intensidade desse processo.

Com relação à investigação dos parâmetros ótimos para a reação de obtenção de hidrogênio a partir de soluções de etanol em água, testes realizados com o catalisador  $\text{TiO}_2$ , permitiram observar que a concentração que confere maior rendimento à reação de produção de hidrogênio é de  $0,05 \text{ gL}^{-1}$  de catalisador e que a elevação da concentração de etanol no meio, promove também a elevação do rendimento da reação, sendo o efeito da variação da concentração mais pronunciado para concentrações mais baixas. O pH não apresentou influência significativa sobre o rendimento da reação na faixa estudada (pH 5-9).

Por fim, fica como sugestão para trabalhos futuros o estudo de intensificação do processo através do uso de aditivos químicos ou da realização da síntese de catalisa-

dores capazes de fazer o aproveitamento da radiação solar. Acredito que estes estudos contribuiriam muito para tornar a produção de hidrogênio a partir desta rota possível em escalas maiores.



# Apêndice A

## A.1 Calibração do TOC

Tabela A.1: Dados da calibração do TOC para etanol.

EtOH (v%)	1	5	10	20	40	60	100
TOC (mg/L)	4281	20979	42072	85622	170242	259274	439019
	4096	20785	42197	84720	171746	258748	434130
	4255	20882	42134	85171	170994	259011	436574

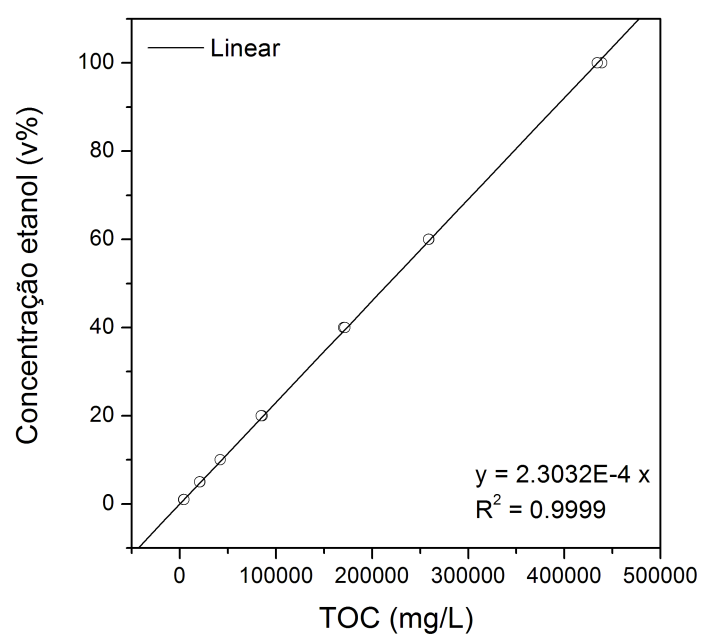


Figura A.1: Curva de calibração do TOC para etanol.

## A.2 Calibração do GC

Tabela A.2: Dados da calibração do GC para hidrogênio.

H <sub>2</sub> (μL)	Áreas GC					Média	CV (%)
0.6	63.7	54.7	60.4	68.4	57.1	60.9	8.9
0.7	188.2	186.2	200.4	-	-	191.6	4.0
0.8	440.2	468.3	421.5	428.4	486.2	448.9	6.1
0.9	721.2	701.0	785.3	790.6	766.2	752.9	5.3
1.0	891.4	988.9	931.2	1042.6	890.1	948.8	7.0
1.2	1502.0	1348.6	1364.7	1593.1	1568.8	1475.4	7.7
1.4	2113.9	2063.3	1982.5	2331.2	1993.6	2096.9	6.7
1.5	3285.4	3638.2	3526.6	3513.0	-	3490.8	4.2
1.6	3833.2	4204.4	3858.5	3782.0	-	3919.5	4.9
2.0	5797.1	5722.2	5758.3	5749.3	5806.6	5766.7	0.6
3.0	9327.2	9118.9	9157.3	9188.1	9256.0	9209.5	0.9
4.0	12393.4	12628.6	12571.1	12279.2	-	12468.1	1.3
5.0	16073.9	15937.2	15995.2	15906.7	15979.7	15978.6	0.4

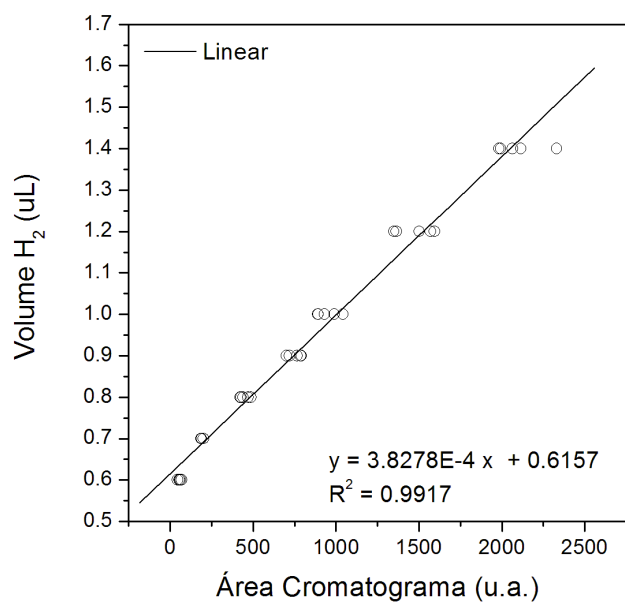


Figura A.2: Curva de calibração do GC para a faixa de 0,6 a 1,4 µL de hidrogênio.

