

UNIVERSIDADE TIRADENTES – UNIT
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
PROCESSOS - PEP

INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS DE PREPARAÇÃO DO TiO₂-
QUITOSANA SOBRE O DESEMPENHO FOTOCATALÍTICO NA
PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DE ETANOL-ÁGUA

Autor: Ana Claudia de Melo Oliveira

Orientadores: Prof^o. Renan Tavares Figueiredo, D.Sc.

Prof^a. Eliane Bezerra Cavalcanti, D.Sc.

Prof^a. Manuela Souza Leite, D.Sc.

ARACAJU, SE - BRASIL

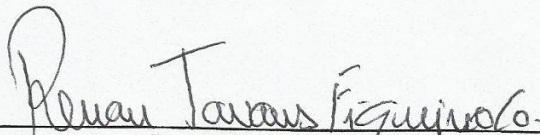
MARÇO DE 2013

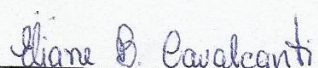
**INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS DE PREPARAÇÃO DO TiO₂-
QUITOSANA SOBRE O DESEMPENHO FOTOCATALÍTICO NA
PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DE ETANOL-ÁGUA**

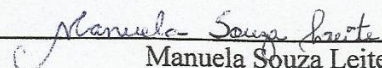
Ana Claudia de Melo Oliveira

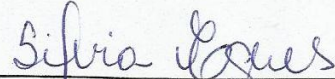
**DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS DA UNIVERSIDADE TIRADENTES COMO
PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU
DE MESTRE EM ENGENHARIA DE PROCESSOS**

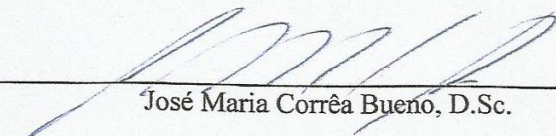
Aprovada por:


Renan Tavares Figueiredo, D.Sc.


Eliane Bezerra Cavalcanti, D.Sc.


Manuela Souza Leite, D.Sc.


Silvia Maria da Silva Egues, D.Sc.


José Maria Corrêa Bueno, D.Sc.

ARACAJU, SE - BRASIL

MARÇO DE 2013

FICHA CATALOGRÁFICA

O48i Oliveira, Ana Claudia de Melo

Influência das variáveis de preparação do TiO₂-quitosana sobre o desempenho fotocatalítico na produção de hidrogênio a partir de etanol-água. / Ana Claudia de Melo Oliveira; orientadores: Renan Tavares Figueiredo, Eliane Bezerra Cavalcanti, Manuela Souza Leite. – Aracaju

121 p. : il.;
Inclui bibliografia.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processo). – Universidade Tiradentes, 2013.

1. Hidrogênio. 2. Etanol. 3. Quitosana. 4. Fotocatálise. 5. TiO₂. I. Figueiredo, Renan Tavares. (orient.). II. Cavalcanti, Eliane Bezerra. (orient.). III. Leite, Manuela Souza. (orient.). IV. Universidade Tiradentes. V. Título.

CDU: 66.098

"Tudo posso Naquele que me fortalece"

Filipenses 4.13

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por todas as bênçãos e graças que recebo todos os dias de minha vida e pelas oportunidades que me são concedidas.

Agradeço aos meus pais, Ana Ruth de Melo Oliveira e José Genilço Oliveira, pelo apoio, incentivo e pela educação concedida.

Agradeço às minhas irmãs, Cândida, Carliana e Gizelle pelo incentivo e carinho que sempre tiveram por mim.

Ao meu noivo Paulo Cesar Santos, pela paciência e incentivo.

Ao professor orientador Dr. Renan Tavares Figueiredo pela oportunidade de desenvolvimento deste trabalho e por dedicar seu tempo ao desenvolvimento do mesmo.

Às professoras orientadoras Dr^a. Eliane Bezerra Cavalcanti e à Dr^a. Manuela Souza Leite pela contribuição e incentivo.

Aos professores convidados à participar da banca examinadora: Dr^a. Silvia Maria da Silva Egues (UNIT) e o Dr. José Maria Correia Bueno do Departamento de Engenharia Química (Universidade Federal de São Carlos), obrigada pela presença e contribuição.

Aos colegas do Laboratório de Catálise, Energia e Materiais do Instituto de Tecnologia e Pesquisa (UNIT) com quem tive o privilégio de dividir o espaço de trabalho, em especial à doutoranda Marluce Santana dos Santos e à aluna de Iniciação Científica Maria Helena A. G. Silva, colaboradoras essenciais e especiais neste trabalho.

Ao professor Dr. Ruffino Navarro e à Javier Arenales do Instituto de Catálise e Petroleoquímica da Universidade Autônoma de Madri/Espanha pela significativa contribuição e parceria neste trabalho, especificamente nas caracterizações DRX, MEV, MET e nos testes fotocatalíticos sob luz visível.

À professora Dr^a. Heloysa Martins Carvalho Andrade do Laboratório de Catálise do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia (UFBA) pela contribuição na realização da caracterização DRS.

Ao professor Dr. Carlos Alexandre Borges Garcia do Departamento de Química da Universidade Federal de Sergipe (UFS), pela colaboração na caracterização CHN.

Aos colegas do PEP que contribuíram nas alegrias e nas tristezas para meu crescimento pessoal e científico, em especial: Cleiton, Glaucia, Bruno e Fabiane, o meu muito obrigada pelos conselhos, incentivos e amizade.

Ao Instituto Federal de Sergipe - IFS pelo apoio financeiro e aos colegas de trabalho pela flexibilidade no horário de aulas do trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, e todos que fazem parte dele.

Resumo da Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos da Universidade Tiradentes como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Processos.

INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS DE PREPARAÇÃO DO TiO₂-QUITOSANA SOBRE O DESEMPENHO FOTOCATALÍTICO NA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DE ETANOL-ÁGUA

Ana Claudia de Melo Oliveira

Na produção de hidrogênio, os alcoóis têm se mostrado bastante promissores devido à facilidade de degradação na presença de água, onde o etanol se destaca pelos vários fatores que o tornam uma matéria-prima primordial no processo da produção de hidrogênio. Neste trabalho foi estudada a influência da quitosana sobre as propriedades fotocatalíticas do dióxido de titânio e sua aplicação na reforma fotocatalítica de etanol utilizando luz visível para a produção de H₂. A preparação dos catalisadores foi realizada pelo método de coprecipitação utilizando o TiO₂ e TiO₂ com o biopolímero quitosana em 20 e 40%, calcinados em temperaturas diferentes de 200, 350 e 500⁰C. Os materiais sintetizados foram caracterizados utilizando-se diversas técnicas: Análise elementar CHN, Análise Termogravimétrica; Medidas de Adsorção e Dessorção de N₂ (determinação da área superficial específica, volume específico e diâmetro médio de poros); Difração de raios X; Análise de Espectroscopia de Refletância Difusa; Microscopia Eletrônica de Varredura; Microscopia Eletrônica de Transmissão e aplicação na reação de reforma fotocatalítica do etanol. A máxima produção de hidrogênio observada ao final do tempo de reação de 4,5h foi de 1.611,15μmol/gTiO₂ para o fotocatalisador TiO₂ 500⁰C e em seguida destacou-se o fotocatalisador 40%QTS/TiO₂ 500⁰C com produção de hidrogênio de 1.604,49μmol/gTiO₂. Os resultados da produção de hidrogênio indicaram uma influência significativa da utilização de menor quantidade de catalisador durante a reação de reforma fotocatalítica do etanol e temperatura de calcinação utilizada em nível alto de acordo com o planejamento experimental.

PALAVRAS-CHAVE: Hidrogênio, Etanol, Quitosana, Fotocatálise e TiO₂.

**Abstract of Dissertation presented to the Process Engineering Graduate
Program of Universidade Tiradentes as a partial fulfillment of the
requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)**

**INFLUENCE OF PREPARATION OF VARIABLES OF
CHITOSAN-TiO₂ ON PERFORMANCE PHOTOCATALYTIC IN
THE PRODUCTION OF HYDROGEN FROM WATER-ETHANOL**

Ana Claudia de Melo Oliveira

Alcohols have been very promising in the production of hydrogen due to the easy degradation in presence of water, where ethanol is highlighted by the many factors making it a primary raw material in the process of hydrogen production. In this work the influence of chitosan on the photocatalytic properties of titanium dioxide (TiO₂) and its application in the photocatalytic reforming of ethanol using visible light for the production of H₂. The preparation of the catalyst was performed by coprecipitation methods using (TiO₂) and TiO₂ with 20 and 40 % chitosan, calcinated at different temperatures of 200, 350 and 500⁰C. The materials synthesized were characterized using several techniques: Elemental Analysis CHN; Thermogravimetric Analysis; Adsorption measurements and N₂ desorption (determining the specific superficial, specific volume and average pore diameter); x-Ray diffraction; Diffuse reflectance spectroscopy; Scanning Electronic Microscopy; Transmission Electronic Microscopy and application in photocatalytic reforming reaction of ethanol. The maximum hydrogen production observed at the end of the reaction time of 4.5 h was 1611.15 μmol/gTiO₂ to photocatalyst TiO₂ 500⁰C and then pointed up the photocatalyst 40%QTS/TiO₂ 500⁰C with hydrogen production from 1604.49μmol/gTiO₂. The results of hydrogen production showed a significant influence on the use of less catalyst for the reaction of reforming photocatalytic of ethanol and calcination temperature utilized in the high level level according to the levels established in the experimental design.

Keywords: Hydrogen, Ethanol, Chitosan, Photocatalysis and TiO₂.

SUMÁRIO

RESUMO.....	vi
ABSTRACT.....	vii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	x
ÍNDICE DE TABELAS.....	xiii
CAPÍTULO 1.....	01
1. INTRODUÇÃO.....	01
CAPÍTULO 2.....	04
2. OBJETIVOS.....	04
2.1. Objetivo Geral.....	04
2.2. Objetivos Específicos.....	04
CAPÍTULO 3.....	05
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	05
3.1. Panorama Energético.....	05
3.2. Hidrogênio.....	06
3.2.1. Métodos de Produção de Hidrogênio.....	07
3.3. Radiação Solar.....	11
3.3.1. Espectro Eletromagnético.....	13
3.3.2. Instrumentos de medição da radiação solar.....	14
3.4. Fotocatálise Heterogênea.....	17
3.4.1. Semicondutores fotocatalíticos.....	19
3.4.2. Princípio da Fotocatálise.....	21
3.4.3. Variáveis que influenciam o processo fotocatalítico.....	23
3.4.4. Aplicações da Fotocatálise.....	26
3.4.5. Desvantagens e Limitações do Processo da Fotocatálise.....	26
3.4.6. Reatores Fotocatalíticos.....	27
3.4.6.1. Reatores fotocatalíticos para a produção de hidrogênio.....	28
3.5. O Etanol.....	30
3.6. Reformas Catalíticas.....	32
3.6.1. Reforma a Vapor.....	32
3.6.2. Reforma Oxidativa.....	34
3.6.3. Reforma Auto-térmica.....	34
3.7. Desenvolvimento de fotocatalisadores e biopolímeros.....	35
3.7.1. Fotocatalisador: Dióxido de titânio.....	35
3.7.2. Biopolímero: Quitosana.....	38
CAPÍTULO 4.....	43
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	43
4.1. Preparação dos catalisadores.....	43
4.1.1. Preparação do Dióxido de titânio.....	44
4.1.2. Purificação da Quitosana.....	46
4.1.3. Preparação do Dióxido de titânio / Quitosana.....	46
4.2. Sistema para reação fotocatalítica solar.....	48
4.3. Caracterização dos catalisadores.....	50

4.3.1. Análise elementar CHN.....	50
4.3.2. Análise Termogravimétrica.....	50
4.3.3. Isotermas de adsorção-desorção de N ₂ / Distribuição de volume de poros.....	51
4.3.4. Difração de raios X.....	52
4.3.5. Espectroscopia de refletância difusa UV-visível.....	52
4.3.6. Microscopia Eletrônica de Varredura e Transmissão.....	53
4.4. Delineamento Experimental para Preparação dos catalisadores e Testes fotocatalíticos.....	53
4.4.1. Preparação dos catalisadores.....	53
4.4.2. Testes fotocatalíticos.....	54
CAPÍTULO 5.....	55
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	55
5.1. Preparação dos Catalisadores.....	55
5.2. Caracterização dos Catalisadores.....	56
5.2.1. Análise elementar CHN.....	56
5.2.2. Análise Termogravimétrica.....	57
5.2.3. Isotermas de adsorção-desorção de N ₂ / Distribuição de volume de poros.....	64
5.2.4. Difratometria de raios X e Espectrometria por refletância difusa UV-vis.....	72
5.2.5. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	77
5.2.6. Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	79
5.3. Testes fotocatalíticos.....	81
5.3.1. Comparativo do desempenho dos fotocatalisadores para a produção de H ₂	81
5.3.2. Avaliação dos diferentes tipos de catalisadores sob diferentes condições de testes fotocatalíticos.....	83
5.3.3. Avaliação da influência da quantidade de catalisador sob diferentes condições de testes fotocatalíticos.....	89
CAPÍTULO 6.....	94
6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	94
CAPÍTULO 7.....	96
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	96

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Infraestrutura do Hidrogênio para uso com fins energéticos.....	07
Figura 2 – Duas rotas de produção de hidrogênio solar.....	09
Figura 3 - Esquema de um sistema de produção de hidrogênio PV.....	09
Figura 4 - Esquema de um sistema de produção de hidrogênio térmica solar.....	10
Figura 5 – Outras possíveis rotas para produção e utilização do hidrogênio como vetor energético.....	11
Figura 6 – Esquema ilustrativo da distribuição de energia.....	13
Figura 7 – Espectro eletromagnético.....	14
Figura 8 – Heliógrafo de Campbell-Stokes.....	15
Figura 9 – Piranômetro fotovoltaico.....	16
Figura 10 – Piroheliômetro.....	16
Figura 11 - Unidade de medição radiação solar.....	17
Figura 12 - Contribuições para a fotocatalise de sub-disciplinas de química.....	18
Figura 13 - Níveis energéticos dos materiais.....	20
Figura 14 - Diagrama de níveis de energia dos semicondutores.....	20
Figura 15 - Mecanismo da Fotocatálise.....	22
Figura 16 - Velocidade da reação em função da intensidade de iluminação.....	24
Figura 17 – Coletor cilíndrico parabólico.....	27
Figura 18 – Planta piloto de uma indústria têxtil.....	28
Figura 19 - Esquema de um reator fotofotocatalítico multiportátil.....	30
Figura 20 - Evolução do consumo total de transporte de combustíveis no Brasil...31	
Figura 21 - Número de publicações sobre $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$ -fotocatálise por ano.....	36
Figura 22 - Estruturas cristalinas do TiO_2	38
Figura 23 - Frequência de publicação em QTS suportada em catálise.....	39
Figura 24 – Estrutura química da quitina e quitosana.....	40
Figura 25 - Fluxograma da síntese do TiO_2	45
Figura 26 - Fluxograma da purificação da QTS.....	46
Figura 27 - Fluxograma da síntese do TiO_2/QTS	47
Figura 28 – Amostras obtidas pelo método de precipitação.....	47
Figura 29 - Calcinador.....	48
Figura 30 – Sistema para reação fotocatalítica solar.....	49

Figura 31 - Analisador Elementar CHNS-O.....	50
Figura 32 – Analisador DTG – 60.....	51
Figura 33 – Analisador BET.....	51
Figura 34 - Difrátômetro.....	52
Figura 35 - Espectrofotômetro de refletância difusa.....	52
Figura 36 - Microscópios para análise MEV e MET.....	53
Figura 37 - Curvas TG/DTA das amostras não calcinadas.....	58
Figura 38 - Curvas TG (total) das amostras não calcinadas.....	60
Figura 39 - Curvas de TG/DTA das amostras calcinadas.....	61
Figura 40 - Curvas TG (total) das amostras calcinadas.....	63
Figura 41 – Diagrama de pareto sobre a perda de massa.....	64
Figura 42 - Isotermas de adsorção-desorção de N ₂ e distribuição dos poros.....	65
Figura 43 - Diagrama de pareto sobre: A _s , V _p e T _p	67
Figura 44 - Superfície de resposta sobre: A _s , V _p e T _p	68
Figura 45 - Valores observados versus valores preditos.....	71
Figura 46 - Difrátogramas das amostras.....	73
Figura 47 – Espectros DRS dos fotocatalisadores.....	75
Figura 48 - Microscopia Eletrônica de Varredura das amostras.....	78
Figura 49 - Microscopia Eletrônica de Transmissão das amostras.....	80
Figura 50 – Diagrama de pareto sobre a atividade de hidrogênio.....	81
Figura 51 – Superfície de resposta (a) composição vs temperatura de calcinação (b) concentração de etanol vs quantidade de catalisador sobre a produção de H ₂	82
Figura 52 – Condições experimentais da atividade de H ₂ do fotocatalisador TiO ₂ 200 ⁰ C: concentração de etanol e concentração de catalisador: ■ (0,05M e 0,03g/L); ▼ (0,15M e 0,17g/L).....	83
Figura 53 – Condições experimentais da atividade de H ₂ do fotocatalisador 40%QTS/TiO ₂ 200 ⁰ C: concentração de etanol e concentração de catalisador: ○ (0,05M e 0,17g/L); × (0,15M e 0,03g/L).....	84
Figura 54 – Condições experimentais da atividade de H ₂ do fotocatalisador TiO ₂ 500 ⁰ C:concentração de etanol e concentração de catalisador: • (0,15M e 0,03g/L); ▲ (0,05M e 0,17g/L).....	86
Figura 55 – Condições experimentais da atividade de hidrogênio do fotocatalisador 40%QTS/TiO ₂ 500 ⁰ C: concentração de etanol e concentração de catalisador: ♦ (0,05M e 0,03g/L); ◀ (0,15M e 0,17g/L).....	87

Figura 56 – Condições experimentais da atividade de hidrogênio do fotocatalisador 20%QTS/TiO₂ 350⁰C: concentração de etanol e concentração de catalisador: □ * ∇ (0,10M e 0,10g/L).....88

Figura 57 – Condições experimentais da atividade de hidrogênio dos fotocatalisadores com quantidade de catalisador em nível alto (0,17g/L): ◀ 40%QTS/TiO₂ 500⁰C (0,15M); ▼ TiO₂ 200⁰C (0,15M); ○ 40%QTS/TiO₂ 200⁰C (0,05M) e ▲ TiO₂ 500⁰C (0,05M).....90

Figura 58 – Condições experimentais da atividade de hidrogênio dos fotocatalisadores com quantidade de catalisador em nível baixo (0,03g/L): ■ TiO₂ 200⁰C (0,05M); ♦ 40%QTS/TiO₂ 500⁰C (0,05M); × 40%QTS/TiO₂ 200⁰C (0,15M) e • TiO₂ 500⁰C (0,05M).....91

Figura 59 – Condições experimentais da atividade de hidrogênio dos fotocatalisadores com quantidade de catalisador em nível central (0,1g/L).....92

Figura 60 – Evolução da produção de hidrogênio de todas as condições experimentais (a) fotocatalisadores com maiores produção de H₂ e (b) fotocatalisadores com menores produção de H₂ em gráfico ampliado.....93

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Vários sistemas de produção de hidrogênio solar.....	08
Tabela 2 - O Sol – composição química principal.....	11
Tabela 3 – Energia de band gap e comprimentos de onda de semicondutores.....	21
Tabela 4 – Materiais usados na síntese dos fotocatalisadores.....	44
Tabela 5 – Fotocatalisadores preparados.....	44
Tabela 6 – Rampas de temperaturas de calcinação das amostras.....	48
Tabela 7 - Condições operacionais do cromatógrafo gasoso.....	49
Tabela 8 - Valores utilizados no delineamento fatorial 2^2	54
Tabela 9 - Testes fotocatalíticos do planejamento fatorial fracionado.....	54
Tabela 10 – Dados da análise elementar (CHN).....	56
Tabela 11 – Eventos térmicos da análise TG para as amostras sem calcinar.....	60
Tabela 12 – Eventos térmicos da análise TG para as amostras calcinadas.....	63
Tabela 13 - Matriz do planejamento fatorial 2^2	64
Tabela 14 - Efeitos para variáveis significativas obtidas pelo estudo estatístico.....	69
Tabela 15 - Análise de Variância para os modelos propostos.....	70
Tabela 16 - Planejamento 2^2 para a caracterização estrutural dos catalisadores...	72
Tabela 17 - Efeitos das variáveis independentes sobre o tamanho do cristalito e comprimento de onda.....	72
Tabela 18 – Tamanho das partículas na análise MEV.....	77
Tabela 19 – Produção máxima de H_2 no instante de tempo final da reação.....	83

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

O hidrogênio não é encontrado em sua forma livre na natureza somente em pequenas quantidades e pode ser produzido a partir de matérias-primas, entre elas estão inclusas os recursos fósseis, tais como o gás natural e o carvão, assim também como os recursos renováveis como a biomassa e a água. Industrialmente existem alguns processos mais empregados tais como: os processos químicos, biológicos, eletrolíticos, fotolíticos e termoquímicos (RIIS *et al.*, 2006).

A utilização do hidrogênio como vetor energético é uma proposta que ganhou força na década de 1990, quando se difundiu o termo *economia do hidrogênio*; que implica na criação de uma infraestrutura mundial para esse gás, que equivale àquela atualmente existente para o petróleo; isto é, uma indústria que movimenta centenas de bilhões de dólares anualmente e emprega milhões de pessoas (ESTUDO PROSPECTIVO EM HIDROGÊNIO II, 2010).

No Brasil, onde os recursos naturais renováveis são abundantes e cuja matriz energética possui elevada participação de fontes energéticas renováveis, o desenvolvimento de tecnologias para a economia do hidrogênio certamente contribuirá para uma utilização mais eficiente dessas fontes energéticas, além de possibilitar uma participação importante no mercado mundial de equipamentos e serviços relacionados às energias renováveis e ao hidrogênio. Dessa forma, o engajamento do país na corrida para a implantação da economia do hidrogênio é altamente estratégico dos pontos de vista econômico, tecnológico e ambiental.

A produção atual de hidrogênio utiliza hidrocarbonetos que contribuem para o aumento de poluentes e do efeito estufa (FORSBERG, 2005). O etanol no Brasil é uma das matérias primas mais importante para a produção de hidrogênio devido a vários fatores, dentre eles: a facilidade de ser transportável, ser armazenado e distribuído, utilizando a infraestrutura já existente no país e a composição rica do hidrogênio (LINARDI, 2008).

Trabalhos desenvolvidos nos últimos anos têm demonstrado que é possível produzir hidrogênio pelo processo da fotocatalise em temperatura e pressão ambiente,

irradiando-se misturas de água e compostos orgânicos na presença de um semicondutor (fotocatalisador). A produção de hidrogênio mediante materiais semicondutores utilizando luz solar constitui um sistema inovador que permitiria em condições ambientais a conversão e armazenamento da energia solar fotônica em forma de energia química em H₂ a través de moléculas de etanol renovável.

Diversos tipos de compostos orgânicos foram testados em estudos, dentre eles, destacam-se os ácidos orgânicos, alcoóis, aldeídos (NI *et al.*, 2007; PATSOURA *et al.*, 2007), glicerol, celulose, dentre outros (KONDARIDES *et al.*, 2008). Dentre estes, os alcoóis se mostraram promissores para a produção de hidrogênio devido à facilidade de degradação na presença de água, destacando-se o etanol devido aos vários fatores que o torna uma matéria prima primordial nesse processo.

No nosso estudo foram sintetizados os catalisadores dióxido de titânio TiO₂ e TiO₂ com o biopolímero quitosana em composições de 20 e 40% pelo método de precipitação, calcinados nas temperaturas de 200, 350 e 500⁰C. Os materiais sintetizados foram em seguida caracterizados por Termogravimetria (TG/DTA), Isotermas de adsorção-desorção de N₂ (BET) / Distribuição de volume de poros (BJH), Difração de raios X (DRX), Espectroscopia na região do UV-visível (DRS), Análise elementar (CHN), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e reação de reforma fotocatalítica do etanol com luz visível para avaliação da atividade catalítica destinada a produção de hidrogênio.

O presente trabalho está dividido em sete capítulos:

No primeiro capítulo é apresentada a introdução, uma descrição das considerações iniciais, na qual se apresenta a explicitação do problema investigado e a delimitação do assunto sobre a utilização do hidrogênio como vetor energético, economia do hidrogênio, bem como os sistemas de produção. No segundo capítulo são apresentados os objetivos gerais e específicos.

No terceiro capítulo é apresentada uma revisão na qual são abordados os principais assuntos correlacionados ao desenvolvimento da revisão, tais como: Visão do panorama energético enfatizando algumas vantagens para o uso da energia sustentável, com base no sistema de energia de hidrogênio; Abordagem sobre o Hidrogênio e seus métodos de produção dando uma maior ênfase às reformas catalíticas direcionadas aos mecanismos das reações envolvidas e parâmetros do processo, aplicações energéticas do hidrogênio; Processo da Fotocatálise (variáveis que influenciam no processo fotofotocatalítico, mecanismo da fotocatálise, aplicações e suas limitações), bem como

o fotocatalisador utilizado na fotocátalise o dióxido de titânio (TiO_2) e o uso do TiO_2 com o biopolímero quitosana, o qual atuará como promotor no processo.

No quarto capítulo são apresentados os materiais e métodos que foram utilizados no Laboratório de Catálise, Energia e Materiais (LCEM) do Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP), tais como a preparação dos catalisadores TiO_2 e TiO_2 com o biopolímero quitosana, bem como as caracterizações: Termogravimetria (TG/DTA) e Isotermas de adsorção-desorção de N_2 (BET) / Distribuição de volume de poros (BJH). No Instituto de Catálise e Petroleoquímica - ICP/ Consejo Superior de Investigaciones Científicas CSIC em Madri foram realizadas as caracterizações Difração de raio X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e testes fotocatalítico sob luz visível. A análise Espectroscopia de Refletância Difusa (DRS) foi realizada no Laboratório de Catálise do Instituto de Química (UFBA) e por fim realizou-se a Análise elementar (CHN) no Departamento de Química (UFS).

No quinto capítulo é apresentado os resultados e discussões do trabalho experimental desenvolvido relacionado ao método de preparação, caracterizações e testes fotocatalíticos sob luz visível mediante análise de planejamento experimental estatístico.

No sexto capítulo contém as considerações finais e sugestões para trabalhos futuros. No sétimo capítulo contém as referências bibliográficas.

CAPÍTULO 2

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Preparar o fotocatalisador TiO_2 e TiO_2 com quitosana, caracterizar a estrutura, a textura e a superfície dos fotocatalisadores, bem como avaliar a influência das variáveis no processo fotocatalítico para a produção de hidrogênio na reação da reforma a vapor de etanol utilizando a radiação visível mediante um planejamento estatístico experimental.

2.2. Objetivos Específicos

- Preparar fotocatalisadores a base de TiO_2 e TiO_2 com quitosana nas composições de 20 e 40%;
- Caracterizar a estrutura, a textura e a superfície dos fotocatalisadores;
- Realizar testes fotocatalíticos sob luz visível;
- Avaliar a influência das variáveis na preparação (composição do catalisador e temperatura de calcinação) e nos testes fotocatalíticos (composição, temperatura de calcinação, concentração de etanol e quantidade de catalisador) mediante planejamento experimental estatístico;
- Contribuir com conhecimento científico no desenvolvimento do processo e produção de energia limpa e sustentável.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Panorama Energético

O termo *Energia* é um elemento chave das interações entre a natureza e a sociedade, a qual é considerada um insumo fundamental para o desenvolvimento econômico (ROSEN *et al.*, 2001; DINCER *et al.*, 2005). Os recursos energéticos são essencialmente utilizados para satisfazer as necessidades humanas e melhorar a qualidade de vida, mas em geral pode ocasionar alguns impactos ambientais (ROSEN *et al.*, 2008). Por exemplo, as Nações Unidas (STRONG, 1992) indica que as estratégias efetivas de proteção à atmosfera devem abordar o setor energético, aumentando a eficiência e provendo mudanças nos sistemas energéticos ambientalmente benignas, tais como a redução de emissões de CO₂ e a introdução de fontes alternativas de energia (ROSEN *et al.*, 2008).

A utilização frequente de combustíveis fósseis em vários setores para a geração de energia (incluindo a produção de hidrogênio a partir deles) continua ameaçando a estabilidade mundial e a sustentabilidade ambiental. Esta preocupação é ainda mais agravada pelo aumento da população mundial, desenvolvimento tecnológico rápido, a demanda crescente de energia, etc. Embora no passado os combustíveis fósseis foram privilegiados no atendimento das necessidades de energia, o quadro global atual não permite usar qualquer potencial adicional proveniente desses combustíveis. Então, há uma necessidade urgente de optar pelo uso de energia sustentável tendo como portador desse processo o hidrogênio (MIDILLI e DINCER, 2007).

MIDILLI e DINCER (2008) em seus estudos apresentam algumas vantagens para o uso da energia sustentável, com base no sistema de energia de hidrogênio, as quais podem ser enumeradas a seguir:

- Pode fornecer a sustentabilidade ambiental, pois o hidrogênio possui energia ambientalmente viável e é considerado um portador não-tóxico;
- Pode fornecer estabilidade ambiental;

- Pode ser apropriado para a utilização de fontes de energias sustentáveis, garantindo assim a sustentabilidade dos recursos de energia, porque o hidrogênio pode ser produzido a partir de fontes de combustíveis não fósseis utilizando técnicas de produção diferentes e o mesmo pode ser armazenado por períodos de tempo relativamente longos, em comparação com a eletricidade.
- Cria outros campos industriais de trabalho, e assim, garante a sustentabilidade industrial, pois utilizar o hidrogênio como matéria-prima é vantajosamente possível, pode-se citar algumas aplicabilidades como na indústria química petroquímica, alimentícia, microeletrônica, em metais ferrosos e não-ferrosos, síntese de polímeros, dentre outras.

Diante destas vantagens importantes de um sistema de energia sustentável baseado na energia do hidrogênio, pode-se dizer que, a fim de proteger o meio ambiente e salvar reservas de combustíveis fósseis, será útil produzir hidrogênio a partir de combustível não-fóssil. Para este efeito, o sistema de produção de hidrogênio ambientalmente benigno, incluindo fontes de energias sustentáveis como a solar, hidrelétrica e eólica que fazem o uso de técnicas como a termólise, a eletrólise e gaseificação (MIDILLI e DINCER, 2007).

3.2. Hidrogênio

Segundo ARMOR (2005), o hidrogênio utilizado em células a combustível necessita ser purificado e a distribuição para milhões de consumidores deve ser realizada de forma prática e efetiva, minimizando gastos quanto ao transporte. Logo, comprimir o H_2 permitirá transportar um maior número de moles de H_2 até os centros consumidores. Mas isto não será possível sem um meio de produzir H_2 economicamente viável. A Figura 1 mostra a interação dos passos de geração, estocagem, transporte, recuperação, produção e finalmente o uso do H_2 como combustível.



Figura 1 - Infraestrutura do Hidrogênio para uso com fins energéticos
Fonte: Adaptado de ARMOR (2005)

Os sistemas de produção, armazenamento, transporte, distribuição e conversão do hidrogênio ainda enfrentam gargalos tecnológicos e econômicos. Tecnologias de produção de hidrogênio como a reforma de combustíveis em pequena escala e a eletrólise da água, o armazenamento de hidrogênio gasoso em pressões elevadas ou em materiais sólidos adsorvedores, a conversão do gás em energia elétrica, seja em células a combustível ou em motores de combustão interna ou turbinas, demandam esforços e investimentos elevados em todo o mundo (ESTUDO PROSPECTIVO EM HIDROGÊNIO II, 2010).

3.2.1. Métodos de Produção de Hidrogênio

Os métodos de produção de hidrogênio variam de acordo com a disponibilidade de matéria-prima, a quantidade requerida e a pureza exigida. Os principais processos de produção de hidrogênio podem ser divididos em três áreas principais: Eletrolítica, Fotolítica e Termoquímica (SILVA *et al.*, 2009; JOSHI *et al.*, 2005).

Os processos eletrolíticos usam a eletricidade para quebrar as ligações da molécula da água libertando o hidrogênio, os quais necessitam de grande energia e podem ser realizados a partir de diferentes fontes de produção de energia elétrica, que poderão ser energias renováveis ou não (JOSHI *et al.*, 2005).

Os processos fotolíticos envolvem tecnologias que utilizam a energia da luz (solar ou artificial), os principais exemplos desse processo são os sistemas fotobiológicos e fotoeletroquímicos. Nos sistemas fotobiológicos a separação da água dá-se utilizando a luz solar e microorganismos, pois estes seres consomem o oxigênio e libertam o hidrogênio, mas é um método ainda pouco desenvolvido e que apresenta

velocidade de processo baixa. Os sistemas fotoeletroquímicos produzem hidrogênio a partir da água usando luz solar e semicondutores que usam a energia luminosa para dissociar a molécula da água (JOSHI *et al.*, 2005).

Os processos termoquímicos que são mais usados e mais consolidados em escala industrial para a produção de hidrogênio são: gaseificação de biomassa e pirólise, reformas catalíticas (reforma a vapor, oxidação parcial, reforma autotérmica e reforma oxidativa). Estes processos envolvem basicamente a matéria-prima de origem fóssil ou renovável, catalisadores e calor para promover as reações químicas de transformação da matéria-prima em hidrogênio (por exemplo, etanol, metanol, gasolina, gás natural, etc.) (SILVA *et al.*, 2009; JOSHI *et al.*, 2005). Segundo JOSHI *et al.* (2005) os quatro principais tipos de sistemas para a produção de hidrogênio solar são os seguintes: **(1)** Fotovoltaicos (PV); **(2)** Fotoeletroquímico; **(3)** Fotobiológico e **(4)** Térmico solar, os quais são descritos resumidamente na Tabela 1.

Tabela 1 - Vários sistemas de produção de hidrogênio solar com seus tipos, processos, descrição do processo e produtos finais. **Fonte:** Adaptado de JOSHI *et al.* (2005)

Sistemas de produção de H ₂ solar	Tipo	Processos	Descrição do Processo	Produtos Finais
Fotovoltaico (PV)		Eletrólise	Eletrólise da água	H ₂ , O ₂
Fotoeletroquímico	Baixa temperatura	Fotoeletrólise	Fotoeletrólise da água	H ₂ , O ₂
Fotobiológico		Fotobiológico	Fotossíntese das plantas e algas	H ₂
		Termólise	Dissociação térmica da água	H ₂ , O ₂
		Termoquímico	Uso de ciclos termoquímicos usando óxidos metálicos	H ₂ , O ₂
		Gaseificação	Gaseificação a vapor de carvão e outros materiais sólidos carbonáceos	H ₂ , CO ₂
Térmico Solar Concentrado	Alta temperatura	Craqueamento	Decomposição térmica de gás natural (GN), óleo e outros hidrocarbonetos	H ₂ , C
		Reforma à vapor	Reforma a vapor do GN, óleo e outros hidrocarbonetos	H ₂ , CO ₂
		Eletrólise	Eletrólise da água em alta temperatura e eletrólise da água através da geração de energia solar térmica	H ₂ , O ₂

JOSHI *et al.*, (2005) descrevem duas rotas diferentes para a produção de hidrogênio solar, que são a Fotovoltaica e a Térmica Solar conforme mostra a Figura 2.

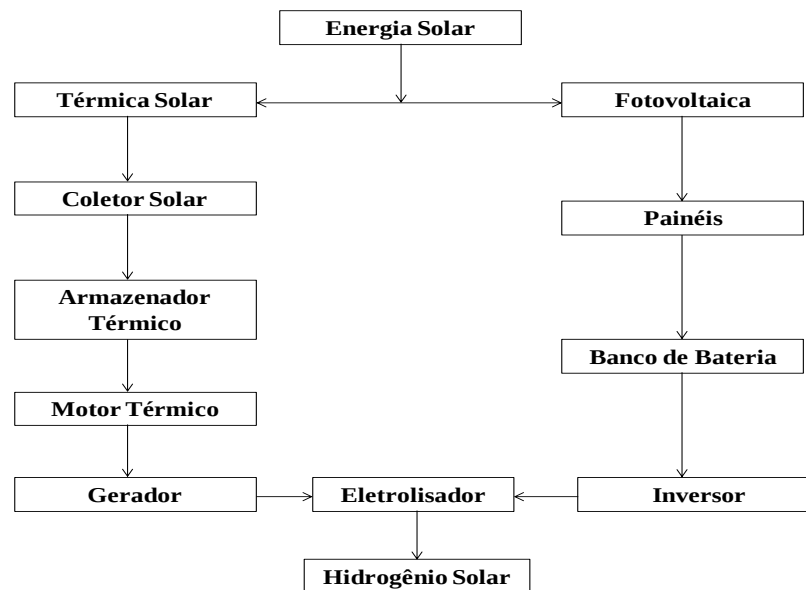


Figura 2 – Duas rotas de produção de hidrogênio solar
Fonte: Adaptado de JOSHI *et al.*, (2005)

Na rota fotovoltaica, a eletricidade DC (corrente contínua) primeiro é gerada por painéis fotovoltaicos e depois armazenadas em um banco de bateria. A eletricidade DC pode ser convertida em eletricidade AC (corrente alternada) usando um inversor e, em seguida, essa energia é usada para executar um eletrolisador. Segue abaixo como exemplo um esquema ilustrativo desse sistema na Figura 3.

