



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

IVANA CECÍLIA FERREIRA ARAÚJO

**PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO VIA FOTOCATÁLISE NA PRESENÇA DE
REAGENTES DE SACRIFÍCIO ALCÓOLICOS E DIÓXIDO DE TITÂNIO**

Recife-PE
2025

IVANA CECÍLIA FERREIRA ARAÚJO

**PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO VIA FOTOCATÁLISE NA PRESENÇA DE
REAGENTES DE SACRIFÍCIO ALCÓOLICOS E DIÓXIDO DE TITÂNIO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientador: Luciano Costa Almeida
Coorientador: Josy Anteveli Osajima Furtini

Recife-PE
2025

.Catalogação de Publicação na Fonte. UFPE - Biblioteca Central

Araújo, Ivana Cecília Ferreira.

Produção de hidrogênio via fotocatálise na presença de reagentes de sacrifício alcóolicos e dióxido de titânio / Ivana Cecília Ferreira Araújo. - Recife, 2025.

89f.: il.

Dissertação (Mestrado)- Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, 2025.

Orientação: Luciano Costa Almeida.

Coorientação: Josy Anteveli Osajima Furtini.

1. Catalisadores estruturados; 2. Espumas; 3. Monolitos; 4. Planejamento experimental; 5. Reuso. I. Almeida, Luciano Costa. II. Furtini, Josy Anteveli Osajima. III. Título.

UFPE-Biblioteca Central

IVANA CECÍLIA FERREIRA ARAÚJO

**PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO VIA FOTOCATÁLISE NA PRESENÇA DE
REAGENTES DE SACRIFÍCIO ALCÓOLICOS E DIÓXIDO DE TITÂNIO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, Centro Acadêmico de Tecnologia e Geociências, como requisito para a obtenção do título de Mestra em Engenharia Química. Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovado em: 29 / 07 / 2025.

BANCA EXAMINADORA

Participação por Videoconferência

Profa. Dra. Oihane Sanz Iturrealde (Examinadora Externa)
Universidad del País Vasco

Participação por Videoconferência

Prof. Dr. Ramón Raduel Peña Garcia (Examinador Externo)
Universidade Federal Rural de Pernambuco

Dr. Santiago Arias Henao (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

DEDICATÓRIA

Dedico essa dissertação de mestrado às minhas mães Tarciana e Gil por serem meu espelho e
me guiarem nesse caminho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, à minha família por todo amor e incentivo, em especial às minhas mães e minha avó por, mesmo à distância, serem meu suporte e refúgio.

À minha amiga/irmã Danielle, que mesmo não entendendo nada sobre minha pesquisa, tinha paciência para ouvir meus problemas e reclamações.

Ao meu orientador, Dr. Luciano Almeida e coorientadora Dra. Josey Furtini, por toda dedicação e conhecimento transmitidos ao longo dessa pesquisa.

À toda equipe do laboratório μRAIQ, incluindo o professor Luciano por toda paciência, suporte e acolhimento, além de um agradecimento especial à Evelle, Raiane e Jhonanta, por todo companheirismo dentro e fora do laboratório, saibam que considero vocês como parte da minha família.

À Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ), bem como todos os professores do Departamento de Engenharia Química (DEQ) que fizeram parte da minha formação acadêmica desde a graduação.

À CAPES pelo financiamento do projeto de pesquisa e pela bolsa de mestrado.

“Creio que um dia água será empregada como combustível, que o hidrogênio e o oxigênio que a compõem, utilizados isolada ou simultaneamente, fornecerão uma fonte de calor e luz inesgotáveis e de uma intensidade de que o carvão seria incapaz. [...] A água é o carvão do futuro.”
(Júlio Verne)

RESUMO

A aplicação da fotocatálise heterogênea para produção de H₂ renovável é uma alternativa viável, uma vez que requer menor uso de energia e dispõe de uma ampla disponibilidade de fotocatalisadores, ao contrário da eletrólise tradicional, cujo processo enfrenta desafios decorrentes do elevado consumo energético e custos operacionais. Na produção fotocatalítica de H₂, utiliza-se semicondutores que, sob irradiação, formam radicais que reagem com a molécula de água através de reações de oxirredução. Entretanto, pela rápida recombinação das cargas fotoexcitadas, há a necessidade do uso de compostos doadores de elétrons (reagentes de sacrifício) para sequestrar as lacunas presentes e aumentar a eficiência da produção de H₂. Outro inconveniente é a disposição do fotocatalisador no meio reacional que, geralmente, encontra-se disperso em solução, necessitando-se de etapas adicionais para sua recuperação. Uma alternativa para esse problema é a imobilização desses semicondutores sobre um substrato. Nesse trabalho, investigou-se a produção fotocatalítica de hidrogênio, empregando TiO₂ como catalisador e diferentes álcoois como reagentes de sacrifício. Com o catalisador disperso em solução, visando à otimização das condições operacionais, foi realizado um planejamento experimental 2³ DCCR, o qual identificou como ponto ótimo uma condição fora do intervalo central estudado (pH = 9,4; 1,84 g·L⁻¹ de TiO₂ e 18,4% de metanol). A avaliação comparativa entre diferentes álcoois como reagente de sacrifício demonstrou que o etilenoglicol obteve a maior quantidade de H₂ produzido, atribuído à sua capacidade de favorecer termodinamicamente a reação (ΔG° menor) sem resultar em um meio reacional turvo, como foi o caso do glicerol. O estudo cinético apontou que o aumento da concentração de etilenoglicol ocasionou a diminuição na taxa de produção de H₂, evidenciando que em elevadas concentrações de reagente de sacrifício, o processo não segue a cinética de Langmuir-Hinshelwood, ajustando-se melhor ao modelo da Lei de Potência ($R^2 = 0,93$). Em uma segunda etapa, o fotocatalisador foi imobilizado em espumas de cobre e monolitos de FeCrAl, a fim da eliminação da etapa de recuperação do catalisador e melhor reusabilidade. Os fotocatalisadores estruturados foram caracterizados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) antes e depois da reação fotocatalítica, o que confirmou a preservação da morfologia do TiO₂, embora tenha sido observada aglomeração. Os ensaios fotocatalíticos com o fotocatalisador imobilizado mostraram maior eficiência para a espuma com menor densidade de poros, enquanto o monolito apresentou melhor aderência e maior reusabilidade. Diante dos resultados obtidos, a fotocatálise heterogênea apresentou-se como rota viável para a produção sustentável de hidrogênio,

destacando a importância da otimização das variáveis operacionais e da escolha do suporte catalítico para imobilização do photocatalisador.