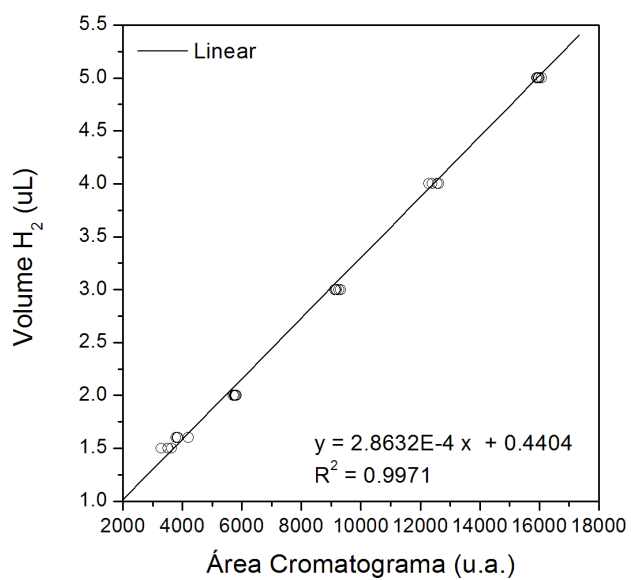


Figura A.3: Curva de calibração do GC para a faixa de 1,5 a 5 µL de hidrogênio.





# Apêndice B

## B.1 Experimentos para determinação da atividade dos catalisadores

Tabela B.1: Dados da degradação fotocatalítica de Rodamina B\*.

Conjunto 1				Conjunto 2			
Tempo (min)	Conc (ppm)	C/Co	ln (Co/C)	Tempo (min)	Conc (ppm)	C/Co	ln (Co/C)
-60	44.7			-60	45.2		
0	41.9	1.00	0.00	0	42.8	1.00	0.00
5	40.4	0.97	0.03	5	41.2	0.96	0.04
15	37.9	0.90	0.10	15	36.7	0.86	0.15
30	34.6	0.83	0.19	30	32.4	0.76	0.28
60	29.8	0.71	0.34	60	25.2	0.59	0.53
Conjunto 3				Conjunto 4			
Tempo (min)	Conc (ppm)	C/Co	ln (Co/C)	Tempo (min)	Conc (ppm)	C/Co	ln (Co/C)
-60	44.9			-60	45.3		
0	42.1	1.00	0.00	0	42.4	1.00	0.00
5	38.3	0.91	0.09	5	37.2	0.88	0.13
15	33.1	0.79	0.24	15	31.6	0.75	0.29
30	27.3	0.65	0.43	30	25.4	0.60	0.51
60	19.5	0.46	0.77	60	17.1	0.40	0.91
Conjunto 5				Conjunto 6			
Tempo (min)	Conc (ppm)	C/Co	ln (Co/C)	Tempo (min)	Conc (ppm)	C/Co	ln (Co/C)
-60	44.8			-60	45.7		
0	41.6	1.00	0.00	0	43.0	1.00	0.00
5	38.9	0.94	0.07	5	42.0	0.98	0.02
15	33.8	0.81	0.21	15	39.3	0.91	0.09
30	28.1	0.68	0.39	30	36.6	0.85	0.16
60	19.9	0.48	0.74	60	30.6	0.71	0.34

\* A numeração dos conjuntos está de acordo com a utilizada no corpo do trabalho (Tabela 3.2).

Continuação Tabela B.1.

Conjunto 7				Conjunto 8			
Tempo (min)	Conc (ppm)	C/Co	ln (Co/C)	Tempo (min)	Conc (ppm)	C/Co	ln (Co/C)
-60	40.1			-60	44.7		
0	30.0	1.00	0.00	0	42.2	1.00	0.00
5	28.1	0.94	0.07	5	42.0	0.99	0.01
15	21.3	0.71	0.34	15	40.1	0.95	0.05
30	13.4	0.45	0.81	30	37.6	0.89	0.12
60	7.1	0.24	1.44	60	34.0	0.81	0.22
Conjunto 9				Conjunto 10			
Tempo (min)	Conc (ppm)	C/Co	ln (Co/C)	Tempo (min)	Conc (ppm)	C/Co	ln (Co/C)
-60	44.8			-60	43.4		
0	41.7	1.00	0.00	0	42.0	1.00	0.00
5	38.8	0.93	0.07	5	41.6	0.99	0.01
15	33.5	0.81	0.21	15	41.6	0.99	0.01
30	27.9	0.67	0.40	30	41.4	0.99	0.01
60	20.2	0.49	0.72	60	41.0	0.98	0.02
Conjunto 11				Conjunto 12			
Tempo (min)	Conc (ppm)	C/Co	ln (Co/C)	Tempo (min)	Conc (ppm)	C/Co	ln (Co/C)
-60	44.7			-60	37.8		
0	42.2	1.00	0.00	0	35.0	1.00	0.00
5	40.9	0.97	0.03	5	30.6	0.87	0.13
15	38.8	0.92	0.08	15	24.9	0.71	0.34
30	36.1	0.85	0.16	30	18.5	0.53	0.64
60	31.8	0.75	0.28	60	13.6	0.39	0.95
Conjunto 13				Conjunto 14			
Tempo (min)	Conc (ppm)	C/Co	ln (Co/C)	Tempo (min)	Conc (ppm)	C/Co	ln (Co/C)
-60	37.8			-60	41.0		
0	35.2	1.00	0.00	0	34.5	1.00	0.00
5	30.0	0.85	0.16	5	21.0	0.61	0.51
15	23.1	0.66	0.42	15	14.6	0.42	0.86
30	17.1	0.48	0.72	30	9.0	0.26	1.35
60	12.6	0.36	1.03	60	3.6	0.10	2.28
Conjunto 15				Conjunto 16			
Tempo (min)	Conc (ppm)	C/Co	ln (Co/C)	Tempo (min)	Conc (ppm)	C/Co	ln (Co/C)
-60	36.8			-60	38.3		
0	28.6	1.00	0.00	0	32.1	1.00	0.00
5	20.7	0.73	0.32	5	22.0	0.68	0.39
15	11.9	0.42	0.87	15	11.6	0.36	1.04
30	6.3	0.22	1.50	30	6.0	0.18	1.73
60	2.4	0.09	2.47	60	2.3	0.07	2.79