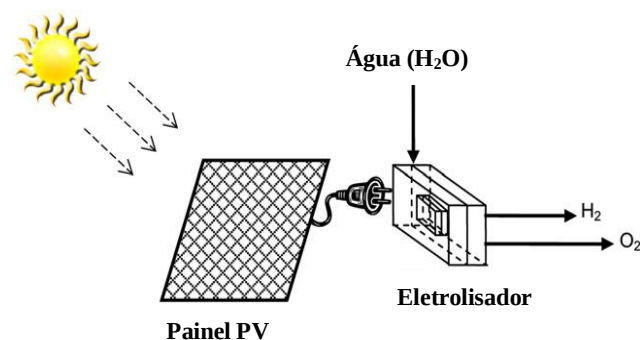


Figura 3 - Esquema de um sistema de produção de hidrogênio Fotovoltaico
Fonte: Adaptado de JOSHI *et al.*, (2005)

Já na rota térmica solar, a energia térmica da radiação solar é primeiro coletada e concentrada utilizando um sistema coletor de concentração solar, além disso pode ser utilizado um sistema de armazenagem térmica para assegurar o fornecimento contínuo

de energia térmica. Em seguida, usando um motor térmico a energia térmica é convertida em trabalho mecânico e por acoplamento de um gerador para o motor térmico o trabalho do eixo mecânico é convertido em eletricidade. Esta eletricidade é usada por um eletrolisador para a eletrólise da água conforme mostra o esquema ilustrativo na Figura 4.

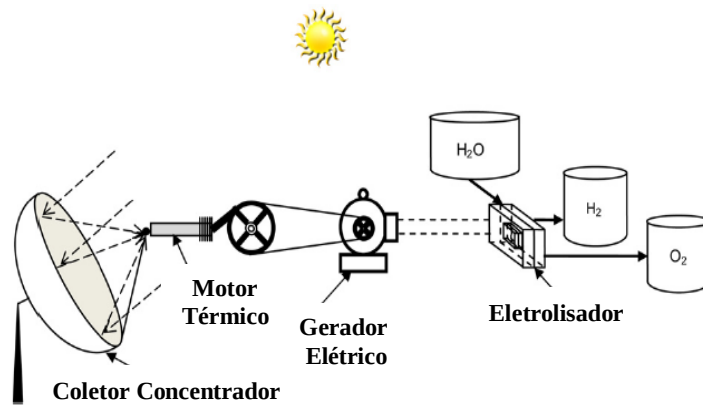


Figura 4 - Esquema de um sistema de produção de hidrogênio térmica solar
Fonte: Adaptado de JOSHI *et al.*, (2005)

A utilização do hidrogênio como um vetor energético produzido a partir de um biocombustível como o etanol ou utilizando a energia elétrica produzida a partir de outras fontes renováveis (hidráulica, eólica e solar fotovoltaica), transformando eletricidade em energia transportável e armazenável, vem sendo avaliada como uma das formas mais eficientes e ambientalmente interessantes, principalmente quando associada à utilização de células a combustível. Devido a grande viabilidade econômica do hidrogênio, bem como sua produção através de diversos insumos e processos, o mesmo tem sido considerado um elemento de integração entre diversas tecnologias, como pode ser observado pela Figura 5.

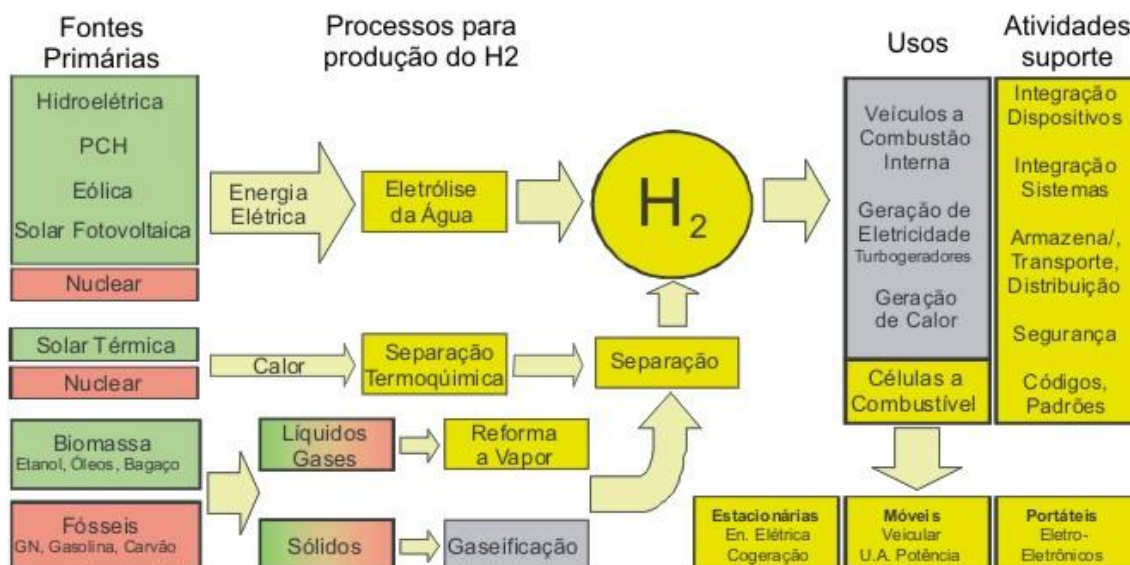


Figura 5 – Outras possíveis rotas para produção e utilização do hidrogênio como vetor energético. **Fonte:** Centro Nacional de Referência em Energia do Hidrogênio (CENEH).

3.3. Radiação Solar

• O Sol

O Sol é a principal fonte de energia para o nosso planeta, quase toda a energia disponível na Terra é proveniente do Sol. Essa energia que vem do Sol é chamada *radiação solar*. Segundo DUFFIE e BECKMAN (1991) “o sol é uma esfera de matéria gasosa conforme pode ser observado na composição química da Tabela 2, intensamente quente com um diâmetro de $1,39 \times 10^9$ m e está, em média, a $1,5 \times 10^{11}$ m da Terra. A temperatura nas regiões internas centrais é estimada de 8×10^6 a 40×10^6 K e a densidade é estimada em ser cerca de 100 vezes a da água.”

Tabela 2 - O Sol – composição química principal.

Fonte: Adaptado de OLIVEIRA e SARAIVA (2005)

Composição química principal	
Elemento	Porcentagem (%)
Hidrogênio	91,20
Hélio	8,70
Oxigênio	0,08
Carbono	0,04

De acordo com DUFFIE e BECKMAN (1991), uma sucessão de processos radioativos e convectivos ocorre com sucessiva emissão, absorção e reirradiação; a radiação no núcleo do sol está na parte do espectro solar de raios-X e raios gama, com

os comprimentos de onda da radiação aumentando enquanto as temperaturas caem em distâncias radiais maiores.

BAKIRCI (2009) relata em seus estudos que informações sobre a radiação solar local é essencial para muitas aplicações, incluindo a concepção arquitetônica, sistemas de energia solar e especialmente para a elaboração de projetos. Infelizmente, para muitos países em desenvolvimento, as medições de radiação solar não estão facilmente disponíveis devido aos requisitos de custo, manutenção, medição e calibração de equipamentos. Portanto, é importante elaborar métodos para estimar a radiação solar com base em dados meteorológicos disponíveis.

Vários modelos empíricos têm sido desenvolvidos para calcular a radiação solar global usando vários parâmetros climáticos, dentre estes estão inclusos a radiação extraterrestre, insolação, temperatura média, temperatura máxima, temperatura do solo, umidade relativa, número de dias de chuva, altitude, latitude total, precipitação, nebulosidade e evaporação (BAKIRCI, 2009).

O projeto de um sistema de conversão solar de energia precisa dispor das informações sobre a disponibilidade de radiação solar global (BAKIRCI, 2009).

- **Radiação direta, difusa e global**

Radiação direta é a radiação solar recebida do Sol menos a radiação espalhada, absorvida ou refletida por componentes atmosféricos.

Radiação difusa é a parcela da radiação solar que é espalhada por componentes atmosféricos.

Radiação global é a soma da radiação direta e da radiação difusa sobre uma superfície.

A Figura 6 apresenta um esquema ilustrativo da distribuição de energia recebida pela Terra proveniente do Sol. Dessa radiação, cerca de 30% é refletida para o espaço, enquanto o restante é absorvido pelas nuvens, mares e massas terrestres.

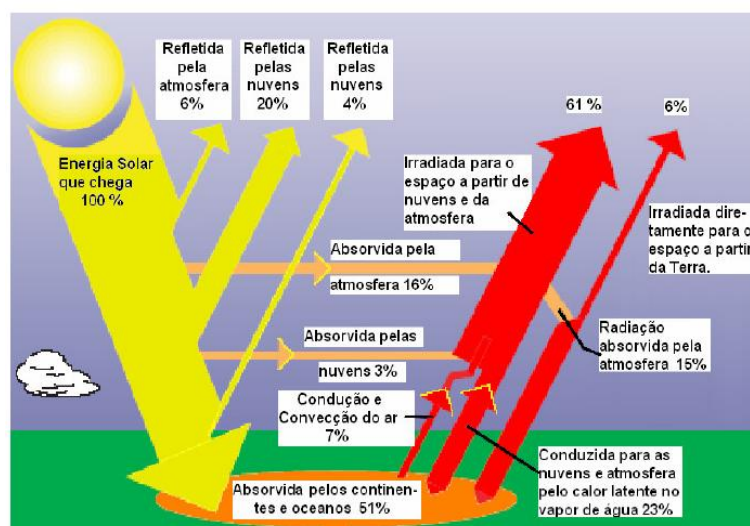


Figura 6 – Esquema ilustrativo da distribuição de energia recebida pela Terra proveniente do Sol. **Fonte:** Adaptado de NASAc. Acesso em 28 fev. 2012

3.3.1. Espectro Eletromagnético

A luz das estrelas chega até nós em forma de ondas eletromagnéticas, e essa radiação pode ser estudada em função de sua intensidade, numa dada faixa de comprimentos de onda, ou na forma de luz dispersada num espectro. A luz, ou radiação eletromagnética, pode ser observada sob diferentes formas, ou seja, em diferentes faixas espectrais: visível, infravermelho, ultravioleta, ondas rádio, etc, conforme observado na Figura 7. O espectro eletromagnético na chamada faixa do visível cobre comprimentos de onda desde o violeta: $3900\text{\AA}$ ($1\text{\AA} = 10^{-8} \text{ cm} = 0,1\text{nm}$) até o vermelho: $7200\text{\AA}$, a qual corresponde à radiação da luz solar, que pode ser decomposta em diferentes frequências. Nota-se que a porção visível do espectro na faixa de $0,4 \mu\text{m} - 0,7\mu\text{m}$ é mais estreita comparada a outras regiões espectrais (SKOOG *et al.*, 2001).

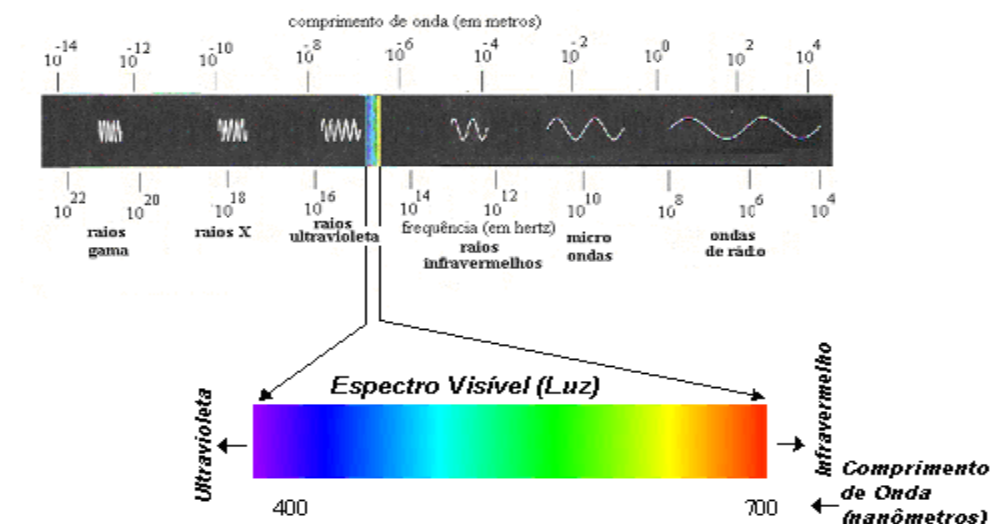


Figura 7 – Espectro eletromagnético
Fonte: OLIVEIRA et al. (2003)

Ultravioleta é a região do espectro eletromagnético com comprimento de onda (λ) entre 200-400 nm e a região visível tem o comprimento de onda entre 400-700 nm, responsável pelas cores de substâncias e objetos. A absorção ultravioleta ou visível da radiação provoca a excitação eletrônica da molécula, onde os elétrons são promovidos de seu estado normal para estados de energia mais elevada (estado excitado) (ALVES, 2001).

O conhecimento do espectro solar UV é importante no projeto e dimensionamento de reatores fotocatalíticos solares, uma vez que a radiação (luz solar) que chega aos reatores não é constante durante o dia, devido às estações do ano ou sob diferentes condições atmosféricas. Diante disso, o uso da luz artificial como lâmpadas germicidas, lâmpadas de vapor de mercúrio, tem tido um maior reconhecimento para aplicações em larga escala (MOREIRA, 2006).

3.3.2. Instrumentos de medição da radiação solar

Para realizar medidas de irradiação solar global e difusa, horária ou diária em diversas regiões, é importante o estabelecimento de uma base de dados de radiação solar confiável, diante disso, faz-se necessário conhecer os instrumentos de medição de radiação de acordo com as necessidades requeridas do projeto específico. Alguns modelos de instrumentos de uso mais frequentes são apresentados a seguir e em seguida é apresentado um instrumento inovador para a medição de radiação solar.

• **Heliógrafo:** Instrumento que é usado para medir a duração diária do brilho solar e da insolação (TIBA, 2000). O heliógrafo mais usado é o de Campbell-Stokes (Figura 8), o qual é composto por uma esfera de quartzo polida, conforme um calibrador, com aproximadamente 96 mm de diâmetro, que atua como uma lente convergente aos raios solares, queimando uma fita de papel instalada sobre uma base curva abaixo da esfera. Quando há irradiância solar direta, há queima da fita, indicando o tempo que em que houve a ocorrência da radiação solar direta (OLIVEIRA, 1997 e TIBA, 2000).



Figura 8 – Heliógrafo de Campbell-Stokes
Fonte: (LABORATÓRIO DE EVALUACIÓN SOLAR, 2006)

• **Piranômetro:** Instrumento que mede a irradiação total (W/m^2) (também chamada de irradiação global), direta e difusa, num plano horizontal (Figura 9). A sensibilidade dos sensores à radiação independe do ângulo de incidência dos mesmos (DUFFIE; BECKMAN, 1991 e OLIVEIRA, 1997). O seu princípio de funcionamento é baseado no fornecimento de uma corrente elétrica proporcional à radiação solar recebida do hemisfério, centrado na direção perpendicular ao eixo de montagem do dispositivo sensor. O sensor é um fotodiodo de silício formado internamente por uma junção semicondutora *p-n*, quando a radiação solar incide na junção *p-n* é atingido o nível de energia capaz de excitar um elétron mediante a formação da zona de depleção (região de junção *p-n*, onde *p* é a junção chamada de lacuna e *n* é a junção chamada de elétrons), gerando dessa forma o aparecimento da corrente elétrica proporcional à esta radiação).



Figura 9 – Piranômetro fotovoltaico
Fonte: (OLIVEIRA, 1997)

• **Piroheliômetro:** Instrumento que mede a irradiação (W/m^2) que incide numa superfície plana perpendicular à incidência da radiação solar (Figura 10). O princípio de funcionamento da incidência da radiação é mediante a atuação de um sensor no instrumento que através de uma abertura permite apenas a visão equivalente ao disco solar e uma pequena parcela da radiação proveniente do céu próximo ao sol (DUFFIE; BECKMAN, 1991 e OLIVEIRA, 1997).



Figura 10 – Piroheliômetro
Fonte: (OLIVEIRA, 1997)

Além dos instrumentos para a medição da radiação solar citados acima, na literatura atual já existem trabalhos inovadores, como por exemplo, o trabalho dos autores BADRAN *et al.* 2010 conforme descrito a seguir.

BADRAN *et al.* (2010) apresentaram em seu artigo um instrumento inovador de medição de radiação solar em superfícies horizontais com o intuito de colaborar nas medições de radiação solar, permitindo ao usuário executar leituras em termos de intensidade solar (W/m^2), permitindo a gravação de leituras instantâneas das

intensidades solares, bem como o valor médio do fluxo da radiação solar durante certos períodos de tempo. O instrumento é programável através de um PIC (Controlador de Interface Programável), o que facilita o monitoriamento das informações em tempo real. Além disso, o circuito de alimentação é alimentado por células de energia solar e não precisa de uma fonte de alimentação externa. A Figura 11 apresenta a unidade de medição de radiação solar.



Figura 11 - Unidade de medição de radiação solar
Fonte: BADRAN *et al.*, (2010)

Os componentes básicos que compõem a unidade de medição da Figura 11 são:

- Circuito de alimentação;
- Circuito de entrada (o sensor com seu circuito);
- PIC (Controlador de Interface Programável);
- Circuito de saída.

3.4. Fotocatálise Heterogênea

A União Internacional de Química Pura (IUPAC) define a *fotocatálise* como sendo uma reação catalítica que envolve a absorção de luz pela presença de um catalisador ou substrato. Nesse caso, o catalisador é definido como uma substância que pode produzir através de um quantum de luz as transformações químicas dos participantes da reação e conseqüentemente a fotocatálise é a mudança na velocidade de reações químicas gerada sob a ação da luz na presença de substâncias chamadas fotocatalisadores que absorvem um quantum de luz e são envolvidos nas transformações químicas dos participantes da reação, há uma interação entre eles e com intermediários regenerando sua composição química depois de cada ciclo (PARMOM, 1997).

DEZOTTI (2003) define o termo fotocatalise (fotoquímica + catálise) como a aceleração de uma fotorreação pela presença de um catalisador, este processo utiliza fótons para desencadear reações catalisadas por sólidos semicondutores.

A fotocatalise heterogênea foi descoberta há três décadas por FUJISHIMA & HONDA (1972), quando realizavam experimentos de foto-oxidação da água em eletrodos de TiO_2 . A possibilidade da quebra da molécula da água utilizando a luz solar e um semicondutor foi a força motriz para as pesquisas sobre a fotocatalise naquela década (CASSANO & ALFANO, 2000). Diante disso, a fotocatalise tornou-se um pilar disciplinar importante devido ao enriquecimento mútuo de cientistas de diferentes áreas, dentre elas: química analítica, fotoquímica, química inorgânica, ciência dos materiais, catálise, ciência de superfícies, eletroquímica, radioquímica, como ilustrado na Figura 12 (HERRMANN, 2010).

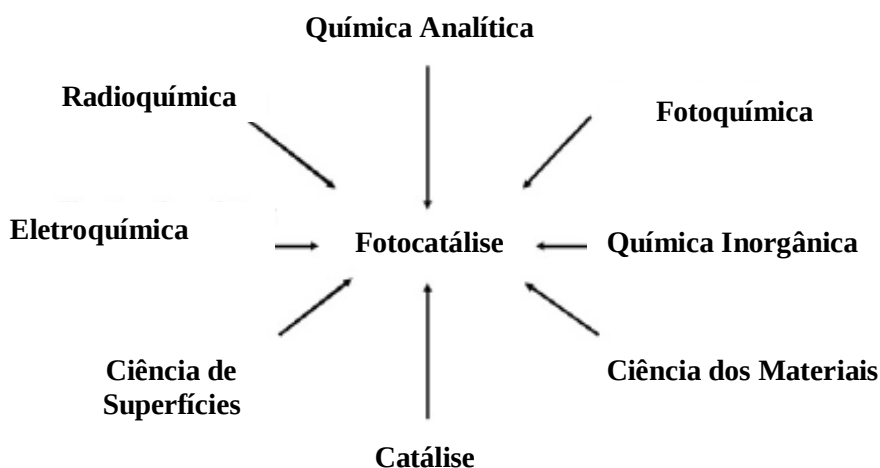


Figura 12 - Contribuições para a fotocatalise de várias sub-disciplinas de química.
Fonte: Adaptado de HERRMANN (2010)

Diversas revisões sobre a fotocatalise foram publicadas. Foram selecionados alguns artigos que tratam dos mais diversos aspectos dentro da temática da fotocatalise.

OHTANI (2010) em seu artigo intitulado “Tudo o que sabemos e o que não sabemos em sentido científico” relata tópicos em ordem alfabética sobre a fotocatalise, tais como: atividade fotocatalítica, estrutura *band gap*, cristalinidades, recombinação, etc. FUJISHIMA *et al.* (2008) e HERRMANN (2010) apresentaram uma breve revisão dos fundamentos e das aplicações da fotocatalise bem como as propriedades do fotocatalisador TiO_2 . Os autores relataram estudos da fotocatalise baseado na representação gráfica do diagrama de bandas de energia do dióxido de titânio, evidenciaram as contribuições de várias sub-disciplinas para a fotocatalise, aspectos

termodinâmicos e fotônicos, mecanismo de Langmuir-Hinshelwood onde ocorre a degradação direta dos contaminantes.

FUJISHIMA & ZHANG (2006) fizeram uma breve análise da situação atual em termos do crescimento de aplicações do processo fotofotocatalítico. BAHRUJI *et al.* (2010) evidenciaram a produção sustentável do gás H_2 por fotocatalise utilizando a reforma fotocatalítica de álcoois primários, secundários e terciários.

CHONG *et al.* (2010) apresentaram uma visão geral do conhecimento e desenvolvimento do tratamento fotofotocatalítico da água, a partir de fundamentos do catalisador, desenvolvimento do fotoreator, a otimização do processo e modelagem cinética, e, finalmente, os parâmetros que afetam a eficiência do processo da água e CARP *et al.* (2004) mencionam que um dos principais objetivos de trabalhos futuros é o desenvolvimento de um sistema com fotocatalisadores que possam degradar os poluentes seletivamente e que utilizem irradiação de luz visível e/ou solar.

3.4.1. Semicondutores fotocatalíticos

A energia necessária para que um elétron salte da banda de valência para a banda de condução é denominada energia do *gap* (E_g). Esta diferença de energia entre as duas "bandas" é um fator determinante para que um material possua propriedade elétrica com característica de condutor, semicondutor ou não condutor (isolante) (EPA, 1998).

Os sistemas heterogêneos se diferenciam dos homogêneos devido à presença dos catalisadores semicondutores. Quanto à condutividade elétrica esses catalisadores são classificados em condutores, semicondutores e não condutores (isolantes) como mencionados anteriormente. Nos condutores os níveis de energia são contínuos e não há separação entre a BV (Banda de Valência) e a BC (Banda de Condução). Os semicondutores são os que apresentam uma descontinuidade de energia entre as bandas de energia, porém os elétrons em algumas situações podem superar essa descontinuidade de energia gerando um par elétron (e^-) / lacuna (h^+) entre as bandas. Já nos não condutores considerados isolantes existe uma descontinuidade muito grande entre as bandas, sendo muito difícil a promoção eletrônica (DAVIS e HUANG, 1989). A Figura 13 mostra os níveis energéticos dos materiais condutores, semicondutores e não condutores com suas bandas de valência e condução.

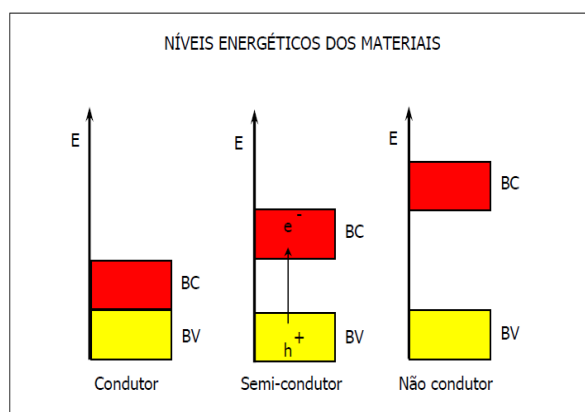


Figura 13 - Níveis energéticos dos materiais condutores, semicondutores e não condutores
Fonte: DAVIS e HUANG,1989

Alguns óxidos metálicos (semicondutores) nas últimas décadas vêm recebendo bastante atenção devido à sua aplicação como fotocatalisadores e eletrodos para células solares (FUJISHIMA; HONDA, 1972; HOFFMAN, 1995 e LIM *et al.* 2006). Dentre estes, alguns semicondutores óxidos e sulfetos apresentam energia de “band-gap” suficiente para promover a catálise de várias reações químicas de interesse ambiental (HOFFMAN *et al.*, 1995).

A Figura 14 mostra a energia de “band-gap” de alguns semicondutores e a Tabela 3 além da energia de band gap apresenta o comprimento de onda de cada semicondutor usado na fotocatalise, dentre estes podem ser citados: ZnO, WO₃, SrTiO₃, Fe₂O₃, MoS₂, CdS, ZnS e TiO₂ (anatase e rutilo), os quais já foram testados em estudos para a degradação fotocatalítica de uma grande variedade de contaminantes ambientais (NEPPOLIAN *et al.*, 2002).

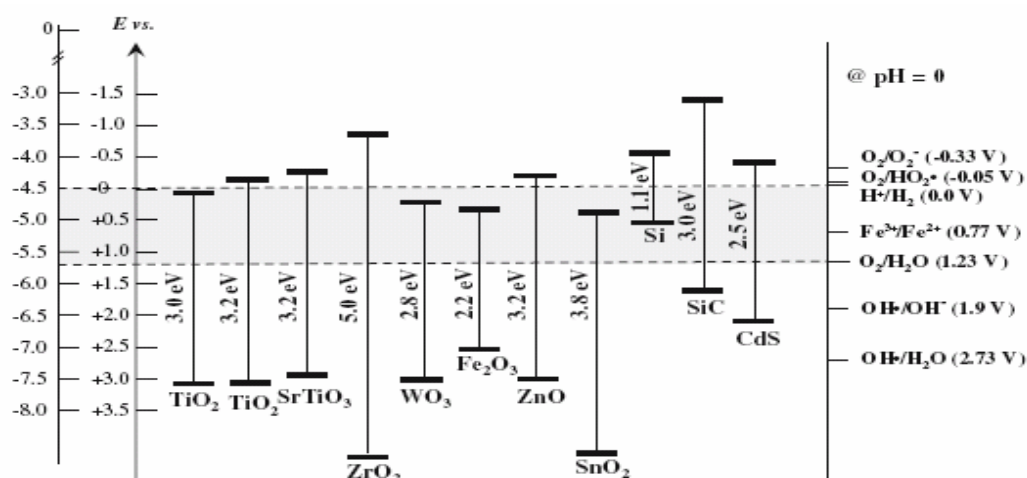


Figura 14 - Diagrama de níveis de energia mostrando a energia de “band-gap” de alguns semicondutores, em pH 0, através do potencial redox selecionados. As escalas de energia estão em relação ao vácuo e ao eletrodo normal de hidrogênio (ENH). **Fonte:** CHOI (2006)

Um bom catalisador deve apresentar elevada área superficial, distribuição uniforme do tamanho da partícula, suporte fotocatalítico adequado e ausência de porosidade interna, características estas que afetam o desempenho fotofotocatalítico do catalisador (GÁLVEZ *et al.*, 2010a).

De acordo com a Tabela 3, pode-se notar que a energia de *band gap* da forma anatase é maior que a forma rutilo, isso contribui para que a recombinação elétron/vacância ocorra com maior frequência na forma rutilo, isso tem sido considerada como a causa principal para explicar a maior atividade fotocatalítica da forma anatase (LITTER, 1999). A forma anatase apresenta maior rendimento quântico (quantidade de moles de produto formado por mol de fóton emitido), pois é formada a temperaturas menores que 600°C, favorecendo assim a formação de partículas com grande área superficial e grande densidade de sítios ativos na superfície (HERMANN, 1999).

Tabela 3 – Energia de band gap e comprimentos de onda de semicondutores empregados na fotocatalise

Semicondutor	E _g (eV)	λ (nm)
CdS	2,4	517
Fe ₂ O ₃	2,3	539
MoS ₂	1,75	709
SrTiO ₃	3,2	388
TiO ₂ (rutilo)	3,0	413
(anatase)	3,2	388
WO ₃	2,8	443
ZnO	3,2	388
ZnS	3,6	344

3.4.2. Princípio da Fotocatálise

Segundo (WUTKE, 2006) a fotocatalise heterogênea pertence à classe dos Processos Oxidativos Avançados (POA) que se baseiam na geração do radical hidroxila (OH·) altamente reativo, onde estes são gerados quando um fotocatalisador é irradiado por radiação com energia igual ou superior a sua energia de “band-gap”, ou seja, a energia necessária para mover um de seus elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), formando um par elétron/lacuna em sua superfície, conforme pode ser observado na Figura 15.

O processo compreende a ativação por luz solar ou artificial de um semiconductor fotofotocatalítico, geralmente o TiO_2 conforme a reação (1) . Estas lacunas apresentam potenciais bastante positivos na faixa de +2,0eV a +3,5eV, variando com o tipo de semiconductor e com o pH. Este potencial é suficientemente positivo para gerar radicais hidroxil $\text{OH}\bullet$ a partir de moléculas de água adsorvidas na banda de valência do semiconductor. Enquanto que o elétron da banda de condução reage com o O_2 do ar, gerando espécies reativas como o peróxido e ânions superóxidos (QUADROS *et. al.*, 2008).

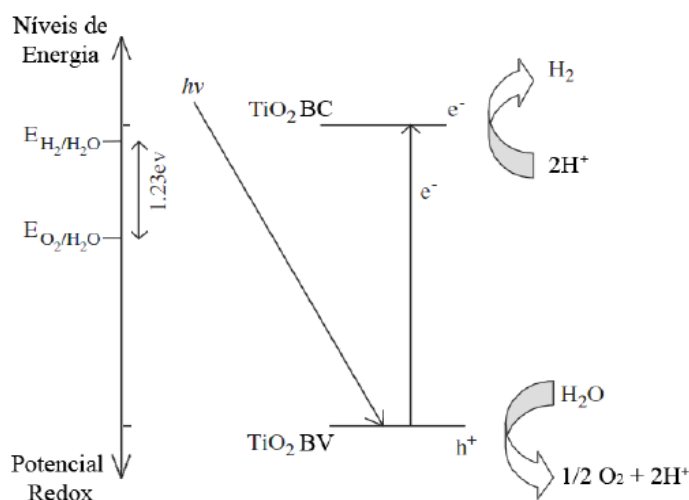
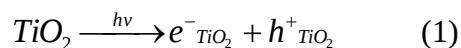


Figura 15 - Mecanismo da fotocatalise para produção fotocatalítica de hidrogênio utilizando o TiO_2 . **Fonte:** Adaptada de NI *et al.* 2007

O mecanismo da fotocatalise heterogênea para a produção de hidrogênio do fotocatalisador TiO_2 é descrito por NI *et al.* 2007 conforme etapas a seguir.

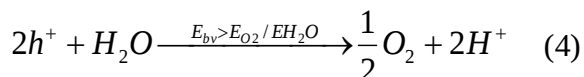
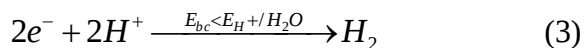
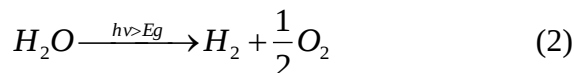
Para o semiconductor TiO_2 a reação onde ocorre a geração dos portadores de cargas livres promovendo a passagem de elétrons da banda de valência para a banda de condução, gerando uma vacância mediante excitação de um fóton de energia $h\nu$ é expressa pela equação (1).



As reações de oxidação e redução são mecanismos básicos para a produção fotocatalítica de hidrogênio e purificação do ar/água. Para a produção de hidrogênio, o nível de energia da banda de condução deve ser mais negativo do que o nível de energia da redução do hidrogênio ($\text{E}_{\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}}$) enquanto que o nível de energia da banda de

valência deve ser mais positivo do que o nível de energia de oxidação da água (E_{O_2/H_2O}) para a produção de oxigênio eficiente da água via fotocatalise (NI *et al.*, 2007).

Segundo ASHOKKUMAR (1998) tais reações são apresentadas de acordo com as equações (2) à (4):



3.4.3. Variáveis que influenciam o processo fotofotocatalítico

Diversas variáveis afetam a eficiência global do processo fotocatalítico, tanto em fase aquosa, como em fase gasosa, dentre elas: nível de dopagem do fotocatalisador, área superficial ativa, porosidade dos agregados, concentração do catalisador, fluxo de energia incidente e comprimento de onda, pH, presença de cátions ou ânions, temperatura, concentração de O_2 e tipo de reator (MILLS *et al.*, 1993a; HOFFMANN *et al.*, 1995). Algumas dessas variáveis serão detalhadas a seguir.

- **Concentração do catalisador**

A velocidade de degradação dos contaminantes aumenta na medida em que há aumento na concentração do catalisador até um ponto ótimo, o qual corresponde a uma completa absorção dos fótons, a depender da geometria do reator, da fonte de irradiação, da concentração inicial do contaminante e das condições de trabalho (HERRMANN *et al.*, 1993; CHEN e RAY, 1998).

Segundo HERRMMANN (1999), as taxas iniciais de degradação fotocatalítica são diretamente proporcionais à quantidade de catalisador até um valor limite (para TiO_2 fixo: $1,3mg \cdot cm^{-3}$ e em suspensão: $2,5mg \cdot cm^{-3}$), o qual depende da geometria do fotoreator e das condições de trabalho no mesmo. Esse valor limite corresponde à máxima quantidade de TiO_2 na qual todas as partículas, ou seja, toda a superfície exposta, estariam iluminadas totalmente. O uso do catalisador em excesso acima do ponto ótimo reduz a absorção de energia ao meio reacional, devido à opacidade cedida por essas partículas, reduzindo a velocidade de degradação dos contaminantes.

- **Fluxo de energia incidente e comprimento de onda**

O aumento da intensidade da luz resulta no aumento das taxas de fotodegradação de compostos orgânicos (BEKBOLET *et al.*, 1996; NOGUEIRA e JARDIM, 1996; HERRMANN, 1999). Para reações fotocatalíticas heterogêneas, a dependência da constante cinética com a intensidade da radiação é apresentada como uma relação não-linear, conforme equação (5) (OLLIS *et al.*, 1991).

$$K\alpha (I)^p \quad (5)$$

onde:

K: constante cinética da taxa de reação;
I: intensidade de radiação;
p: constante que varia entre 0,5 e 1.

Para luz com intensidade baixa p é igual a 1, já para luz com intensidade alta p é igual a 0,5 (OLLIS *et al.*, 1991; PELIZZETTI *et al.*, 1993; HERRMANN, 2005). Para baixas intensidades, observa-se dependência linear, enquanto para altas intensidades, este comportamento não se mantém daí a taxa de degradação passa a ser em função da raiz quadrada da intensidade da luz (VINCZE e KEMP, 1995; NOGUEIRA *et al.*, 1997; HERRMANN, 1999), conforme ilustra a Figura 16.

A mudança de ordem da reação incidente na taxa da reação está relacionada a uma maior recombinação das espécies fotogeradas (pares elétron/lacuna) quando há excesso de luz incidente sobre o sistema, o que limita o aproveitamento dos fótons para o processo (OLLIS *et al.*, 1991; HERRMANN, 2005).