Palavras-Chave: Catalisadores estruturados, espumas, monolitos, planejamento experimental, reuso

ABSTRACT

The application of heterogeneous photocatalysis for renewable H₂ production is a viable alternative, as it requires lower energy input and offers a wide availability of photocatalysts, unlike traditional electrolysis, which faces challenges related to high energy consumption and operational costs. In photocatalytic hydrogen production, semiconductors are used which, under irradiation, generate radicals that react with water molecules through redox reactions. However, due to the rapid recombination of photoexcited charge carriers, the use of electron-donor compounds (sacrificial reagents) is required to scavenge the holes and enhance H₂ production efficiency. Another limitation concerns the dispersion of the photocatalyst in the reaction medium, which is usually suspended in solution, thus requiring additional recovery steps. An alternative to this issue is the immobilization of semiconductors on solid substrates. In this work, photocatalytic hydrogen production was investigated using TiO₂ as the catalyst and different alcohols as sacrificial reagents. When the catalyst was dispersed in solution, a 2³ Central Composite Rotational Design (CCRD) was applied to optimize the operational conditions, identifying an optimal point outside the central range studied (pH = 9.4; 1.84 g·L⁻¹ of TiO₂; and 18.4% methanol). The comparative evaluation among different alcohols as sacrificial reagents demonstrated that ethylene glycol led to the highest amount of H₂ produced, attributed to its ability to thermodynamically favor the reaction (lower ΔG°) without generating turbidity in the reaction medium, as observed for glycerol. The kinetic study revealed that increasing the ethylene glycol concentration caused a decrease in the H₂ production rate, indicating that at high concentrations of sacrificial reagent, the process does not follow Langmuir–Hinshelwood kinetics, but rather fits better to the Power Law model ($R^2 = 0.93$). In a second stage, the photocatalyst was immobilized onto copper foams and FeCrAl monoliths, aiming to eliminate the catalyst recovery step and improve its reusability. The structured photocatalysts were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM) before and after the photocatalytic reaction, confirming the preservation of TiO₂ morphology, although some agglomeration was observed. Photocatalytic tests with the immobilized photocatalyst showed higher efficiency for the foam with lower pore density, whereas the monolith exhibited better film adhesion and higher reusability. Based on the results obtained, heterogeneous photocatalysis proved to be a viable route for sustainable hydrogen production, highlighting the importance of optimizing operational parameters and selecting suitable catalytic supports for photocatalyst immobilization.

Keywords: Structured catalysts, foams, monoliths, experimental design, reuse

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 –	Matriz energética brasileira de 2024.....	20
Figura 2 –	Matriz elétrica brasileira de 2024.....	21
Figura 3 –	Estruturas metálicas, sendo elas: espuma de alumínio (à esquerda); monolito de FeCrAl (à direita).....	32
Figura 4 –	Fluxograma da metodologia da pesquisa.....	37
Figura 5 –	Esquema da reação fotocatalítica de produção de H ₂	39
Figura 6 –	Fotografia das espumas de cobre antes do processo de recobrimento...	42
Figura 7 –	Ondulador de lâminas.....	43
Figura 8 –	Fotografia do monolito de FeCrAl antes do processo de recobrimento	44
Figura 9 –	Processo de recobrimento por técnica <i>washcoating</i>	46
Figura 10 –	Esquema da aplicação de catalisadores estruturados para produção de H ₂	47
Figura 11 –	Diagrama de pareto obtido com Planejamento Experimental 2 ³ DCCR, estudando as variáveis pH, concentração de catalisador e percentual volumétrico de metanol.....	53
Figura 12 –	Superfícies de resposta obtidas com o Planejamento Experimental 2 ³ DCCR.....	54
Figura 13 –	Gráfico de deseabilidade.....	55
Figura 14 –	Curvas cinéticas para as concentrações de etilenoglicol estudadas.....	59
Figura 15 –	Ajuste do modelo de Langmuir-Hinshelwood e curva de 1/r _{H2} em função de 1/C ₀	60
Figura 16 –	Ajuste do modelo da lei de potência e curva de ln(C ₀) em função de ln(r _{H2}).....	61
Figura 17 –	Massa total de TiO ₂ aderida para E1, E2 e M a cada ciclo de recobrimento.....	65
Figura 18 –	Resultados da caracterização por MEV para TiO ₂ em pó e imobilizado.....	67
Figura 19 –	Resultados da caracterização por MEV para TiO ₂ imobilizado antes da reação fotocatalítica.....	67
Figura 20 –	Resultados da caracterização por MEV para TiO ₂ imobilizado após reação fotocatalítica.....	68

Figura 21 – Catalisadores estruturados em diferentes estágios do processo fotocatalítico.....	71
Figura 22 – Avaliação do reuso dos fotocatalisadores estruturados em solução contendo 18,4 v/v% de etilenoglicol e pH 9,4.....	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Principais propriedades do H ₂	22
Tabela 2 –	Espectro de cores do H ₂	22
Tabela 3 –	Classificação dos principais métodos de produção de H ₂ verde através da reação <i>water splitting</i>	24
Tabela 4 –	Valores de ΔG° e E calculados para os álcoois utilizados no presente estudo.....	28
Tabela 5 –	Propriedades dos reagentes de sacrifício alcóolicos utilizados no presente estudo.....	28
Tabela 6 –	Aplicação do TiO ₂ na produção fotocatalítica de H ₂ nos últimos cinco anos.....	31
Tabela 7 –	Aplicação de catalisadores estruturados na produção fotocatalítica de H ₂ nos últimos cinco anos.....	33
Tabela 8 –	Condições experimentais de reação de produção fotocatalítica de H ₂ com valores nominais e normalizados de variáveis de reação.....	40
Tabela 9 –	Resultados do Planejamento Experimental 2 ³ DCCR com as variáveis concentração de catalisador (C), percentual volumétrico de metanol (M) e pH tendo o número de mol de H ₂ como resposta.....	49
Tabela 10 –	Tabela ANOVA.....	52
Tabela 11 –	Quantidade de H ₂ produzido através de diferentes álcoois em solução contendo 0,184 g de TiO ₂ e pH 9,4.....	56
Tabela 12 –	Valores de r _{H2} e R ² para concentrações de reagente de sacrifício estudadas.....	60
Tabela 13 –	Valores de r _{H2} (μmol·min ⁻¹) resultantes da aplicação dos modelos propostos e erros absolutos obtidos.....	62
Tabela 14 –	Propriedades dos catalisadores estruturados.....	63
Tabela 15 –	Quantidade de H ₂ produzido para os fotocatalisadores estruturados em solução contendo 18,4 mL de etilenoglicol e pH 9,4.....	69