Conjunto 17				Conjunto 18			
Tempo (min)	Conc (ppm)	C/Co	ln (Co/C)	Tempo (min)	Conc (ppm)	C/Co	ln (Co/C)
-60	31.5			-60	44.8		
0	32.3	1.00	0.00	0	41.8	1.00	0.00
5	30.2	0.93	0.07	5	41.2	0.99	0.01
15	23.6	0.73	0.31	15	37.9	0.91	0.10
30	17.7	0.55	0.60	30	33.8	0.81	0.21
60	11.2	0.35	1.06	60	28.4	0.68	0.39
Conjunto 19				Conjunto 20			
Tempo (min)	Conc (ppm)	C/Co	ln (Co/C)	Tempo (min)	Conc (ppm)	C/Co	ln (Co/C)
-60	44.8			-60	38.1		
0	42.7	1.00	0.00	0	35.2	1.00	0.00
5	39.9	0.94	0.07	5	34.3	0.97	0.03
15	35.3	0.83	0.19	15	30.8	0.87	0.13
30	30.0	0.70	0.35	30	26.3	0.75	0.29
60	22.4	0.53	0.65	60	20.8	0.59	0.53
Conjunto 21				Conjunto 22			
Tempo (min)	Conc (ppm)	C/Co	ln (Co/C)	Tempo (min)	Conc (ppm)	C/Co	ln (Co/C)
-60	37.1			-60	38.1		
0	36.3	1.00	0.00	0	35.9	1.00	0.00
5	31.5	0.87	0.14	5	34.5	0.96	0.04
15	27.2	0.75	0.29	15	30.9	0.86	0.15
30	21.6	0.60	0.52	30	27.3	0.76	0.27
60	14.8	0.41	0.90	60	19.1	0.53	0.63

## B.2 Experimentos para produção de hidrogênio

Tabela B.2: Dados da produção fotocatalítica de H<sub>2</sub> \*.

Conjunto 1			Conjunto 2			Conjunto 3		
Tempo (min)	Area GC (u.a.)	Conc H2 (umol/L)	Tempo (min)	Area GC (u.a.)	Conc H2 (umol/L)	Tempo (min)	Area GC (u.a.)	Conc H2 (umol/L)
0	0	0	0	0	0	0	0	0
30	82.1	53.0	30	66.5	52.8	30	35.6	< 50
60	171.5	55.8	60	212.6	57.1	60	195.1	56.5
90	311.0	60.1	90	392.3	62.7	90	341.5	61.1
120	468.1	65.1	120	557.8	67.9	120	472.5	65.2
180	842.6	76.8	180	922.6	79.3	180	807.3	75.7
240	1173.3	87.2	240	1088.8	84.5	240	954.1	80.3
300	1482.4	96.8	300	1409.6	94.6	300	1086.9	84.4
Conjunto 4			Conjunto 5			Conjunto 6		
Tempo (min)	Area GC (u.a.)	Conc H2 (umol/L)	Tempo (min)	Area GC (u.a.)	Conc H2 (umol/L)	Tempo (min)	Area GC (u.a.)	Conc H2 (umol/L)
0	0	0	0	0	0	0	0	0
30	0.0	0.0	30	7.8	< 50	30	155.4	54.6
60	0.0	0.0	60	58.4	52.2	60	457.7	64.7
120	0.0	0.0	90	123.3	54.3	90	866.4	77.5
180	0.0	0.0	120	159.0	55.4	120	1177.3	87.3
240	0.0	0.0	180	239.0	57.9	180	1653.6	102.2
300	0.0	0.0	240	279.4	59.1	240	2046.2	57.2
600	0.0	0.0	300	316.1	60.3	300	2397.7	125.5
Conjunto 7			Conjunto 8			Conjunto 9		
Tempo (min)	Area GC (u.a.)	Conc H2 (umol/L)	Tempo (min)	Area GC (u.a.)	Conc H2 (umol/L)	Tempo (min)	Area GC (u.a.)	Conc H2 (umol/L)
0	0	0	0	0	0	0	0	0
30	261.7	58.6	30	455.2	64.7	30	306.4	60.0
60	845.0	76.9	60	1272.6	90.5	60	867.8	77.6
90	1244.3	89.4	90	1886.4	113.6	90	1677.2	102.9
120	1731.1	104.6	120	2686.9	134.6	120	2545.6	130.1
180	2896.3	141.1	180	3899.8	172.6	180	4378.6	187.6
240	3655.3	164.9	240	4686.8	196.0	240	5174.9	212.5
300	4430.7	189.2	300	5636.9	212.1	300	6030.5	239.3

\* A numeração dos conjuntos está de acordo com a utilizada no corpo do trabalho (Tabela 3.4).

Continuação Tabela B.2.

Conjunto 10			Conjunto 11			Conjunto 12		
Tempo (min)	Area GC (u.a.)	Conc H2 (umol/L)	Tempo (min)	Area GC (u.a.)	Conc H2 (umol/L)	Tempo (min)	Area GC (u.a.)	Conc H2 (umol/L)
0	0	0	0	0	0	0	0	0
30	9.6	< 50	30	31.6	< 50	30	35.4	< 50
60	38.1	< 50	60	83.4	53.0	60	133.0	54.4
90	80.4	52.9	90	210.3	57.0	90	272.6	58.4
120	150.1	55.1	120	353.5	61.5	120	391.4	62.3
180	275.9	59.0	180	655.8	70.9	180	652.2	70.8
240	390.2	62.6	240	798.2	75.4	240	926.9	79.4
300	454.5	64.6	300	919.7	79.2	300	1147.5	86.3
Conjunto 13			Conjunto 14			Conjunto 15		
Tempo (min)	Area GC (u.a.)	Conc H2 (umol/L)	Tempo (min)	Area GC (u.a.)	Conc H2 (umol/L)	Tempo (min)	Area GC (u.a.)	Conc H2 (umol/L)
0	0	0	0	0	0	0	0	0
30	37.7	< 50	30	28.3	< 50	30	0.0	0.0
60	171.4	55.8	60	119.7	54.1	60	0.0	0.0
90	324.6	60.6	90	231.2	57.6	90	0.0	0.0
120	450.3	64.5	120	320.2	60.4	120	14.9	< 50
180	644.9	70.6	180	508.1	66.3	180	37.5	< 50
240	872.9	77.7	240	714.9	72.8	240	54.9	52.1
300	1054.9	83.4	300	676.1	71.6	300	80.1	52.9
360	-	-	-	-	-	360	104.8	53.7
Conjunto 16			Conjunto 17			Conjunto 18		
Tempo (min)	Area GC (u.a.)	Conc H2 (umol/L)	Tempo (min)	Area GC (u.a.)	Conc H2 (umol/L)	Tempo (min)	Area GC (u.a.)	Conc H2 (umol/L)
0	0	0	0	0	0	0	0	0
30	0.0	0.0	30	0.0	0.0	30	0.0	0.0
60	0.0	0.0	60	0.0	0.0	60	0.0	0.0
90	0.0	0.0	90	0.0	0.0	90	0.0	0.0
120	1.1	< 50	120	3.8	< 50	120	2.5	< 50
180	6.8	< 50	180	10.5	< 50	180	11.4	< 50
240	19.7	< 50	240	16.4	< 50	240	20.8	< 50
300	29.4	< 50	300	21.8	< 50	300	32.0	< 50
360	36.8	< 50	360		< 50	360	38.6	< 50