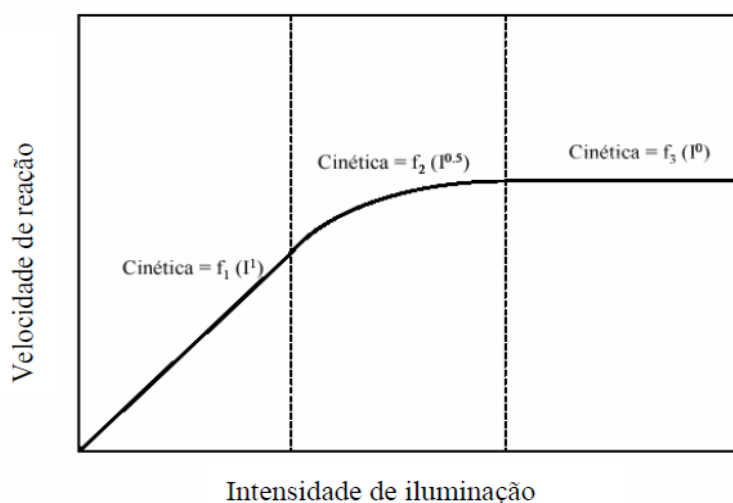


Figura 16 - Velocidade da reação em função da intensidade de iluminação

Fonte: GÁLVEZ *et al.*, (2001a)

O comprimento de onda deve ser definido de acordo com o catalisador a ser utilizado, de forma que ofereça energia necessária para a promoção de elétrons da banda de valência para a banda de condução. A quantidade de energia concentrada pelos fótons é inversamente proporcional ao comprimento de onda da luz, de acordo com a equação (6).

$$E_{\text{fóton}} = \frac{h.c}{\lambda} \quad (6)$$

onde:

$E_{\text{fóton}}$: energia do fóton (eV);

h: constante de Planck ($1,583 \times 10^{-37}$ kcal.s);

c: velocidade da luz (3×10^{17} cm/s);

λ : comprimento de onda da radiação eletromagnética (nm).

• Temperatura

A velocidade das reações fotocatalíticas não se modifica com a variação da temperatura do sistema (FOX & DULAY, 1993 e GÁLVEZ *et al.*, 2001a). Este comportamento é típico de reações iniciadas por absorção de fótons (GÁLVEZ *et al.*, 2001a).

• pH

A variação nos valores do pH acarreta alteração da interface semicondutor/líquido levando a modificações das propriedades de adsorção e dessorção e modificações dos potenciais redox do catalisador (HOFSTADLER *et al.*, 1994). Além de modificar as propriedades superficiais do catalisador e a forma química do composto a ser degradado, o pH está associado à tendência de floculação do catalisador (GÁLVEZ *et al.*, 2001a). O pH influencia também o diâmetro das partículas de TiO_2 (tamanho dos agregados formados) (GIMENEZ *et al.*, 1997).

• Tipo de reator

Alguns parâmetros importantes devem ser considerados na escolha de um tipo de reator fotofotocatalítico: a configuração do catalisador, a área específica superficial iluminada, a taxa de transferência de massa, a fonte de irradiação, a eficiência de iluminação e a cinética intrínseca da reação (DIJKSTRA *et al.*, 2001).

3.4.4. Aplicações da Fotocatálise

MILLS *et al.* (1993) descreveram em seus estudos oito aplicações para a fotocatalise descritas a seguir:

- Conversão de energia solar para energia química;
- Detectores fotoeletroquímicos para análise de injeção em fluxo e cromatografia;
- Sistema de oxidação fotoquímica para análise de carbono total em água;
- Combate a células cancerosas;
- Desodorizadores para cozinhas e banheiros;
- Oxidação de camadas de óleo em pisos ou estradas;
- Recuperação de elementos do grupo da platina (Pt) de soluções diluídas;
- Detoxificação de águas contendo cianetos e compostos similares, entre outras.

FUJISHIMA (2008) relata diversas aplicações comerciais da fotocatalise heterogênea com o dióxido de titânio. Dentre elas, vale destacar as seguintes aplicações:

- Superfícies auto-limpantes;
- Purificação de Ar;
- Superfícies auto-esterilizantes, entre outras.

3.4.5. Desvantagens e Limitações do Processo da Fotocatálise

Segundo KUNZ *et al.* (2002) apesar das vantagens do processo da fotocatalise heterogênea, existem vários inconvenientes que tem dificultado bastante a sua consolidação como alternativa de tratamento em grande escala, tais como:

- Necessidade de fontes artificiais de radiação, uma vez que grande parte dos fotocatalisadores apresenta um “*band gap*” correspondente à região ultravioleta;
- Dificuldades na penetração da radiação no meio de reação e dificuldades na separação dos fotocatalisadores.

Entre as limitações do processo fotofotocatalítico, vale salientar que o espectro de absorção da amostra pode afetar sensivelmente o rendimento do processo se esta absorve grande parte da radiação UV, dificultando a penetração de luz (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

3.4.6. Reatores Fotocatalíticos

Os primeiros reatores fotocatalítico foram desenvolvidos nos Laboratórios Nacionais da Sandia (*Sandia National Laboratories*), Estados Unidos, 1989, (ALPERT *et al.*, 1991) seguidos dos reatores da Plataforma Solar de Almería, Espanha, 1990. Estes foram os passos iniciais considerados para a industrialização da tecnologia (GÁLVEZ *et al.*, 2001a; 2001b).

Diversos tipos de reatores têm sido utilizados em fotocatalise. O desafio do projeto destes reatores está relacionado com diversas variáveis, pois nos sistemas ocorrem vários fenômenos simultaneamente. Os principais desafios no desenvolvimento de reatores fotocatalítico são a distribuição uniforme de luz em todo o reator e garantir elevadas áreas superficiais para o catalisador (MUKHERJEE e RAY, 1999).

De acordo com a intensidade de irradiação solar, os reatores fotocatalítico solares são divididos em *concentradores* e *não-concentradores*. Os reatores com concentração de luz (*concentradores*) mostrado na Figura 17 é um tipo de reator que concentra a luz solar em uma linha focal por meio de espelhos e utiliza somente a radiação direta, é projetado para aplicações térmicas, e é composto basicamente de concentrador/refletor, tubo absorvedor transparente de vidro (reator), sistema de acompanhamento da posição solar e estrutura suporte (GÁLVEZ *et al.*, 2001a;2001b).



Figura 17 – Coletor cilíndrico parabólico instalado na Plataforma Solar de Almería na Espanha. **Fonte:** ALFANO *et al.* (2000)

As principais vantagens dos concentradores são: devido às condições turbulentas não há limitação por transferência de massa e possuir um sistema com configuração fechada, o que reduz a volatilização de contaminantes (GOSLICH *et al.*, 1997;

GÁLVEZ *et al.*, 2001b). As principais desvantagens desta configuração são: somente a radiação direta é aproveitada; baixa eficiência óptica e quântica; alto custo de investimento; superaquecimento do líquido a ser tratado, dentre outras (GOSLICH *et al.*, 1997; GÁLVEZ *et al.*, 2001b).

Os reatores sem concentração de luz (*não-concentradores*) são reatores que não concentram radiação e podem usar a radiação difusa e direta, possuem vantagem de serem mais baratos que os concentradores, por possuírem estruturas mais simples e baixo custo de construção e manutenção, além disso a área necessária para instalação é menor, pois estes reatores são estáticos e as sombras que os mesmos projetam são menores quando comparadas com os reatores com concentrador solar (GÁLVEZ *et al.*, 2001b), conforme mostra a Figura 18.



Figura 18 – Planta piloto de uma indústria têxtil na Tunísia composta por dois reatores tipo placa plana. **Fonte:** BAHNEMANN, (2004)

As principais vantagens são: construção simples; baixo custo; aproveitamento da radiação global; alta eficiência óptica, dentre outras. As principais desvantagens são: limitação de transferência de massa por se tratar de fluxo laminar e vaporização de componentes voláteis.

3.4.6.1. Reatores fotocatalíticos para a produção de hidrogênio

Segue abaixo a descrição de alguns tipos de reatores fotocatalítico encontrados na literatura bem como a atividade fotocatalítica para a produção de hidrogênio.

RUNGJAROENTAWON *et al.* 2012 em seus estudos investigaram sobre a incorporação de TiO_2 ao SiO_2 que apresentou um efeito positivo sobre as propriedades físico-químicas e atividade fotocatalítica do óxido misto $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ em comparação

com o TiO_2 puro através do método sol-gel. A incorporação do SiO_2 permitiu a estabilização da estrutura mesopora do TiO_2 , aumentando a área específica superficial e redução do tamanho do cristalito, que consequentemente teve aumento na eficiência da produção fotocatalítica de hidrogênio. Os testes de atividade fotocatalítica foram realizados em um sistema fechado composto por um reator de vidro Pyrex com a utilização de uma lâmpada de arco de xenônio (tipo KXL-300, WACOM elétrica, intensidade de luz de $2,6\text{mW/cm}^2$, potência de 300W), que emite luz UV com comprimento de onda superior a 400nm. Para avaliação da produção de H_2 acoplado a este sistema foi utilizado um cromatógrafo gasoso (Perkin Elmer, ARNEL, gás Argônio) equipado com um detector de condutividade térmica (TCD). Os resultados experimentais revelaram que o óxido misto fotocatalisador $0,97\text{TiO}_2\text{-}0,03\text{SiO}_2$ calcinado a 500°C apresentou uma maior taxa de produção de hidrogênio fotocatalítica que foi de $0,27\text{cm}^3/\text{h.g}_{\text{cat}}$ comparado ao fotocatalisador comercial TiO_2 P25, que foi de $0,17\text{cm}^3/\text{h.g}_{\text{cat}}$, evidenciando o óxido misto $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ como promissor para a produção de hidrogênio a partir da dissociação de água sensibilizados sob irradiação de luz visível.

PRIYA e KANMANI (2011) realizaram experimentos para verificar a otimização para a produção de H_2 utilizando metodologia de superfície de resposta (MSR) com o objetivo de otimizar a influência dos principais parâmetros, tais como, concentração de íons sulfeto (g/L), pH e quantidade de catalisador (mg/L), com o uso de um reator fotofotocatalítico de forma cilíndrica composto por uma lâmpada externa, os fotocatalisadores usados foram CdS-ZnS/TiO_2 . Os experimentos apresentaram uma máxima conversão de H_2 de 24,93%, os valores ideais dos demais parâmetros foram: concentração de íons sulfeto (3,9g/L), pH:11,3 e quantidade de catalisador (500mg/L).

SREETHAWONG *et al.* 2009 investigaram a produção fotocatalítica de hidrogênio a partir da dissociação da água sob irradiação de luz visível sobre os fotocatalisadores nanocristais de dióxido de titânio (TiO_2) sem e com Platina na presença do sensibilizador Eosina Y, os quais foram sintetizados pelo método sol-gel. Os testes de atividade fotocatalítica foi realizado em um reator de vidro Pyrex sob irradiação de luz visível, a lâmpada utilizada foi de arco de xenônio (tipo KXL-300, WACOM elétrica, intensidade de luz de $2,6\text{mW/cm}^2$, potência de 300W). Para análise da atividade fotocatalítica foi utilizado um cromatógrafo gasoso equipado com um detector de condutividade térmica (TCD). Os resultados experimentais revelaram que as condições de melhor desempenho fotofotocatalítico foram: $0,6\text{Pt/TiO}_2$, temperatura de

calcinação de 500⁰C, pH 11,5 e concentração do fotocatalisador que foi de 3,33gdm⁻³ para uma taxa de produção de hidrogênio de aproximadamente 2cm³h⁻¹.

YOONG *et al.* (2009) investigaram a atividade fotocatalítica para a geração de hidrogênio a partir da dissociação da água sob irradiação de luz visível, mediante os métodos de precipitação e impregnação úmida, utilizando um reator fotocatalítico multiportátil, conforme mostra a Figura 19, onde foi utilizada uma lâmpada halógena com uma potência de 500W como fonte de luz simulando a radiação solar, o fluxo de radiação foi de 368W/m², os fotocatalisadores utilizados foram o Cu/T (cobre+titânio) para o método de precipitação e CuGT (cobre+titânio) para o método de impregnação úmida, foram selecionadas três temperaturas de calcinação 300, 400 e 500⁰C. Para efeitos de comparação em termos de geração de hidrogênio os rendimentos para o fotocatalisador 10CuT foi de 4,0mL h⁻¹ e para o 10CuGT foi 8,5mL h⁻¹, considerados elevados quando comparados com o fotocatalisador comercial da Degussa TiO₂ que é de 2,5mL h⁻¹. Verificou-se que a quantidade máxima de hidrogênio produzida foi com 10CuGT calcinado à 300⁰C durante 30 min, apresentando dessa forma melhor atividade. Os produtos gasosos foram analisados por meio de um espectrômetro de massa com N₂.

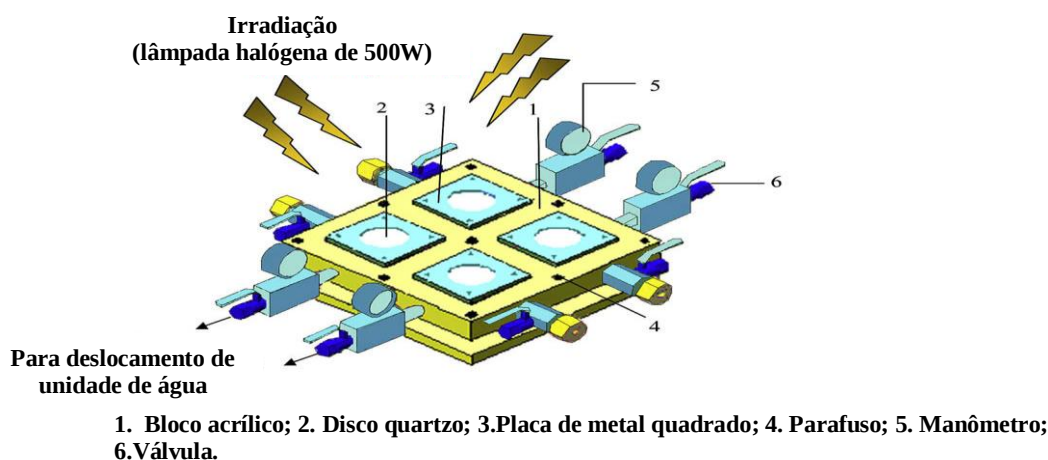


Figura 19 - Esquema de um reator fotocatalítico multiportátil.

Fonte: Adaptado de YOONG *et al.* (2009)

3.5. O Etanol

O etanol pode ser utilizado como um combustível principalmente como um biocombustível alternativo à gasolina, e é amplamente utilizado em carros no Brasil e em várias partes do mundo. Possui um processo fácil de fabricação e pode ser feito a partir de culturas habituais, tais como a cana de açúcar, beterraba, batata doce, milho,

trigo, dentre outras, e é uma alternativa cada vez mais usual em alguns países do mundo (RENEWABLE FUELS ASSOCIATION, 2008).

O Brasil tem um dos programas de produção de energias alternativas maiores e mais bem sucedidos de substituição em larga escala dos derivados de petróleo que é o Proálcool, o qual foi desenvolvido para evitar o aumento da dependência externa de divisas quando dos choques do preço de petróleo. Juntos, o Brasil e os Estados Unidos lideram o mundo industrial na produção global de etanol, representando 70% da produção mundial e quase 90% de etanol como combustível. (RENEWABLE FUELS ASSOCIATION, 2008).

O etanol apresenta algumas vantagens comparado ao metanol, gasolina e outros hidrocarbonetos, tais como o baixo impacto ambiental, facilidade de distribuição, dentre outros. O uso do álcool hidratado tem merecido destaque na reforma a vapor, podendo este ser utilizado com uma concentração semelhante a qual é obtido no processo de fermentação, eliminando dessa forma a etapa de separação água-etanol, empregada na produção do álcool anidro. Entretanto, estudos têm demonstrado que o processo de reforma a vapor do etanol é inteiramente favorável do ponto de vista termodinâmico (HARYANTO, 2005). A Figura 20 apresenta a evolução do consumo total referente ao transporte de combustíveis no Brasil de 1970 à 2008, tendo como destaque o etanol hidratado.

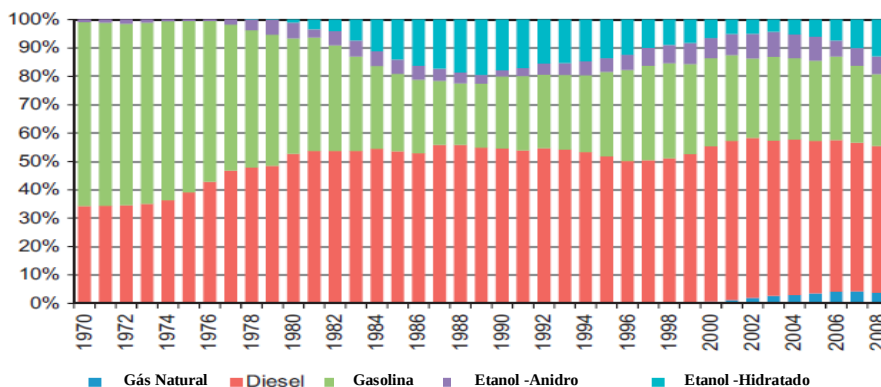


Figura 20 - Evolução do consumo total de transporte de combustíveis no Brasil (1970-2008). **Fonte:** Adaptado de EPE - National Energy Research Company (2010).

Segundo AUPRETRE *et al.* (2002) o hidrogênio pode ser gerado por diversos meios utilizados industrialmente, dentre estes pode-se citar a reforma a vapor do etanol, a qual será descrita sucintamente a seguir, dentre outras.

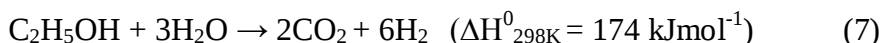
3.6. Reformas Catalíticas

O etanol pode ser convertido em hidrogênio a partir das reações de reforma a vapor que são: Reforma a vapor – *steam reforming* (SR); Reforma oxidativa – *oxidative steam reforming* (OSR) e Reforma autotérmica – *autothermal reforming* (AT).

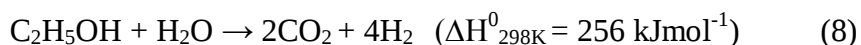
3.6.1. Reforma a Vapor: *steam reforming* (SR)

As principais matérias-primas utilizadas na produção de hidrogênio através da reforma a vapor são: gás natural, metanol, gasolina e etanol. Entre as várias matérias-primas de origem fóssil ou renovável que podem ser reformadas destaca-se o etanol por ter origem renovável e também por apresentar viabilidade termodinâmica da reação de reforma do etanol para a produção de H₂ (BI *et al.*, 2007; DENG *et al.*, 2008 e SILVA, *et al.*, 2010).

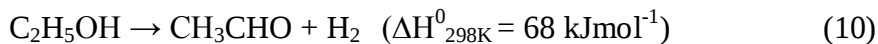
Segundo VAIDYA *et al.* 2006, os aspectos termodinâmicos da reforma a vapor do etanol têm recebido bastante atenção na literatura, os quais serão mencionados a seguir conforme as reações apresentadas. A reforma a vapor é o processo mais empregado em escala industrial para a produção de hidrogênio, a reação é fortemente endotérmica, ocorre a altas temperaturas e produz apenas H₂ e CO₂, se o etanol reagir de forma desejável, conforme reação básica (7):



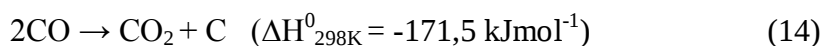
No entanto, outros produtos indesejáveis, tais como CO e CH₄ também são normalmente formados durante a reação (VAIDYA *et al.*, 2006). A presença destes produtos indesejáveis, obtidos a partir de tais reações, inibem a produção de hidrogênio, reduzindo dessa forma a seletividade catalítica. AUPRETRE *et al.* (2005), têm mencionado sobre as principais reações de reforma a vapor do etanol que contribui para a formação destes subprodutos indesejáveis mediante as reações (8) e (9):



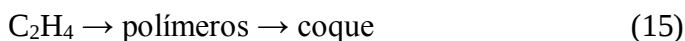
Outras reações que podem ocorrer também são: a desidrogenação do etanol para acetaldeído (10), a desidratação do etanol em etileno (11), decomposição do etanol a CO₂ e CH₄ (12) ou a decomposição do etanol a CO, CH₄ e H₂ (13).



(VAIDYA *et. al.* 2006) relatam que o acetaldeído e o etileno são intermediários importantes que podem ser formados durante a reação, mesmo a temperaturas relativamente baixas bem antes da formação de H₂ e CO_x pelas reações (7) e (8). Além disso, a formação de coque na superfície do catalisador também não é incomum. Formação de coque pode ocorrer de acordo com a reação (14).



Outra via possível para a formação de carbono é através do etileno:

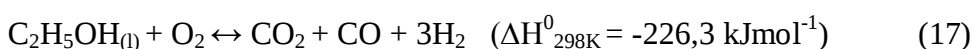
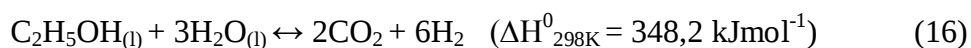


Um dos pontos chaves utilizados nas reações de reforma do etanol é a durabilidade dos catalisadores para a aplicação prática do processo. A deposição de coque e sinterização do catalisador são as maiores razões da desativação. Portanto, a escolha das melhores condições de operação poderia evitar tais deposições. Muitos estudos foram conduzidos para a análise termodinâmica da reforma a vapor do etanol, lidando inclusive com a deposição de coque na superfície dos catalisadores, mas ainda faltam pesquisas ligadas à reforma oxidativa e reforma autotérmica (RABENSTEIN e HACKER, 2008).

No entanto, apesar da maioria dos estudos sobre a produção de hidrogênio a partir do etanol está direcionada à *reforma a vapor*, existem algumas publicações envolvendo *reforma oxidativa* e *reforma autotérmica* (KUGAI *et al.*, 2006; CAI *et al.*, 2008; HUANG *et al.*, 2008; YOUN *et al.*, 2008 e YOUN *et al.*, 2009).

3.6.2. Reforma Oxidativa: *oxidative steam reforming* (OSR)

A reforma oxidativa do etanol é a reação na qual o etanol é parcialmente oxidado, gerando uma mistura de hidrogênio, monóxido de carbono e dióxido de carbono. O rendimento de hidrogênio é maior para uma alimentação estequiométrica de O_2/C_2H_5OH para a reação de oxidação parcial, dada pela equação (16). À medida que mais oxigênio é alimentado ao sistema, a razão CO_2/CO é aumentada e a produção de hidrogênio diminui (ver reações (17) e (18)).

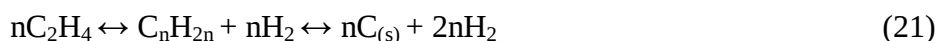


A oxidação total do etanol prevalece quando oxigênio e etanol são alimentados na razão 3 mols de oxigênio por mol de etanol, levando o sistema reacional a produzir água e dióxido de carbono, conforme demonstrado pela reação (19).



3.6.3. Reforma Auto-térmica: *autothermal reforming* (AR)

HUANG *et al.* (2008) relataram que a primeira etapa na *reforma autotérmica* é a ativação do etanol, na qual este pode ser transformado em outros produtos por duas rotas distintas: **(a)** sendo *desidratado em etileno* (reação 20), o que sempre leva a uma forte adsorção do etileno nos sítios ativos e fácil deposição de coque por polimerização (reação 21), ou **(b)** sendo *desidrogenado em acetaldeído* (reação 22), que pode ser posteriormente transformado em metano, monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrogênio pelas reações de reforma a vapor, deslocamento gás-água e oxidação parcial, alimentadas com vapor de água e oxigênio. De acordo com os autores, a rota de desidratação favorece a produção de água e de etileno, enquanto que a rota de desidrogenação favorece a geração de hidrogênio.





3.7. Desenvolvimento de fotocatalisadores e biopolímeros

Na literatura existem diversos tipos de catalisadores utilizados para geração de H_2 , utilizando-se também das mais diferentes formas de fase ativa. Serão relatados o catalisador dióxido de titânio e o promotor quitosana considerado como um biopolímero orgânico com o intuito de apresentar as vantagens e desvantagens do uso destes materiais para o processo da produção de hidrogênio a partir da reforma fotocatalítica de etanol.

3.7.1. Fotocatalisador: Dióxido de titânio (TiO_2)

O Titânio foi descoberto na Inglaterra por *William Justin Gregor* em 1791, a partir do mineral conhecido como ilmenita. Dentre os fotocatalisadores, o dióxido de titânio (TiO_2) tem sido apontado como um dos mais promissores no processo da fotocatalise, devido a algumas características como a elevada atividade fotocatalítica, alta estabilidade, alta absorção ultravioleta, não ser tóxico, apresentar baixo custo e apresentar elevada resistência química e corrosiva o que permite ser usado em aplicações especiais. O TiO_2 vem sendo estudado nos últimos anos na purificação do ar e da água (MILLS *et al.*, 1993a) e para converter a energia solar em elétrica (O'REGAN e GRAETZEL, 1991).

O interesse no semicondutor dióxido de titânio (TiO_2) através do processo da fotocatalise tem sido notável desde os primeiros relatórios de Fujishima e Honda no início dos anos 1970 (FUJISHIMA e HONDA, 1972). Recentemente, Fujishima *et al.* destacou o número surpreendente de publicações envolvendo estudos fotoquímicos heterogêneos e os que envolvem especificamente o dióxido de titânio (FUJISHIMA *et al.*, 2008) conforme a Figura 21.

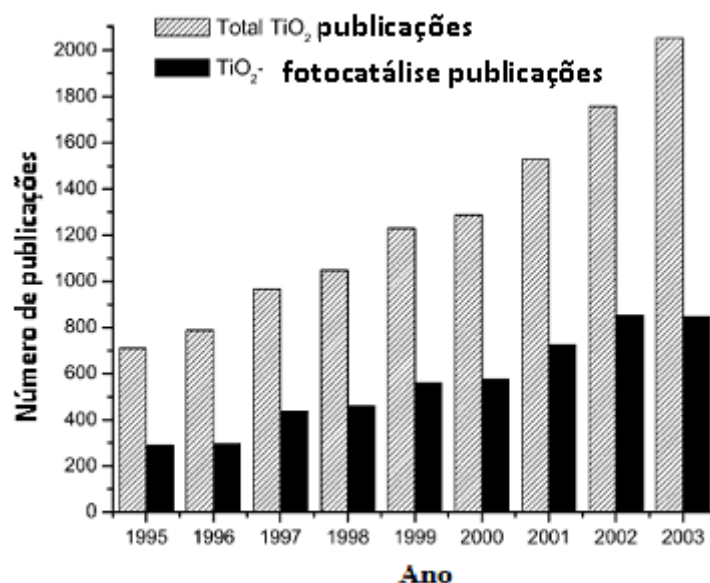


Figura 21 - Número de publicações sobre TiO₂/TiO₂-fotocatálise por ano (ISI-CD de origem). **Fonte:** Adaptado de CARP *et al.* (2004)

Segundo CARP *et al.*, (2004), alguns pilares importantes no desenvolvimento do TiO₂ em processos fotoativados são:

- **1972:** primeira célula fotoeletroquímica para a obtenção da divisão da água ($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$) é relatado por (FUJISHIMA e HONDA, 1972) usando um fotoanodo TiO₂ rutilo e contra-eletrodo de Pt;
- **1977:** FRANK e BARD (1977a) examinaram a redução do CN⁻ na água, que é a primeira implicação de TiO₂ no processo de purificação do meio ambiente;
- **1977:** SCHRAUZER e GUTH (1977) relataram a redução fotocatalítica molecular de nitrogênio em amônia sobre o ferro dopado com TiO₂;
- **1978:** a primeira reação fotossintética orgânica é apresentada, uma alternativa fotoinduzida, reação de Kolbe ($\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$) que abre o campo da fotossíntese orgânica (KREUTLER e BARD, 1978);
- **1983:** implementação por OLLIS *et al.* (1983) de semicondutores sensibilizados para reações de mineralização de poluentes orgânicos oxidativos;
- **1985:** aplicação de TiO₂ como microbicida, eficaz em *fotokilling* de *Lactobacillus acidophilus*, *Saccharomyces cerevisiae* e *Escherichia coli* (MATSUNAGA *et al.*, 1985);

- **1986:** O' REGAN e GRATZEL (1991) relataram sobre uma célula solar eficiente usando partículas nanométricas de TiO_2 ;
- **1988:** TiO_2 altamente hidrofílico, superfícies com excelente propriedades de auto-limpeza são obtidos por WANG *et al.*, (1997).

De acordo com FUJISHIMA *et al.* (2008), atualmente diversas são as aplicações comerciais da fotocatalise heterogênea com o fotocatalisador TiO_2 . Dentre elas, vale destacar as seguintes aplicações:

- Geração foto-eletroquímica de hidrogênio (hidrogênio-solar) (FUJISHIMA *et al.*, 1972; FUJISHIMA *et al.*, 1975; NOZIK, 1975; ZOU *et al.*, 2001);
- Descontaminação da água contaminada por bactérias, vírus e compostos orgânicos; (FUJISHIMA, *et al.*, 1999; FUJISHIMA, 2000);
- Auto-limpeza em materiais de construção (FUJISHIMA, *et al.*, 1999);
- Materiais de pavimentação que conduzem à redução da poluição do ar (WANG, 2002);
- Tintas e revestimentos anti-sépticos (FUJISHIMA, *et al.*, 1999);
- Geração de eletricidade fotovoltaica (GRATZEL, 1994).

As formas cristalinas fundamentais do dióxido de titânio conforme a Figura 22, são: (a) anatase (tetragonal), (b) rutilo (tetragonal) e bruquita (ortorrômbica), sendo os dois primeiros mais comuns, as quais são produzidas comercialmente. Em relação à fotocatalise heterogênea a forma anatase é usualmente considerada mais ativa do que a forma rutilo (BICKLEY *et al.*, 1991 e YIN *et al.*, 2004). Segundo BICKLEY *et al.* (1991), isto é devido à fase rutilo ter maior tendência à aglomeração e apresentar tamanho de partícula superior comparado com a fase anatase, considerando a preparação normal pela calcinação da fase anatase em temperaturas elevadas.

Outros pesquisadores como KARAKITSOU e VERYKIOS (1993), HOFFMAN *et al.* (1995) e NODA *et al.* (1993), afirmam que a fase rutilo é inativa cataliticamente ou pouco ativa, enquanto outros afirmam que a fase rutilo apresenta atividade seletiva para alguns substratos.

PERAL *et al.* (1990) e HOFFMAN (1995), ao oxidar o CN- com o TiO_2 rico na fase rutilo, observou que este apresentou uma maior taxa de degradação comparado ao TiO_2 rico na fase anatase.

A forma cristalina brookita é pouco estudada devido à dificuldade da síntese de sua forma. Porém, recentemente, YU e WANG (2011) e OZAWA *et al.* (2005), sintetizaram o TiO₂ rico em fase anatase e brookita, através do método sol-gel e o resultado obtido foi o aumento da atividade fotocatalítica em comparação à fase anatase pura.

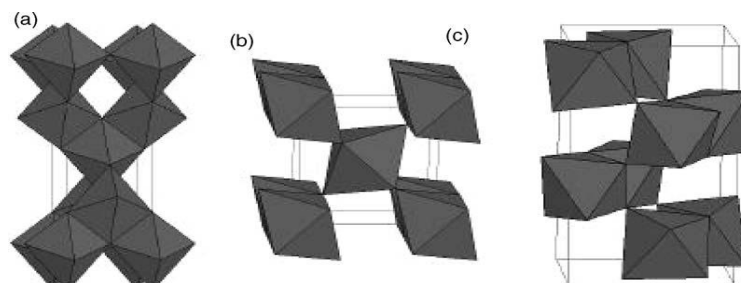


Figura 22 - Estruturas cristalinas do TiO₂: (a) anatase, (b) rutilo e brookita.

Fonte: CARP *et al.*, (2004)

O TiO₂ Degussa P-25 comercial é empregado na maioria dos trabalhos envolvendo fotocatalise e apresenta em sua composição aproximadamente 70% anatase e 30% rutilo, com uma área superficial específica BET de aproximadamente 50±15 m²/g e tamanho de partícula de 30nm (FOX e DULAY, 1993; AZEVEDO, 2003 e BHATKHANDE *et al.*, 2001). Segundo MILLS *et al.*, (1993b) e AZEVEDO (2003), essa composição de fase citada acima pode ser modificada após calcinação à 800°C por 5 horas.

3.7.2. Biopolímero: Quitosana (QTS)

Descoberta no ano de 1859 por Rouget, a quitosana é um biopolímero hidrofílico obtido a partir da quitina, termo derivado da palavra grega *Khitón* - que significa carapaça, casca ou caixa de revestimento e que designa um polissacarídeo abundante na natureza, perdendo apenas para a celulose em quantidade produzida anualmente (SENEL e MCCLURE, 2004).

De acordo com GUIBAL (2005) mediante a Figura 23, um número crescente de pesquisas têm sido publicados desde a década de 1980 no campo de quitosana para a catálise suportada (ou catálise heterogênea). Existem inúmeras razões para este recente interesse em utilizar a quitosana para suporte fotocatalítico de metais: alta capacidade de adsorção, versatilidade física e química do biopolímero.

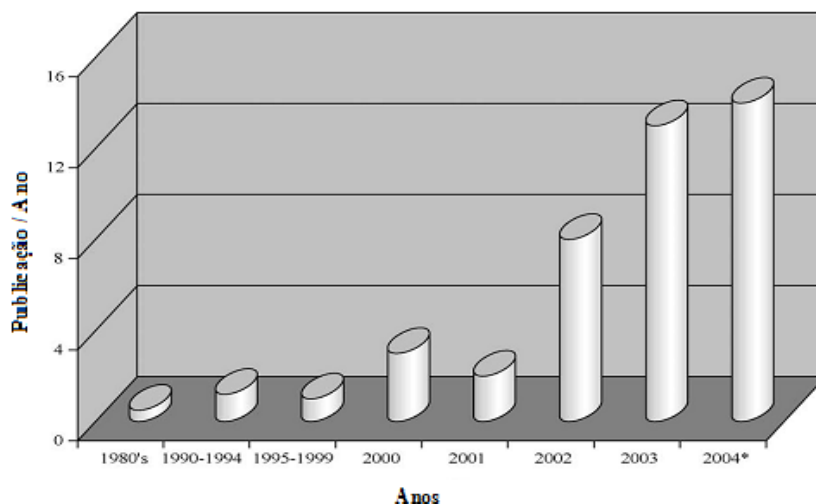


Figura 23 - Frequência de publicação em quitosana suportada em catálise de 1980 aos (*: 9 primeiros meses do ano 2004). **Fonte:** Adaptado de GUIBAL (2005)

A quitina pode ser encontrada em diversos organismos como em insetos e crustáceos, sendo o principal constituinte das cascas de camarão e das carapaças de caranguejo. A quitosana é considerada também um polissacarídeo que ocorre a partir de certas espécies de fungos, mas é obtido geralmente pela desacetilação alcalina da quitina, um dos polissacarídeos mais abundantes na natureza perdendo somente para a celulose em disponibilidade (CAMPANA e DESBRIÈRES, 2000). A quitosana é considerada um produto natural de baixo custo, biodegradável, renovável e de grande importância ambiental e econômica (GOOSEN, 1996).

A quitina e a quitosana, embora consideradas biopolímeros distintos, têm no parâmetro grau de desacetilação (quantidade de monômeros desacetilados em suas cadeias) uma forma de definir o biopolímero predominante. O biopolímero é considerado quitosana quando o grau de desacetilação (GD) for superior a 50% (dependendo da origem do polímero) ele se torna solúvel em meio aquoso (BARROS *et al.*, 2006).

A partir da reação de desacetilação da quitina é obtida a quitosana, que durante essa reação ocorre o processo de transformação dos grupamentos acetamido da quitina ($-\text{NHCOCH}_3$) em grupos amino ($-\text{NH}_2$) originando dessa forma a quitosana. A cadeia polimérica da quitina é formada por unidades de β -(1-4)-2-acetamida-2-desoxi-D-glicose. A cadeia polimérica da quitosana difere da quitina devido à desacetilação na posição do carbono-2 de cada unidade glicosídica por grupos aminas, conforme apresenta a Figura 24 (GUIBAL, 2004).

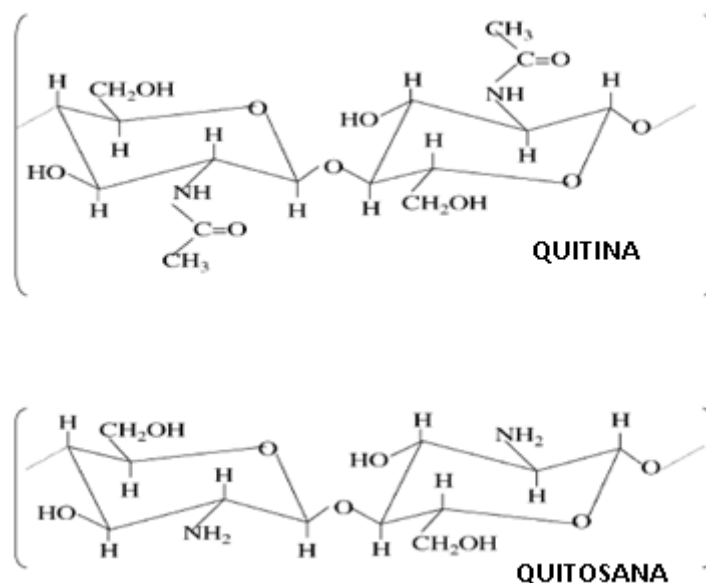


Figura 24 – Estrutura química da quitina e quitosana
Fonte: Adaptado de GUIBAL (2004)

RINAUDO (2006) em seus estudos avaliou o estado da arte desse polissacarídeo investigando sobre a sua morfologia, métodos de modificação, caracterização e processamento da quitosana. Tomou como base de sua pesquisa, os trabalhos de *AUSTIAN, P., 1984; TOKURA e NISHI, 1982 e HIRANO, 2001* que contribuíram para o desenvolvimento de aplicações de quitina, especialmente na forma de fibras e discutiu também sobre várias possibilidades de rotas de síntese da quitosana em escala laboratorial.