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANEEL	Agência Nacional de Energia Elétrica
ANOVA	Análise de variância
BC	Banda de condução
BEN	Balanço Energético Nacional
BV	Banda de valência
DCC	Planejamento Composto Central
DCCR	Delineado Composto Central Rotacional
E1	Espuma de 40 PPI
E2	Espuma de 10 PPI
FCCD	Planejamento Composto Central na Face
GEE	Gases de efeito estufa
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
LH	Langmuir-Hinshelwood
LP	Lei de potência
M	Monolito de FeCrAl
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
ODS	Objetivos de Desenvolvimento Sustentável
ODS7	Objetivo de Desenvolvimento Sustentável 7
ONU	Organização das Nações Unidas
pH	Potencial hidrogeniônico
PPI	<i>Pores per inch</i>
ppm	Partes por milhão
PVA	Álcool polivinílico
REH	Reação de evolução de hidrogênio
REO	Reação de evolução de oxigênio
RPM	Rotações por minuto
SC	Suspensão calcinada
TCD	Detector de condutividade térmica
TEA	Trietanolamina
UV	Ultravioleta

LISTA DE SÍMBOLOS

		Unidade
$\Delta_f G^\circ$	Energia livre de Gibbs padrão de formação	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
ΔG°	Energia livre de Gibbs padrão	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
a	Ordem da reação	-
A_L	Área da lâmina lisa	cm^2
A_O	Área da lâmina ondulada	cm^2
A_s	Área superficial total	cm^2
A_T	Área transversal	cm^2
C	Concentração de catalisador	$\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
C_0	Concentração molar de álcool	$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
df	Graus de liberdade	-
e^-	Elétron	-
E	Potencial de oxidação	V
F	Constante de Faraday	$\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$
F	Estatística F	-
h	Altura	cm
h^+	Buraco/lacuna	-
H^+	Próton	-
K	Constante de adsorção de Langmuir-Hinshelwood	$\text{L}\cdot\mu\text{mol}^{-1}$
k	Constante de velocidade da reação	min^{-1}
L_L	Comprimento da lâmina lisa	cm
L_O	Comprimento da lâmina ondulada	cm
M	Percentual volumétrico de metanol	$\text{v/v}\%$
m_{Espuma}	Massa da espuma	g
MS	Média dos quadrados	μmol^2
n	Número de elétrons	-
n_{H_2}	Número de mol de hidrogênio	μmol
p	Probabilidade associada ao teste F	-
r	Raio	cm
R^2	Coeficiente de correlação	-
r_{H_2}	Taxa de produção de hidrogênio	$\mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$

SS	Soma quadrática	μmol^2
V_C	Volume do canal do monolito	cm^3
V_{Espuma}	Volume da espuma	cm^3
V_T	Volume total do monolito	cm^3
$\alpha\text{-H}$	Alfa-hidrogênio	-
δ	Espessura da lâmina	μm
ε	Porosidade	%
ρ_{Cu}	Densidade do cobre	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
ρ_{Espuma}	Densidade da espuma	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
σ	Área superficial específica	m^{-1}

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	17
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	20
2.1	PANORAMA ENERGÉTICO ATUAL.....	20
2.2	HIDROGÊNIO COMO FONTE DE ENERGIA.....	21
2.3	PROCESSOS DE OBTENÇÃO DE HIDROGÊNIO VERDE.....	23
2.4	FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA.....	25
2.4.1	Fotocatálise heterogênea para produção de hidrogênio.....	26
2.4.1.1	Reagentes de sacrifício.....	27
2.4.1.1.1	<i>Álcoois como reagentes de sacrifício.....</i>	27
2.4.2	Fotocatalisadores para produção de H₂.....	30
2.4.2.1	Dióxido de titânio.....	30
2.4.2.1.1	<i>Fotocatalisadores estruturados para produção de H₂.....</i>	32
2.4.3	Efeitos de variáveis operacionais na produção fotocatalítica de H₂.....	34
2.5	PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS.....	35
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	37
3.1	<i>WATER SPLITTING UTILIZANDO CATALISADOR DISPERSO EM SOLUÇÃO.....</i>	38
3.1.1	Planejamento fatorial 2³ delineado composto central rotacional (DCCR).....	39
3.1.2	Efeitos do tipo de reagente de sacrifício para produção fotocatalítica de H₂.....	40
3.1.3	Estudo Cinético.....	40
3.2	<i>WATER SPLITTING UTILIZANDO CATALISADOR ESTRUTURADO.....</i>	41
3.2.1	Preparação de espumas metálicas.....	41
3.2.2	Preparação de monolitos metálicos.....	43
3.2.3	Preparo de suspensão contendo TiO₂-G5.....	44
3.2.4	Recobrimento por técnica <i>washcoating</i>.....	45
3.2.5	Caracterização dos catalisadores estruturados por Microscopia Eletrônica de Varredura.....	46
3.2.6	Aplicação do catalisador estruturado para produção de H₂.....	46

3.2.7	Estudo do reuso do catalisador estruturado.....	47
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	48
4.1	<i>WATER SPLITTING UTILIZANDO CATALISADOR DISPERSO EM SOLUÇÃO.....</i>	48
4.1.1	Planejamento fatorial 2³ delineado composto central rotacional (DCCR).....	48
4.1.1.1	Análise de variância (ANOVA) e gráfico de pareto.....	51
4.1.1.2	Análise de superfícies de resposta.....	53
4.1.1.3	Otimização dos parâmetros do sistema (função desejabilidade).....	55
4.1.2	Efeitos do tipo de álcool reagente de sacrifício para produção fotocatalítica de H₂.....	56
4.1.3	Estudo Cinético.....	58
4.2	<i>WATER SPLITTING UTILIZANDO CATALISADOR ESTRUTURADO.....</i>	63
4.2.1	Recobrimento dos catalisadores estruturados por técnica de <i>washcoating</i>.....	63
4.2.2	Caracterização dos catalisadores estruturados por Microscopia Eletrônica de Varredura.....	66
4.2.3	Produção de H₂ verde mediante fotocatálise heterogênea utilizando catalisador estruturado.....	69
4.2.4	Estudo do reuso dos catalisadores estruturados.....	72
5	CONCLUSÃO.....	74
	REFERÊNCIAS.....	76
	APÊNDICE A.....	89

1 INTRODUÇÃO

O crescimento populacional e os avanços tecnológicos vêm aumentando a demanda de energia e o impacto ambiental. Embora a matriz energética brasileira seja diversificada, há a constante necessidade de uma transição de energia. De acordo com a reserva energética brasileira, em 2023 o consumo final de eletricidade foi igual a 282,5 Mtep, tendo um aumento de 3,5% em relação ao ano anterior. Além disso, segundo a *National Oceanic and Atmospheric Administration* (NOAA), houve emissões globais de dióxido de carbono (CO₂), um dos principais gases de efeito estufa (GEE), iguais a 426 ppm no início de 2025 (Ministério de Minas e Energia, 2023; NOAA Global Monitoring Laboratory, 2025).