# Apêndice C

## C.1 Rotina de cálculos - Deteminação da atividade dos catalisadores

A remoção total de corante é obtidas a partir da soma da degradação RB (%) (Equação C.1) e adsorção de RB (%) (Equação C.2). As concentrações iniciais e finais utilizadas nos cálculos são aquelas correspondentas as etapas de escuro em que ocorre o equilíbrio de adsorção e de reação propriamente dita.

$$\text{Degradação RB (\%)} = \left[ 1 - \left( \frac{C_i}{C_{i0}} \right)_{deg} \right] \cdot 100\% \quad (\text{C.1})$$

$$\text{Adsorção RB (\%)} = \left[ 1 - \left( \frac{C_i}{C_{i0}} \right)_{ads} \right] \cdot 100\% \quad (\text{C.2})$$

O número de mols de RB consumidos durante a reação foi determinado a partir da concentração inicial e final de RB dadas em mg/L, volume reacional e massa molar do corante (479,02 g/mol).

$$n_{cons} = \frac{(C_{i0} - C_i) \cdot V}{\bar{M}} \quad (\text{C.3})$$

A eficiência,  $\xi$ , foi calculada a partir da razão entre o número de mols consumidos e o número de fótons incidentes ao longo da reação, conforme Equação C.4. A intensidade de radiação incidente sobre o reator foi medida através de um radiômetro

e a área total irradiada é correspondente a área superficial do líquido.

$$\xi = \frac{n_{cons}}{(I \cdot A_I \cdot t)} \quad (C.4)$$

A velocidade específica de reação,  $k$ , foi calculada a partir de uma cinética de pseudoprimeira ordem, sendo o valor de  $k$  correspondente ao coeficiente angular de uma equação linear. Os dados das repetições foram utilizados para a determinação do  $k$  e o erro associado a esse valor foi calculado pela variância estimada a partir do ajuste.

$$\ln \left( \frac{C_{i0}}{C_i} \right) = kt \quad (C.5)$$

Um exemplo de aplicação desta rotina é apresentada a seguir para o experimento 4. Primeiramente são calculadas, com base nos dados apresentados na Tabela B.1, a degradação e adsorção percentual de RB, segundo equações C.1 e C.2.

$$\text{Degradação RB (\%)} = \left[ 1 - \left( \frac{17,1}{42,4} \right) \right] \cdot 100\% = 59,6\%$$

$$\text{Adsorção RB (\%)} = \left[ 1 - \left( \frac{42,4}{45,3} \right) \right] \cdot 100\% = 6,5\%$$

$$\text{Remoção de corante (\%)} = 59,6 + 6,5 = 66,1\%$$

O número total de mols consumidos durante a reação é determinado pela Equação C.3, sendo o volume reacional,  $V$ , de 25 mL.

$$n_{cons} = \left[ \frac{(42,4 - 17,1) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 25 \text{ mL}}{479,02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \right] \cdot \frac{10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mL}^{-1}}{10^3 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}} = 1,32 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

A eficiência da reação de degradação é então determinada a partir da Equação C.4, sendo a intensidade de radiação,  $I$ , de  $5 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$  e a área irradiada,  $A_I$ , de  $12,5 \text{ cm}^2$ .

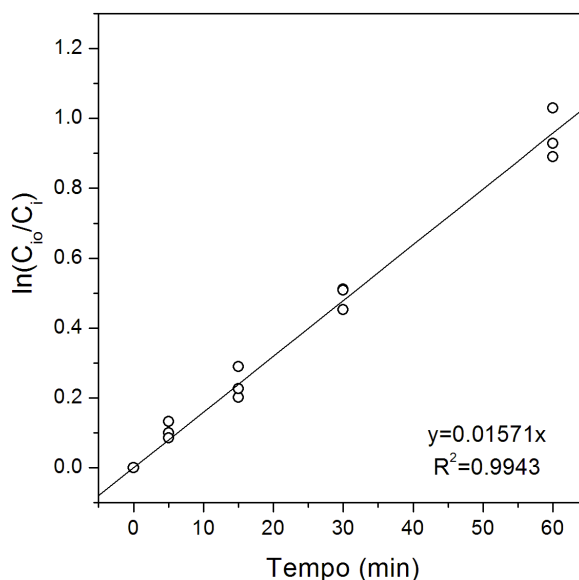


O fator de correção  $1,03 \cdot 10^{-5} \text{ einstein} \cdot \text{s}^{-1} = 3,5 \text{ W}$  foi empregado para correção desta equação.

$$\xi = \frac{1,32 \cdot 10^{-6} \text{ mol}}{\left[ (0,005 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot 12,5 \text{ cm}^2) \cdot \frac{1,03 \cdot 10^{-5} \text{ einstein} \cdot \text{s}^{-1}}{3,5 \text{ W}} \cdot 3600 \text{ s} \right]} = 20 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{einstein}^{-1}$$

Empregando os dados das repetições do experimento 4 para ajuste à Equação C.5, obtém-se a Figura C.1, com os dados do ajuste apresentados na Tabela C.1.