THARANATHAN e PRASHANTH (2007) realizaram uma ampla pesquisa sobre a quitina/quitosana e seus derivados enfatizando suas modificações e aplicações consideradas ilimitadas em seus estudos, uma vez que estes podem ser obtidos em diferentes formas físicas, por exemplo, na forma de fibras, microesferas e nanopartículas. São citadas aplicações em diversas áreas, dentre elas, na área de alimentos e nutrição, ciência dos materiais, ciências médicas e farmacêuticas, microbiologia, imunologia dentre outras.

TONHI e PEPLIS (2002) relatam em seus trabalhos outra característica importante deste biopolímero que é a sua alta hidrofiliabilidade, onde sua cadeia polimérica é composta por um grande número de grupos hidroxila e amino, permitindo sua utilização como biomaterial na forma de micropartículas, gel e membrana em diversas aplicações, como veículo de liberação de fármacos, bandagens, géis injetáveis, entre outras aplicações.

A quitosana é altamente insolúvel em água, em solventes orgânicos e em bases, mas é solúvel na maioria das soluções de ácidos orgânicos com pH inferior a 6, apresenta reatividade química baixa e tem um teor de amina elevado que a torna útil como um agente quelante. Os ácidos orgânicos mais usados para a solubilização da quitosana é o ácido acético e o fórmico. Alguns ácidos inorgânicos diluídos, tais como: ácido nítrico, clorídrico, perclórico e fosfórico também podem ser usados para preparar uma dispersão da quitosana, mas somente depois de prolongada agitação e aquecimento (FELT *et al.*, 1998). Assim, os íons de metais de transição e os complexos podem ser imobilizados por este biopolímero, a fim de atingir as qualidades de catalisadores homogêneos e heterogêneos sob a forma de um produto de baixo custo (KUCHEROV *et al.*, 2003; GUIBAL, 2005).

A solubilização ocorre pela protonação da função $-NH_2$ sobre o carbono 2 da unidade de repetição D-glicosamina, portanto, o polissacarídeo é convertido em um polieletrólito em meio ácido. Entretanto, a solubilidade é considerada um parâmetro muito difícil para se controlar, pois depende de vários parâmetros, tais como: o grau de desacetilação (GD), massa molar, pH, natureza e concentração do ácido utilizado para protonação e a distribuição de grupos acetil ao longo da cadeia, assim como as condições de isolamento e secagem do polissacárideo (RINAUDO, 2006).

A quitosana possui algumas características como o peso molecular na ordem de $1,5 \times 10^5$ Dalton, grau de polimerização entre 600 e 1800 e uma extensão entre 60% e 80% de desacetilação, sendo que, em solução a 1% (p/v) de ácido acético apresenta uma viscosidade entre 250 e 2.500cps (FREEPONS *et al.*, 1986).

Alguns trabalhos sobre estudos do TiO_2 /QTS no processo da fotocatalise têm sido aplicados ao tratamento de águas residuais. ZAINAL *et al.* 2009 em seus estudos investigaram o efeito combinado da fotodegradação-adsorção mediado por TiO_2 /QTS. Para o processo de remoção do corante metil-laranja (MO) para o tratamento de águas residuais, observou-se que a remoção total do corante foi maior mediante um aumento da concentração inicial do catalisador TiO_2 P25 Degussa de 2,5 g para 25g, resultando em um aumento significativo de remoção do corante de 47,9% para aproximadamente 87%. Os resultados obtidos indicaram que a concentração inicial do catalisador desempenhou um papel importante na determinação da eficiência de remoção do corante para os processos de fotodegradação e de adsorção. O TiO_2 utilizado no processo de degradação de vários poluentes orgânicos tem sido muito eficaz, contudo é

ineficaz na redução de metais pesados, tais como íons metálicos que são não-degradáveis, os quais têm tempo de vida infinito, em contrapartida a quitosana tem capacidade promissora nesse campo.

O desenvolvimento de novos fotocatalisadores baseados em TiO_2 suportados com materiais com grandes áreas superficiais, são de grande importância, não apenas para evitar as desvantagens pós reação nos processos de filtração de partículas suspensas de fotocatalisadores muito finos, e por outro lado para poder conduzir a uma eficiente e elevada fotoatividade (SAGE *et al.*, 2004).

CAPÍTULO 4

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Catálise, Energia e Materiais do Instituto de Tecnologia e Pesquisa - ITP e em parceria com o Instituto de Catálise e Petroleoquímica - ICP/ Consejo Superior de Investigaciones Científicas CSIC em Madri/Espanha, no Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia (IQ/UFBA) e no Instituto de Química da Universidade Federal de Sergipe (IQ/UFS). A Análise elementar CHN foi realizada no Departamento de Química da UFS. O procedimento de preparação e as caracterizações Termogravimetria (TG/DTA), Isotermas de adsorção-desorção de N₂ (BET) / Distribuição de volume de poros (BJH) foram realizadas no ITP-UNIT. As caracterizações Difractometria de raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e os testes fotocatalítico sob luz visível foram realizados no ICP-CSIC. A caracterização Espectroscopia de Refletância Difusa (DRS) foi realizada no Laboratório de Catálise do Instituto de Química da UFBA.

4.1. Preparação dos catalisadores

Foram sintetizados os catalisadores dióxido de titânio TiO₂ e TiO₂ coprecipitado com quitosana Polymar em uma composição de 20 e 40% no Laboratório de Catálise, Energia e Materiais do Instituto de Tecnologia e Pesquisa – ITP. Os catalisadores obtidos foram calcinados nas seguintes temperaturas: 200, 350 e 500⁰C. Em seguida foram realizadas as caracterizações físico-químicas e os testes fotocatalíticos para avaliar o desempenho dos fotocatalisadores na reação de reforma fotocatalítica de etanol na produção de hidrogênio. Os reagentes utilizados são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Materiais utilizados na síntese dos fotocatalisadores.

Reagente	Fórmula	Fornecedor
Tricloreto de Titânio P.A. [15%]	TiCl ₃	Vetec
Hidróxido de Amônio P.A.	NH ₄ OH	Vetec
Ácido Clorídrico P.A.	HCl	Merck
Ácido Acético (Glacial) P.A.	CH ₃ COOH	Vetec
Quitosana	(C ₆ H ₁₁ O ₄ N) _n	Polymar

Para melhor entendimento foi proposto uma tabela com as nomenclaturas contendo as identificações individuais das amostras mencionadas conforme descrição da Tabela 5.

Tabela 5 – Nomenclatura para os fotocatalisadores

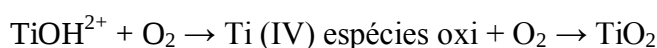
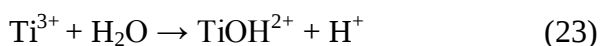
Amostras
TiO ₂ 200 ⁰ C
TiO ₂ 500 ⁰ C
20%QTS/TiO ₂ 350 ⁰ C
40%QTS/TiO ₂ 200 ⁰ C
40%QTS/TiO ₂ 500 ⁰ C

Dióxido de titânio: TiO₂

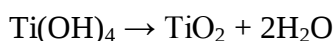
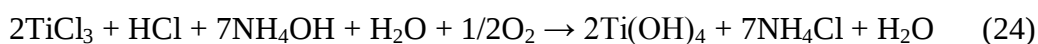
Quitosana: QTS

4.1.1. Preparação do Dióxido de titânio (TiO₂)

Para a preparação do TiO₂ foi utilizado 300mL de H₂O deionizada, 1:1 HCl para a redução do pH ± 1,0 mantendo-se sob agitação constante. Foi adicionado à solução 32,4mL de TiCl₃ a 15% em HCl, ainda sob agitação constante foi adicionado o agente precipitante NH₄OH através de gotejamento, com o intuito de elevar o pH±8, em seguida a solução ficou em repouso por 24h e por fim foi feita a lavagem e filtragem com 3L de H₂O deionizada. O mecanismo de reação química foi proposto por ZHANG *et al.*, 2007, mediante as reações (23) e (24).



A reação geral:



A secagem foi à 110⁰C durante 48h em seguida a amostra foi macerada e calcinada nas temperaturas de 200 e 500⁰C, obtendo-se assim o catalisador, conforme etapas apresentadas no fluxograma da Figura 25.

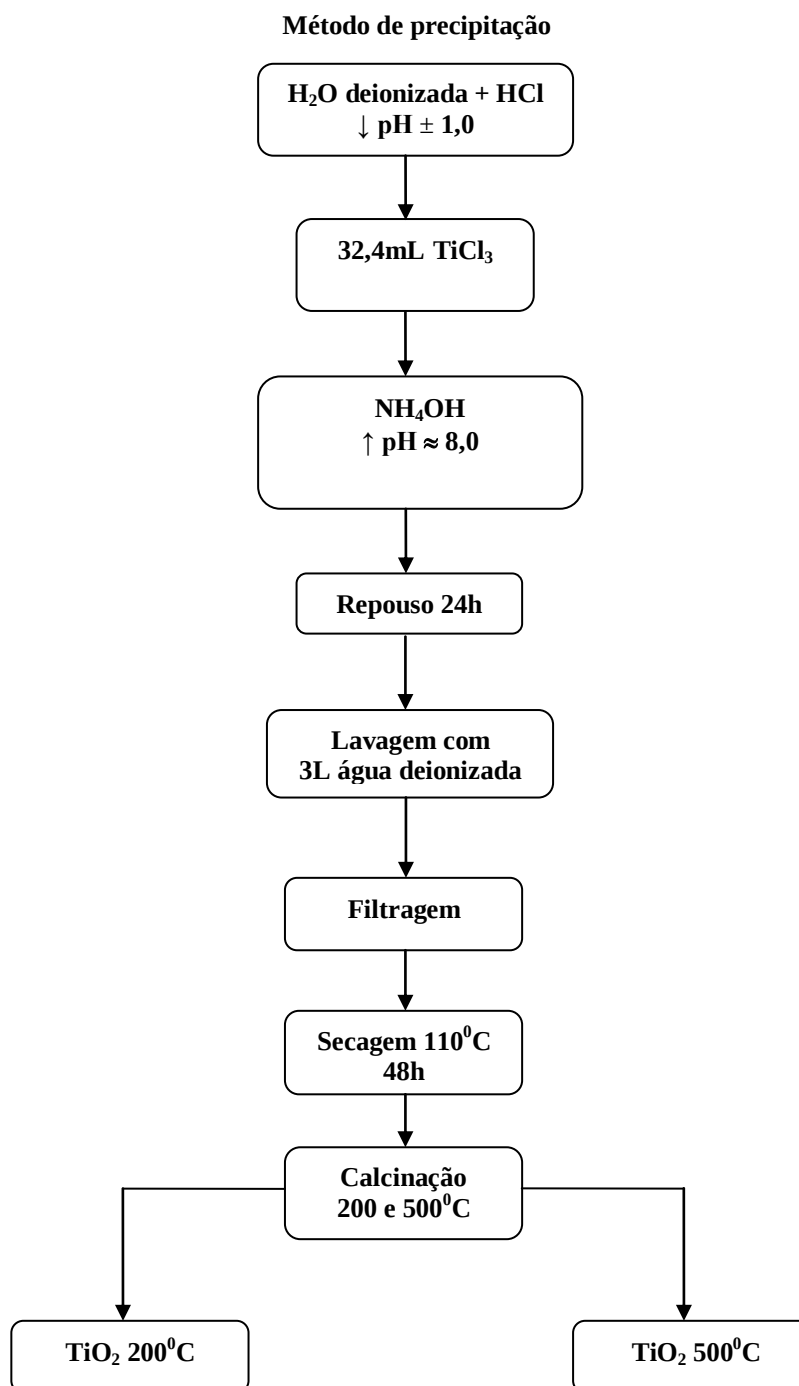


Figura 25 - Fluxograma da síntese do TiO₂.

4.1.2. Purificação da Quitosana (QTS)

Foi utilizada uma concentração de 0,5% de QTS Polymar, a qual foi diluída em solução de 0,5M de CH_3COOH (SIGNINI e FILHO, 2001), sob agitação constante durante 24h. Em seguida a solução foi filtrada para efeito de purificação. Para a composição de 20%QTS foi utilizado 200mL de ácido acético e para a composição de 40% utilizou-se 400mL de ácido acético. As etapas da purificação da quitosana são apresentadas no fluxograma da Figura 26.

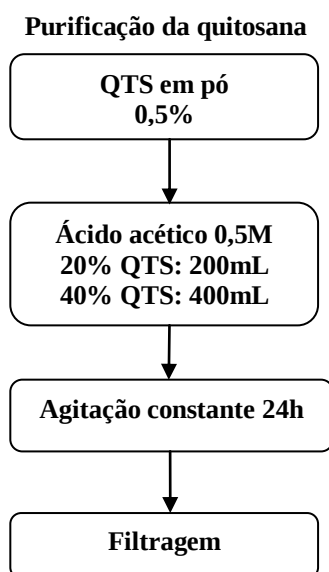


Figura 26 - Fluxograma da purificação da quitosana

4.1.3. Preparação do Dióxido de titânio (TiO_2) / Quitosana (QTS)

Para a composição 20 e 40% de QTS, procedeu-se às etapas da preparação do TiO_2 puro após o processo de purificação da QTS. Foi adicionado 25,92mL de TiCl_3 a 15%v/v e utilizou-se 0,6g de QTS para a composição de 20%. Para a composição de 40% utilizou-se 1,2g de QTS e foi adicionado 19,44mL de TiCl_3 a 15%v/v. A calcinação para estas amostras foram as seguintes: 20%QTS/ TiO_2 (350°C) para e 40%QTS/ TiO_2 (200°C e 500°C), obtendo-se assim o catalisador, conforme etapas apresentadas no fluxograma da Figura 27.

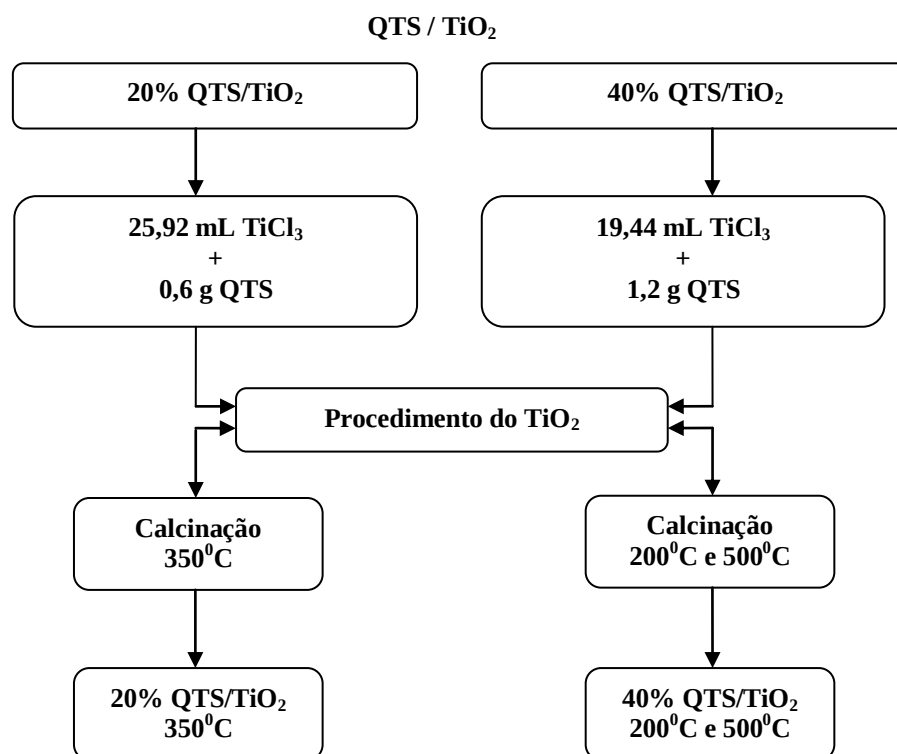


Figura 27 - Fluxograma da síntese de dióxido de titânio / quitosana

A Figura 28 apresenta as amostras secas à 110°C obtidas pelo método de precipitação sem calcinar.

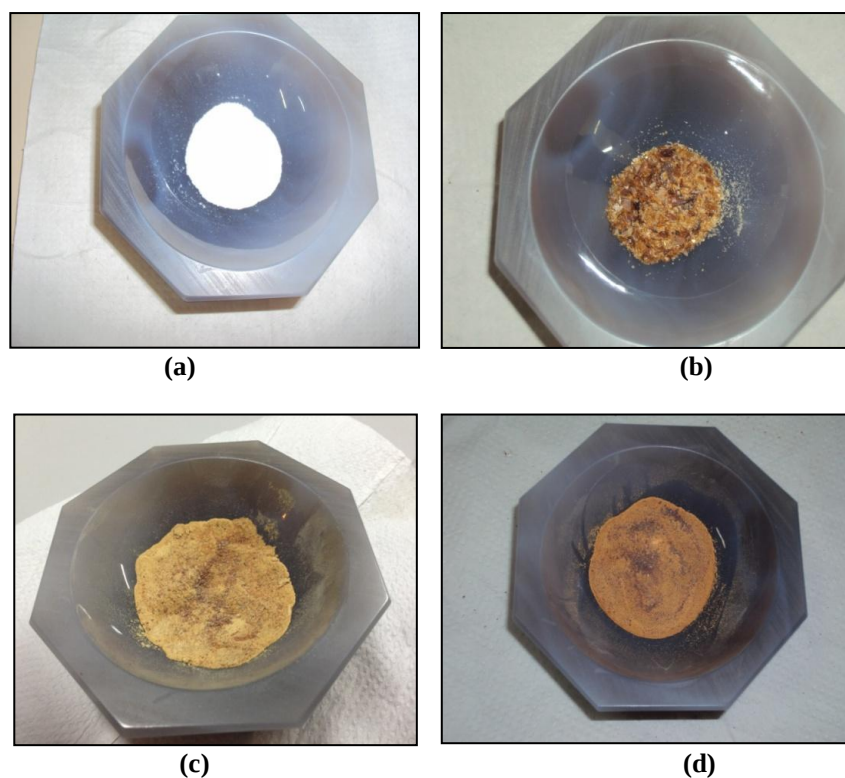


Figura 28 – Amostras obtidas pelo método de precipitação sem calcinar: (a) TiO₂; (b) QTS; (c) 20%QTS/TiO₂ e (d) 40%QS/TiO₂.

A calcinação das amostras foi realizada utilizando um reator de quartzo e um calcinador da marca THERMA, modelo TH 2031P-201, conforme mostra a Figura 29, onde foi determinada a rampa de temperatura para a calcinação de cada amostra. A programação térmica para a calcinação dos catalisadores TiO_2 e TiO_2 coprecipitado com QTS procedeu-se mediante dados da Tabela 6.

Tabela 6 – Rampas de temperaturas de calcinação das amostras

Temperaturas de Calcinação	Rampa de Temperatura	Tempo de Calcinação
200 ⁰ C	30 ⁰ C - 200 ⁰ C	1h
	200 ⁰ C - 200 ⁰ C	4h
350 ⁰ C	30 ⁰ C - 200 ⁰ C	1h
	200 ⁰ C - 350 ⁰ C	1/3 h
	350 ⁰ C - 350 ⁰ C	4h
500 ⁰ C	30 ⁰ C - 200 ⁰ C	1h
	200 ⁰ C - 450 ⁰ C	1/2 h
	450 ⁰ C - 500 ⁰ C	1/2 h
	500 ⁰ C - 500 ⁰ C	4h



Figura 29 - Calcinador THERMA (TH 2031P-201)
(LCEM – ITP)

4.2. Sistema para reação fotocatalítica solar

Os testes fotocatalíticos foram realizados em um sistema para reação fotocatalítica solar (Figura 30) pertencente ao Instituto de Catálise e Petroleoquímica - ICP/ Consejo Superior de Investigaciones Científicas CSIC na Espanha, composto por um reator fotofotocatalítico de vidro Pyrex com capacidade de 200mL, tendo como fonte de luz uma lâmpada de arco de xenônio (tipo LOT Oriel GmbH & CO KG, potência de

150W e 1,36W/m² UV), utilizada como fonte de radiação desenvolvida para simular a radiação solar, cromatógrafo gasoso Varian, modelo Star 3400 CX.

Para assegurar a remoção dos gases antes das medições, a solução foi purgada com Argônio por 2h. Foram extraídas periodicamente amostras dos gases envolvidos, inicialmente a cada 15min, entre 1min e 45min e posteriormente a cada 30min, entre 60min e 270min totalizando um tempo de reação total de aproximadamente 4,5h para cada amostra. Os parâmetros das condições operacionais do cromatógrafo gasoso estão descritos na Tabela 7.

Tabela 7 – Condições operacionais do cromatógrafo gasoso

Condições operacionais do cromatógrafo gasoso	
Gás de arraste	Argônio
Fluxo da coluna	50 mL/min
Pressão	0,1 bar
Condições isotérmicas	50 ⁰ C por 12min
Tempo de reação (min)	Intervalo de tempo (min)
01-15-30-45	15
60-90-120-150	30
180-210-240-270	30

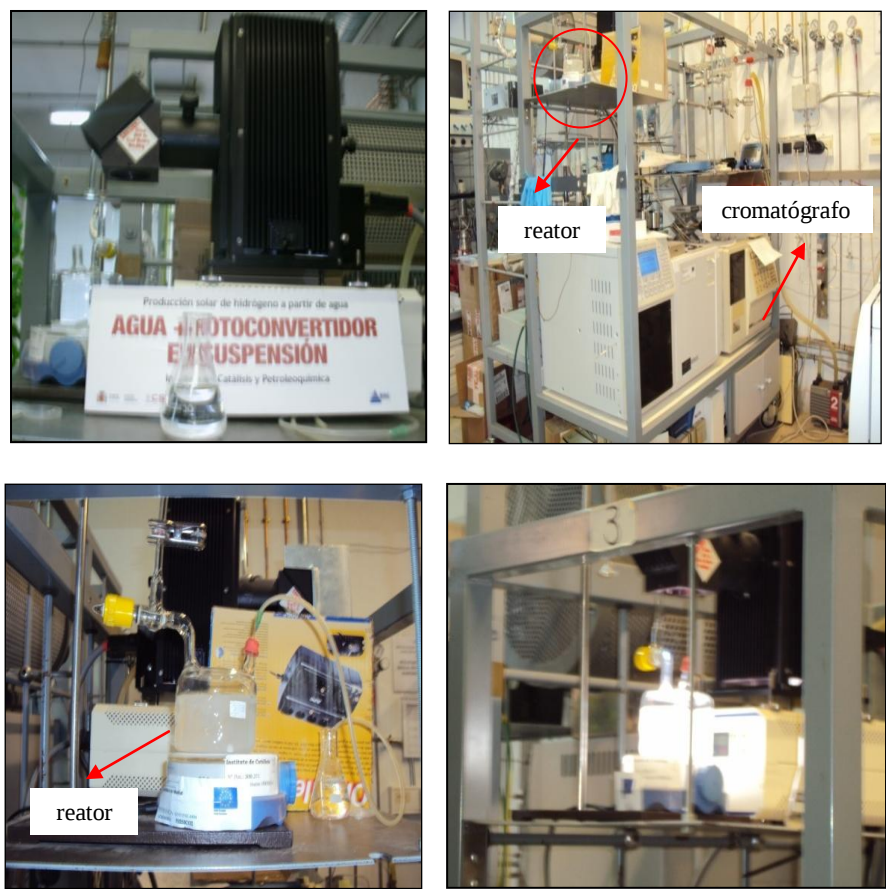


Figura 30 – Sistema para reação fotocatalítica solar (ICP-CSIC - Espanha)

4.3. Caracterização dos catalisadores

Os materiais sintetizados foram caracterizados por Análise elementar (CHN), Termogravimetria TG/DTA, BET/BJH, Difração de raios X (DRX), Espectroscopia na região do UV-visível (DRS), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).

4.3.1. Análise Elementar (CHN)

Os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio presentes nas amostras foram determinados em um Analisador Elementar CHNS da marca Thermo Finnigan, modelo Flash 1112 series EA, conforme mostra a Figura 31.



Figura 31 - Analisador Elementar CHNS-O (IQ-UFS)

4.3.2. Análise Termogravimétrica TG/DTA

Nas análises térmicas dos pós dos fotocatalisadores preparados estudou-se a decomposição dos precursores e a estabilidade térmica dos catalisadores utilizando o equipamento da Shimadzu Simultaneous DTA-TG Apparatus, conforme apresenta a Figura 32, aproximadamente 10mg de cada amostra foi analisada a partir da temperatura ambiente até 900°C a uma taxa de aquecimento de 10°Cmin⁻¹, com fluxo de N₂ de 30mL/min⁻¹ utilizando cadinhos de alumina.



Figura 32 - DTG – 60 - (SHIMADZU) – Simultaneous DTA-TG Apparatus (LCEM – ITP)

4.3.3. Isotermas de adsorção-desorção de N₂ (BET) / Distribuição de volume de poros (BJH)

As isotermas de adsorção-desorção de N₂ foram obtidas no analisador de área superficial BET e o volume e tamanho de poros foram obtidos através da isoterma de adsorção pelo método BJH utilizando o equipamento da marca QuantaChrome Multistation Instruments, modelo Autosorb 3B, conforme apresenta a Figura 33, apropriado para amostras micro-porosas, com um sistema de análise de alto vácuo (10⁻³ Torr).



Figura 33 – Analisador BET (Quantachrome, modelo NOVA 1200e) (LCEM – ITP)

4.3.4. Difração de raios X (DRX)

As difrações de raios X possibilitou determinar o arranjo dos átomos, comprimentos e ângulos de ligação das estruturas cristalinas dos sólidos, foram realizadas em difratômetro da marca Shimadzu modelo XRD-6000 conforme mostra a Figura 34, utilizando filtro de Níquel e radiação monocromática $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54050\text{\AA}$) à 40kV e 30mA, em um intervalo de varredura de 2θ , entre $10 - 80^\circ$, à uma taxa de $2^\circ/\text{min}$.



Figura 34 - Difratômetro Shimadzu modelo XRD-6000
(ICP-CSIC - Espanha)

4.3.5. Espectroscopia de refletância difusa UV-visível (DRS)

A espectroscopia de refletância difusa na região do UV-visível na faixa de 190 a 900nm foi realizada com espectrofotômetro da marca Thermo, modelo Evolution 600 de duplo feixe conforme mostra a Figura 35, para a determinação dos valores da energia de band gap das amostras em forma de pó, tendo como referência a amostra BaSO_4 .

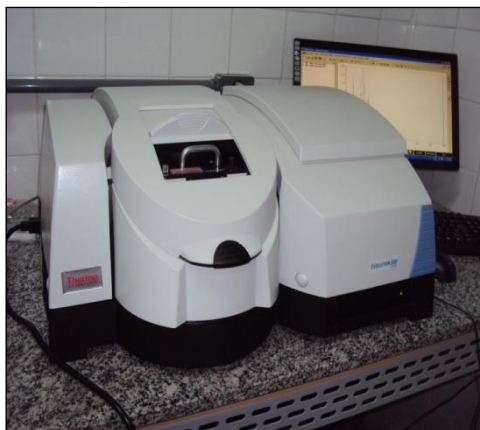


Figura 35 - Espectrofotômetro de refletância difusa
(IQ-UFBA)

4.3.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e transmissão (MET)

A morfologia, identificação dos elementos químicos e tamanhos das partículas dos fotocatalisadores em forma de pó foi analisada com o uso de um microscópio da marca Hitachi, modelo TM-1000 (Tabletop Microscope-1000), conforme mostra a Figura 36 (a), utilizando-se uma tensão de aceleração de 15kV e detectores de elétrons secundários e retroespalhados. As micrografias eletrônicas de transmissão foram obtidas utilizando um microscópio da marca Jeol, modelo JEM-2100F, conforme mostra a Figura 36 (b), com tensão de aceleração máxima de 200kV.



Figura 36 - (a) MEV Microscópio TM-1000 (Hitachi) e (b) MET Microscópio JEM-2100F (Jeol) (ICP-CSIC - Espanha)

4.4. Delineamento Experimental para Preparação dos catalisadores e Testes fotocatalíticos

4.4.1. Preparação dos catalisadores

Foi realizado um estudo estatístico da influência das variáveis composição (%) e temperatura de calcinação ($^{\circ}\text{C}$) relacionados à preparação de catalisadores, com o objetivo de determinar a combinação dessas variáveis para a obtenção de catalisadores, com condições mais favoráveis para a produção de hidrogênio em testes fotocatalíticos, tendo como base a correlação entre o comportamento fotocatalítico e suas propriedades. Para análise estatística dos dados foi utilizado o programa Statistica 8.1. Primeiramente o estudo consistiu de um planejamento fatorial 2^2 , com ponto central em triplicata. Foram consideradas como variáveis resposta a área superficial do catalisador (m^2/g), volume do poro (cm^3/g), tamanho do poro (nm), dados de perda de massa (%), comprimento de onda (nm) e tamanho do cristalito (nm), estas variáveis estão relacionadas com a caracterização textural e estrutural dos catalisadores.

As faixas de estudo das variáveis analisadas foram definidas e codificadas conforme a Tabela 8.

Tabela 8 - Valores utilizados no delineamento fatorial 2^2 .

Variáveis	(-1)	(0)	(+1)
X_1 - Composição de quitosana (%)	0	20	40
X_2 - Temperatura de calcinação ($^{\circ}\text{C}$)	200	350	500

Aos resultados experimentais obtidos no planejamento fatorial foi aplicado um modelo polinomial ajustado por regressão linear pelo método dos mínimos quadrados, como representado na Equação 7.

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{33}X_3^2 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 \quad (\text{Equação 7})$$

4.4.2. Testes fotocatalíticos

Os testes fotocatalíticos foram realizados mediante um planejamento fatorial fracionado 2^{4-1} com ponto central em triplicata visando análise da influência das variáveis composição (%), temperatura de calcinação ($^{\circ}\text{C}$), concentração de etanol (M) e quantidade de catalisador (g/L) sobre a variável resposta produção de hidrogênio, conforme dados apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – Testes fotocatalíticos do planejamento fatorial fracionado

Alcance e nível			
Variáveis	Baixo (-1)	Central (0)	Alto (+1)
Composição (%)	0	20	40
T_c ($^{\circ}\text{C}$)	200	350	500
Concentração de etanol (M)	0,05	0,10	0,15
Quantidade de catalisador (g/L)	0,03	0,10	0,17
Design da matriz			
Composição (%)	T_c ($^{\circ}\text{C}$)	($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$) (M)	Quantidade de catalisador (g/L)
-	-	-	-
0	0	0	0
+	+	+	+
-	-	+	+
+	+	-	-
0	0	0	0
+	-	-	+
+	-	+	-
-	+	-	+
-	+	+	-
0	0	0	0

T_c : temperatura de calcinação

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados apresentados foram baseados em dois planejamentos experimentais, o primeiro foi baseado na influência das variáveis de preparação: composição (x_1) e temperatura de calcinação (x_2) sobre as variáveis respostas que foram as caracterizações físico-químicas: Termogravimetria (TG/DTA), Isotermas de adsorção-desorção de N_2 (BET) / Distribuição de volume de poros (BJH), Difratometria de raios X (DRX) e Espectroscopia de Reflência Difusa (DRS). O segundo planejamento experimental foi baseado tanto nas variáveis x_1 e x_2 que influenciou no processo de preparação quanto nas variáveis x_3 e x_4 : concentração de etanol (x_3) e quantidade de catalisador (x_4) sobre a variável resposta produção de hidrogênio, durante a reação de reforma fotocatalítica de etanol sob luz visível.

5.1. Preparação dos Catalisadores

Por meio da técnica do planejamento experimental, buscou-se determinar os efeitos das variáveis: composição de quitosana (x_1) e temperatura de calcinação (x_2) na estrutura físico-química dos catalisadores preparados, analisadas através da área superficial do catalisador (m^2/g), volume do poro (cm^3/g), tamanho do poro (nm), dados de perda de massa (%), band gap (eV) e tamanho do cristalito (nm). Estas variáveis foram selecionadas como variáveis respostas, uma vez que estão relacionadas com a estrutura dos catalisadores e são de grande importância para explicar, prever e justificar algumas das principais propriedades dos catalisadores, tais como atividade, seletividade e estabilidade.

O planejamento experimental foi utilizado para possibilitar a inferência estatística e fornecer informações sobre o comportamento da estrutura dos catalisadores preparados com o intuito de serem utilizados posteriormente para testes fotocatalíticos para a produção de hidrogênio. Esta ferramenta proporciona qualidade da informação através dos resultados e propiciou a avaliação simultânea do efeito das variáveis estudadas na etapa de preparação de catalisadores, além de permitir obter modelos preditivos, dentro da faixa estudada, às características dos catalisadores preparados,

através da estimativa do erro experimental e reprodutibilidade dos resultados alcançados.

5.2. Caracterização dos Catalisadores

5.2.1 Análise elementar CHN

Foi utilizada a análise elementar CHN com o intuito de verificar a quantidade de cada elemento: carbono, hidrogênio e nitrogênio na estrutura dos catalisadores, conforme apresentado na Tabela 10.

Tabela 10 – Dados da análise elementar (CHN)

Amostras	%N	%C	%H
TiO₂ 200⁰C	1,291	0,000	2,333
20%QTS/TiO₂ 350⁰C	1,421	4,702	1,357
40%QTS/TiO₂ 200⁰C	0,974	3,580	1,254
40%QTS/TiO₂ 500⁰C	0,000	0,250	1,559

Os resultados apresentados na Tabela 10 nos mostra os percentuais (%) de Nitrogênio, Carbono e Hidrogênio contido nos fotocatalisadores. Os dados da Tabela 10 indicam que em todos os catalisadores foi encontrado a presença de N₂, com exceção do 40%QTS/TiO₂ que foi calcinado a 500⁰C, neste caso podemos considerar que o processo de calcinação eliminou o N₂ desta amostra. Nos outros fotocatalisadores a quantidade de N₂ variou de maior valor de 1,429% no 20%QTS/TiO₂ calcinado a 350⁰C a 0,974 no TiO₂ calcinado a 200⁰C.

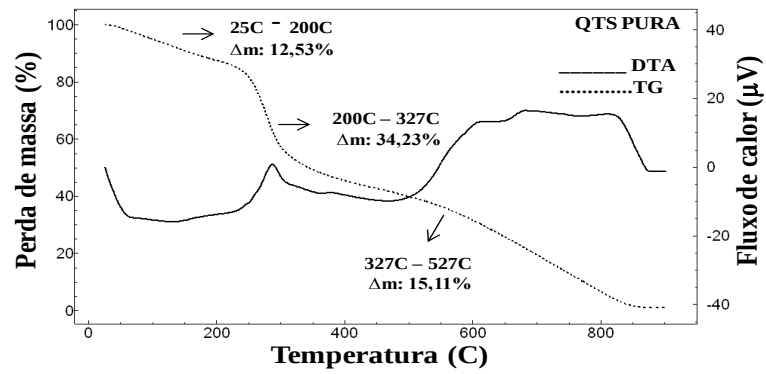
O TiO₂ calcinado a 200⁰C, como era de esperar não apresentou carbono, entretanto em todas as amostras com teor de quitosana o elemento foi detectado. A amostra impregnada com 40%QTS em TiO₂ que foi calcinado a 500⁰C, apresentou o menor teor de %C de 0,250. Diferentemente dos outros dois catalisadores que tiveram quitosana cooprecipitada, 20%QTS/TiO₂ calcinado a 350⁰C e o 40%QTS/TiO₂ calcinado a 200⁰C com %C iguais a 1,421 e 0,974 respectivamente. Baseado nos resultados de Análise Termogravimétrica que nos indica que a 500⁰C quase toda a QTS incorporada ao TiO₂ está decomposta, podemos compreender os diferentes valores de %C encontrados nas amostras analisadas, considerando que a variável temperatura de calcinação é uma

variável importante para a manutenção da quitosana no TiO_2 final. O $\% \text{H}_2$ foi registrado em todos os fotocatalisadores, com destaque para o TiO_2 calcinado a 200°C , que apresentou o valor de 2,333% enquanto que as outras amostras apresentaram uma $\% \text{H}_2$ em torno de $\pm 1,4\%$.