Em 2016, com o objetivo de desassociar a pobreza, desigualdade social e impactos ambientais com o crescimento econômico, a Organização das Nações Unidas (ONU) propôs 17 Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS). O sétimo objetivo (ODS7) promove o movimento *Green Building*, que fomenta o uso de energias limpas. Além disso, a ODS7 possibilitou empresas com certificados de autossuficiência energética, projeto conhecido como *GBC Brasil Zero Energy* (Nações Unidas Brasil, 2024).

Dependendo da matéria-prima para sua obtenção, o hidrogênio é um ótimo candidato a fonte de energia. Contudo, mais de 90% do hidrogênio produzido é oriundo de combustíveis fósseis, sobretudo por meio da reforma a vapor do metano. Este processo endotérmico requer um alto fornecimento de energia, além de gerar óxidos de carbono que, quando não capturados, prejudicam o meio ambiente através do efeito estufa (Garlet *et al.*, 2024; Nadaleti, Santos e Lourenço, 2020).

Nesse contexto, a produção de hidrogênio a partir da quebra molecular da água (*water splitting*), utilizando-se de fonte de energia renovável, é altamente pesquisada pela comunidade científica. Esse processo consiste na decomposição da molécula de água (H₂O) em hidrogênio (H₂) e oxigênio (O₂) mediante a absorção de energia – podendo ser elétrica, térmica, fotônica, biológica ou uma combinação de duas ou mais delas. Entre essas rotas, a reação fotocatalítica de *water splitting*, obtém grande vantagem, ao dispor de uma metodologia simples e barata. Contudo, a recombinação de cargas fotoexcitadas limita a eficiência do processo, razão pela qual são utilizados reagentes de sacrifício – compostos orgânicos que doam elétrons ou capturam radicais, favorecendo a formação de H₂ ao reduzir a competição com outras reações paralelas (Hassan *et al.*, 2023; Wu *et al.*, 2025).

Desde os primórdios, a fotocatálise heterogênea tem como catalisador mais estudado o dióxido de titânio (TiO₂), que é caracterizado por suas propriedades atraentes, como não

toxicidade, estabilidade química, baixo preço e fácil obtenção. Entretanto, pela necessidade de separação e consequente perda do catalisador, a forma imobilizada do TiO₂ vem atraindo atenção de muitos estudos, conduzindo à eliminação da etapa de separação de sólido, além da facilidade de manuseio do catalisador (Chagas *et al.*, 2023).

Nesse caso, vários suportes foram aplicados ao longo dos anos e espumas metálicas apresentam boas propriedades, como elevada porosidade, resistência mecânica e transferência de calor por convecção. Outro tipo de suporte para catalisadores são os monolitos, cujas características atrativas incluem a facilidade de manuseio e a elevada área superficial por unidade de peso e volume (Egaña *et al.*, 2018; Joy *et al.*, 2021; Shultz *et al.*, 2022).

Por outro lado, a reação de *water splitting* demanda a otimização de variáveis operacionais, o que pode ser alcançado por meio de um planejamento experimental abrangente. Essas variáveis incluem a massa de catalisador, cuja relação com a taxa de produção de H₂ é diretamente proporcional (Lee *et al.*, 2021); a concentração dos reagentes de sacrifício (Qiao *et al.*, 2022), função de sua composição e da massa de catalisador utilizada; e o pH inicial do meio reacional, na qual a produção de H₂ é favorecida em condições ácidas, neutras ou alcalinas a depender do fotocatalisador utilizado (Kunthakudee *et al.*, 2022; Sahar *et al.*, 2023; Sordello, 2025).

Desta forma, o objetivo geral dessa pesquisa é investigar a eficácia do TiO₂-G5 disperso e imobilizado, em substratos metálicos como fotocatalisador estruturado, na produção photocatalítica de hidrogênio. Inicialmente, o estudo irá analisar a influência da produção de H₂ através TiO₂-G5 disperso em solução observando o efeito dos reagentes de sacrifício. Por fim, será observado o comportamento da reação de *water splitting* usando fotocatalisadores estruturados. Para tanto, foram delineados os seguintes objetivos específicos:

- Montar um reator photocatalítico para a produção de hidrogênio através da reação de *water splitting*.
- Avaliar a eficiência do catalisador TiO₂-G5 disperso em solução na produção de hidrogênio aplicando um planejamento experimental 2³ delineado composto com ponto central rotacional (DCCR) com as variáveis: concentração de catalisador, percentual volumétrico de reagente de sacrifício (metanol) e pH.
- Avaliar a influência do tipo de álcool como reagente de sacrifício na produção de H₂, sendo eles: metanol, etanol, isopropanol, etilenoglicol e glicerol.
- Conduzir um estudo cinético da produção de hidrogênio através da fotocatálise, com os valores ótimos obtidos no planejamento experimental e o melhor tipo de reagente de

sacrifício, para fotocatalisador disperso em solução, ajustando-se os resultados ao modelo de Langmuir-Hinshelwood e da lei de potência.

- Confeccionar fotocatalisadores estruturados de TiO₂ sobre monolito e espumas metálicas e avaliar o desempenho destes na produção de H₂.
- Caracterizar os catalisadores em pó e estruturados através de microscopia eletrônica de varredura;
- Estudar o reuso do catalisador estruturado.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