**Figura C.1:** Ajuste linear dos dados experimentais - Degradação RB (OriginPro 7.5).



**Tabela C.1:** Dados do ajuste linear - Degradação RB (OriginPro 7.5)

Y = B * X + A			
Parameter	Value	Error	R <sup>2</sup>
A	0	–	
B	0.01571	6.724E-4	0.9943

A partir dos dados apresentados na Tabela C.1 é possível verificar o bom ajuste dos dados ao modelo linear ( $R^2 = 0,994$ ) e um erro associado ao valor de  $k$  de 4,28%.

## C.2 Rotina de cálculos - Produção de hidrogênio

Para a determinação do volume total de de hidrogênio produzidos ao final da reação, os valores obtidos para a área do pico cromatográfico foram corrigidos utilizando as curvas de calibração apresentadas na Seção A.2. No entanto, o volume de hidrogênio obtido é correspondente a amostra de gás injetada no cromatógrafo ( $V_{H_2}$  amostra), e deve ser corrigido pelo volume de gás contido no espaço livre do reator ( $V_{reator}$ ) e pelo volume de amostra injetado ( $V_{amostra}$ ), conforme apresentado na Equação C.6.

$$V_{H_2} = \frac{(V_{H_2 amostra}) \cdot (V_{reator})}{V_{amostra}} \quad (C.6)$$

O número de mols de hidrogênio produzidos durante a reação foi determinado a partir do volume total de hidrogênio produzido, supondo gás ideal e pressão atmosférica.

$$N_{H_2} = \frac{P \cdot V_{H_2}}{RT} \quad (C.7)$$

A eficiência,  $\xi$ , foi calculada a partir da razão entre o número de mols de hidrogênio produzidos e o número de fótons incidentes ao longo da reação, conforme Equação C.8. A intensidade de radiação incidente sobre o reator foi medida através de um radiômetro e a área total irradiada é correspondente a área da superfície lateral do líquido.

$$\xi = \frac{N_{H_2}}{(I \cdot A_I \cdot t)} \quad (C.8)$$

A fim de determinarmos a taxa da reação como uma função da concentração de hidrogênio, foi determinada a concentração para cada ponto experimental através do cálculo do número de mols de hidrogênio contidos na amostra pelo volume da

amostra, conforme apresentado na Equação C.9.

$$C_{H_2} = \left[ \frac{P \cdot (V_{H_2 amostra})}{RT} \right] \cdot \frac{1}{V_{amostra}} \quad (C.9)$$

Os pontos pertencentes ao intervalo entre 60 e 180 min, que apresentaram comportamento linear com inclinação máxima, foram empregados no cálculo da taxa máxima de reação ( $r_{max}$ ). Sendo seu valor calculado a partir de um ajuste linear utilizando o software OriginPro 7.5. Os dados das repetições foram utilizados para a determinação do  $r_{max}$  e o erro associado a esse valor foi calculado pela variância estimada a partir do ajuste.

Um exemplo de aplicação desta rotina é apresentada a seguir para o experimento 1. Primeiramente é calculado o volume de hidrogênio contido na amostra, com base nos dados dos picos cromatográficos apresentados na Tabela B.2. Para exemplificação deste cálculo, serão utilizados os dados coletados a 300 minutos de reação e a curva de calibração apresentada na Figura A.3.

$$V_{H_2 amostra} = 3,8278 \cdot 10^{-4} \cdot 1482,4 + 0,6157 = 1,18 \mu L$$

Esse volume é corrigido utilizando a Equação C.6, sendo o volume da amostra de  $500 \mu L$  e o volume da fase gasosa do reator de  $200 mL$ .

$$V_{H_2} = \frac{1,18 \mu L \cdot 200 mL}{500 \mu L} \cdot \frac{10^3 \mu L}{1 mL} = 473,25 \mu L$$

O número total de mols produzidos durante a reação é determinado pela Equação C.7, sendo a pressão tomada como  $1 atm$  e a temperatura  $25^\circ C$ .

$$N_{H_2} = \frac{1 atm \cdot 473,25 \mu L}{0,082 \frac{atm \cdot L}{mol \cdot K} \cdot 298 K} \cdot \frac{1 L}{10^6 \mu L} = 19,37 \mu mol$$

A eficiência da reação é então determinada a partir da Equação C.8, sendo a intensidade de radiação,  $I$ , de  $5 mW \cdot cm^{-2}$  e a área irradiada,  $A_I$ , de  $60 cm^2$ . O fator de correção  $1,03 \cdot 10^{-5} \text{ einstein} \cdot s^{-1} = 3,5 W$  foi empregado para correção desta equação.

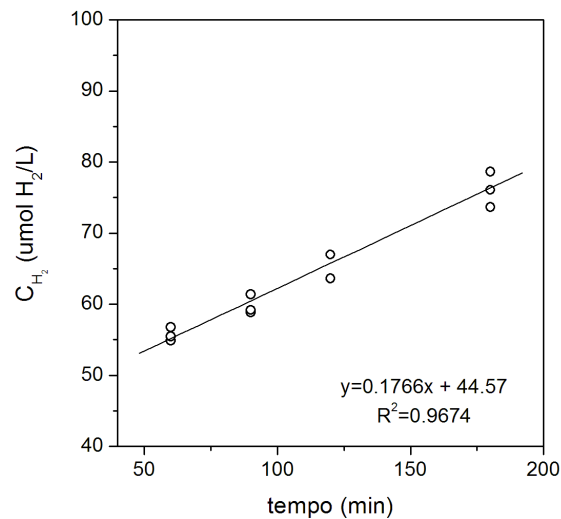
$$\xi = \frac{19,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol}}{\left[ (0,005 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot 60 \text{ cm}^2) \cdot \frac{1,03 \cdot 10^{-5} \text{ einstein} \cdot \text{s}^{-1}}{3,5 \text{ W}} \cdot 5 \text{ h} \cdot 3600 \text{ s} \cdot \text{h}^{-1} \right]} = 12,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{einstein}^{-1}$$

A concentração de hidrogênio aos 300 minutos de reação é calculada a partir da Equação C.9.

$$C_{\text{H}_2} = \left[ \frac{1 \text{ atm} \cdot 1,18 \mu\text{L}}{0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 298 \text{ K}} \right] \cdot \frac{1}{500 \mu\text{L}} = 96,8 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

O valor de  $r_{\text{max}}$  foi calculado empregando as concentrações calculadas para as repetições do experimento 1. Os dados foram ajustados a um modelo linear, sendo o valor do coeficiente angular da reta correspondente a  $r_{\text{max}}$ . A Figura C.2 apresenta o ajuste linear e os dados do ajuste estão na Tabela C.2.