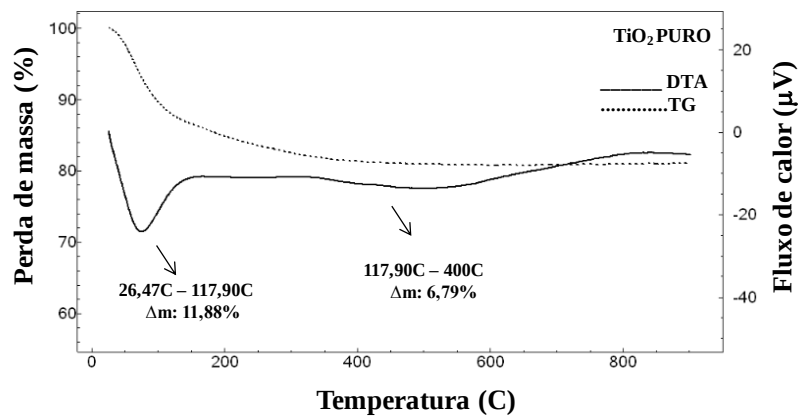
5.2.2. Análise Termogravimétrica TG/DTA

A análise termogravimétrica-TG fornece informações sobre a variação de massa em função da temperatura, tais variações de massa são resultantes da formação e/ou ruptura de ligações químicas submetidas a elevadas temperaturas que conduz à liberação de produtos voláteis (HATAKEYAMA, 1994). A análise térmica diferencial-DTA é uma técnica em que a temperatura de uma amostra é comparada com a temperatura de um material inerte termicamente. As variações de temperatura na amostra são devidas às transições entálpicas ou reações endotérmicas ou exotérmicas representadas em forma de picos, os quais podem ser atribuídos à mudança de fase, desidratação, inversão da estrutura cristalina e outras reações químicas (MOTHÉ e AZEVEDO, 2002).

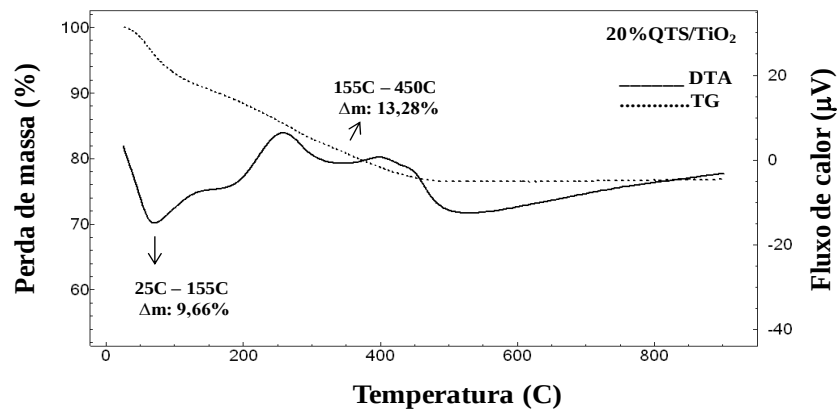
A decomposição térmica dos fotocatalisadores calcinados e não calcinados foi estudada utilizando a Termogravimetria TG/DTA. A Figura 37 apresenta os perfis de decomposição térmica de TG/DTA das amostras sem calcinar: **(a)** QTS pura; **(b)** TiO_2 puro; **(c)** 20%QTS/ TiO_2 e **(d)** 40%QTS/ TiO_2 .



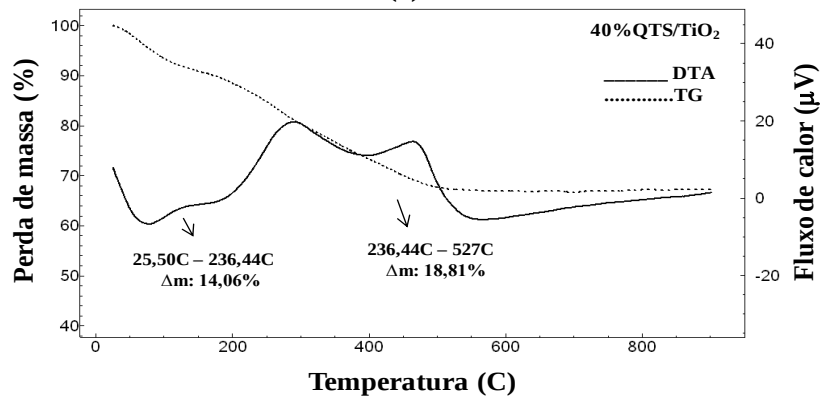
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 37 - Curvas de TG e DTA das amostras não calcinadas: **(a)** quitosana pura precipitada; **(b)** TiO₂ preparado em laboratório; **(c)** 20%QTS/TiO₂ e **(d)** 20%QTS/TiO₂.

Na Figura 37(a) observou-se que a quitosana pura exibiu inicialmente uma perda de massa na curva TG de 12,53% mediante intervalo de temperatura de 25⁰C à 200⁰C, a qual está relacionada com a perda de água absorvida no interior do polímero. No segundo evento ocorreu uma perda de massa mais acentuada de 34,23% na faixa de temperatura de 200⁰C à 327⁰C proveniente do início da decomposição do material orgânico. Em seguida há uma perda de massa menor de 15,11% na faixa de 327⁰C à 527⁰C, decorrente da continuidade do processo de decomposição e a partir de 800⁰C manteve-se estável.

Na Figura 37(b) o fotocatalisador TiO₂ puro apresentou no primeiro evento um pico endotérmico na curva DTA com perda de massa de 11,88% no intervalo de temperatura de 26,47⁰C à 117,90⁰C proveniente da perda de água adsorvida na superfície do material. No segundo evento houve uma perda de massa na curva TG de 6,79% no intervalo de temperatura de 117,90⁰C à 400⁰C decorrente da decomposição de intermediários, obtendo um produto mais estável com temperaturas acima de 400⁰C.

Comparando as Figuras 37(c) e 37(d), percebeu-se a semelhança das curvas de TG e DTA, porém a amostra contendo mais quitosana apresentou perdas de massa mais acentuadas devido à influência significativa da composição de quitosana. Foi observada inicialmente, a presença de picos endotérmicos nas curvas de DTA, apresentando perdas de massa de 9,66% na faixa de temperatura de 25⁰C à 155⁰C para a amostra de 20% QTS/TiO₂ e para a amostra de 40%QTS/TiO₂ a perda de massa foi mais acentuada, em torno de 14,06% no intervalo de temperatura de 25,50⁰C à 236,44⁰C, correspondente à perda de água. Em seguida, verificou-se a presença de picos exotérmicos nas curvas DTA, correspondente aos intervalos de temperaturas de 155⁰C à 450⁰C com perda de massa de 13,28% para a amostra de 20% QTS/TiO₂ e para a amostra de 40% QTS/TiO₂ a perda de massa foi de 18,81% no intervalo de 236,44⁰C à 527⁰C, proveniente da decomposição do material orgânico.

Os resultados dos eventos térmicos e perdas de massa observados na análise TG/DTA são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 – Eventos térmicos e perdas de massa observados na análise TG/DTA para as amostras sem calcinar

Amostras sem calcinar	Eventos térmicos	Perda de massa Δm (%)
QTS pura	T _i : 25 ⁰ C T _f : 200 ⁰ C	12,53
	T _i : 200 ⁰ C T _f : 327 ⁰ C	34,23
	T _i : 327 ⁰ C T _f : 527 ⁰ C	15,11
	T _{estável} : acima 800 ⁰ C	-
TiO₂ puro	T _i : 26,47 ⁰ C T _f : 117,90 ⁰ C	11,88
	T _i : 117,90 ⁰ C T _f : 400 ⁰ C	6,79
	T _{estável} : 400 ⁰ C	-
20%QTS/TiO₂	T _i : 25 ⁰ C T _f : 155 ⁰ C	9,66
	T _i : 155 ⁰ C T _f : 450 ⁰ C	13,28
	T _{estável} : acima 450 ⁰ C	-
40%QTS/TiO₂	T _i : 25,50 ⁰ C T _f : 236,44 ⁰ C	14,06
	T _i : 236,44 ⁰ C T _f : 527 ⁰ C	18,81
	T _{estável} : acima 527 ⁰ C	-

A Figura 38 apresenta os perfis das curvas TG das amostras descritas anteriormente, evidenciando que o comportamento característico de decomposição do material orgânico, influenciou na velocidade de perda de massa das amostras contendo quitosana.

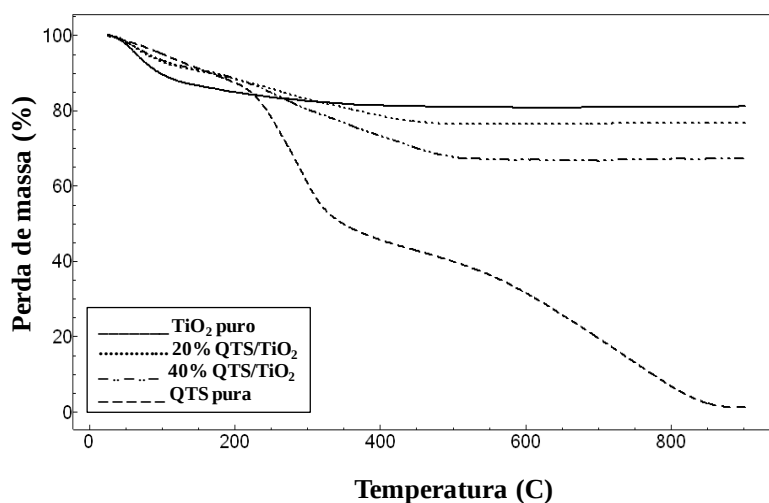


Figura 38 - Curvas TG das amostras não calcinadas: TiO₂ puro; 20%QTS/TiO₂; 40%QTS/TiO₂ e QTS pura.

A Figura 39 apresenta as curvas TG/DTA das amostras calcinadas: **(a)** TiO₂ 200⁰C; TiO₂ 500⁰C; **(b)** 20%QTS/TiO₂ 350⁰C; **(c)** 40%QTS/TiO₂ 200⁰C e **(d)** 40%QTS/iO₂ 500⁰C.

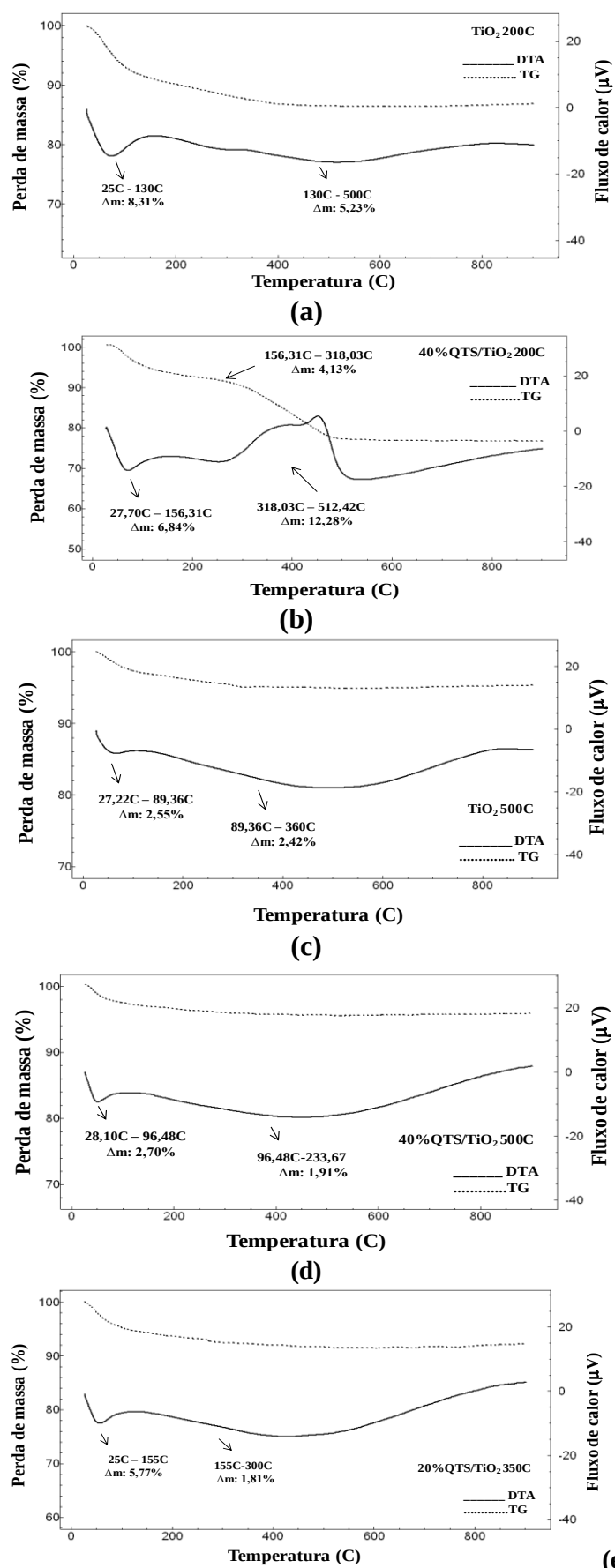


Figura 39 - Curvas de TG e DTA das amostras calcinadas: **(a)** TiO_2 200°C; **(b)** 40%QTS/ TiO_2 200°C; **(c)** TiO_2 500°C e **(d)** 40%QTS/ TiO_2 500°C e **(e)** 20%QTS/ TiO_2 350°C.

A Figura 39(a) e 39(b) apresentam os perfis de decomposição térmica de TG/DTA submetidos a uma mesma temperatura de calcinação (200°C) e composições diferentes de quitosana (0 e 40%). Na Figura 40(a) foi verificado dois eventos térmicos, o primeiro evento apresenta um pico endotérmico na curva DTA, com perda de massa de 8,31% na faixa de temperatura de 25°C à 130°C , correspondente à desidratação da amostra, ou seja, perda de água. No segundo evento na faixa de 130°C à 500°C , houve uma perda de massa na curva TG de 5,23%, mantendo-se estável a partir de 500°C .

A Figura 39(b) mostra o perfil das curvas TG/DTA com a presença da quitosana (40%), onde foi observado três eventos na curva DTA seguido da curva TG, no primeiro evento há um pico endotérmico na faixa de temperatura $27,70^{\circ}\text{C}$ à $156,31^{\circ}\text{C}$ com perda de massa de 6,84% referente à perda de água. No segundo evento é apresentado também um pico endotérmico na curva DTA menos intenso, na faixa de $156,31^{\circ}\text{C}$ à $318,03^{\circ}\text{C}$ com perda de massa na curva TG de 4,13% proveniente do processo de decomposição do material orgânico e em seguida foi observado um pico exotérmico na faixa de $318,03^{\circ}\text{C}$ à $512,12^{\circ}\text{C}$ com perda de massa mais acentuada (12,28%), estabilizando-se a partir de $512,12^{\circ}\text{C}$.

A Figura 39(c) e 39(d) apresentam os perfis de decomposição térmica de TG/DTA submetidos a uma mesma temperatura de calcinação (500°C) e composições diferentes (0% e 40%). A Figura 39(c) apresenta dois eventos térmicos, o primeiro evento refere-se à perda de água, ocorrendo no intervalo de temperatura de $27,22^{\circ}\text{C}$ à $89,36^{\circ}\text{C}$, com perda de massa de 2,55%. O segundo evento refere-se à perda de material orgânico, ocorrendo no intervalo de $89,36^{\circ}\text{C}$ à 360°C , com perda de massa de 2,42%, mantendo-se estável a partir de 360°C .

Na Figura 39(d) observou que o perfil das curvas TG/DTA com a presença da quitosana foi bem próximo do perfil da curva da Figura 40(c), apresentando inicialmente na curva DTA um pico endotérmico um pouco mais acentuado, com perda de massa de 2,70%, na faixa de temperatura de $28,10^{\circ}\text{C}$ à $96,48^{\circ}\text{C}$, comparado com o pico endotérmico apresentado na Figura 39(c), com perda de massa de 2,55%, este pequeno aumento de perda de massa deve-se à influência da presença da quitosana. Especula-se que tal comportamento pode está atribuído a uma interação entre as cadeias poliméricas e os cátions metálicos, os quais são facilmente eliminados, juntamente com os nitratos residuais.

A Figura 39(e) apresenta o comportamento das curvas TG/DTA referente à amostra do ponto central do planejamento experimental. Os valores de perda de massa

foram considerados maiores comparados às amostras calcinadas à 500⁰C e menores que os calcinados à 200⁰C, evidenciando também a predominância da influência da temperatura de calcinação na avaliação de perda de massa.

Os resultados dos eventos térmicos e perdas de massa observados na análise TG/DTA são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 – Eventos térmicos e perdas de massa observados na análise TG/DTA para as amostras calcinadas

Amostras calcinadas	Eventos térmicos	Perda de massa Δm (%)
TiO₂ 200⁰C	T _i : 25 ⁰ C T _f : 130 ⁰ C	8,31
	T _i : 130 ⁰ C T _f : 500 ⁰ C	5,23
	T _{estável} : acima 500 ⁰ C	-
TiO₂ 500⁰C	T _i : 27,22 ⁰ C T _f : 89,36 ⁰ C	2,55
	T _i : 89,36 ⁰ C T _f : 360 ⁰ C	2,42
	T _{estável} : acima 360 ⁰ C	-
20%QTS/TiO₂ 350⁰C	T _i : 25 ⁰ C T _f : 155 ⁰ C	5,77
	T _i : 155 ⁰ C T _f : 300 ⁰ C	1,81
	T _{estável} : acima 300 ⁰ C	-
40%QTS/TiO₂ 200⁰C	T _i : 27,70 ⁰ C T _f : 156,31 ⁰ C	6,84
	T _i : 156,31 ⁰ C T _f : 318,03 ⁰ C	4,13
	T _i : 318,03 ⁰ C T _f : 512,42 ⁰ C	12,28
	T _{estável} : acima 512,42 ⁰ C	-
40%QTS/TiO₂ 500⁰C	T _i : 28,10 ⁰ C T _f : 96,48 ⁰ C	2,70
	T _i : 96,48 ⁰ C T _f : 233,67 ⁰ C	1,91
	T _{estável} : acima 233,67 ⁰ C	-

A Figura 40 apresenta os perfis das curvas TG das amostras descritas anteriormente, evidenciando que a temperatura de calcinação influencia na velocidade de perda de massa das amostras.

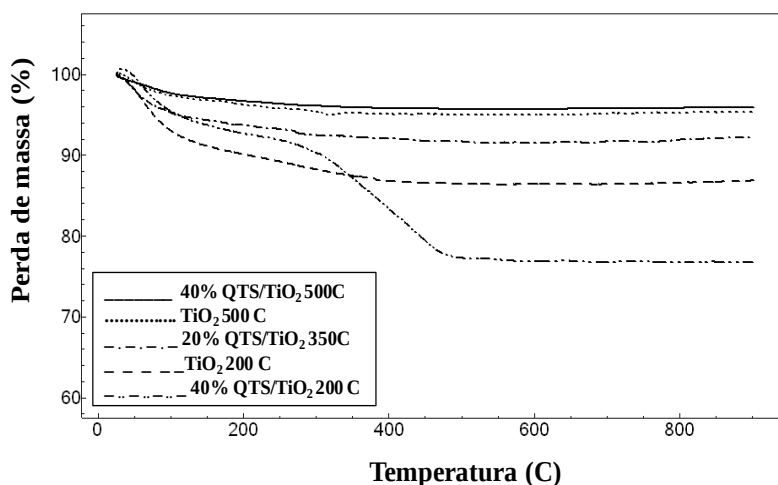


Figura 40 - Curvas TG das amostras calcinadas: 40%QTS/TiO₂ 500⁰C; TiO₂ 500⁰C; 20%QTS/TiO₂ 350⁰C; TiO₂ 200⁰C e 40%QTS/TiO₂ 200⁰C.

A Figura 41 apresenta o diagrama de pareto para os efeitos da temperatura de calcinação e composição sobre a perda de massa, onde é possível comprovar uma maior influência da temperatura de calcinação.

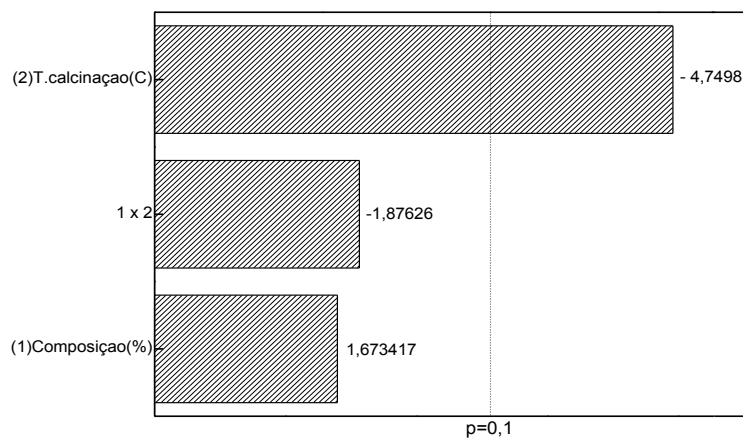


Figura 41 - Diagrama de pareto para os efeitos das variáveis independentes sobre a perda de massa

5.2.3. Isotermas de adsorção-desorção de N₂ (BET) e Distribuição do volume dos poros (BJH)

Os experimentos foram realizados de maneira randômica e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 - Matriz do planejamento fatorial 2² e as respostas relacionadas à caracterização textural dos catalisadores.

Amostras	Preparação		BET e BJH		
	Composição (%)	T (°C)	As (m ² /g)	Vp ^a (cm ³ /g)	Tp ^a (nm)
TiO ₂ 200 ⁰ C	-	-	275,8	0,32	2,15
40%QTS/TiO ₂ 200 ⁰ C	+	-	291,3	0,06	1,70
TiO ₂ 500 ⁰ C	-	+	109,2	0,26	3,77
40%QTS/TiO ₂ 500 ⁰ C	+	+	81,2	0,13	2,41
20%QTS/TiO ₂ 350 ⁰ C	0	0	177,0	0,20	1,92
20%QTS/TiO ₂ 350 ⁰ C	0	0	175,5	0,18	1,91
20%QTS/TiO ₂ 350 ⁰ C	0	0	177,4	0,19	1,91

A_S: área superficial; V_p: volume do poro; T_p: tamanho do poro.

^a: método BJH.

A Figura 42 mostra os perfis das isotermas de adsorção-desorção de N₂ das amostras calcinadas a 200, 350 e 500⁰C, determinadas pelo método BET, bem como o volume de poro e tamanho de poro dos fotocatalisadores determinados pelo método BJH. Pode-se observar que as isotermas pertencentes às amostras TiO₂ 200⁰C, TiO₂ 500⁰C e 40%QTS/TiO₂ 500⁰C são do tipo V, de acordo com a classificação (Internacional Union of Pure and Applied Chemistry- IUPAC) o que indica a presença

significativa de sólidos mesoporosos com diâmetro médio de poros entre 2-50nm e as amostras 40%QTS/TiO₂ 200⁰C e 20%QTS/TiO₂ 350⁰C apresentaram diâmetro de poros abaixo de 2nm, o que indica a presença de sólidos microporosos (BRUNAUER e DEMING, 1940). Com o aumento da temperatura de calcinação observou-se que as histereses nas isotermas de adsorção-desorção de N₂ deslocaram-se para a região de maior valor de pressão relativa, resultados semelhantes foram observados nos estudos de TIAN e colaboradores (2009) com amostras de TiO₂-NH₃ calcinadas à 400, 600, 700, 800 e 900⁰C.

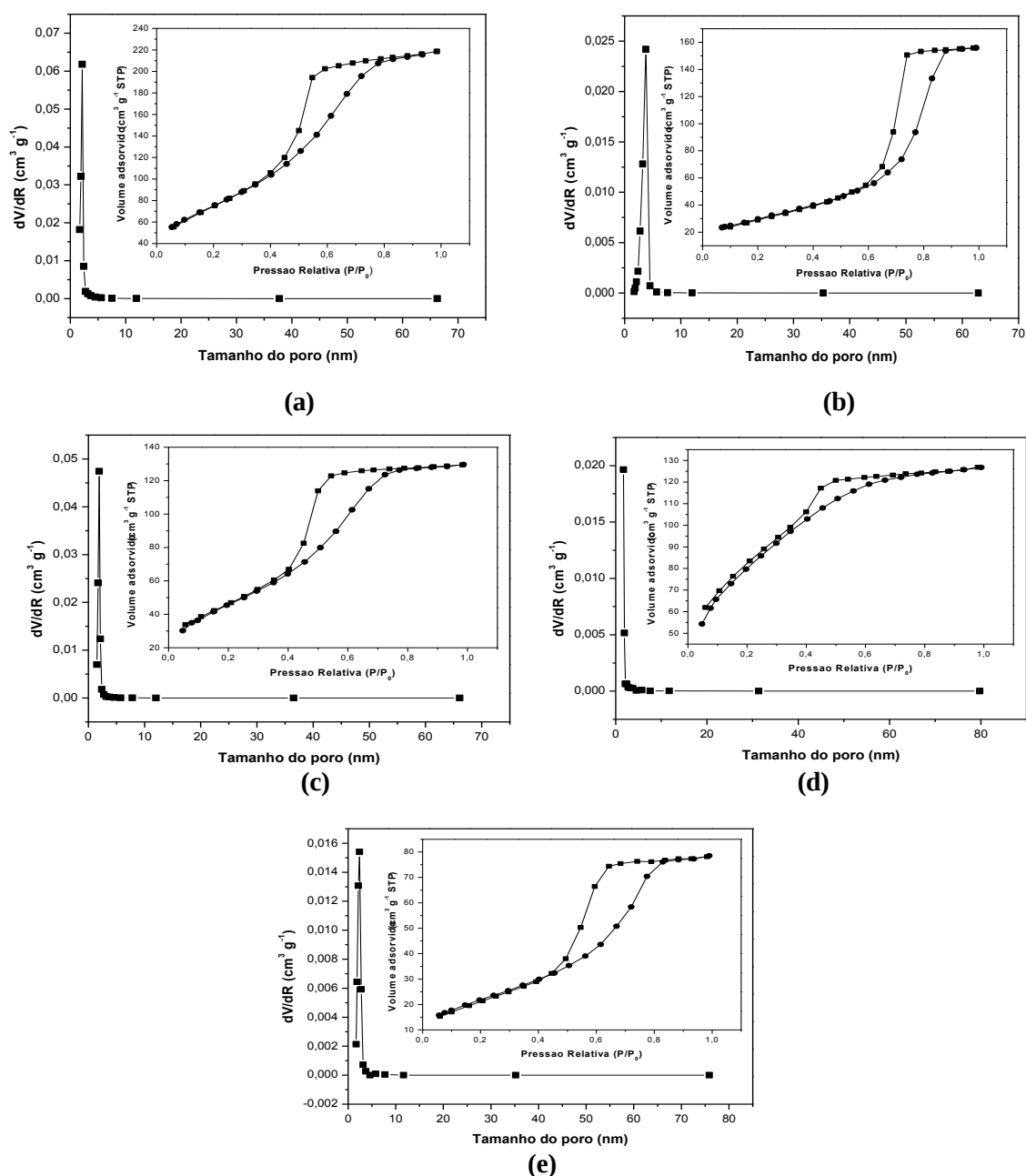


Figura 42 - Isotermas de adsorção-desorção de N₂ e distribuição dos poros pelo método BJH das amostras: (a) TiO₂ 200⁰C (b) TiO₂ 500⁰C (c) 20%QTS/TiO₂ 350⁰C (d) 40% QTS/TiO₂ 200⁰C (e) 40%QTS/TiO₂ 500⁰C.

A determinação da área superficial específica, do volume específico e do diâmetro médio de poros dos catalisadores, além da obtenção das isotermas de adsorção é importante, uma vez que esses parâmetros estão relacionados com a acessibilidade à superfície cataliticamente ativa. A área superficial específica, ou área por unidade de massa, constitui o somatório das áreas específicas externas e internas dos grãos de catalisador sendo geradas pelas condições estabelecidas durante a etapa de preparação dos catalisadores. A área específica está intimamente relacionada com o volume e o tamanho do poro. Os valores de área superficial, volume de poro e tamanho de poro dos fotocatalisadores são apresentados na Tabela 13.

Os resultados revelaram valores de áreas superficiais considerados elevados quando comparados ao fotocatalisador comercial TiO_2 P25 que é de $50\text{m}^2/\text{g}$ devido ao processo de síntese dos catalisadores e à incorporação da quitosana ao TiO_2 (BIEBER *et. al*, 2007).

A Figura 43 e 44 apresentam os efeitos das variáveis independentes, tais como composição e temperatura de calcinação sobre a área superficial (Figuras 43a e 44a), volume do poro (Figuras 43b e 44b) e diâmetro do poro (Figuras 43b e 43c) através do diagrama de pareto e superfície de resposta.

Analizando a Tabela 13, observou-se que o aumento da composição de quitosana nos catalisadores calcinados à 200°C promoveu um acréscimo substancial na área superficial de $275,8\text{m}^2/\text{g}$ para $291,3\text{m}^2/\text{g}$, e uma redução no tamanho do poro de 21%, entretanto ocorre uma redução significativa no volume do poro do catalisador. Para as variáveis respostas área superficial (Figuras 43a e 44a) e tamanho do poro (Figuras 43c e 44c), observou-se que a variável independente temperatura de calcinação ($^\circ\text{C}$) teve maior influência comparada com a variável composição (%). BRAGA *et al.* 2009, estudaram sobre a síntese do suporte alumina utilizando o método de complexação metal-quitosana, cujo método consiste na obtenção de uma esfera híbrida composta de alumínio e do polímero orgânico quitosana. Percebeu-se que após a complexação com o cátion metálico e a formação do compósito esférico metal-polímero em meio básico, através da eliminação do biopolímero pela influência da temperatura de calcinação foi obtida uma esfera porosa constituída do óxido do metal precursor com elevados valores de área superficial.

A Figura 43(b) apresenta o diagrama de pareto, o qual mostra que a composição do catalisador apresentou efeito estatístico significativo para a variação do volume dos poros, demonstrando que o aumento da composição de quitosana resultará em poros

com menor volume. A partir da análise dos resultados apresentados na Figura 43(b) e na Figura 44(b), pode-se deduzir que a variação da composição de quitosana exerce maior influência sobre o volume dos poros dos catalisadores. Isto pode ser atribuído às propriedades que a quitosana transmite ao TiO_2 quando cooprecipitado e distribuído no material estruturado (SANTOS *et al.*, 2010).

Observou-se também que foi significativo o efeito da interação entre as variáveis estudadas para a área do catalisador e volume, reafirmando a qualidade da informação que pode ser obtida mediante uso do planejamento estatístico multivariável.

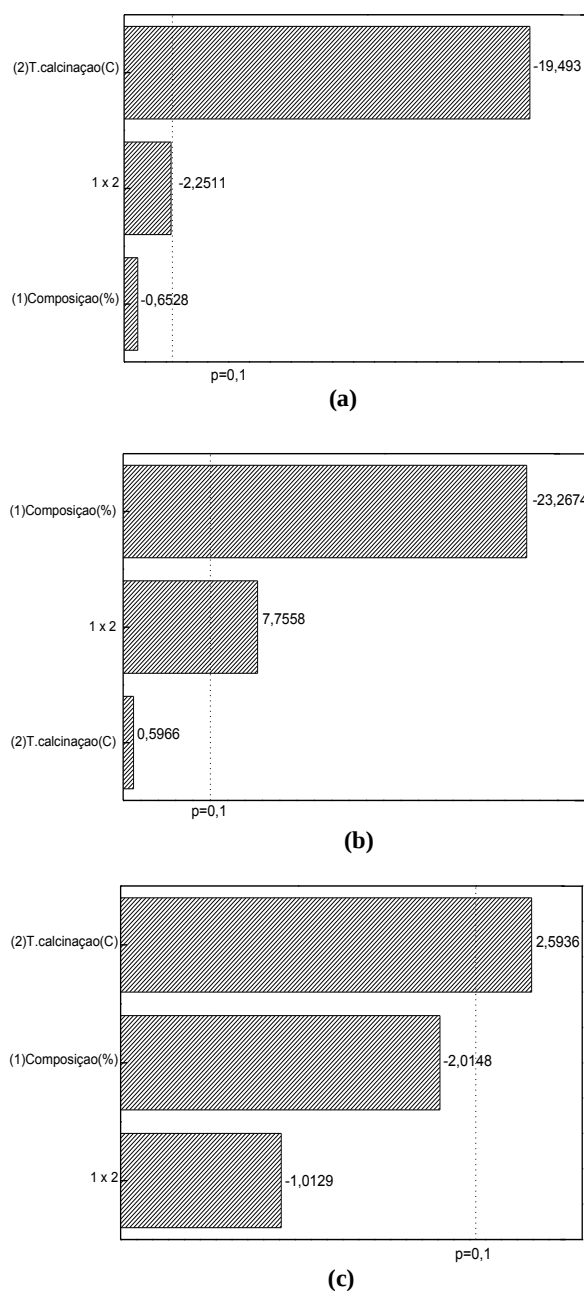


Figura 43 - Diagrama de Pareto para os efeitos das variáveis independentes sobre (a) área superficial, (b) volume do poro e (c) tamanho do poro.

De acordo com as Figuras 43(c) e 44(c), observa-se que o aumento da temperatura de calcinação do nível mínimo para o máximo provoca um aumento do tamanho dos poros de 1,70nm para 2,41nm (40%QTS/TiO₂), equivalente a um aumento de aproximadamente 70% no tamanho do poro do catalisador. Este comportamento pode ser atribuído ao fato de que a altas temperaturas no tratamento térmico, pode ocorrer alteração no estado de agregação das partículas, com a formação de aglomerados, confirmado pelo aumento do tamanho dos poros e consequente redução na área superficial do catalisador. LI *et al.*, 2009 em seus estudos apresentaram resultados semelhantes, referente às propriedades físico-químicas do TiO₂ calcinado nas temperaturas de 200 à 800°C, onde foi observado que para a temperatura de calcinação de 200°C, o valor do tamanho do poro do catalisador TiO₂ foi de 3,7nm e para temperatura de calcinação de 800°C o tamanho do poro foi de 4,4nm, este aumento do tamanho do poro foi de acordo com o aumento da temperatura de calcinação, fato atribuído ao tratamento térmico a que as amostras foram submetidas.

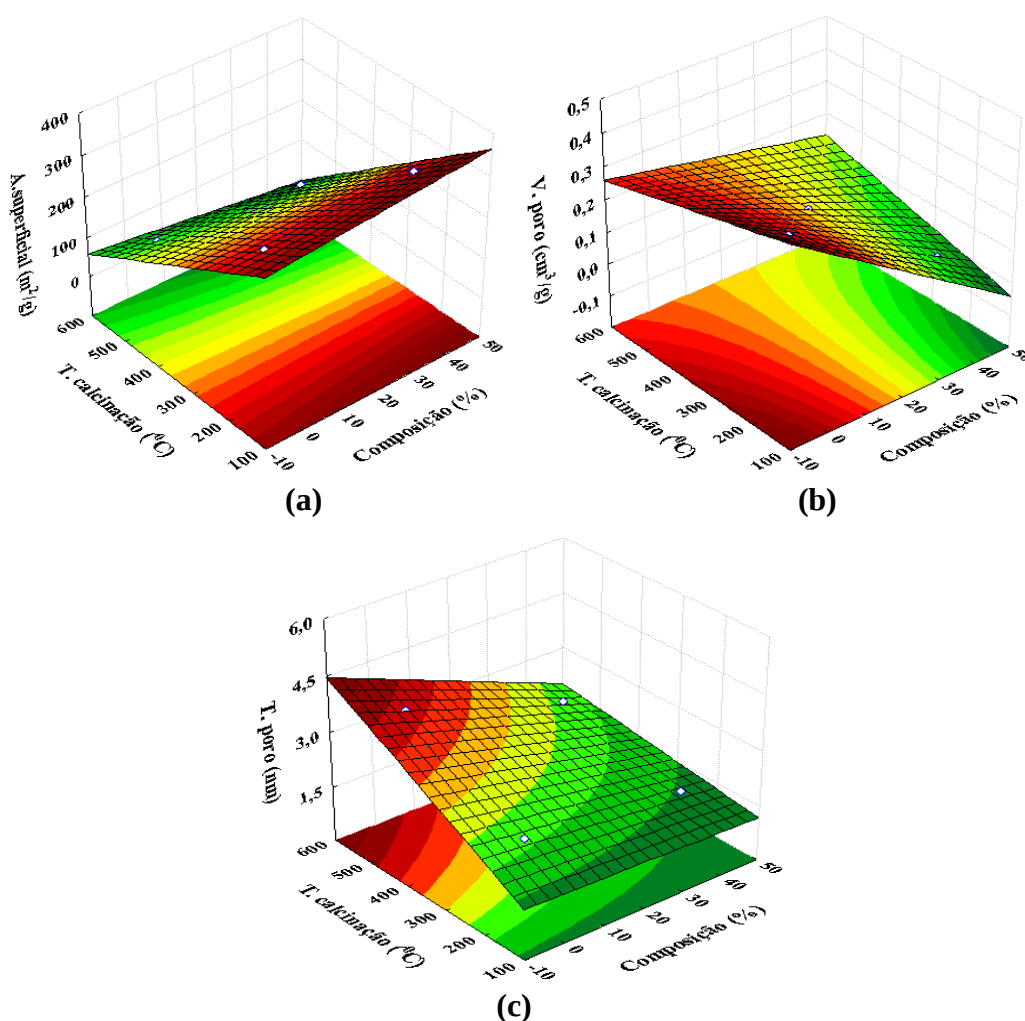


Figura 44 – Superfície de resposta para os efeitos das variáveis independentes sobre (a) área superficial, (b) volume do poro e (c) tamanho do poro.