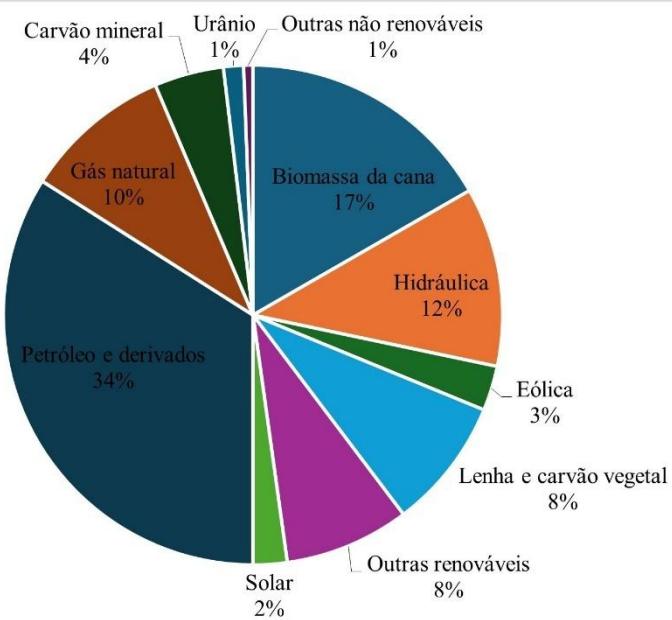
Neste tópico são apresentados alguns aspectos acerca da atual transição energética para o hidrogênio, sua importância, os tipos e meios de produção. Além disso, a obtenção de hidrogênio verde através da reação fotocatalítica de *water splitting*, apresentando os parâmetros que influenciam na eficiência da evolução do H₂, bem como pH do meio reacional, reagente sacrificial e concentração do catalisador, discutindo acerca da possibilidade de seu uso immobilizado em uma estrutura fixa.

2.1 PANORAMA ENERGÉTICO ATUAL

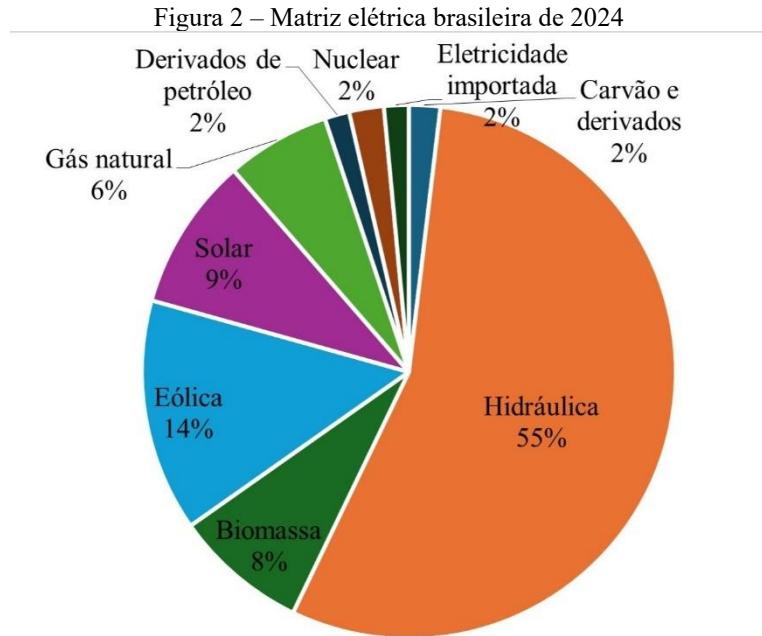
A energia é um fator imprescindível para a economia, infraestrutura e transporte da humanidade. Segundo a Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL), atualmente, o Brasil tem a matriz energética oriunda de fontes renováveis composta principalmente por energia hídrica, eólica, e derivada da biomassa; e proveniente de fontes fósseis composta em sua grande maioria por petróleo e carvão mineral (Agência Nacional de Energia Elétrica, 2024).

Além disso, de acordo com o Balanço Energético Nacional (BEN) de 2025, as matrizes energética e elétrica brasileira, diferentemente das mundiais, são em sua grande maioria oriundas de recursos renováveis, com percentuais de 50% e 88,2%, respectivamente (vide Figura 1 e 2).

Figura 1 – Matriz energética brasileira de 2024



Fonte: Adaptado de BEN (2025)



Fonte: Adaptado de BEN (2025)

Entretanto, ainda há um grande percentual de energia oriunda do petróleo e seus derivados. Para suprir o esgotamento de fontes de energia e reduzir essa dependência do petróleo, muitos cientistas têm apontado a necessidade de uma transição energética. O hidrogênio, que tem capacidade de produzir eletricidade até $39,39 \text{ KWh}\cdot\text{Kg}^{-1}$ é projetado como o combustível do futuro (Manoharan *et al.*, 2019).

2.2 HIDROGÊNIO COMO FONTE DE ENERGIA

O hidrogênio (H_2), um gás incolor, inodoro, insípido e altamente inflamável, é composto por duas moléculas de hidrogênio unidas por uma ligação covalente sigma (s-s). É o elemento mais simples e abundante do universo, ocupando cerca de 89% dos átomos presentes nele, e se encontra em estado gasoso a temperatura ambiente. Contudo, na crosta terrestre, sua forma pura está presente em apenas 0,14% em peso. Ocorre então, em sua grande maioria, acompanhado de outras moléculas, a exemplo o oxigênio (com o qual forma a água, que ocupa três quartos do planeta) e o carbono (junto ao qual está presente na maioria dos compostos orgânicos) (Keçebaş e Kayfeci, 2019; Atkins e Jones, 2010). A Tabela 1 apresenta as principais propriedades do gás hidrogênio.

Tabela 1 – Principais propriedades do H₂

Propriedade	Fonte
Massa molar	2 g·mol ⁻¹
Ponto de Fusão	-259,2 °C
Ponto de ebulação	-252,9 °C
Densidade	0,089 g·L ⁻¹
Geometria molecular	Linear
Polaridade	Apolar
Tipo de interação molecular	Forças de dipolo induzido
Calor de combustão	242 kJ·mol ⁻¹

Fonte: A Autora (2025)

Do ponto de vista energético, a alta inflamabilidade e emissão zero de gases de efeito estufa após sua queima, faz com que o H₂ seja um atraente vetor de energia. Historicamente, o hidrogênio é usado como combustível desde o início do século XIX. Comparado ao gás natural, ele contém cerca de 2,4 vezes mais de energia, com sua combustão liberando o equivalente a 242 kJ·mol⁻¹ (Lara e Richter, 2023).

Existem diversas formas de se produzir hidrogênio, sejam elas oriundas de fontes renováveis (eletrólise) ou derivadas de combustíveis fósseis (reforma a vapor, gaseificação de carvão). Com a necessidade de categorizar os tipos de H₂, foram definidas cores a depender da fonte de energia e o método de produção utilizado (Incer-Valverde *et al.*, 2023). O espectro de cores do hidrogênio pode ser visto na Tabela 2.