**Figura C.2:** Ajuste linear dos dados experimentais - Produção de hidrogênio (OriginPro 7.5).



A partir dos dados apresentados na Tabela C.2 é possível verificar um erro associado ao valor de  $r_{\text{max}}$  de 4,88%.

**Tabela C.2:** Dados do ajuste linear - Produção de hidrogênio(OriginPro 7.5).

$Y = B * X + A$			
Parameter	Value	Error	R <sup>2</sup>
A	44.5728	1.76776	
B	0.17657	0.00862	0.9674



## Referências Bibliográficas

- AHUJA, S. *Modern Instrumental Analysis: Comprehensive Analytical Chemistry*. Oxford, UK: Elsevier Science, 2006. 177-226 p.
- AKYOL, A.; BAYRAMOGLU, M. Photocatalytic degradation of Remazol Red F3B using ZnO catalyst. *Journal of Hazardous Materials B*, v. 124, p. 241–246, 2005.
- AL-MAZROAI, L.; BOWKER, M.; DAVIES, P.; DICKINSON, A.; GREAVES, J.; JAMES, D.; MILLARD, L. The photocatalytic reforming of methanol. *Catalysis Today*, 122, n. 1-2, p. 46–50, Apr 2007.
- ALBERTAZZI, S.; BASILE, F.; BRANDIN, J.; EINVALL, J.; HULTEBERG, C.; FORNASARI, G.; ROSETTI, V.; SANATI, M.; TRIFIRÒ, F.; VACCARI, A. The technical feasibility of biomass gasification for hydrogen production. *Catalysis Today*, v. 106, n. 1-4, p. 297 – 300, 2005.
- ASADULLAH, M.; ITO, S.; KUNIMORI, K.; YAMADA, M.; TOMISHIGE, K. Biomass gasification to hydrogen and syngas at low temperature: Novel catalytic system using fluidized-bed reactor. *Journal of Catalysis*, v. 208, p. 255–259, 2002.
- ASHOKKUMAR, M. An overview on semiconductor particulate systems for photoproduction of hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 23, n. 6, p. 427–438, JUN 1998.
- AUBREY, C. (Ed.). *Energy [R]evolution*. Brussels, Belgium: Greenpeace International and European Renewable Energy Council (EREC), 2009.
- BAMWENDA, G.; TSUBOTA, S.; NAKAMURA, T.; HARUTA, M. Photoassisted Hydrogen-Production from a water-ethanol solution - A Comparison of activities of Au-TiO<sub>2</sub> and Pt-TiO<sub>2</sub>. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry*, 89, n. 2, p. 177–189, Jul 1995.
- BARUAH, S.; DUTTA, J. Hydrothermal growth of ZnO nanostructures. *SCIENCE AND TECHNOLOGY OF ADVANCED MATERIALS*, IOP PUBLISHING LTD, DIRAC HOUSE, TEMPLE BACK, BRISTOL BS1 6BE, ENGLAND, 10, n. 1, MAR 2009. ISSN 1468-6996.
- BENITO, M.; SANZ, J.; ISABEL, R.; PADILLA, R.; ARJONA, R.; DAZA, L. Bio-ethanol steam reforming: Insights on the mechanism for hydrogen production. *Journal of Power Sources*, 151, p. 11–17, Oct 2005.
- BIROL, F. *World Energy Outlook 2008*. London, UK: International Energy Agency (IEA), 2008.

- BLOUNT, M.; BUCHHOLZ, J.; FALCONER, J. Photocatalytic decomposition of aliphatic alcohols, acids, and esters. *Journal of Catalysis*, 197, n. 2, p. 303–314, Jan 2001.
- BOLTON, J. Solar photoproduction of hydrogen: A review. *Solar Energy*, 57, n. 1, p. 37–50, Jul 1996.
- CHATTERJEE, D. Effect of excited state redox properties of dye sensitizers on hydrogen production through photo-splitting of water over TiO<sub>2</sub> photocatalyst. *Catalysis Communications*, v. 11, n. 5, p. 336–339, 2010.
- CHATTERJEE, D.; DASGUPTA, S. Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants. *Journal of Photochemistry and Photobiology C-Photochemistry Reviews*, 6, n. 2-3, p. 186–205, Oct 2005.
- CHOI, W.; TERMIN, A.; HOFFMANN, M. R. The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO<sub>2</sub>: correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics. *Journal of Physical Chemistry*, v. 98, p. 13669–13679, 1994.
- CLARK III, W. W.; RIFKIN, J. A green hydrogen economy. *Energy Policy*, 34, n. 17, p. 2630–2639, Nov 2006.
- DANESHVAR, N.; SALARI, D.; KHATAEE, A. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO<sub>2</sub>. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry*, 162, n. 2-3, p. 317–322, Mar 2004.
- FOX, M.; DULAY, M. Heterogeneous Photocatalysis. *Chemical Reviews*, 93, n. 1, p. 341–357, Jan-Feb 1993.
- FUJISHIMA, A.; KATO, T.; MAEKAWA, E.; HONDA, K. Mechanism of the current doubling effect I. The ZnO photoanode in aqueous solution of sodium formate. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, v. 54, p. 1671–1674, 1981.
- GOGATE, P.; PANDIT, A. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research*, 8, n. 3-4, p. 501–551, Mar 2004.
- GOULA, M. A.; KONTOU, S. K.; TSIAKARAS, P. E. Hydrogen production by ethanol steam reforming over a commercial Pd/-gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Applied Catalysis B-Environmental*, v. 49, n. 2, p. 135–144, 2004.
- GREGG, S. J.; SING, K. S. W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*. second edition. London, UK: Academic Press, 1982. 303 p.
- HANEDA, H.; LI, D. Morphologies of zinc oxide particles and their effects on photocatalysis. *Chemosphere*, v. 51, p. 129–137, 2003.
- HARIHARAN, C. Photocatalytic degradation of organic contaminants in water by ZnO nanoparticles: Revisited. *Applied Catalysis A: General*, v. 304, p. 55–61, 2006.
- HERRMANN, J.-M. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, v. 53, p. 115–129, 1999.
- HOFFMANN, M.; MARTIN, S.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical Reviews*, 95, n. 1, p. 69–96, Jan-Feb 1995.