A Tabela 14 reúne os dados da análise dos efeitos, erros-padrão e do teste t de Student's. Dentro da região analisada, verifica-se que apenas a temperatura de calcinação (x_2) apresentou influência significativa em nível de 90% de confiança, para a área superficial e para o tamanho do poro. Entretanto, por meio de uma análise minuciosa pode-se observar que os efeitos da interação da temperatura de calcinação e composição (1×2) apresentaram p-valores muito próximos dos 10% de significância (0,10 e 0,13). Assim, objetivando-se um melhor ajuste do modelo aos dados experimentais, optou-se pela manutenção dos coeficientes correspondentes a estes efeitos na equação matemática que representa o processo na região experimental estudada.

Tabela 14 - Efeitos para variáveis significativas obtidas pelo estudo estatístico

Planejamento	Variável	Efeito	Erro padrão	p-valor	Coef.
(a)	média	183,91	3,65	0,0001	183,9
	T. calcinação ($^{\circ}\text{C}$)	188,35	9,66	0,0003	-94,2
	Interação	-21,75	9,66	0,1098	-10,9
(b)	média	0,19	0,003	0,00001	0,19
	Composição (%)	0,005	0,008	0,59279	0,003
	Interação	0,065	0,008	0,00446	0,03
(c)	média	2,25	0,17	0,0009	2,25
	T. calcinação ($^{\circ}\text{C}$)	1,17	0,45	0,0808	0,58
	Interação	-0,456	0,45	0,3857	-0,23

Planejamento tendo como variável resposta (a) Área superficial (m^2/g); (b) volume do poro (cm^3/g) e (c) tamanho do poro (nm).

Os dados obtidos para a área superficial e volume do poro foram ajustados por análise de regressão múltipla para um modelo linear e as funções ajustadas podem ser demonstradas pelas Equações 8 e 9.

$$Y = 183,9006 - 3,1540x_1 - 94,1745x_2 \quad (\text{Equação 8})$$

$$Y = 0,191429 - 0,097500x_1 + 0,002500x_2 \quad (\text{Equação 9})$$

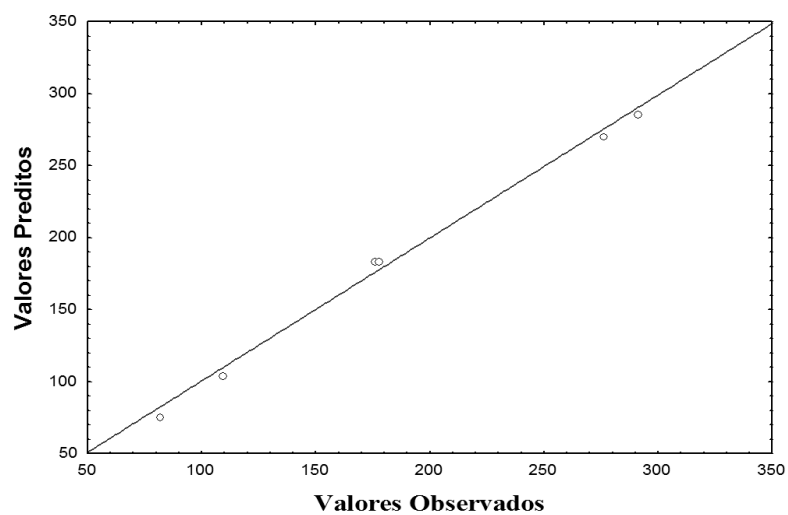
A validade dos modelos propostos foi verificada por meio da análise de variância (Tabela 15), na qual se constatou que a regressão obtida foi estatisticamente significativa ($p < 0,10$) para as variáveis respostas: área superficial e volume do poro, apresentando coeficientes de determinação (R^2) de 0,9912 e 0,9944, respectivamente, indicando que os modelos obtidos para estas variáveis podem explicar 99,12% e 99,44% da variabilidade dos resultados experimentais obtidos. O modelo obtido para a

variável de resposta chamada tamanho de poro não foi considerado significativo e nem foi de interesse ser utilizado para fins de predição ($R^2 = 0,4541$).

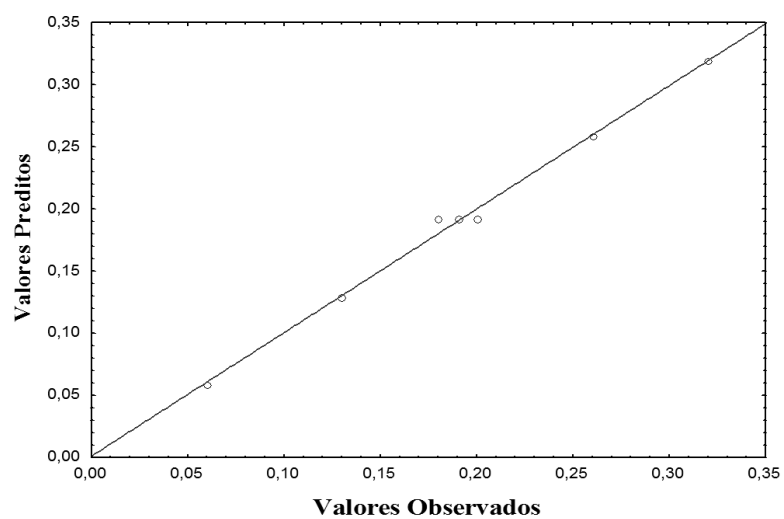
Na Figura 45, pode-se observar a boa correlação entre os dados experimentais e os dados preditos pelos modelos obtidos. Esta boa correlação já era de se esperar uma vez que a análise estatística (Tab. 15) revelou que os valores de F calculado foram muito superiores aos valores de F tabelado, mostrando que os modelos são estatisticamente significativos e podem ser usados para predição. Sendo assim, podem ser usados para auxiliar a encontrar as condições mais interessantes para o preparo do catalisador de forma a proporcionar melhores respostas no desempenho em testes fotocatalíticos.

Tabela 15 - Análise de Variância para os modelos propostos relacionados **(a)** Área Superficial (m^2/g); **(b)** volume do poro (cm^3/g); **(c)** tamanho do poro (nm).

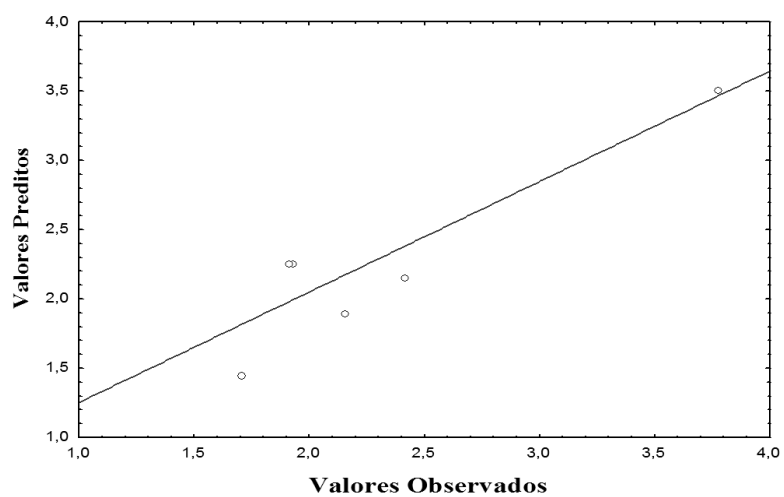
	Fonte de variação	Soma dos quadrados	Média quadrática	F. calc.	p-valor
(a)	Regressão	35948,46	35948,46	449,52	<0,001
	Resíduo	319,87	79,97		
	Total	36268,33			
	R ² = 99,12%; F2,4;0,1=4,32				
(b)	Regressão	0,0422	0,038	647,27	<0,001
	Resíduo	0,0002	0,000059		
	Total	0,0424			
	R ² = 99,44%; F2,4;0,1=4,32				
(c)	Regressão	1,36	1,36	4,16	~0,1
	Resíduo	1,63	0,37		
	Total	2,99			
	R ² = 45,41%; F2,4;0,1=4,06				



(a)



(b)



(c)

Figura 45 - Valores observados versus valores preditos pelo modelo relacionado à variável resposta **(a)** área superficial; **(b)** volume do poro e **(c)** tamanho do poro.

5.2.4. Difractometria de raios X (DRX) e Espectrometria por refletância difusa UV-vis (DRS)

• Difractometria de raios X (DRX)

Após a caracterização textural, o conhecimento estrutural de um catalisador é de suma importância, a obtenção de dados os quais permitem informações relacionadas à estrutura cristalina e estado químico dos elementos que constituem, bem como à dimensão dos seus cristalitos. Foram utilizadas técnicas de ampla utilização em catálise heterogênea como difração de raios-x (DRX) e espectroscopia de refletância difusa (DRS).

A Tabela 16 apresenta a partir de um planejamento do tipo 2^2 , os valores dos tamanhos dos cristalitos das amostras (nm), valores da energia de *band gap* (eV) e seus respectivos comprimentos de onda (nm).

Tabela 16 - Planejamento 2^2 para a caracterização estrutural dos catalisadores

Amostras	Composição (%)	Tc (°C)	T. cristalito (nm)	Eg (eV)	λ (nm)
TiO ₂ 200°C	-	-	11,20	3,04	408,10
TiO ₂ 500°C	-	+	32,70	3,09	401,32
40%QTS/TiO ₂ 200°C	+	-	9,60	3,21	386,87
40%QTS/TiO ₂ 500°C	+	+	15,40	2,94	421,95
20%QTS/TiO ₂ 350°C	0	0	11,30	2,92	424,90

Tc: temperatura de calcinação; Eg: energia de band gap; T. cristalito: tamanho do cristalito.

A Tabela 17 mostra os efeitos da temperatura de calcinação e composição, bem como a interação destas duas variáveis sobre o tamanho dos cristalitos e do comprimento de onda, obtidos a partir dos experimentos realizados pela matriz 2^2 .

Tabela 17 - Efeitos das variáveis independentes, obtidas pelo estudo estatístico, sobre: **(a)** tamanho do cristalito e **(b)** comprimento de onda.

Planejamento	Variável	Efeito
(a)	média	16,04
	Composição (%)	-4,725
	T. calcinação (C)	6,825
	Interação	3,925
(b)	média	404,5
	Composição (%)	-0,30
	T. calcinação (C)	14,10
	Interação	20,90

De acordo com a Tabela 16 e Tabela 17, observa-se que a temperatura de calcinação exerce um efeito positivo no tamanho do cristalito. O aumento da temperatura de calcinação provoca aumento no tamanho das partículas, onde pode-se perceber que quando se utiliza 40%QTS/TiO₂ e quando a temperatura de calcinação passa de 200⁰C para 500⁰C ocorre um aumento do tamanho do cristalito de 9,60nm para 15,40nm, um aumento equivalente a aproximadamente 61%. O efeito da interação é visível quando comparada ao aumento do cristalito nas amostras de catalisador sem quitosana (TiO₂), onde o decréscimo da temperatura de calcinação diminui em aproximadamente 66% o tamanho do cristalito de 32,70nm à 500⁰C para 11,20nm à 200⁰C. Pode-se relacionar o crescimento do tamanho dos cristalitos do catalisador com o aumento da temperatura de calcinação. Este fato também foi observado nos perfis de DRX através do estreitamento dos picos do TiO₂, conforme observado na Figura 46.

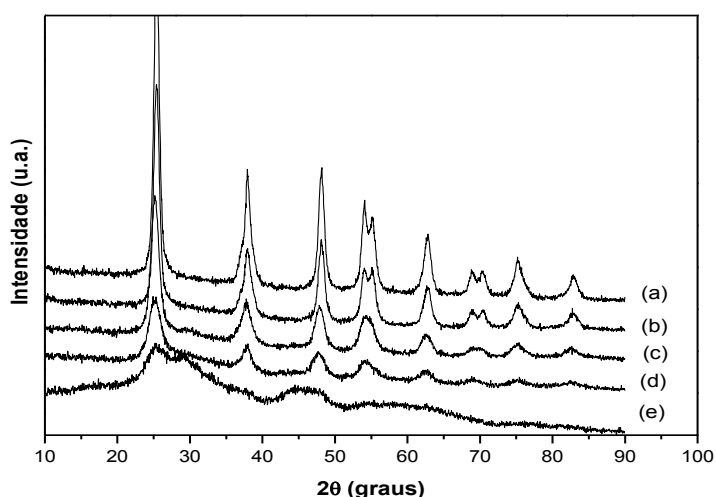


Figura 46 - Difratomogramas das amostras calcinadas sob as condições de composição do catalisador: **(a)** TiO₂ 500⁰C, **(b)** 40%QTS/TiO₂ 500⁰C, **(c)** 20%QTS/TiO₂ 350⁰C, **(d)** TiO₂ 200⁰C e **(e)** 40%QTS/TiO₂ 200⁰C.

As amostras calcinadas a 200⁰C apresentaram picos poucos intensos mantendo a forma cristalina anatase, porém mais amorfa, sendo que para a amostra 40%QTS/TiO₂ 200⁰C foi observado um maior alargamento dos picos de difração entre 20⁰ e 30⁰, o que pode ser atribuído à presença da quitosana dispersa na superfície do catalisador proporcionando desta forma menor grau de cristalinidade no material. TAO *et al.* 2007 em seus estudos com filme híbrido TiO₂/quitosana, observaram em seus difratogramas que a presença da quitosana no filme híbrido com TiO₂, tornou a fase mais amorfa entre os ângulos de 20⁰ e 30⁰ promovendo um maior alargamento dos picos de difração nestes ângulos.

A determinação do tamanho médio do cristalito das amostras foi calculada de acordo com a equação (10) de Scherrer, a qual é deduzida de acordo com a largura dos picos de padrão de difração de raios X (ASILTURK e SENER, 2012).

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (\text{Equação 10})$$

onde:

D: tamanho médio do cristalito (nm);

K: constante de proporcionalidade relacionada ao formato da partícula (K: 0,9);

λ : comprimento de onda (1,541 Å);

β : (B-b), onde **B:** largura observada da linha difratada a meia altura do pico (FWHM) e **b:** largura do pico a meia altura para uma amostra padrão;

θ : ângulo de difração do pico mais intenso.

Nas temperaturas estudadas não foi observada a formação da fase rutilo nos difratogramas. Contudo, a anatase exibe uma atividade fotocatalítica maior. Uma das razões para esta diferença é a estrutura das bandas de energia, de forma que a banda de condução da anatase é mais negativa comparada à do rutilo, com isso o poder redutor da anatase é maior do que o do rutilo. Para que haja a conversão da fase anatase para rutilo, faz-se necessário uma temperatura superior a 600°C (SUWA *et al.*, 1984).

Nos difratogramas das amostras calcinadas em diferentes temperaturas, apresentados na Figura 46, observou-se que todos os picos de difração mostraram a formação da fase cristalina anatase que estão perfeitamente indexados conforme o código de referência da ficha padrão (JCPDS 84-1286). A estrutura anatase é confirmada pela presença dos picos de difração, cujos picos característicos em um ângulo 2 θ são de 25, 38, 48, 54, 55 e 63°, sendo que o ângulo de 25° apresenta pico de maior intensidade para esta fase. YOONG *et al.*, 2009 em seus estudos observaram picos semelhantes com o TiO₂ comercial P-25 comparado às amostras com TiO₂ 200°C e TiO₂ 500°C.

• Espectrometria por refletância difusa UV-vis (DRS)

Os valores de *band gap* estão relacionados com o comprimento de onda obtido para cada condição experimental e foram estimados conforme o Método Tauc Plot através da Equação 11:

$$(h\nu\alpha)^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad (\text{Equação 11})$$

onde:

$h\nu$: energia do fóton (eV);

α : coeficiente de absorção;

A: constante proporcional;

E_g : energia de band gap (eV).

Os valores do comprimento de onda são afetados positivamente principalmente pela interação entre a temperatura de calcinação e a composição do catalisador (Tabela 16). Observa-se que mantendo a composição de 40% de quitosana, aumentando-se a temperatura de calcinação há uma redução nos valores de energia de band gap. Entretanto percebe-se que somente a variável composição praticamente não exerce efeito sobre a redução do valor de band gap dos catalisadores, o que sugere uma redução da quitosana nos próximos experimentos a fim de se evitar custos. A Figura 47 apresenta os espectros DRS dos fotocatalisadores obtidos.

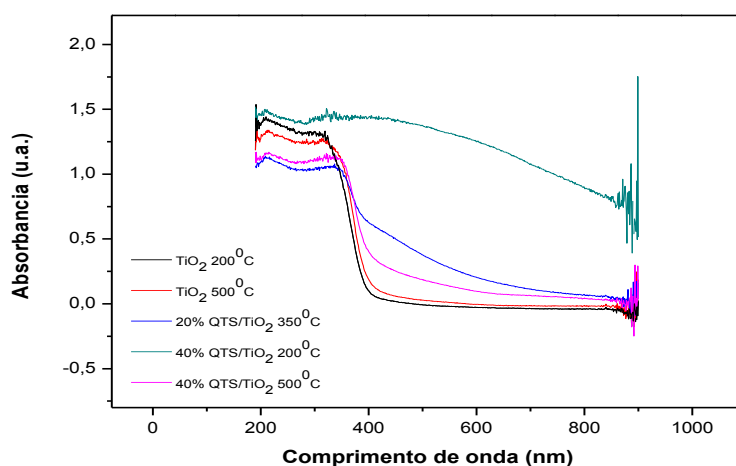


Figura 47 – Espectros DRS dos fotocatalisadores

Os valores de band gap obtidos para os fotocatalisadores preparados foram menores comparados ao catalisador comercial $\text{TiO}_2\text{P25}$ que é de 3,2eV. As diferenças entre os valores de band gap podem ser explicadas pelas diferenças estruturais dos materiais, induzidas pela adição da quitosana ao TiO_2 (ADÁN, 2007). Observa-se que o catalisador com 40%QTS/ TiO_2 200°C e 20%QTS/ TiO_2 350°C foram as amostras que apresentaram menores valores de energia de band gap. É desejável que haja uma redução da energia de band gap para promover um aumento da atividade fotocatalítica dos catalisadores sob radiação da luz visível (400-800nm), entretanto a absorção na

região do visível, por si só, não garante que o catalisador terá uma boa atividade catalítica (IN *et. al.*, 2006).

Segundo (MARUSKA e GHOSH 1979; CLAVERIE *et al.* 1981; MALATI e WONG, 1984), desde a década de 70 estudos sobre técnicas que possibilitem a redução da energia de band gap vem sendo desenvolvidos. Em alguns destes estudos, pesquisadores introduziram elementos heterovalentes, como os metais de transição, na estrutura cristalina do TiO_2 , obtendo assim um estado eletrônico intermediário, que permite a absorção de comprimentos de onda na região do visível. A redução da energia de band gap pode ser obtida com o uso de espécies metálicas e não metálicas. LIN *et al.* 2009, em suas pesquisas relataram que o melhor mecanismo para a redução da E_g é a dopagem com espécies não metálicas, tais como C, N e S, como também há autores que trabalham com a dopagem de espécies metálicas e não metálicas, como por exemplo Pt/N e Gd/N (HUANG *et al.*, 2007; LIU *et al.*, 2011).

O planejamento estatístico fornece informações que possibilitam selecionar condições mais favoráveis à eficiência do catalisador obtido para posteriores etapas de aplicações fotocatalíticas. Para a seleção das faixas nas condições mais favoráveis devem ser ponderados os efeitos individuais das variáveis independentes e também os efeitos de interação das variáveis sobre a estrutura físico-química do material obtido. A análise dos resultados revela que é interessante a adição de quitosana na composição do catalisador uma vez que traz benefícios à sua estrutura, tais como aumento da área superficial, redução do valor de band gap, aumento do tamanho do cristalito.

Entretanto, baseado nas experimentações realizadas, foi observado que a composição de 40% de quitosana pode ser considerada estar em excesso, uma vez que nesta concentração o efeito desta variável sobre as propriedades dos fotocatalisadores e seu desempenho em reação é menor quando comparado ao efeito da temperatura de calcinação nas condições estudadas, e como sua influência é menos significativa, é interessante diminuir a quantidade de quitosana para a região de nível mínimo proporcionando redução de custos. Segundo OU e LO (2007), a calcinação ao mesmo tempo em que favorece a atividade fotocatalítica, aumentando a concentração da fase cristalina anatase, torna-se prejudicial a algumas características físicas, tais como, área superficial específica e volume de poros, podendo levar ao colapso da estrutura tubular.

5.2.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

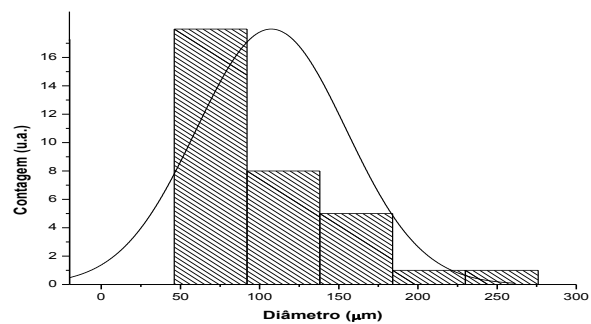
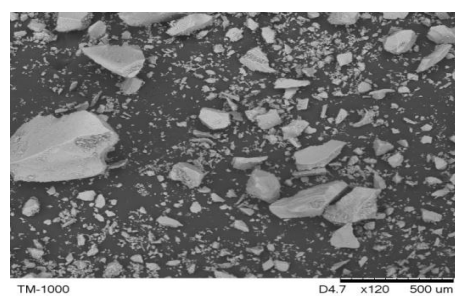
A microscopia eletrônica de varredura foi realizada com o intuito de analisar a morfologia do material sintetizado. As imagens apresentam as diferenças morfológicas entre as amostras. O diâmetro médio e a faixa de tamanho destas partículas estão representados na Tabela 18. As condições no processo da síntese das amostras podem influenciar na formação do material e consequentemente em sua estrutura cristalina e composição (GAO *et al.*, 2009).

Foi realizada a Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) das amostras com o intuito de determinar a composição química da amostra e o percentual de cada elemento presentes nas amostras. Para as amostras de TiO_2 200 e 500°C sem quitosana foi possível determinar estes parâmetros, por se tratar de um material inorgânico, diferentemente para as amostras com quitosana por se tratar de um material orgânico, não foi possível a obtenção desses dados, optando dessa forma pela análise elementar (CHN).

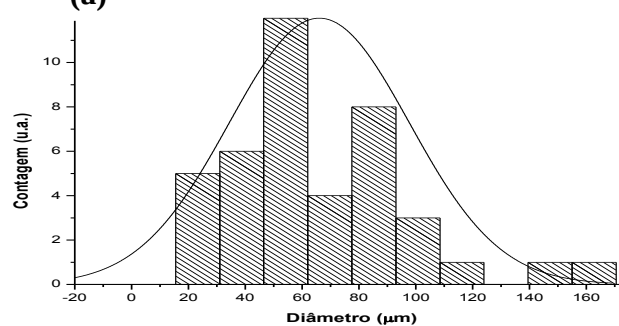
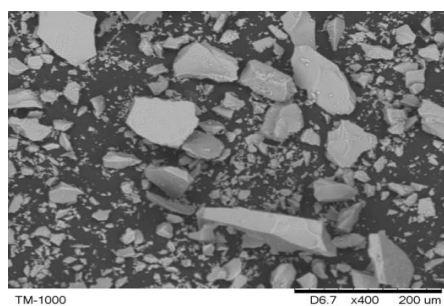
A Figura 48 apresenta as micrografias e histogramas do tamanho médio das partículas das amostras. Diante dos dados obtidos observou-se o efeito da influência das variáveis: temperatura de calcinação e composição de catalisador sobre o tamanho das partículas. O aumento da temperatura de calcinação e composição do catalisador promoveu uma redução no tamanho das partículas e porosidade: TiO_2 (200°C e 500°C) a redução foi de 42% e para as amostras 40%QTS/ TiO_2 (200°C e 500°C) foi de aproximadamente 27%. Para diferentes composições e mesma temperatura de calcinação o efeito da redução do tamanho das partículas para as amostras, TiO_2 e 40%QTS/ TiO_2 (200°C) foi de aproximadamente 36% e para TiO_2 e 40%QTS/ TiO_2 (500°C) foi de aproximadamente 19%.

Tabela 18 – Tamanho das partículas na análise MEV

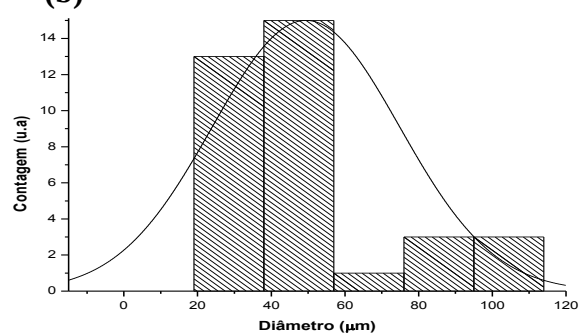
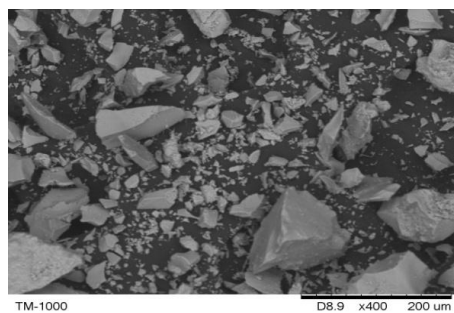
Amostras	Intervalo do Tamanho da partícula (μm)	Tamanho médio da partícula (μm)
(a) TiO_2 200°C	46,61 - 273,48	109,21
(b) TiO_2 500°C	27,88 – 163,43	63,39
(c) 20%QTS/ TiO_2 350°C	19,32 – 110,43	47,73
(d) 40%QTS/ TiO_2 200°C	37,58 – 125,05	70,27
(e) 40%QTS/ TiO_2 500°C	31,36 – 108,93	51,47



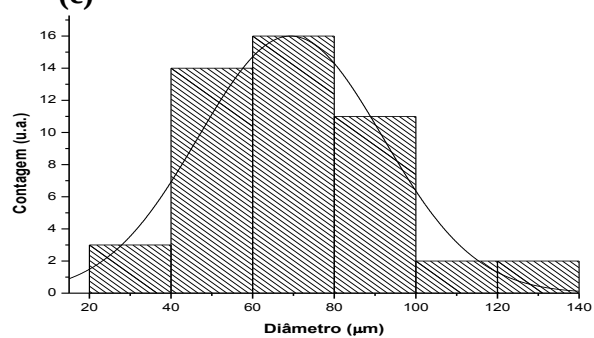
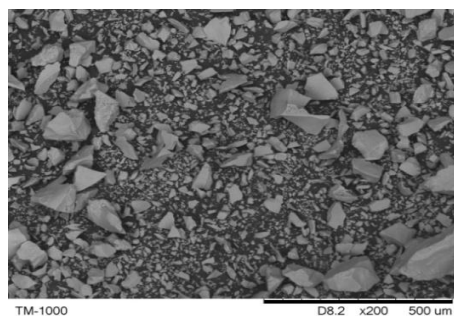
(a)



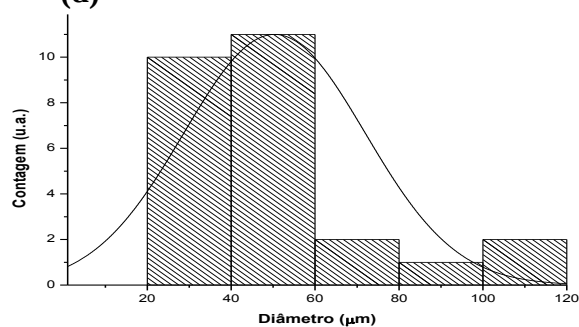
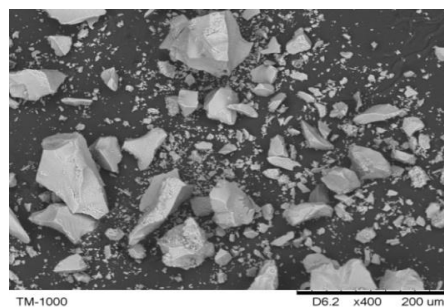
(b)



(c)



(d)



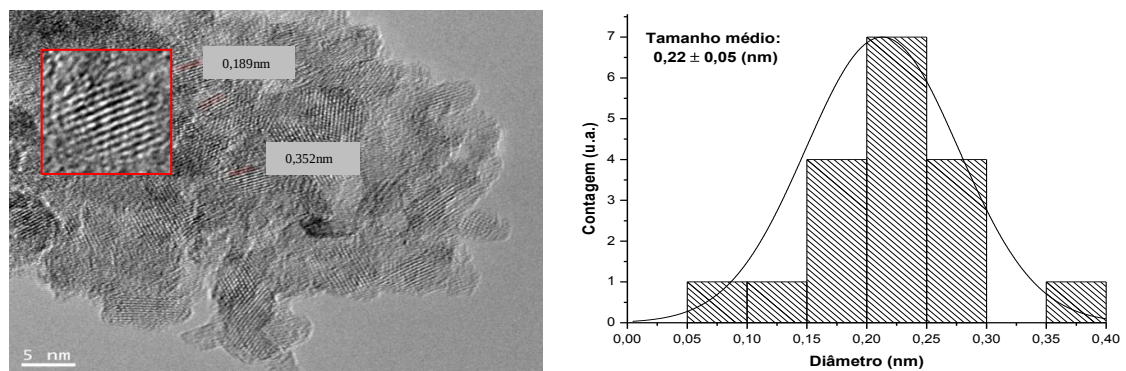
(e)

Figura 48 - Microscopia eletrônica de varredura das amostras: **(a)** TiO_2 200 $^\circ\text{C}$; **(b)** TiO_2 500 $^\circ\text{C}$; **(c)** 20%QTS/ TiO_2 350 $^\circ\text{C}$; **(d)** 40%QTS/ TiO_2 200 $^\circ\text{C}$ e **(e)** 40%QTS/ TiO_2 500 $^\circ\text{C}$.

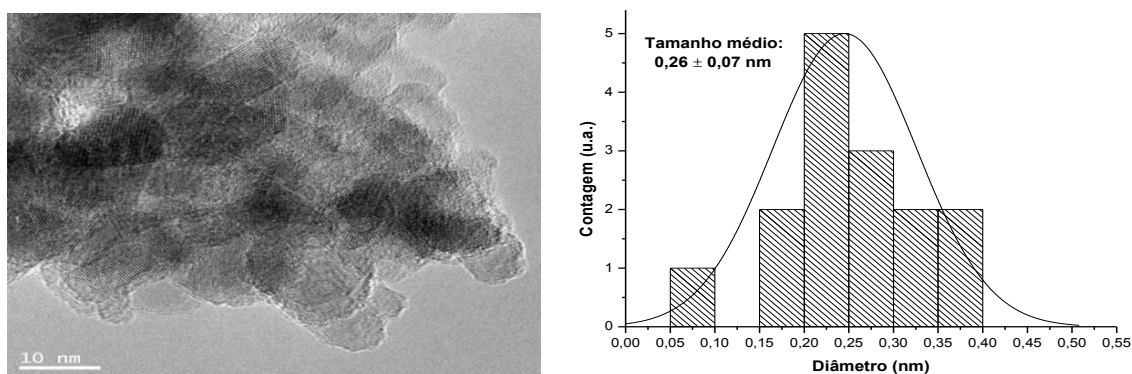
5.2.6. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A Microscopia Eletrônica de Transmissão foi realizada com o intuito de analisar orientações cristalográficas. Esta técnica oferece imagens com resolução atômica; possui também capacidade de obter informação de objetos enterrados, como interfaces. Na Figura 49(a) para o TiO_2 calcinado a 200°C foram observados espaçamentos entre as rugosidades reticulares correspondes à planos da estrutura anatase (1 0 1), (2 0 0) de aproximadamente 0,352nm e 0,189nm, respectivamente e tamanho médio das partículas de $0,22 \pm 0,05\text{nm}$, correspondentes aos planos da estrutura anatase nos difratogramas. CHOWDHURY *et al.* (2011), apresentaram resultados semelhantes em seus estudos, com o uso de nanopartículas de titânia sintetizadas pelo método hidrotérmico, diante dos dados revelados na análise MET detectou a presença da estrutura anatase relativos aos planos (1 0 1), (2 0 0) e (2 0 4) correspondentes aos espaçamentos $3,52 \pm 0,02\text{\AA}$, $1,89 \pm 0,02\text{\AA}$ e $1,48 \pm 0,02\text{\AA}$. A Figura 49(b) mostra que o tamanho médio dos cristais do TiO_2 calcinado a 500°C foram em torno de $0,26 \pm 0,07\text{nm}$, apresentando também planos relativos à estrutura anatase na distribuição do histograma.

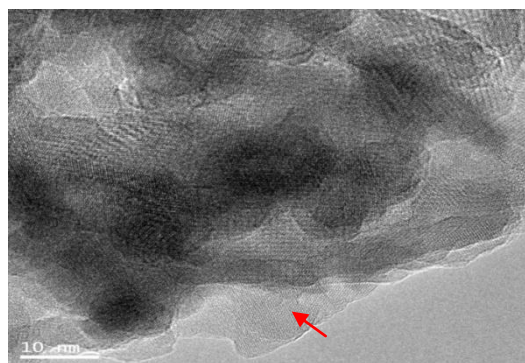
Nas Figuras 49(c), 49(d) e 49(e) com a adição do promotor quitosana ao TiO_2 , percebeu-se nitidamente a dispersão da mesma, proveniente do seu processo característico de decomposição orgânica após a calcinação, confirmado pela quantidade de carbono depositada na superfície do catalisador, conforme dados obtidos com a análise elementar (CHN) de 4,7% para a amostra da Figura 49(c), de 3,6% para a amostra da Figura 49(d) e 0,25% para a amostra da Figura 49(e). Entretanto, as superfícies das amostras apresentaram-se rugosas, irregulares e destituídas de um padrão de ordenamento reconhecível para as amostras onde houve a dispersão da quitosana na superfície do catalisador (SIGNINI e CAMPANA, 2001).



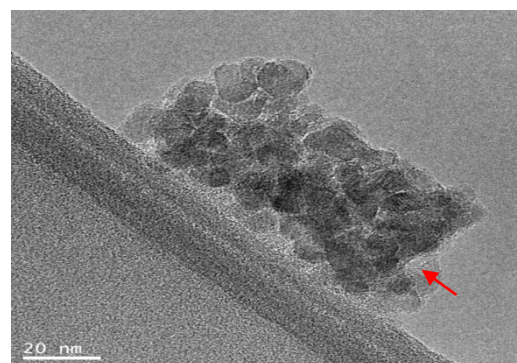
(a)



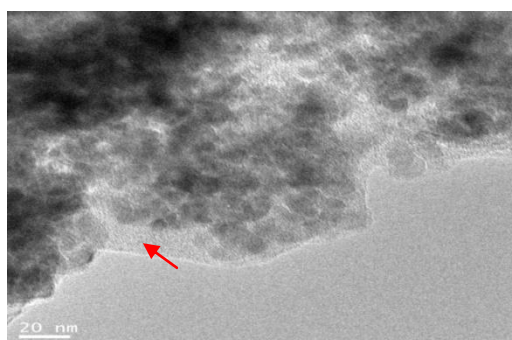
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 49 - Microscopia eletrônica de transmissão das amostras: **(a)** TiO_2 200°C; **(b)** TiO_2 500°C; **(c)** 20%QTS/ TiO_2 350°C; **(d)** 40%QTS/ TiO_2 200°C e **(e)** 40%QTS/ TiO_2 500°C.