Tabela 2 – Espectro de cores do H₂

Cor	Processo de produção mais comum	Emissão de CO ₂
Verde	Eletrólise de água	Zero
Rosa	Eletrólise de água através de energia nuclear	Zero
Roxo	Eletrólise de água através de energia nuclear e termoquímica	Zero
Vermelho	Eletrólise de água através de energia nuclear e térmica	Zero
Amarelo	Eletrólise por eletricidade de rede elétrica	A depender da fonte de eletricidade
Cinza	Reforma a vapor ou oxidação parcial de metano	Alta
Turqueza	Pirólise do metano	Baixa
Marrom	Gaseificação do carvão linhito	Alta
Preto	Gaseificação do carvão betuminoso	Alta
Azul	Reforma a vapor do metano com captura de CO ₂	Baixa
Aqua	Extração de areais betuminosas e campos de petróleo convencionais	Zero
Branco	Ocorre naturalmente	Zero

Fonte: Arcos e Santos (2023)

Conforme mencionado, o hidrogênio pode ser dividido pelo tipo de processo produtivo e quantidade de emissão de carbono, esta última podendo ser de baixa, alta ou nula emissão. Do espectro apresentado na Tabela 2, as cores que mais se destacam são: o hidrogênio cinza (produzido através da reforma a vapor de gás natural); o hidrogênio preto ou marrom (gerado pela gaseificação do carvão); o hidrogênio azul (resultante do mesmo processo que o cinza, mas com captura de CO₂); e o hidrogênio verde (oriundo de fontes renováveis) (Incer-Valverde *et al.*, 2023).

2.3 PROCESSOS DE OBTENÇÃO DE HIDROGÊNIO VERDE

A maioria do hidrogênio produzido (96%) é gerado a partir de combustíveis fósseis, sobretudo pela reforma a vapor do metano (H₂ cinza), ou pela gaseificação do carvão (H₂ preto ou marrom). Uma maneira de remediar isso é investir na produção de hidrogênio azul (Howarth e Jacobson, 2021). Todavia, a produção de H₂ com captura de CO₂ não é 100% ausente de emissões. Bauer e colaboradores (2022) apontam que do dióxido de carbono produzido, apenas 50-60% são capturados. Isso é consequência da retirada apenas do CO₂ produzido com a síntese, e não o oriundo dos produtos de combustão. Nesse sentido, na maioria dos casos, opta-se pelo investimento no hidrogênio verde (Webb *et al.*, 2023).

Várias substâncias presentes na natureza contêm hidrogênio, entretanto, a água ganha destaque por ser encontrada em maior quantidade. Os tipos de energia necessários para produzir H₂ através da quebra da água (*water splitting*) podem ser classificados em energia térmica, elétrica, fotônica, bioquímica e/ou uma mistura destes. A Tabela 3 mostra os principais processos de produção de hidrogênio verde através de *water splitting* (Dincer, 2012).

Tabela 3 – Classificação dos principais métodos de produção de H₂ verde através da reação *water splitting*

Energia utilizada no processo	Método de produção de H ₂	Descrição breve	Vantagens	Desvantagens
Elétrica	Eletrólise	Produção de O ₂ e H ₂ da decomposição da água através de reações eletroquímicas.	Método comercial comum.	Alto custo e demanda energética.
Térmica	Termólise	Decomposição da água por calor.	Não necessita de elevadas pressões.	Alto custo energético e risco explosivo.
Térmica	Processos termoquímicos	Reações cíclicas com resultado geral de divisão da água.	Não requer eletricidade e os produtos (exceto a água) podem ser reciclados.	Alto custo, difícil controle e viabilidade econômica incerta.
Fotônica	Eletrólise fotovoltaica	Usa energia solar para eletrólise. O H ₂ é gerado através da ativação de catalisadores por luz.	Custo acessível.	Baixa eficiência de produção.
Fotônica	Fotocatálise	Usa cianobactérias.	Baixo custo, limpa e de fácil aplicação.	Aplicação industrial limitada.
Fotônica	Método fotoeletroquímico	Integra célula solar e eletrólise.	Compacta e econômica.	Baixa durabilidade do eletrodo.
Fotônica	Biofotólise	Usa cianobactérias.	Ocorre em temperatura e pressão padrões.	Baixa eficiência.
Bioquímica	Enzimático	Polissacarídeos geram a energia necessária para quebra da água.	Gera H ₂ de resíduos orgânicos.	Sujeito à interferência de bactérias consumidoras de H ₂
Elétrica + térmica	Eletrólise de alta temperatura	A divisão da água ocorre através energia térmica e elétrica.	Eficiência teórica maior do que a da eletrólise convencional.	Elevado gasto energético.
Elétrica + térmica	Ciclos termoquímicos híbridos	Reações cíclicas mediante energia térmica e elétrica.	Operam em temperaturas moderadas	Complexo e com difícil aplicação industrial.

Fonte: Adaptado de Dincer (2012)

Entre os diversos métodos de *water splitting* para produção de hidrogênio expostos na Tabela 3, a eletrólise é o mais comumente utilizado, sendo dividido em quatro principais

tecnologias de produção: eletrólise alcalina, células de eletrólise de óxido sólido, eletrólise por membrana de eletrólito de polímero e eletrólise de membrana de troca iônica. Entretanto, o alto custo da tecnologia e elevado gasto energético seguem sendo as maiores limitações da eletrólise (Wang *et al.*, 2025).

Nesse sentido, a fotocatálise heterogênea emerge como uma tecnologia altamente promissora para a produção de hidrogênio, superando desafios críticos enfrentados pela eletrólise da água. Diferente da eletrólise, que exige considerável energia elétrica para superar a barreira termodinâmica da oxidação da água e frequentemente depende de eletrocatalisadores caros e escassos (como metais nobres), a fotocatálise utiliza a energia abundante e gratuita da luz solar. Isso não apenas elimina a necessidade de eletricidade externa, reduzindo drasticamente os custos operacionais, mas também permite o uso de materiais catalíticos mais baratos, abundantes e não tóxicos, como óxidos metálicos e nitretos de carbono, diminuindo os custos de capital e promovendo maior sustentabilidade (Tahir, Asiri e Nawaz, 2020).

2.4 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

A fotocatálise heterogênea decorreu no início da década de 1970 com o estudo de Fujishima e Honda sobre obtenção de H₂, a partir da reação de *water splitting*, irradiando o semicondutor dióxido de titânio (TiO₂) dopado com íons de platina (Fujishima e Honda, 1972). Desde então, esse processo é foco de várias áreas de estudo (Li, Sun e Zhang, 2023; Stando *et al.*, 2024; Yin *et al.*, 2023). Exemplos muito aplicados incluem seu uso para produção (Zhan *et al.*, 2023) ou conversão de gases (Paulista *et al.*, 2024), e descontaminação da água através da quebra de moléculas complexas (Su *et al.*, 2024).