- HONG, R.; PAN, T.; QIAN, J.; LI, H. Synthesis and surface modification of ZnO nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*, v. 119, p. 71–81, Mar 2006.
- JANNUZZI, G. M.; CHUM, H.; FRANK, M. H. T.; CANTÃO, M.; JÚNIOR, N. P. N.; MIRANDA, P. E. V. de. *Programa Brasileiro de Células a Combustível*. Brasília, Jun 2002.
- JANOTTI, A.; WALLE, C. G. V. de. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. *Rep. Prog. Phys.*, v. 72, p. 1–29, 2009.
- JARDIM, C. T. W. *Processos Oxidativos Avançados*. Campinas: UNICAMP, 2004. 83 p. (Caderno Temático, v. 3).
- JUNG, K.; KANG, Y.; PARK, S. Photodegradation of trichloroethylene using nanometre-sized ZnO particles prepared by spray pyrolysis. *J. Mater. Sci. Lett.*, v. 16, p. 1848–1849, 1997.
- KARAKITSOU, K.; VERYKIOS, X. Influence of catalyst parameters and operational variables on the photocatalytic cleavage of water. *Journal of Catalysis*, v. 134, p. 629–643, 1992.
- KHODJA, A. A.; SEHILI, T.; PILICHOWSKI, J.-F.; BOULE, P. Photocatalytic degradation of 2-phenylphenol on TiO<sub>2</sub> and ZnO in aqueous suspensions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 141, p. 231–239, 2001.
- KISLOV, N.; LAHIRI, J.; VERMA, H.; GOSWAMI, D. Y.; STEFANAKOS, E.; BATZILL, M. Photocatalytic Degradation of Methyl Orange over Single Crystalline ZnO: Orientation Dependence of Photoactivity and Photostability of ZnO. *Langmuir*, v. 25, p. 3310–3315, 2009.
- KONDARIDES, D. I.; DASKALAKI, V. M.; PATSOURA, A.; VERYKIOS, X. E. Hydrogen production by photo-induced reforming of biomass components and derivatives at ambient conditions. *Catalysis Letters*, 122, n. 1-2, p. 26–32, Apr 2008.
- KONSTANTINOOU, I.; ALBANIS, T. TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations - A review. *Applied Catalysis B-Environmental*, 49, n. 1, p. 1–14, Apr 2004.
- KOTHARI, R.; BUDDHI, D.; SAWHNEY, R. Comparison of environmental and economic aspects of various hydrogen production methods. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 12, n. 2, p. 553–563, 2008.
- LEE, S. G.; LEE, S.; LEE, H. I. Photocatalytic production of hydrogen from aqueous solution containing CN as a hole scavenger. *Applied Catalysis A: General*, v. 207, p. 173–181, 2001.
- LI, Y.; LU, G.; LIA, S. Photocatalytic production of hydrogen in single component and mixture systems of electron donors and monitoring adsorption of donors by in situ infrared spectroscopy. *Chemosphere*, v. 52, p. 843–850, 2003.
- LINARDI, M. Hidrogênio e células a combustível. *Revista Economia e Energia*, v. 66, p. 15–32, 2008.
- LOPES, G. N. Célula a combustível: o futuro energético hoje. *Ambiente: Gestão e Desenvolvimento*, v. 1, p. 3–8, 2006.

- LU, C.; WU, Y.; MAI, F.; CHUNG, W.; WU, C.; LIN, W.; CHEN, C. Degradation efficiencies and mechanisms of the ZnO-mediated photocatalytic degradation of Basic Blue 11 under visible light irradiation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 310, n. 1-2, p. 159–165, 2009.
- MAPA. *Produção Brasileira de Etanol*. Data de acesso: 18/03/2010. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br>>.
- MICKA, K.; GERISCHER, H. Anodic photooxidation of formic acid and methanol at a zinc oxide electrode and the influence of anions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 38, p. 397–402, 1972.
- MILLS, A.; HUNTE, S. L. An overview of semiconductor photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry*, 108, n. 1, p. 1–35, Jul 1997.
- MIZUKOSHI, Y.; MAKISE, Y.; SHUTO, T.; HU, J.; TOMINAGA, A.; SHIRONITA, S.; TANABE, S. Immobilization of noble metal nanoparticles on the surface of TiO<sub>2</sub> by the sonochemical method: Photocatalytic production of hydrogen from an aqueous solution of ethanol. *Ultrasonics Sonochemistry*, 14, n. 3, p. 387–392, Mar 2007.
- MME. *Roteiro para estruturação da economia do hidrogênio no Brasil*. Brasília, 2005.
- NADA, A.; BARAKAT, M.; HAMED, H.; MOHAMED, N.; VEZIROGLU, T. Studies on the photocatalytic hydrogen production using suspended modified TiO<sub>2</sub> photocatalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 30, n. 7, p. 687–691, Jul 2005.
- NI, M.; LEUNG, M. K. H.; LEUNG, D. Y. C.; SUMATHY, K. A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO<sub>2</sub> for hydrogen production. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 11, n. 3, p. 401–425, Apr 2007.
- OLLIS, D. F.; SERPONE, N.; PELIZZETTI, E. Photocatalyzed destruction of water contaminants. *Environmental Science and Technology*, v. 25, p. 1522–1529, 1991.
- OTHMER, K. *Encyclopedia of Chemical Technology*. 4th. ed. New York: John Wiley & Sons, 1995. 1128 p.
- PARDESHI, S.; PATIL, A. A simple route for photocatalytic degradation of phenol in aqueous zinc oxide suspension using solar energy. *Solar Energy*, v. 82, p. 700–705, 2008.
- PATSOURA, A.; KONDARIDES, D. I.; VERYKIOS, X. E. Photocatalytic degradation of organic pollutants with simultaneous production of hydrogen. *Catalysis Today*, 124, n. 3-4, p. 94–102, Jun 2007.
- PEIXOTO, G. *Produção de hidrogênio em reator anaeróbio de leito fixo ascendente a partir de água residuária de indústria de refrigerantes*. Dissertação (Mestrado) — Universidade de São Carlos, 2008.
- PERA-TITUS, M.; GARCÍA-MOLINA, V.; BAÑOS, M. A.; GIMÉNEZA, J.; ESPLUGAS, S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 47, p. 219, 2004.
- PEREZ-LOPEZ, O.; FARIAS, A.; MARCILIO, N.; BUENO, J. The catalytic behavior of zinc oxide prepared from various precursors and by different methods. *Materials Research Bulletin*, v. 40, p. 2089–2099, 2005.
- PIRKANNIEMI, K.; SILLANPÄÄ, M. Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review. *Chemosphere*, v. 48, n. 10, p. 1047–1060, 2002.