5.3. Testes fotocatalíticos

As condições experimentais dos testes fotocatalíticos foram definidas a partir de planejamento fatorial. Neste planejamento foram utilizadas como variáveis principais a: composição do fotocatalisador (x_1), temperatura de calcinação (x_2), concentração etanol (x_3) e quantidade de catalisador (x_4), apresentando como variável resposta a produção de hidrogênio. Com os experimentos planejados, foi possível relacionar a atividade fotocatalítica com a influência das propriedades físico-químicas dos catalisadores.

5.3.1. Comparativo do desempenho dos fotocatalisadores para a produção de hidrogênio

Serão apresentadas as condições experimentais utilizadas para efeito comparativo do desempenho dos fotocatalisadores na produção de hidrogênio, mediante a influência das variáveis no processo de preparação dos catalisadores e na reação de reforma fotocatalítica do etanol. No gráfico de Pareto (Figura 50) são apresentados os efeitos das variáveis independentes: composição do catalisador (x_1), temperatura de calcinação (x_2), concentração etanol (x_3) e quantidade de catalisador (x_4) sobre a variável resposta produção de hidrogênio. Pode-se perceber que dentre as variáveis estudadas, a quantidade de catalisador em nível alto (+1) exerceu maior influência negativa sobre a produção de H_2 , indicando que o aumento da quantidade de catalisador era desfavorável para o rendimento do processo. Dados semelhantes foram observados nos estudos de HERRMANN (1999), com o uso da quantidade de catalisador em excesso, acima do ponto ótimo, obtendo como consequência a redução da absorção de energia ao meio reacional, devido à opacidade cedida por essas partículas, inibindo a velocidade de reação na produção de hidrogênio.

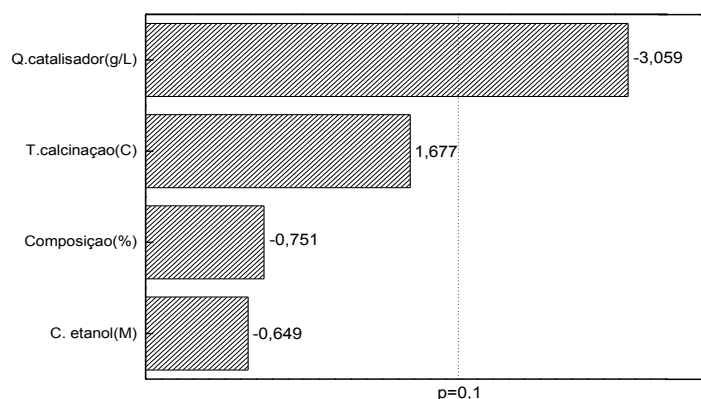


Figura 50 – Diagrama de Pareto para os efeitos das variáveis independentes sobre a atividade de hidrogênio

Na Figura 51 são apresentadas as superfícies de respostas que indica o comportamento para a produção de hidrogênio, mediante variações nas variáveis estudadas. Estas variáveis estão diretamente relacionadas com a atividade fotocatalítica e altas concentrações de quitosana, quando não forem convenientemente calcinadas, podem afetar o desempenho fotofotocatalítico mantendo uma permanência de uma camada superficial que dificultam a passagem de radiação eletromagnética e também, o acesso dos reagentes aos centros ativos. Isto demonstra que a adição do promotor em quantidades desejáveis tem influência significativa para o comportamento fotofotocatalítico. Na Figura 51(a) percebe-se que o aumento da temperatura de calcinação favorece o crescimento da produção de H_2 e que seu efeito é mais significativo que o da composição do catalisador. Na Figura 51(b) observou-se que a concentração de etanol exerceu menor influência quando comparada à quantidade de catalisador, não sendo desconsiderada a importância desta variável, pois é através da reforma a vapor de etanol que consiste a associação etanol mais água para a produção de hidrogênio e dióxido de carbono.

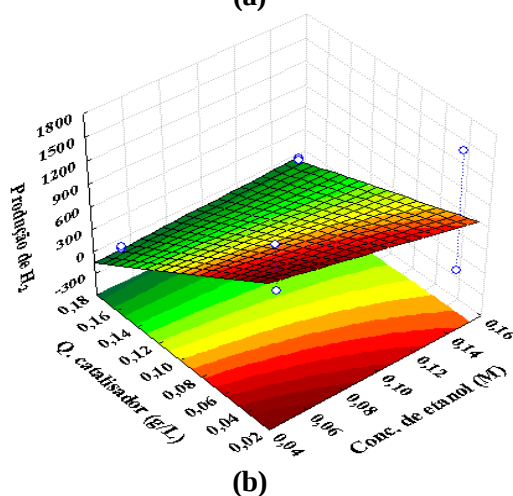
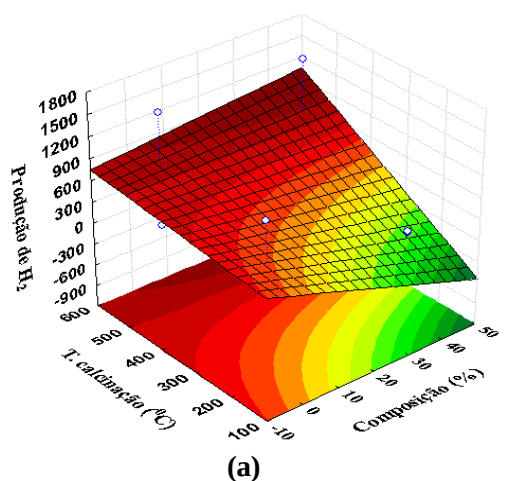


Figura 51 – Superfície de resposta (a) composição vs temperatura de calcinação (b) concentração de etanol vs quantidade de catalisador sobre a produção de H_2 .

5.3.2. Avaliação dos diferentes tipos de catalisadores sob diferentes condições de testes fotocatalíticos

A produção de hidrogênio foi avaliada a partir das variações nas condições experimentais através de um planejamento fatorial tipo fracionado. A Tabela 19 apresenta as variáveis e faixas estudadas, bem como os valores da produção máxima de H₂ no instante de tempo final de 4,5h de cada ensaio.

Tabela 19 – Produção máxima de H₂ no instante de tempo final da reação (t_{final}: 4,5h)

Alcance e nível				
Variáveis	Baixo (-1)	Central (0)	Alto (+1)	
Composição (%)	0	20	40	
T _C (°C)	200	350	500	
Concentração de etanol (M)	0,05	0,10	0,15	
Quantidade de catalisador (g/L)	0,03	0,10	0,17	
Design da matriz				
Composição (%)	T _C (°C)	(C ₂ H ₅ OH:H ₂ O) (M)	Quantidade de catalisador (g/L)	Produção de H ₂ (μmol.H ₂ /gTiO ₂)
-	-	-	-	1.021,96
0	0	0	0	94,58
+	+	+	+	110,76
-	-	+	+	86,14
+	+	-	-	1.604,49
0	0	0	0	82,08
+	-	-	+	26,26
+	-	+	-	50,30
-	+	-	+	56,40
-	+	+	-	1.611,15
0	0	0	0	132,79

T_C: temperatura de calcinação

A Figura 52 apresenta os resultados experimentais do desempenho do fotocatalisador (TiO₂ 200⁰C) na reação de produção de hidrogênio em μmolH₂/gTiO₂ em função do tempo de reação.

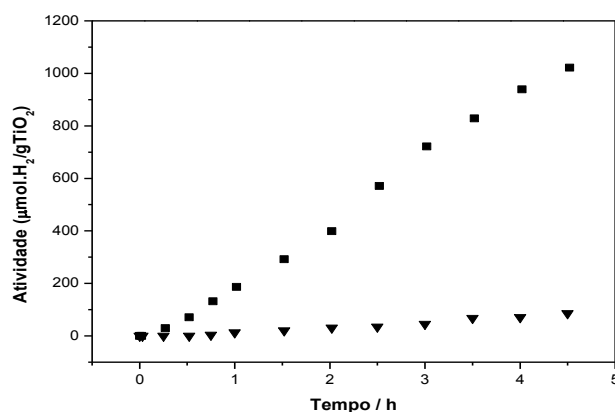


Figura 52 – Condições experimentais da atividade de hidrogênio do fotocatalisador TiO₂ 200⁰C: concentração de etanol e concentração de catalisador: ■ 0,05M (-1) e 0,03g/L (-1); ▼ 0,15M (+1) e 0,17g/L (+1).

Para a condição experimental, onde a concentração de etanol foi de 0,05M (-1) e concentração de catalisador de 0,03g/L (-1), a produção de H_2 foi de 1.021,96 $\mu\text{mol } H_2/\text{gTiO}_2$ depois de 4,5h de reação. Enquanto que, o mesmo catalisador, onde a concentração de etanol foi de 0,15M (+1) e concentração de catalisador de 0,17g/L (+1), apresentou produção de 86,14 $\mu\text{mol.H}_2/\text{gTiO}_2$ no mesmo instante de tempo de reação. De acordo com estes resultados observou-se que houve uma redução significativa na produção de H_2 de 92% do mesmo catalisador testado em diferentes condições experimentais. Este comportamento, possivelmente pode ter sido influenciado pela quantidade de sítios ativos presentes no catalisador TiO_2 200 $^\circ\text{C}$, mediante condição experimental no nível alto (0,15M e 0,17g/L), em não ser suficiente para conversão das moléculas reativas em contato com a superfície do catalisador diante do aumento da concentração de catalisador. Este fato também pode ocorrer agregação de partículas maiores, reduzindo a área de interface entre o substrato e o catalisador, promovendo redução da atividade de H_2 desta condição experimental, mediante diminuição do número de sítios ativos, comportamento semelhante foram observados nos estudos de NUERNBERG *et al.*, (2008).

A Figura 53 apresenta os resultados experimentais do desempenho do fotocatalisador (40%QTS/ TiO_2 200 $^\circ\text{C}$) na reação de produção de hidrogênio em $\mu\text{molH}_2/\text{gTiO}_2$ em função do tempo de reação.

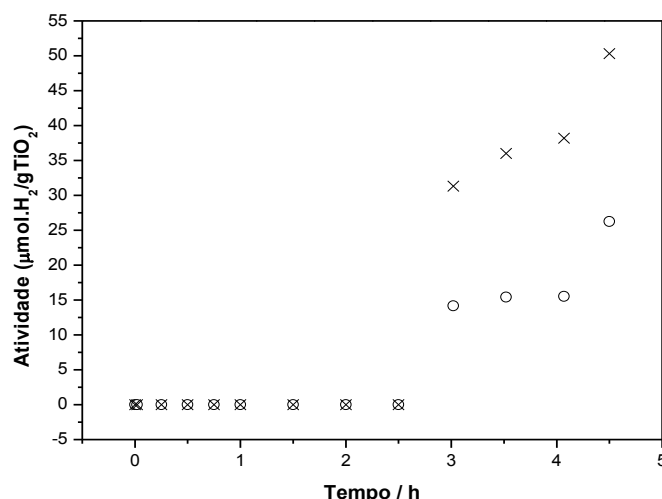


Figura 53 – Condições experimentais da atividade de hidrogênio do fotocatalisador 40%QTS/ TiO_2 200 $^\circ\text{C}$: concentração de etanol e concentração de catalisador: o 0,05M (-1) e 0,17g/L (+1); x 0,15M (+1) e 0,03g/L (-1).

Para a condição experimental, onde a concentração de etanol foi de 0,05M (-1) e concentração de catalisador 0,17g/L (+1), a produção de H_2 foi de 26,26 $\mu\text{mol.H}_2/\text{gTiO}_2$

depois de 4,5h de reação. Enquanto que, o mesmo catalisador, onde a concentração de etanol foi de 0,15M (+1) e concentração de catalisador de 0,03g/L (-1) apresentou uma produção de $50,30\mu\text{mol.H}_2/\text{gTiO}_2$ no mesmo instante de tempo de reação. De acordo com estes resultados observou-se que houve um aumento de 92% na produção de H_2 do mesmo catalisador testado em diferentes condições experimentais, proveniente da influência da quantidade de catalisador em nível baixo (-1), confirmado através do gráfico de pareto da Figura 50 a predominância da influência variável quantidade de catalisador sobre a produção de H_2 .

Para efeito comparativo com base nas condições experimentais dos catalisadores calcinados à 200°C , percebeu-se que mantendo a quantidade de catalisador e alterando-se a composição do catalisador de 0% para 40%, obteve-se menores valores de produção de H_2 , constatando que a influência da variável concentração de etanol teve menor influência sobre as demais variáveis, considerado o seu efeito praticamente constante, conforme apresentado na Figura 50. Este comportamento pode ser atribuído mais fortemente ao efeito da presença da quitosana na composição do catalisador. Verificou-se também que pode ter sido provocado pela quantidade de carbono de 3,58% (40%QTS/ TiO_2 200°C) detectado pela análise elementar (CHN) que ficou depositada na superfície do catalisador, bloqueando dessa forma parte dos sítios ativos disponíveis para que a reação ocorra, causando a perda da atividade catalítica que está estreitamente relacionada com o bloqueio dos sítios ativos, conforme observado por VALENTINI *et al.*, 2003.

Entretanto, outros fatores que possivelmente influenciaram na redução de produção de H_2 do catalisador 40%QTS/ TiO_2 200°C , foi a redução da cristalinidade observada no difratograma da Figura 47, atribuída à temperatura de calcinação em nível mínimo; mesmo apresentando maior valor de área superficial ($291,3\text{m}^2/\text{g}$) percebeu-se que esse parâmetro por si só, não foi determinante para a avaliação da produção de H_2 .

A Figura 54 apresenta os resultados experimentais do desempenho do fotocatalisador (TiO_2 500°C) na reação de produção de hidrogênio em $\mu\text{molH}_2/\text{gTiO}_2$ em função do tempo de reação.

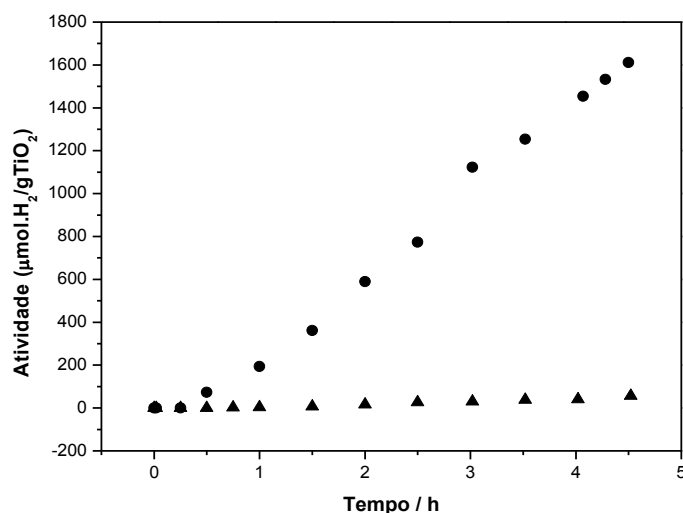


Figura 54 – Condições experimentais da atividade de hidrogênio do fotocatalisador TiO₂ 500⁰C: concentração de etanol e concentração de catalisador: • 0,15M (+1) e 0,03g/L (-1); ▲ 0,05M (-1) e 0,17g/L (+1).

Para a condição experimental, onde a concentração de etanol 0,15M (+1) e concentração de catalisador 0,03g/L (-1) apresentou uma produção de 1.611,15μmol.H₂/gTiO₂ no mesmo instante de tempo de reação. Enquanto que, o mesmo catalisador avaliado na condição experimental, onde a concentração de etanol foi de 0,05M (-1) e concentração de catalisador 0,17g/L (+1), a produção de H₂ foi de 56,40μmol.H₂/gTiO₂ depois de 4,5h de reação. De acordo com estes resultados de produção de H₂, observou-se que houve uma redução significativa na produção de H₂ de 97% do mesmo catalisador testado com a variável quantidade de catalisador diferente, constatando dessa forma a influência negativa da variável quantidade de catalisador em nível alto (+1).

A Figura 55 apresenta os resultados experimentais do desempenho do fotocatalisador (40%QTS/TiO₂ 500⁰C) na reação de produção de hidrogênio em μmolH₂/gTiO₂ em função do tempo de reação.

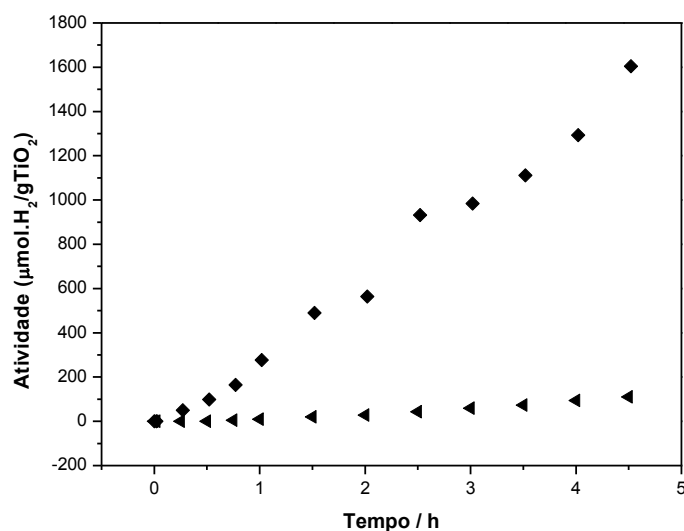


Figura 55 – Condições experimentais da atividade de hidrogênio do fotocatalisador 40%QTS/TiO₂ 500⁰C: concentração de etanol e concentração de catalisador: ◆ 0,05M (-1) e 0,03g/L (-1); ◄ 0,15M (+1) e 0,17g/L (+1).

Para a condição experimental, onde a concentração de etanol de 0,05M (-1) e a concentração de catalisador de 0,03g/L (-1), apresentou uma produção de 1.604,49μmol.H₂/gTiO₂. Enquanto que, o mesmo catalisador avaliado na condição experimental, onde a concentração de etanol de 0,15M (+1) e concentração de catalisador 0,17g/L (+1), a produção de H₂ foi de 110,76μmol.H₂/gTiO₂ depois de 4,5h de reação. De acordo com estes resultados observou-se que houve uma redução na produção de H₂ de 93% do mesmo catalisador testado em diferentes condições experimentais, evidenciando mais uma vez a influência negativa da quantidade de catalisador em nível baixo (+1) sobre a atividade de H₂, conforme mencionado anteriormente.

Comparando os fotocatalisadores calcinados à 500⁰C com e sem quitosana, com base nas condições experimentais, observou-se que mantendo a quantidade de catalisador e alterando-se a composição de catalisador de 0% para 40%, os valores de produção de H₂ foram bem próximos e significativos para a quantidade de catalisador em nível baixo (-1). Entretanto, observou-se que estes fotocatalisadores são estruturalmente e/ou morfológicamente semelhantes. Com isso, percebeu-se que a temperatura de calcinação em nível alto (500⁰C), possibilitou menor área superficial, promovendo maior produção de H₂, aumento do grau de cristalinidade correspondente aos planos da estrutura anatase verificado nos difratogramas e na microscopia eletrônica de transmissão. Esses resultados indicam que os fotocatalisadores tendem a se apresentar ativos em temperaturas de calcinação mais elevadas. Outro fator relevante

que justifica o uso da quitosana é por a mesma ser considerada um produto natural de baixo custo, biodegradável, renovável e de grande importância ambiental e econômica, conforme estudos de GOOSEN, 1996.

A Figura 56 apresenta os resultados experimentais do desempenho do fotocatalisador (20%QTS/TiO₂ 350⁰C) na reação de produção de hidrogênio em $\mu\text{molH}_2/\text{gTiO}_2$ em função do tempo de reação.

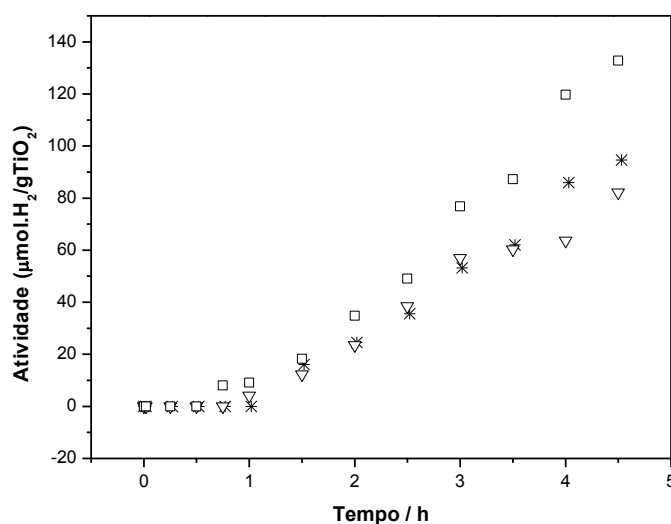


Figura 56 – Condições experimentais da atividade de hidrogênio do fotocatalisador 20%QTS/TiO₂ 350⁰C: □ * ▽ concentração de etanol: 0,10M (0) e concentração de catalisador: 0,10g/L (0).

Para as condições experimentais pertencentes ao ponto central do planejamento estatístico, pode-se perceber que os resultados das atividades de H₂ foram próximos, 94,58; 82,08 e 132,79 ($\mu\text{mol.H}_2/\text{gTiO}_2$) respectivamente, apresentando concentração etanol:água de 0,10 M (0) e quantidade de catalisador de 0,10g/L (0). Foi observada uma melhoria na atividade catalítica do catalisador 20%QTS/TiO₂ 350⁰C quando comparada com o catalisador 40%QTS/TiO₂ 200⁰C, justificada pela adição da quitosana em menor quantidade (20%) e calcinado em temperatura mais elevada (350⁰C). A temperatura de calcinação pode ter proporcionado uma uniforme distribuição da quitosana no TiO₂, permitindo livre acesso aos poros do catalisador, quando comparado com o aumento do teor de quitosana para 40%. Adicionalmente foi verificado que na caracterização estrutural-DRS, o catalisador 20%QTS/TiO₂ 350⁰C obteve o menor valor de energia de band gap (2,92eV). Deve-se salientar, que a absorção na região do visível, por si só, não garante que o catalisador terá uma boa atividade fotocatalítica. Este fato pode está atribuído à taxa de recombinação do par (elétron-lacuna), impossibilitando

assim que estas espécies ativas cheguem à superfície do catalisador, onde ocorrem as reações com as moléculas adsorvidas, conforme estudos relatados por IN *et. al.*, 2006.

Conforme se pode observar na Tabela 19, a máxima produção de hidrogênio observada ao final do tempo de reação de 4,5h foi de 1.611,15 μ mol/gTiO₂ para o fotocatalisador TiO₂ 500⁰C com condição experimental, em que a concentração de etanol foi de 0,15M (+1) e a concentração de catalisador foi de 0,03g/L (-1), seguido da produção de hidrogênio de 1.604,49 μ mol/gTiO₂ para o fotocatalisador 40%QTS/TiO₂ 500⁰C, referente à condição experimental em que a concentração de etanol:água foi de 0,05M (-1) e a concentração de catalisador foi de 0,03g/L (-1) que foi de 1.604,49 μ mol/gTiO₂. Estes resultados nos indicam uma influência significativa da utilização de menor quantidade de catalisador durante a reação de reforma fotocatalítica do etanol e a temperatura de calcinação utilizada em nível alto.

Segundo BOND, 1987, a atividade catalítica ideal é quando os sítios ativos dos fotocatalisadores não interagem fortemente com os produtos intermediários da reação, de modo a inibir a sua adsorção na superfície do catalisador, dificultando assim o início das reações indesejáveis.

5.3.3. Avaliação da influência da quantidade de catalisador sob diferentes condições de testes fotocatalíticos

Nesta seção será analisada a influência da quantidade de catalisador sobre o desempenho dos fotocatalisadores nas condições experimentais aplicadas para a produção de hidrogênio.

A Figura 57 apresenta os resultados experimentais do desempenho dos fotocatalisadores com concentração de etanol em nível alto de 0,15M (40%QTS/TiO₂ 500⁰C e TiO₂ 200⁰C) e com concentração de etanol em nível baixo de 0,05M (40%QTS/TiO₂ 200⁰C e TiO₂ 500⁰C) sob a influência da quantidade de catalisador em nível alto de 0,17g/L.

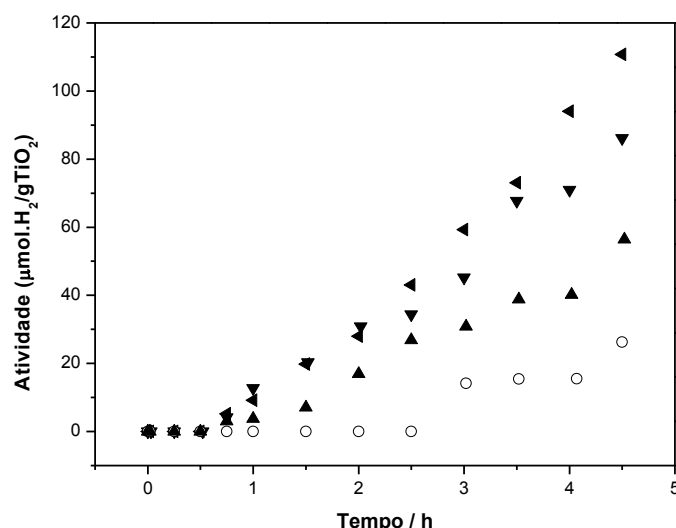


Figura 57 – Condições experimentais da atividade de hidrogênio dos fotocatalisadores com quantidade de catalisador em nível alto (+1): 0,17g/L: ◄ 40%QTS/TiO₂ 500⁰C (0,15M); ▼ TiO₂ 200⁰C (0,15M); ○ 40%QTS/TiO₂ 200⁰C (0,05M) e ▲ TiO₂ 500⁰C (0,05M).

Observou-se que os maiores valores de produção de hidrogênio foram obtidos com a variável quantidade de catalisador em nível baixo (0,03g/L), porém foi realizada uma análise para as condição de maior quantidade de fotocatalisador (0,17g/L). Se por um lado, uma grande quantidade de fotocatalisador pode bloquear a radiação eletromagnética diminuindo a excitação dos elétrons, por outro lado, devido a presença de uma maior quantidade de moléculas de etanol em solução e, adsorvidas na superfície do fotocatalisador, pode dificultar o acesso aos sítios ativos para outras moléculas reagentes, podendo considerar-se um fenômeno de desativação fotocatalítica, diminuindo a fotoatividade.

Baseado nos resultados experimentais, sob condição considerada desfavorável para a produção de hidrogênio ao utilizar quantidade de catalisador em nível alto (0,17g/L), observou-se que ao modificar a composição com a temperatura de calcinação em nível alto (500⁰C), foi possível perceber que o catalisador sem quitosana com temperatura de calcinação em nível alto (+1) a produção de hidrogênio foi de 56,40μmol/gTiO₂ (TiO₂ 500⁰C) e para o catalisador com quitosana em nível alto (40%) e temperatura de calcinação em nível alto (+1) a produção de hidrogênio foi de 110,76μmol/gTiO₂, foi possível favorecer uma maior produção de hidrogênio (aproximadamente 97%) com o catalisador de 40%. Para os catalisadores com temperatura de calcinação em nível baixo (200⁰C) observou-se que a produção de hidrogênio com o catalisador catalisador sem quitosana com temperatura de calcinação (200⁰C) a produção de hidrogênio foi de 86,14μmol/gTiO₂, enquanto que para o

catalisador com quitosana em nível alto (40%) com a mesma temperatura de calcinação (200⁰C) a produção de hidrogênio foi de 26,26 μ mol/gTiO₂, obtendo uma redução de aproximadamente 70%, justificado pela composição da quitosana em nível alto (+1) associado à temperatura de calcinação em nível baixo (-1), tornando a estrutura do catalisador menos cristalina como observado nos difratogramas realizados da análise DRX.

A Figura 58 apresenta os resultados experimentais do desempenho dos fotocatalisadores com concentração de etanol em nível alto de 0,15M (40%QTS/TiO₂ 200⁰C) e com concentração de etanol em nível baixo de 0,05M (TiO₂ 200⁰C; 40%QTS/TiO₂ 500⁰C e TiO₂ 500⁰C) sob a influência da quantidade de catalisador em nível baixo (0,03g/L).

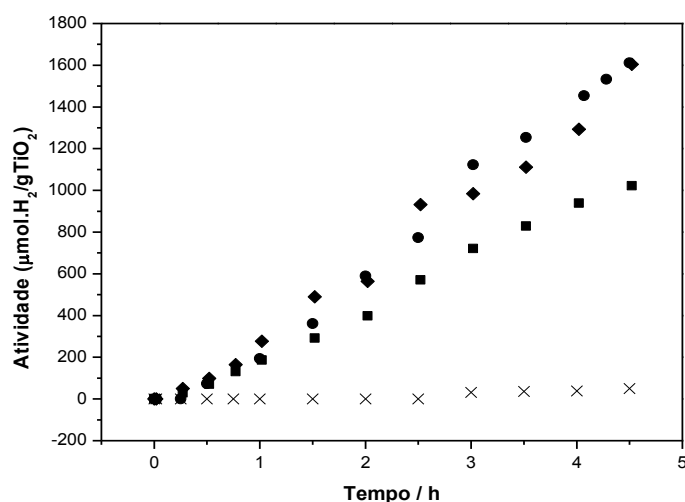


Figura 58 – Condições experimentais da atividade de hidrogênio dos fotocatalisadores com quantidade de catalisador em nível baixo (-1): 0,03g/L: ■ TiO₂ 200⁰C (0,05M); ◆ 40%QTS/TiO₂ 500⁰C (0,05M); × 40%QTS/TiO₂ 200⁰C (0,15M) e ● TiO₂ 500⁰C (0,05M)

Percebeu-se que, as condições experimentais com concentração de etanol em nível baixo (-1) sob as condições de quantidade de catalisador em nível baixo (-1), a produção de hidrogênio foi considerada maior para os seguintes catalisadores: 1.021,96 μ molH₂/gTiO₂ (TiO₂ 200⁰C); 1.604,49 μ molH₂/gTiO₂ (40%QTS/TiO₂ 500⁰C) e 1.611,15 μ molH₂/gTiO₂ (TiO₂ 500⁰C) comparada à condição experimental com concentração de etanol em nível alto (+1) que foi de 50,30 μ molH₂/gTiO₂, pois mesmo a uma condição favorável devido ao efeito de interação das variáveis mais influentes no processo, houve influência também da composição da quitosana em nível alto (+1) e da temperatura de calcinação em nível baixo (-1).

A Figura 59 apresenta o resultado de produção de hidrogênio do fotocatalisador 20%QTS/TiO₂ 350⁰C, que foi testado na condição experimental intermediária com concentração de etanol de 0,10M e concentração de catalisador de 0,10g/L.

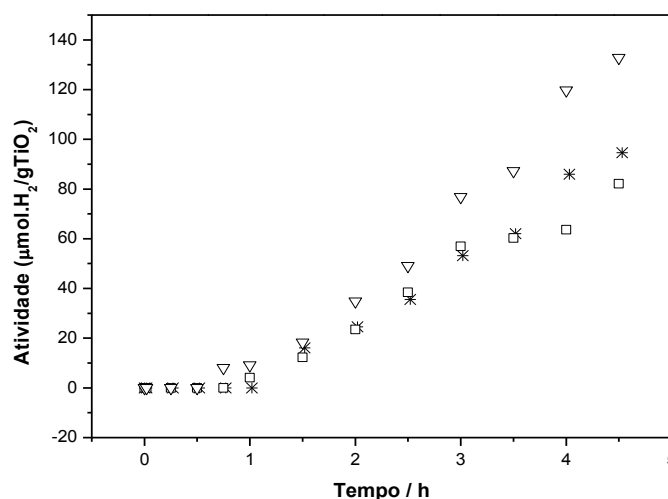


Figura 59 – Condições experimentais da atividade de hidrogênio dos fotocatalisadores com quantidade de catalisador em nível central (0,10g/L)

Observou-se valores próximos na atividade fotocatalítica, devido aos testes de reprodutibilidade no ponto central. Esta condição no ponto central apresenta valores de produção de H₂ intermediários quando comparados com os fotocatalisadores que foram testados variando a quantidade de fotocatalisador, nível mais baixo e mais alto. Em termos de valores de hidrogênio produzido, variando a quantidade de fotocatalisador, podemos classificar em ordem crescente os resultados obtidos: nível Alto (+1 ou 0,17g/L) < nível Central (0 ou 0,10g/L) < nível Baixo (-1 ou 0,03g/L).

A Figura 60 apresenta os resultados da avaliação dos catalisadores na produção de μmolesH₂/gTiO₂ na reação de reforma fotocatalítica de etanol utilizando luz visível. Nesta figura pode-se observar que os fotocatalisadores podem ser analisados em dois subgrupos: os que proporcionaram maior (Figura 60a) e menor rendimento (Figura 60b) de reação com identificação dos níveis de concentração de etanol e de concentração de catalisador. Os fotocatalisadores que apresentaram menor produção de μmol.H₂/gTiO₂, foram o 40%QST/TiO₂ 200⁰C e o 20%QTS/TiO₂ 350⁰C, os quais praticamente mantiveram constante a produção de H₂ durante todo o intervalo de tempo em que a reação transcorreu. O segundo subgrupo é representado pelos fotocatalisadores 40%QTS/TiO₂ 500⁰C, TiO₂ 500⁰Cpuro e o TiO₂ 200⁰C puro. O desempenho do TiO₂ calcinado a 200⁰C até 2h de reação assemelha-se aos catalisadores 40%QTS/TiO₂ 500⁰C, TiO₂ 500⁰C, porém deste momento em diante o TiO₂ 200⁰C puro proporcionou

menor taxa de produção de hidrogênio no decorrer da reação. Os fotocatalisadores que apresentaram maior fotoatividade na produção de $\mu\text{mol.H}_2/\text{gTiO}_2$ foram: 40%QTS/TiO₂ 500⁰C e TiO₂ 500⁰C, os quais apresentaram uma estrutura mesoporosa com tamanho de poros semelhantes de 2,94nm e 3,09nm respectivamente. Estes mesmos fotocatalisadores através da análise de DRX mostraram maiores tamanhos de cristais 15,4nm (40%QTS/TiO₂ 500⁰C) e 32,7nm (TiO₂ 500⁰C); e apesar dos resultados das isotermas de N₂ apresentarem menores áreas BET 81,2m²/g e 109,2m²/g atribuído à temperatura de calcinação em nível alto (500⁰C).

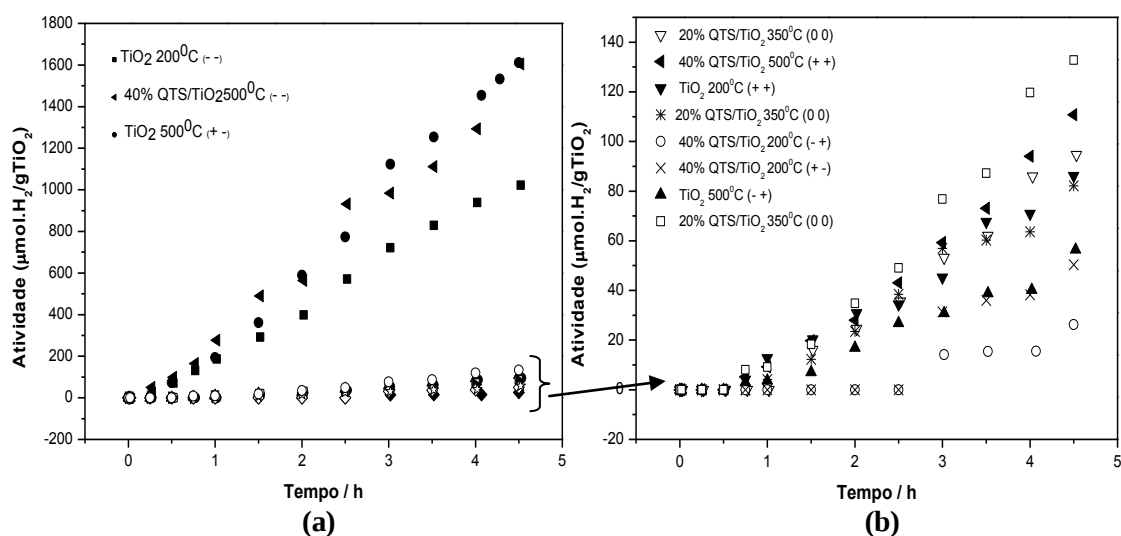


Figura 60 – Evolução da produção de hidrogênio de todas as condições experimentais **(a)** fotocatalisadores com maiores valores de produção de H₂ e **(b)** fotocatalisadores com menores valores de produção de H₂ em gráfico ampliado.

(níveis: concentração de etanol; quantidade de catalisador)

CAPÍTULO 6

6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Neste trabalho foram preparados catalisadores a base de TiO_2 suportados em quitosana com a adição de 20% e 40% como promotor com teores de até 40% em massa. Os materiais foram caracterizados pelas técnicas de CHN, DRX, DRS, BET, TG/DTA, MEV e MET para serem aplicados na reforma a vapor de etanol para produção de hidrogênio para investigação da atividade catalítica.