O princípio da fotocatálise heterogênea compreende uma fase sólida, geralmente um metal semicondutor, e uma fase fluida que absorve um fóton, produzindo um par elétron/buraco (e⁻/h⁺) que, respectivamente, irá reduzir e oxidar compostos presentes no fluido (Curti, Bahnemann e Mendive, 2016). Sendo assim, sua eficiência é determinada pela reação de competição entre a foto-excitação do elétron e a recombinação do par elétron (e⁻)/buraco (h⁺) (Nogueira e Jardim, 1998). Além disso, por apresentar um sistema de reação fechado, ainda são necessários estudos adicionais para superar os desafios associados à sua aplicação em escala industrial, como mencionado por Tahir, Asiri e Nawaz (2020).

2.4.1 Fotocatálise heterogênea para produção de hidrogênio

A reação fotocatalítica de *water splitting* envolve três etapas: absorção de fótons com energia igual ou maior que o *bandgap* do fotocatalisador, promovendo a excitação de elétrons da banda de valência (BV) para banda de condução (BC); separação e migração do elétron fotoexcitado para os sítios ativos do semicondutor; e reações de oxirredução na molécula da água (Gopinath e Nalajala, 2021). Essas reações podem ser observadas nas Equações de (1) a (4) (Wang e Domen, 2020).

Reação de evolução de hidrogênio (REH):



Reação de evolução de oxigênio (REO):



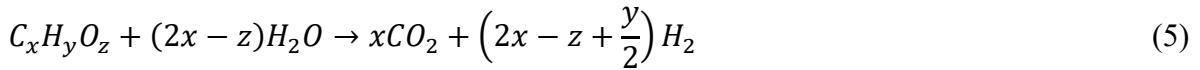
Do ponto de vista termodinâmico, a reação de *water splitting*, é não espontânea à temperatura ambiente e tem uma elevada energia livre de Gibbs padrão ($\Delta G^\circ = 237 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Sendo assim, para ela ocorrer, é necessário que haja uma energia mínima do fóton de 1,23 eV (Liu *et al.*, 2019). Além disso, a rápida recombinação do par elétron/buraco (e^-/h^+) ocasiona uma baixa eficiência da evolução do hidrogênio ao utilizar água pura. Estudos demonstraram que essa taxa de recombinação varia entre 10^{-12} e 10^{-11} segundos, sendo incrivelmente mais rápida que a taxa com a qual há a captura e transferência das cargas na superfície do fotocatalisador (10^{-7} a 10^{-9} s) (Meng *et al.*, 2019).

Nesse contexto, diversos estudos têm como objetivo tornar a taxa de recombinação dos pares e^-/h^+ mais lenta. Algumas técnicas como deposição de cocatalisador (Zhang *et al.*, 2024), dopagem com íons metálicos (Huang *et al.*, 2024), fabricação de heterojunções (Liu *et al.*, 2024), sensibilização por corantes (Cao *et al.*, 2023), entre outros, são focos de estudo para melhoria na eficiência da produção de H_2 . Além disso, o uso de compostos mais reativos do que a água, chamados de reagentes de sacrifício, aumenta potencialmente a produção de hidrogênio, já que estes reagentes sacrificiais, em sua grande maioria compostos orgânicos, reagem rapidamente com os buracos existentes (AlSalka, Al-Madanat e Hakki, 2023).

2.4.1.1 Reagentes de sacrifício

Após a promoção de elétrons da banda de valência de um semicondutor para sua banda de condução, diferentes dinâmicas desses portadores de carga podem resultar em sua recombinação precoce e, consequentemente, no baixo rendimento da evolução de H₂. Nesse sentido, reagentes de sacrifício ou doadores de elétrons/eliminadores de buracos desempenham um papel primordial na produção photocatalítica de hidrogênio. Esses reagentes de sacrifício compreendem tanto compostos inorgânicos, a exemplo o sulfeto e sulfito de sódio (Na₂S e Na₂SO₃, respectivamente) (Li *et al.*, 2019; Tan *et al.*, 2019); quanto orgânicos, como trietanolamina e ácido lático (Guo *et al.*, 2025; Liu *et al.*, 2021; Qin *et al.*, 2017).

Em relação a doadores de elétrons orgânicos, o H₂ gerado provem, não apenas da reação de *water splitting*, mas também da contribuição a partir de átomos de hidrogênio presentes nas moléculas orgânicas (Kennedy *et al.*, 2018). Essa produção procede de acordo com a equação geral apresentada na Equação 5. Nela, o composto orgânico elimina os buracos disponíveis, produzindo dióxido de carbono e hidrogênio (Alsalka, Al-Madanat e Hakki, 2023).



Das moléculas orgânicas utilizadas como reagente de sacrifício, os álcoois são apontados como os compostos mais amplamente utilizados. Por serem miscíveis em água, os álcoois são adequados para captura de lacunas da superfície de fotocatalisadores hidrofílicos, a exemplo óxidos metálicos. Neste caso, a eficiência da evolução de H₂ está diretamente ligada a capacidade do álcool de se decompor e os radicais produzidos de sua oxidação são eles próprios excelentes eliminadores de lacunas (Augustin *et al.*, 2024; Fang *et al.*, 2020; Kamat e Jin, 2018).

2.4.1.1.1 Álcoois como reagentes de sacrifício

Moléculas orgânicas, tais como álcoois, são amplamente aplicadas em reações de *water splitting* via fotocatálise. Esse método combina, em um único processo, a quebra molecular da água, reduzindo-a em H₂, com a fotorreforma de álcoois, oxidando-os em CO₂. Sendo assim, a evolução de H₂ é significativamente melhorada através de dois meios. O primeiro é a reação rápida e irreversível do substrato alcoólico com os buracos fotogerados, que suprimiriam a formação de H₂, caso estivessem presentes no meio reacional. E o segundo é a utilização, não

apenas da energia resultante da incidência de fótons, mas também da energia fornecida pelo potencial químico da molécula orgânica (Nomikos *et al.*, 2014).