- QAMAR, M.; MUNEEER, M. A comparative photocatalytic activity of titanium dioxide and zinc oxide by investigating the degradation of vanillin. *Desalination*, v. 249, n. 2, p. 535–540, 2009.
- RAMAGE, M. *The Hydrogen Economy*. Washington: The National Academies Press, 2004. 257 p.
- ROSSELER, O.; SHANKAR, M. V.; DU, M. K.-L.; SCHMIDLIN, L.; KELLER, N.; KELLER, V. Solar light photocatalytic hydrogen production from water over Pt and Au/TiO<sub>2</sub>(anatase/rutile) photocatalysts: Influence of noble metal and porogen promotion. *Journal of Catalysis*, v. 269, n. 1, p. 179–190, 2010.
- ROSSI, C. C. R. S.; ALONSO, C. G.; ANTUNES, O. A. C.; GUIRARDELLO, R.; CARDOZO-FILHO, L. Thermodynamic analysis of steam reforming of ethanol and glycerine for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, n. 1, p. 323–332, Jan 2009.
- SAKINTUNA, B.; DARKRIM, F.; HIRSCHER, M. Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 32, p. 1121–1140, 2007.
- SAKTHIVEL, S.; NEPPOLIAN, B.; SHANKAR, M.; ARABINDOO, B.; PALANICHAMY, M.; MURUGESAN, V. Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO<sub>2</sub>. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 77, n. 1, p. 65–82, Apr 2003.
- SAKTHIVEL, S.; SHANKAR, M. V.; PALANICHAMY, M.; ARABINDOO, B.; BAHNEMANN, D. W.; MURUGESAN, V. Enhancement of photocatalytic activity by metal deposition: characterisation and photonic efficiency of Pt, Au and Pd deposited on TiO<sub>2</sub> catalyst. *Water Research*, v. 38, p. 3001–3008, 2004.
- SANTANA, V.; MACHADO, N. Avaliação da degradação de fenol via fotocatalise direta e sensibilizada. *Acta Scientiarum Technology*, v. 28, p. 155–163, 2006.
- SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. *Principles of Instrumental Analysis*. Fifth edition. Florence, USA: Brooks Cole, 1998. 960 p.
- SMITH, B.; SHANTHA, M. S. Membrane reactor based hydrogen separation from biomass gas - a review of technical advancements and prospects. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, v. 5, p. 1–10, 2007.
- SOARES, E. T. *Degradação fotocatalítica de corantes textéis*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2005.
- SOARES, E. T.; LANSARIN, M. A.; MORO, C. C. A study of process variables for the photocatalytic degradation of Rodamine B. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 24, n. 1, p. 29–36, 2007.
- SOUZA, M. M. *Tecnologia do hidrogênio*. Rio de Janeiro: Synergia-FAPERJ, 2009. 132 p.
- STEVENS, D. J. *Hot Gas Conditioning: Recent Progress With Larger-Scale Biomass Gasification Systems*. Richland, Washington, 2001.
- STRATAKI, N.; BEKIARI, V.; KONDARIDES, D. I.; LIANOS, P. Hydrogen production by photocatalytic alcohol reforming employing highly efficient nanocrystalline titania films. *Applied Catalysis B-Environmental*, 77, n. 1-2, p. 184–189, Nov 2007.

- TAFFAREL, S. *Degradação Fotocatalítica de estireno em soluções aquosas*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2007.
- VIZCAINO, A. J.; CARRERO, A.; CALLES, J. A. Hydrogen production by ethanol steam reforming over Cu-Ni supported catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, n. 10-11, p. 1450–1461, Jul 2007.
- WANG, X.; LIU, G.; CHEN, Z.; LI, F.; WANG, L.; LU, G. Q.; CHENG, H. Enhanced photocatalytic hydrogen evolution by prolonging the lifetime of carriers in ZnO/CdS heterostructures. *Chemical Communications*, p. 3452–3454, 2009.
- WANG, X.; LIU, G.; LU, G. Q.; CHENG, H. Stable photocatalytic hydrogen evolution from water over ZnO CdS core shell nanorods. *International Journal of Hydrogen Energy*, In Press, Corrected Proof, 2010.
- WEN, Z.; WEI-CHANG, H.; XIN, X.; TIAN-MIN, W. Visible-Light Photocatalytic Degradation of RhB by Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Polymorphs. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 25, n. 11, p. 1971–1976, Nov 2009.
- WOLL, C. The chemistry and physics of zinc oxide surfaces. *Progress in Surface Science*, v. 82, p. 55–120, 2007.
- WUTKE, M. C. B. *Desinfecção do ar em ambientes confinados pela ação combinada de dióxido de titânio e luz ultravioleta (TiO<sub>2</sub>/UV)*. Dissertação (Mestrado) — UNICAMP, 2006.
- YANG, G. C. C.; CHAN, S.-W. Photocatalytic reduction of chromium(VI) in aqueous solution using dye-sensitized nanoscale ZnO under visible light irradiation. *Journal of Nanoparticle Research*, 11, n. 1, p. 221–230, Jan 2009.
- YU, D.; CAI, R.; LIU, Z. Studies on the photodegradation of Rhodamine dyes on nanometer-sized zinc oxide. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 60, n. 7, p. 1617 – 1624, 2004.