Foi possível estudar a influência das condições experimentais durante a etapa de preparação de catalisadores a partir do estudo estatístico da influência das variáveis tais como, temperatura de calcinação e composição da quitosana sobre as propriedades textural, estrutural e superficial destes materiais. O estudo estatístico dos resultados obtidos das caracterizações destaca o benefício da utilização da quitosana na composição do fotocatalisador, além dos benefícios que a mesma apresenta relacionados aos aspectos econômicos e ambientais. Este estudo ressalta a importância da utilização do planejamento multivariado que não negligencia a interação entre as variáveis, como ocorre na realização dos experimentos um por vez. Foi possível observar a correlação entre as principais variáveis na etapa ocorre na realização dos experimentos um por vez.

Foi possível observar a correlação entre as principais variáveis na etapa de preparação e testes dos catalisadores, bem como avaliar os efeitos sinérgicos e antagônicos entre as variáveis. As condições de preparação foram mais favoráveis quando da utilização da quitosana em mínimas proporções (até 20%) e temperaturas de calcinação intermediárias (em torno de 350°C e superior até 500°C). Baseando-se nas propriedades físico-químicas, estas condições visam à obtenção de fotocatalisadores com melhor atividade em etapa posterior de testes fotocatalíticos.

Entretanto, foi possível observar que, a associação dos planejamentos experimentais baseados nas etapas de preparação e de reação, permitiu avaliar a produção de hidrogênio durante a reforma fotocatalítica do etanol, enfatizando que a influência de apenas uma variável resposta não garante que o catalisador terá uma boa atividade fotocatalítica, sendo assim necessária uma avaliação conjunta das variáveis.

A máxima produção de hidrogênio observada ao final do tempo de reação de 4,5h foi de $1.611,15\mu\text{mol/gTiO}_2$ para os fotocatalisadores TiO_2 500°C com concentração de etanol de 0,15M e concentração de catalisador de 0,03g/L. Em seguida destacou-se também a evolução da produção de hidrogênio de $1.604,49\mu\text{mol/gTiO}_2$ referente à condição experimental onde a concentração de etanol foi de 0,05M e a concentração de catalisador é de 0,03g/L. Estes resultados indicaram uma influência significativa da utilização da quantidade de catalisador em nível baixo (-1) durante a reação de reforma fotocatalítica do etanol e a temperatura de calcinação utilizada em nível alto (+1).

Observou-se que a influência do etanol não foi significativa para o aumento do rendimento de reação, entretanto não deve ser desconsiderada, uma vez que é imprescindível para que ocorra a reação de reforma.

A adição da quitosana em menor quantidade (20%) e calcinada em temperatura mais elevada (350°C), atribuiu uma uniforme distribuição da quitosana no TiO_2 , permitindo livre acesso aos poros do catalisador, quando comparado com o aumento do teor de quitosana de 40%. Adicionalmente foi verificado que na caracterização estrutural-DRS, o catalisador 20%QTS/ TiO_2 350°C obteve o menor valor de energia de band gap ($2,92\text{eV}$). Portanto, observou-se que a absorção na região do visível, por si só, não garante que o catalisador terá uma boa atividade fotocatalítica, podendo está atribuído a outros fatores, tais como taxa de recombinação do par (elétron-lacuna), impossibilitando assim que estas espécies ativas cheguem à superfície do catalisador, onde ocorrem as reações com as moléculas adsorvidas.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADÁN, C.; MARTÍNEZ-ARIAS, A.; FERNÁNDEZ-GARCÍA, M.; BAHAMONDE, A.; *Appl. Catal., B*, p. 76-395, 2007.

ALFANO, O. M.; BAHNEMANN, D.; CASSANO, A. E.; DILLERT, R.; GOSLICH, R. Photocatalytic in water environments using artificial and solar light. *Catalysis Today*, v. 58, p. 199-230, 2000.

ALPERT, D. J.; SPRUNG, J. L.; PACHECO, J. E.; PRAIRIE, M. R.; REILLY, H. E.; MILNE, T. A.; NIMLOS, M. R. Sandia National Laboratories work in solar detoxification of hazardous wastes. *Solar Energy Materials*, v. 24, p. 594-607, 1991.

ALVES, O. L. Caracterização de catalisadores por UV-Vis DRS. Campinas: LQES – UNICAMP, 21 p, 2001. (Relatório técnico, CP-6154).

ARMOR, J.N. *Catalysis and the hydrogen economy. Catalysis letter* .Vol. 101, n 3-4, p.131-135, 2005.

ASHOKKUMAR, M. An overview on semiconductor particulate systems for photoproduction of hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*. Volume 23, Issue 6, p. 427-438, June 1998.

ASILTURK, M.; SENER, S. TiO₂-activated carbon photocatalysts: Preparation, characterization and photocatalytic activities. *Chemical Engineering Journal* 180, p. 354-363, 2012.

AUPRETRE, F.; DESCORME, C; DUPREZ, D.; CASANAVE, D.; UZIO, D. *J. Catal.* p. 233-464, 2005.

AUPRETRE, F.; DESCORME, C.; DUPREZ, D. Bio-ethanol catalytic reforming over supported metal catalysts. *Catalysis Communications*, v. 3, p. 263-267, 2002.

AUSTIN, PR. Chitin solvents and solubility parameters. In: Zikakis JP, editor. Chitin and chitosan and related enzymes. *Orlando: Academic Press, Inc.*; p. 227–37, 1984.

AZEVEDO, E. B. **Identificação e Toxicidade de Intermediários Formados na Degradação Fotocatalítica e na Ozonização de Fenol em Meio Salino.** Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2003.

BADRAN, O.; SALAYMEH, A.; TOUS, Y.E.; ABDALA, W. Design and testing of an innovative solar radiation measurement device. *Energy Conversion and Management* 51; p. 1616–1620, 2010.

BAHRUJI, H.; BOWKER, M.; DAVIES, P. R.; MAZROAI, L. S.; DICKINSON, A.; GREAVES, J.; JAMES, D.; MILLARD, L. PEDRONO, F. Sustainable H₂ gas production by photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 216; p. 115–118, 2010.

BAKIRCI, K. Models of solar radiation with hours of bright sunshine: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13; p. 2580–2588, 2009.

BAHNEMANN, D. Photocatalytic water treatment: solar energy applications. *Solar Energy*, v. 77, p. 445-459, 2004.

BARROS, F.C.; CAVALCANTE, R.M.; CARVALHO, T.C.; DIAS, F.S.; QUEIROZ, L.C.G.; VASCONCELLOS, L.C.G e NASCIMENTO, R.F. Produção e Caracterização de Esfera de Quitosana modificada quimicamente. *Revista Iberoamericana de Polímero* Volumen 7(4), Diciembre de 2006.

BEKBOLET, M.; LINDNER, M.; WEICHGREBE, D.; BAHNEMANN, D. W. Photocatalytic detoxification with the Thin-Film Fixed-Bed Reactor (TFFBR): clean-up of highly polluted landfill effluents using a novel TiO₂-photocatalyst. *Solar Energy*, v. 56, n. 5, p. 455-69, 1996.

BHATKHANDI, D. S., PANGARKAR, V.G., BEENACKERS, A.A.C.M. “Photocatalytic Degradation for Environmental Applications - A Review”. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 77, p. 102-116, 2001.

BI, J.-L.; HONG, Y.-Y.; LEE, C.-C.; YEH, C.-T.; WANG, C.-B. Novel zirconia-supported catalysts for low-temperature oxidative steam reforming of ethanol. *Catalysis Today*. Vol. 129, p. 322-329, 2007.

BICKLEY, R. I.; CARRENO, T. G.; LEES, J. S.; PALMISANO L., T e TILLEYD, R. J. D. A Structural Investigation of Titanium Dioxide Photocatalysts. *JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY* 92, p. 178-190, 1991.

BIEBER, H., GILLIOT, P., GALLART, M., KELLER, N., KELLER, V., COLIN, S.B., PIGHINI, C., MILLOT, N. Temperature dependent photoluminescence of photocatalytically active titania nanopowders. *Catalysis Today* 122, p. 101–108, 2007.

BOND, G. C., Heterogeneous Catalysis: Principles and applications. 2^a ed. 1987, Clarendon Press: Oxford.

BRAGA, T. P.; GOMES, E. C. C.; SOUSA, A. F. D.; CARRENO, N. L. V.; LONGHINOTTI, E.; VALENTINI, A. Synthesis of hybrid mesoporous spheres using the chitosan as template. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 355(14), p. 860-866, 2009.

BRUNAUER, L.; DEMING, W. E. On a theory of the van derWaals adsorption of gases. *J. Am. Chem. Soc.* 62, p. 1723–1732, 1940.

CAI, W., WANG, F., VAN Veen, A. C., PROVENDIER, H., MIRODATO, C., SHEN, W. Autothermal reforming of ethanol for hydrogen production over an Rh/CeO₂ catalyst. *Catalysis Today*, 138, p. 152-156, 2008.

CAMPANA, S.P.; DESBRIÈRES, J. Chitin, Chitosan and Derivatives. *Natural Polymers and Agrofibers Composites*; (E. Frollini; A. LLeão; L.H.C. Mattoso eds.), USP; UNESP; EMBRAPA. p. 41-71, 2000.

CARP, O.; HUISMAN, C.L.; RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry* 32, p. 33–177, 2004.

CASSANO, A. E., ALFANO, O.M. “Reaction Engineering of Suspended Solid Heterogeneous Photocatalysis Reactors”. *Catal. Today*, v. 58, n. 2–3 (May), p. 167-197, 2000.

CENTRO DE REFERÊNCIA PARA ENERGIA SOLAR E EÓLICA SÉRGIO DE SALVO BRITO (CRESEB/CEPEL). Brasília: 2003. [Homepage Institucional]. Disponível em: <http://www.cresesb.cepel.br/tutorial/solar/apstenergiasolar.htm>. Acesso em: 28 fev. 2012.

Centro Nacional de Referência em Energia do Hidrogênio (CENEH). Disponível em: http://www.ceneh.org/ceneh/index.php?option=com_content&view=article&id=49&Itemid=146&lang=pt. Acesso em 13 fev. 2013.

CHEN, D.; RAY, A.K. Photodegradation Kinetics of 4-nitrophenol in TiO₂ suspension. *Water Research*, v. 32, n. 11, p. 3223-3234, 1998.

CHEN, Y.; LEE C.; YENG M.; CHIU H. The effect of calcination temperature on the crystallinity of TiO₂ nanopowders. *Journal of Crystal Growth* 247, p. 363–370, 2003.

CHOI, W. “Pure and modified TiO₂ photocatalysts and their environmental applications”. *Catalysis Surveys from Asia* v. 10 n.1 p. 16-28, 2006.

CHONG, M. N.; JIN, B.; CHOW, C. W. K.; SAINT, C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Research* 44; p. 2997-3027, 2010.

CHOWDHURY, A.; KUDOB, A.; TAKESHI, F.; CHENB, M.; ADSCHIRI. Nano-twinned structure and photocatalytic properties under visible light for undoped nanotitania synthesised by hydrothermal reaction in water–ethanol mixture. *J. of Supercritical Fluids* 58, p. 136–141, 2011.

CLAVERIE, J.; VERNIOLLE, J.; CAMPET, G.; DOURMEC, J. P.; HAGENMULLER, P. *Mater. Res. Bull.* 16, 1019, 1981.

DAVIS, A.P., HUANG, C.P. Removal of phenols from water by a photocatalytic oxidation process. *Water Sci. Technol.*, v. 21, p. 455-464, 1989.

DENG, X.; SUN, J.; YU, S.; XI, J.; ZHU, W.; QUI, X.; Steam reforming of ethanol for hydrogen production over NiO/ZnO/ZrO₂ catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 33, p. 1008-1013, 2008.

DEZOTTI, M. Técnicas de Controle Ambiental em Efluentes Líquidos (Apostila). Rio de Janeiro: PEQ/COPPE/UFRJ, 2003.

DINCER, I; ROSEN, MA. Thermodynamic aspects of renewable and sustainable development. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*: 9(2), p.169–89, 2005.

DIJKSTRA, M.F.J.; BUWALDA, H.; JONG, A.W.F.; MICHORIUS, A.; WINKELMAN, J.G.M.; BEENACKERS, A.A.C.M. Experimental comparison of three reactor designs for photocatalytic water purification. *Chemical Engineering Science*, v. 56, p. 547-555, 2001.

DUFFIE, J.A.; BECKMAN, W.A. Solar engineering of thermal processes. 2 Ed. New York: John Wiley & Sons, 1991.

EPA. Advanced Photochemical Oxidation Processes. Dezembro de 1998.

EPE - National Energy Research Company, 2010. National Energy Balance 2009, EPE: RiodeJaneiro. Base year 2009.

Estudo Prospectivo em Hidrogênio II, 2010. Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2010. (Documento propositivo de base do TR do Estudo do CGEE)

FELT, O.; BURI, P.; GURNY, R. Chitosan: a unique polysaccharide for drug delivery. *Drug Dev. Ind. Pharm.*, v. 24, p. 979-993, 1998.

FORSBERG, C. Futures for hydrogen produced using nuclear energy. *Progress in Nuclear Energy*, v. 47, p. 484-495, 2005.

FOX, M.A., DULAY, M. T. “Heterogeneous Photocatalysis”. *Chemical Reviews*, v. 93, pp. 341-357, 1993.

FRANK, S.N., BARD, A.J. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide and sulfite in aqueous solutions at semiconductor powders. *J. Phys. Chem.* 81, p. 1484-1488, 1977a.

FREEPONS, D. Enhancing food production whit chitosan seed-coating technology. In: MUZZARELLI, R.; JEUNIAUX, C.; GOODAY, G. W. (Ed). Chitin in nature technology. New York: Plenum Press. p. 129-139, 1986.

FUJISHIMA, A.; HASHIMOTO, K.; WATANABE, T. TiO₂ Photocatalysis. *Fundamentals and Applications*. Tokyo: BKC. p. 14–176, 1999.

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

FUJISHIMA, A.; KOHAYAKAWA, K.; HONDA, K. Hydrogen production under sunlight with an electrochemical photocell. *J Electrochem Soc* 9, p. 122-1487, 1975.

FUJISHIMA, A.; OHTSUKI, J.; YAMASHITA, T.; HAYAKAWA, S. *Photomed Photobiol*: 8:45; 1986.

FUJISHIMA, A.; RAO, T.N.; TRYK, D.A. Titanium dioxide photocatalysis. *J Photochem Photobiol C: Photochem Rev*; 1:1-21; 2000.

FUJISHIMA, A.; ZHANG, X. Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches. *Comptes Rendus Chimie*. v. 9, p. 750-760, 2006.

FUJISHIMA, A.; ZHANG, X.; TRYK, D.A. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena . *Surface Science Reports* 63, 515, 2008.

GÁLVEZ, J. B.; RODRÍGUEZ, S. M.; GASCA, C. A. E.; BANDALA, E. R.; GELOVER, S.; LEAL, T. Purificación de aguas por fotocatálisis heterogénea: estado Del arte. In: Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea, *Red CYTED VIII-G*. Ed. Miguel A. Blesa. Cap. 3, p. 51-76, 2001a.

GÁLVEZ, J. B.; RODRÍGUEZ, S. M.; PERAL, J.; SÁNCHEZ, B.; CARDONA, A. I. Diseño de reactores para fotocatálisis: evaluación comparativa de las distintas opciones. In: Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea, *Red CYTED VIII-G*. Ed. Miguel A. Blesa. Cap. 11, p. 243-66, 2001b.

GAO, T.; FJELLVAG, H. & NORBY, P. Crystal structure of titanate nanotubos: A Raman scattering study. *Inorganic Chemistry*, 48: 1423, 2009.

GIMÉNEZ, J.; CURCÓ, D.; MARCO, P. Reactor Modelling in the Photocatalytic Oxidation of Wastewater. *Water Science and Technology*, v. 35, n. 4, p. 207-213, 1997.

GOOSEN, M. E. A. Applications of chitin and chitosan. *Technomic Publishing Company, Lancaster*, 1996.

GOSLICH, R.; DILLERT, R.; BAHNEMANN, D. Solar water treatment: principles and reactors. *Water Science and Technology*, v. 35, n. 4, p. 137-148, 1997.

GRATZEL, M. Nanocrystalline ceramic films for efficient conversion of light into electricity. *J Sol-Gel Sci Technol*; 2:673-7, 1994.

GUIBAL, E. Metal ion interactions with chitosan - a review. *Separation Purification Technology* 38, p. 43-74, 2004.

GUIBAL, E. *Prog. Polym. Sci.* 30, p. 71-109, 2005.

HARYANTO, A.; FERNANDO, S.; MURALI, N.; ADHIKARI, S. Current status of hydrogen production techniques by steam reforming of ethanol: a review. *Energy & Fuels*, v.19, 2098, 2005.

HATAKEYAMA, T., QUINN, F.X. Thermal Analysis, John Wiley and Sons, Chichester, England, 1994.

HENDERSON, M.A. A surface science perspective on TiO₂ photocatalysis. *Surface Science Reports* 66; p. 185–297, 2011.

HERRMANN, J.M. Fundamentals and misconceptions in photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 216, p. 85–93, 2010.

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.

HERRMANN, J. M.; GUILLARD, C.; PICHAT, P. Heterogeneous photocatalysis: An emerging technology for water treatment. *Catalysis Today*. v. 17, p. 7-20, 1993.

HERRMANN, J. M. Heterogeneous Photocatalysis:state of the art and present applications. *Topics in Catalysis*, v. 34, n. 1-4, p. 49-65, 2005.

HIRANO, S. Wet-spinning and applications of functional fibers based on chitin and chitosan. In: Arguelles-Monal W, editor. Natural and synthetic polymers: challenges and perspectives. *Macromol Symp*, vol. 168. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH; p. 21–30, 2001.

HOFFMANN, M. R., MARTIN, S. T., CHOI, W. “Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis”. *Chem. Rev.*, v. 95, n. 1, p. 69–96, 1995.

HOFSTADLER, K.; BAUER, R.; NOVALIC, S.; HELSLER, G. New reactor design photocatalytic wastewater treatment with TiO₂ immobilized on fused-silica glass fibers: photomineralization of 4-chlorophenol. *Environmental Science and Technology*, v. 28, n. 4, p. 670-74, 1994.

HSIAV, CY.; LEE, CL.; OLLIS DF.; *CATAL, J*: 82:418, 1983.

HUANG, L., XIE, J., CHEN, R., CHU, D., CHU, W., HSU, A. T. Effect of iron on durability of nickel-based catalysts in auto-thermal reforming of ethanol for hydrogen production. *Int. J. of Hydrogen Energy* (2008), doi:10.1016/j.ijhydene, 2008.

HUANG, L. H.; SUN, C.; LIU, Y. L. *Appl. Surf. Sci.* 253, p. 7029, 2007.

IN, S.; ORLOV, A.; GARCIA, F.; TIKHOV, M.; WRIGHT, D. S.; LAMBERT, R. M. *Chem. Commun.* 4236, 2006

JOSHI, A.S; DINCER, I; REDDY, B.V. Solar hydrogen production: A comparative performance assessment. *International Journal of Hydrogen Energy* 36, 2011.

KARAKITSOU, K.E., VERYKIOS, X.E. Effects of alervalent cation doping of titania on its performance as a photocatalyst for water cleavage. *J. Phys. Chem.* 97, p. 1184–1189, 1993.

KONDARIDES, D. I.; DASKALAKI, V. M.; PATSOURA, A.; VERYKIOUS, 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.

KREUTLER, B.; BARD, A.J. *J Am Chem Soc*: 100:4317, 1978.

KUCHEROV, A.V.; KRAMAREVA, N.V.; FINASHINA, E.D.; KUSTOV, L.M.; *J. Mol. Catal. A* 198, 377, 2003.

KUGAI, J., SUBRAMANI, V., SONG, C., ENGELHARD, M. H., CHIN, Y. –H. Effects of nanocrystalline CeO₂ supports on the properties and performance of Ni–Rh bimetallic catalyst for oxidative steam reforming of ethanol. *Journal of Catalysis*, 238, p. 430-440, 2006.

KUMAR RAVI, M.N.V. A review of chitin and chitosan applications. *Reactive & Functional Polymers* 46, p. 1–27, 2000.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S.G.; DURAN, N. Novas tendências para o tratamento de efluentes têxteis. *Química Nova*, 25, p. 72-82, 2002.

LABORATORIO DE EVALUACIÓN SOLAR. Heliógrafo.jpg. Universidad Tecnica Federico Santa Maria (Chile), 2006. Largura: 167 pixels. Altura: 188 pixels. 96 dpi. 24 BIT RGB. 59,73KB. Disponível em: <http://www.labsolar.utfsm.cl/instrumentos/heliografo.html>. Acesso em: 28 fev. 2012.

LI, Y.; SUN, X.; LI, H.; WANG, S.; WEI, Y. Preparation of anatase TiO₂ nanoparticles with high thermal stability and specific surface area by alcohothermal method. *Power Technology* 194, p. 149-152, 2009.

LIM, S. T., KIM, T. W., HUR, S. G., et al. “Effects of p- and d- block metal cosubstitution on the electronic structure and physicochemical properties of InMO₄ (M= Nb and Ta) semiconductors”. *Chemical Physics Letters*, 2006.

LIN, D.; GUO-XI, C.; YING, M.; XIA-LIN, J.; GUO-TIAN, Y.; SHAO-KANG, G.; *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 19, 1583, 2009.

LINARDI, M. Hidrogênio e Células a Combustível. *Economia e Energia*, v. 12, n. 66, p. 15-32, fev-mar., 2008.

LITTER, M. Heterogeneous photocatalysis (Review). *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 23, p. 89-114, 1999.

LIU, H.; LIU, G.; XIE, G.; ZHANG, M.; HOU, Z.; HE, Z. *Appl. Surf. Sci.* 257, 3728, 2011.

MALATI, M. A.; WONG, W. K. *Surf. Technol.* 22, 305, 1984.

MARUSKA, H. P.; GHOSH, A. K. *Solar Energy Mater.* 1, 237, 1979.

MATSUNAGA, T.; TOMATO, R.; NAKAJIMA, T.; WAKE, H.; *FEMS Microbiol Lett*: 29:211, 1985 .

MIDILLI, A; DINCER, I. Key strategies of hydrogen energy systems for sustainability. *International Journal of Hydrogen Energy*: 32(5):511–24, 2007.

MIDILLI, A.; DINCER, I. Hydrogen as a renewable and sustainable solution in reducing global fossil fuel consumption. *International Journal of Hydrogen Energy* 33; p. 4209 – 4222, 2008.

MILLS, A., DAVIES, R. H., WORSLEY, D. “Water Purification by Semiconductor Photocatalysis”. *Chem. Soc. Rev.*, v. 22, n. 6 (Dec), pp. 417– 425, 1993a.

MOREIRA, R.F.P.M. Fotocatálise Heterogênea. Rede de Catálise Norte/Nordeste – Sociedade Brasileira de Catálise – Regional 1 – 6º Encontro Norte – Nordeste de Catálise, p. 129, 2006.

MOTHÉ, C. G. e AZEVEDO, A. D., **Análise térmica de materiais**. São Paulo: Editora, 2002.

MUKHERJEE, P. S.; RAY, A. K. Major Challenges in the Design of a Large-Scale Photocatalytic Reactor for Water Treatment. Research News. *Chemical Engineering and Technology*, v. 22, n. 3, p. 253-60, 1999.

NASAc. Measuring Solar Radiation Incident on Earth. Solar Constant-3 (SOLCON-3). STS-107. Disponível em: <<http://spaceresearch.nasa.gov>>. Acesso em 28 fev. 2012.

NEPPOLIAN, B., CHOI, H.C, SAKTHIVEL, S., et al. “Solar/UV-induced photocatalytic degradation of three commercial textile dyes”. *Journal of Hazardous Materials B*. v.89, p.303-317, 2002.

NI, M.; LEUNG, M. K. H.; LEUNG, D. Y. C.; SUMATHY, K. A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 11, n. 3, p. 401-425, Apr 2007.

NODA, H.; OIKAWA, K. e KAMADA, H. 1993. *Bull. Chem. Soc. Jpn* 66 445.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. *Química Nova*, São Paulo, v.21, n. 1, p.69-72, jan./fev. 1998.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. TiO₂-fixed-bed reactor for water decontamination using solar light. *Solar Energy*, v. 56, n. 5, p. 471-77, 1996.

NOGUEIRA, R. F. P.; ALBERICI, R. M.; JARDIM, W. F. Heterogeneous photocatalysis: Na emerging technology for remediation of VOC contaminated environments. *Environmental Impact, Ciência e Cultura. Journal of the Brazilian Association for the Advancement of Science*, v. 49, n. 1-2, p. 14-24. Jan/Apr; 1997.

NOZIK, A.J. Photoelectrolysis of water using semiconducting TiO₂ crystals. *Nature*: 6, p. 257-383, 1975.

NUERNBERG, G.B.; FAJARDO, H.V.; MEZALIRA, D.Z.; CASARIN, T.J.; PROBST, L.F.D.; CARREÑO, N.L.V. Preparation and evaluation of Co/Al₂O₃ catalysts in the production of hydrogen from thermo-catalytic decomposition of methane: Influence of operating conditions on catalyst performance. *Fuel* 87, p. 1698-1704, 2008.

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

OLIVEIRA, S.H.F. **Dimensionamento de sistemas fotovoltaicos autônomos: ênfase na eletrificação de residências de baixo consumo.** Dissertação (Mestrado em Energia) – Interunidades (EP, FEA, IEE, IF), Universidade de São Paulo, São Paulo, 240f, 1997.

OLLIS, D.F.; PELIZZETTI, E.; SERPONE, N. Photocatalyzed destruction of water contaminants. *Environmental Science and Technology*, v. 25, n. 9, p. 1522-29, 1991.

OLIVEIRA, D.F.M.; BATISTA, P.S.; Jr. P.S.M.; VELANI, V.; FRANÇA, M. D.; SOUZA, D. R.; MACHADO, A. E. H. Evaluating the effectiveness of photocatalysts based on titanium dioxide in the degradation of the dye Ponceau 4R. *Dyes and Pigments* 92; 563 e 572, 2011.

OLIVEIRA FILHO, K.S.; SARAIVA, M.F.O. O Sol: a nossa estrela. Porto Alegre: Departamento de Astronomia do Instituto de Física da UFRGS, (2005). Disponível em: <<http://astro.if.ufrgs.br/esol/esol.htm>>. Acessado em: 21/02/2012.

OLIVEIRA, M.C.; NOGUEIRA, R.F.P.; NETO, J.A.G.; JARDIM, W.F.; ROHWEDDER, J.J.R. Sistema de injeção em fluxo espectrofotométrico para monitorar peróxido de hidrogênio em processo de fotodegradação por reação foto-Fenton. *Química Nova*, 24(2), 2003.

O'REGAN, B; GRATZEL, M. *Nature*: 353:737, 1991.

OU, H. H.; LO, S. L.; *Sep. Purif. Technol.* 58,179, 2007.

OZAWA, T.I, WASAI M., TADA, H., et al. “Low-temperature synthesis of anatase-brookite composite nanocrystals: the junction effect on photocatalytic activity”. *Journal of Colloid and Interface Science* v.281 n.2 p. 510-513, 2005.

PARMON, V.N. Photocatalysis as a phenomenon: Aspects of terminology. *Catalysis Today* 39; 137-144, 1997.

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.

PELIZZETTI, E.; MINERO, C.; PRAMAURO, E. Photocatalytic processes for destruction of organic water contaminants. In: Chemical reactor technology for environmentally safe reactors and products. de Lasa, H. I.; DOU, G., RAVELLA, A. (Editors). *Kluwer Academic Publishers, Netherlands*, p. 577-608, 1993.

- PERAL, J.; MUÑOZ, J.; DOMÈNECH, X. Photosensitized CN- oxidation over TiO₂. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 55, p. 251-257, 1990.
- PRADO, A.G.S.; MACEDO, J.L.; DIAS S.C.L.; DIAS, J.A. *Colloid Surf. B* 35, 23, 2004.
- PRIYA, R.; KANMANI, S. Optimization of photocatalytic production of hydrogen from hydrogen sulfide in alkaline solution using response surface methodology. *Desalination* 276, p. 222–227, 2011.
- PRUDEN, AL.; OLLIS, DF.; CATAL, J. 82:404, 1983.
- QUADROS, M. E., HOINASKI, L., SCHIRMER, W. N., DE MELO LISBOA, H. O uso da fotocatalise para a desinfecção desodorização do ar interno. XIII SILUBESA – Simpósio Luso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Belém-PA, 2008.
- RABENSTEIN, G., HACKER, V. Hydrogen for fuel cells from ethanol by steam-reforming, partialoxidation and combined auto-thermal reforming: A thermodynamic analysis. *Journal of Power Sources* (2008), doi:10.1016/j.jpowsour, 2008.
- RENEWABLE FUELS ASSOCIATION. Industry Statistics. Available online 09 July 2008. Disponível em: <<http://www.ethanolrfa.org/industry/statistics>>.
- RINAUDO, M. Chitin and chitosan: Properties and applications. *Prog. Polym. Sci.* 31, p. 603–632, 2006.
- RIIS, T.; HAGEN, E. F.; VIE, P. J. S.; ULLEBERG, O. Hydrogen production R & D: priorities and gaps. In: INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. *Hydrogen Production and Store: R & D Priorities and Gaps*. Paris: OECD/IEA, p. 5-8, 2006. Disponível em: <http://www.iea.org/papers/2006/hydrogen.pdf>.
- ROSEN, MA; DINCER, I. Exergy as the confluence of energy, environment and sustainable development. *Exergy, An International Journal*: 1(1):3–13, 2001).
- ROSEN, MA; DINCER, I; KANOGLU, M. Role of exergy in increasing efficiency and sustainability and reducing environmental impact. *Energy Policy*: 36:128–37, 2008.
- RUNGJAROENTAWON, N., ONSURATOOM, S., CHAVADEJ, S. Hydrogen production from water splitting under visible light irradiation using sensitized mesoporous-assembled TiO₂-SiO₂ mixed oxide photocatalysts. *International Journal of Hydrogen Energy* 37, p. 11061-11071, 2012.
- SAGE, V.; CLARK, J. H.; MACQUARRIE, D. *J. Catal.* 227, 502, 2004.
- SANTOS, G. L. G.; SILVA, C. S.; CARDOSO, L. A. M.; *Quim. Nova* 33, 57, 2010.
- SCHRAUZER, GN.; GUTH, TD. *J Am Chem Soc*: 99:7189, 1977.
- SENEL S.; MCCLURE S.J. Potential applications of chitosan in veterinary medicine. *Adv Drug Deliv Rev.*, v.56, p.1467-80, 2004.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. Princípios de análise instrumental. 5. ed. Madrid: McGraw-Hill, p. 1028, 2001.

SIGNINI, R.; CAMPANA, F. S. P. Características e Propriedades de Quitosanas Purificadas. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 11, nº 2, p. 58-64, 2001.

SILVA, M.E. **Análise experimental da reforma a vapor de etanol: aspectos técnicos, econômicos e ecológicos.** Guaratinguetá. 159f. Tese de Doutorado em Engenharia Mecânica, 2010.

SILVA, M. E.; SILVEIRA, J. L.; SOUSA, M. N.; MARTINELLI JUNIOR, L. C.; SANTOS, R.; REIS, J. A. Produção de Hidrogênio a partir da Reforma a Vapor do Etanol para Aplicação em Célula a Combustível do tipo PEM. In: *Eight Latin-American Congresso Electricity Generation and Transmission, Proceedings of CLAGTEE*, Ubatuba/SP, 6p., 2009.

SREETHAWONG, T., S., JUNBUA, C., CHAVADEJ, S. Photocatalytic H₂ production from water splitting under visible light irradiation using Eosin Y-sensitized mesoporous-assembled Pt/TiO₂ nanocrystal photocatalyst. *Journal of Power Sources* 190, p. 513–524, 2009.

STRONG, MF. Energy, environment and development. *Energy Policy*: 20:490–4, 1992.

SUWA, Y.; INAGAKI, M.; NAKA, S. Polymorphic transformation of titanium dioxide by mechanical grinding. *Journal of Materials Science*, v. 18, p. 1397-1405, 1984.

TAO, Y.; PAN, J., YAN, S., TANG B., ZHU, L. Tensile strength optimization and characterization of chitosan/TiO₂ hybrid film. *Materials Science and Engineering B* 138, p. 84–89, 2007.

TIAN, G.; FU, H.; JING, L.; TIAN C. Synthesis and photocatalytic activity of stable nanocrystalline TiO₂ with high crystallinity and large surface area. *Journal of Hazardous Materials* 161, 1122–113, 2009.

THARANATHAN, R.N. and PRASHANTH, K.V. H. Chitin/chitosan: modifications and their unlimited application potentialdan overview. *Trends in Food Science & Technology* 18, p. 117- 131, 2007.

TIBA, C. et al. Atlas solarimétrico do Brasil: banco de dados terrestres. Recife: Editora Universitária da UFPE, 2000.

TOKURA, S.; NISHI, N. Preparation and properties of alkylchitin fibers. In: Hirano S, Tokura S, editors. Chitin chitosan. In: Proceeding of the international conference, 2d. Jpn. Soc. *Chitin Chitosan*, Tattori, Japan, p. 244–7, 1982.

TONHI E.; PEPLIS A. M. G. Obtenção e caracterização de blendas colágeno-quitosana. *Química Nova*, v.25, n.6, p.943-948, 2002.

U.S. DEPARTAMENT OF ENERGY. Energy Efficiency and Renewable Energy - Energy Information Portal. Disponível em: <http://www.eere.energy.gov/>. Acessado em 20/02/2012.

VAIDYA, P.D.; RODRIGUES, A.E. Insight into steam reforming of ethanol to produce hydrogen for fuel cells - Review. *Journal Engineering Chemical* 117; p. 39-49, 2006.

VALENTINI, A.; PROBST, L. F. D.; CARREÑO, N.; LEITE, E. R.; PONTES, F. M.; LONGO, E., SCHREINER, W. H.; FILHO, P. N. L. ESTUDO MICROESTRUTURAL DO CATALISADOR Ni/ γ -Al₂O₃ – Efeito da adição de CeO₂ na reforma do metano com dióxido de carbono. *Quim. Nova*, Vol. 26, No. 5, p. 648-654, 2003.

VINCZE, L.; KEMP, T. J. Light flux and light flux density dependence of the photomineralization rate of 2,4-dichlorophenol and chloroacetic acid in the presence of TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 87, p. 257-60, 1995.

ZAINAL, Z., HUI L.K., HUSSEIN, M. Z., ABDULLAH, A.H., IMAD R. H. Characterization of TiO₂-Chitosan/Glass photocatalyst for the removal of a monoazo dye via photodegradation-adsorption process. *Journal of Hazardous Materials* 164, 138-145, 2009.

ZHANG, Y. B., FENG, X. J., JIANG, L. *Sci China Ser B-Chem* 50, 175, 2007.

ZOU, Z.; YA, J.; SAYAMA, K.; ARAKAWA, H. Direct splitting of water under visible light irradiation with an oxide semiconductor photocatalyst. *Nature*: 414:625-7, 2001.

WANG, L. Paving out pollution. *Sci Am* February 20, 2002.

WANG, R.; HASHIMOTO, K.; FUJISHIMA, A.; CHIKUNI, M.; KOJIMA, E.; KITAMURA, A. *Nature*: 388:431, 1997.

WUTKE, M. C. B. **Desinfecção do ar em ambientes confinados pela ação combinada de dióxido de titânio e luz ultravioleta**. 93 f. Dissertação de Mestrado – Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo – UNICAMP, Campinas- SP, 2006.

YIN, S., HASEGAWA, H., MAEDA, D., et al. “Synthesis of visible-light-active nanosize rutile titânia photocatalyst by low temperature dissolution reprecipitation process”. *Journal of photochemistry and Phtobiology A: Chemistry* v.163, p.1-8, 2004.

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

YOUN, M. H., SEO, J. G., PARK, S., JUNG, J. C., PARK, D. R., SONG, I. K. Hydrogen production by auto-thermal reforming of ethanol over Ni catalysts supported on ZrO₂: Effect of preparation method of ZrO₂ support. *International Journal of Hydrogen Energy* (2008), doi:10.1016/j.ijhydene, 2008.

YOUN, M. H., SEO, J. G., PARK, S., PARK, D. R., JUNG, J. C., KIM, P., SONG, I. K. Hydrogen production by auto-thermal reforming of ethanol over Ni-Ti-Zr metal oxide catalysts. *Renewable Energy*, 34, p. 731-735, 2009.

YU, H. F.; WANG, W. C. Photocatalysis and characterization of the gel-derived TiO₂ and P-TiO₂ transparent thin films. *Thin Solid Films* 519, p. 6453–6458, 2011.