Reagentes sacrificiais alcoólicos comuns incluem metanol (Rani, Singh e Pal, 2024), etanol (Peng *et al.*, 2019), glicerol (Oliveira *et al.*, 2023), propanol (López-Tenllado *et al.*, 2019), etilenoglicol (Li *et al.*, 2017), entre outros. Estes, quando presentes no meio reacional, favorecem a reação tanto no aspecto fotoquímico, quanto no aspecto termodinâmico, diminuindo substancialmente a energia livre de Gibbs padrão da reação (ΔG° , $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) e o potencial de oxidação do álcool (E, V), calculados pelas equações (6) e (7), respectivamente (Al-Azri *et al.*, 2015).

$$-\Delta G^\circ = x\Delta_f G^\circ(\text{CO}_2) - \Delta_f G^\circ(\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z) - (2x - z)\Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}) \quad (6)$$

$$E \text{ versus NHE} = \frac{-\Delta G^\circ}{nF} \quad (7)$$

Em que $\Delta_f G^\circ(\text{CO}_2)$ e $\Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O})$ são os valores da energia livre de Gibbs padrão de formação para o CO_2 e H_2O , iguais a $-394,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $-237,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivamente; F é a constante de Faraday ($96,485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$); e n é o número de elétrons transferidos na reação redox ($n = 4x - 2z + y$), a depender do álcool utilizado (Dean, 1999).

Tabela 4 – Valores de ΔG° e E calculados para os álcoois utilizados no presente estudo

Álcool	Equação de oxidação do álcool baseada na Equação 5	$\Delta_f G^\circ$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	(-) ΔG° ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	E (V)
Metanol	$\text{CH}_4\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 3 \text{ H}_2$	-166,6	9,3	0,016
Etanol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O} + 3 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{ CO}_2 + 6 \text{ H}_2$	-174,8	97,4	0,084
2-Propanol	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O} + 5 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{ CO}_2 + 9 \text{ H}_2$	-180,3	182,6	0,105
Etilenoglicol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{ CO}_2 + 5 \text{ H}_2$	-323,2	8,6	0,009
Glicerol	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 + 3 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{ CO}_2 + 7 \text{ H}_2$	-477,0	5,1	0,004

Fonte: A Autora (2025)

A Tabela 4 apresenta os valores de ΔG° ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) e E (V) calculados para cada álcool utilizado no presente estudo. Pode-se observar que a presença de quaisquer um dos álcoois no meio reacional favorece termodinamicamente a reação de *water splitting*, uma vez que álcoois exibem ΔG° menores que o da água pura ($237 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Isso ocorre porque os átomos de carbono nos álcoois encontram-se em um estado químico mais reduzido que o oxigênio da água, tornando os compostos alcoólicos mais fáceis de oxidar. Além disso, a oxidação de grupos CH_x libera entalpia adicional e forma produtos termodinamicamente mais estáveis, diminuindo o ΔG° global da reação (Arshad *et al.*, 2021).

Analizando-se os resultados de ΔG° , observa-se que seu aumento ocorre na ordem de glicerol < etilenoglicol < metanol < etanol < 2-propanol. Ademais, o potencial de oxidação dos

álcoois utilizados, ou seja, a capacidade desse álcool doar elétrons para as lacunas disponíveis e, consequentemente, diminuir a taxa de recombinação de e^-/h^+ fotogerado, segue a mesma ordem crescente.

Além disso, algumas propriedades estruturais dos álcoois, como a quantidade de hidroxilas, a relação entre oxigênio/carbono (O/C), permissividade, polaridade, índice de refração e polarizabilidade têm impacto na eficiência de evolução de H₂ (Al-Azri *et al.*, 2015). Tais propriedades podem ser vistas na Tabela 5.

Tabela 5 – Propriedades dos reagentes de sacrifício alcólicos utilizados no presente estudo

Álcool	Metanol	Etanol	2-Propanol	Etilenoglicol	Glicerol
Nº de α -H	3	2	1	4	5
Nº de OH	1	1	1	2	3
Relação O/C	1	0,5	0,33	1	1
Permissividade do solvente	32,7	24,6	19,9	37,7	47,0
Polaridade	0,914	0,887	0,863	0,924	0,939
Índice de refração	1,328	1,361	1,377	1,429	1,475
Polarizabilidade	0,203	0,221	0,230	0,258	0,282

Fonte: Adaptado de Al-Azri *et al.* (2015); Chen *et al.* (2020)

A Tabela 5 apresenta algumas propriedades importantes dos reagentes de sacrifício utilizados no presente estudo. Bahruji e colaboradores (2011) detalharam que a produção photocatalítica de H₂ através da reforma de álcoois ocorre via três regras gerais:

- 1º Deve haver a presença de um α -H, ou seja, um hidrogênio ligado a um carbono adjacente ao grupo funcional, na molécula de álcool;
- 2º Os álcoois produzem alkanos correspondentes aos seus grupos alquila;
- 3º Os álcoois oxidam completamente seus grupos metileno em CO₂.

Além da dependência da produção de H₂ em relação ao tipo de composto orgânico utilizado como doador de elétrons, há também a influência do tipo de photocatalisador presente. Por exemplo, Chen e colaboradores (2015) avaliaram a produção de hidrogênio utilizando o photocatalisador Au-TiO₂ em diferentes soluções alcóolicas. Eles obtiveram a seguinte resposta acerca da melhor produção de H₂: glicerol > etilenoglicol > metanol > etanol.

Entretanto, ao empregar um nanocompósito a base de zinco e óxido de grafeno (ZnO/GO ou ZnS/GO), como foi estudado por (Gultom, Abdullah e Kuo, 2019), a eficiência da produção de H₂, utilizando-se de soluções alcóolicas semelhantes, apresentou a seguinte tendência na produção de H₂: etanol > metanol > isopropanol > etilenoglicol. Os resultados mostrados nos diferentes trabalhos, mostram a necessidade de mais estudos sobre o efeito

sinérgico do photocatalisador e reagente sacrificial visando aumentar a eficiência na produção de hidrogênio.

2.4.2 Fotocatalisadores para produção de H₂

Atualmente, mais de 80% dos processos químicos fazem uso da catálise. A catálise heterogênea tem substituído líquidos nocivos que contêm cloro, proporcionando o benefício adicional da reutilização do catalisador em comparação com os sistemas homogêneos. O potencial impressionante dos catalisadores heterogêneos decorre principalmente de sua estrutura porosa, que pode ser otimizada para atender às condições de reação, sejam elas à alta temperatura, elevada pressão e/ou ambientes corrosivos (Pauletto *et al.*, 2020).

Existem estudos sobre diversos catalisadores eficazes para a produção de H₂ através de *water splitting*. Estes geralmente são constituídos de semicondutores, como materiais à base de cobre (Xu *et al.*, 2023), prata (Singh *et al.*, 2024), sulfetos (Tian *et al.*, 2022) e óxidos metálicos (Khan *et al.*, 2023). No entanto, muitos desses catalisadores apresentam baixa estabilidade química, pois são suscetíveis à fotocorrosão quando expostos à luz por longos períodos. Nesse contexto, o dióxido de titânio tem sido um semicondutor muito almejado como photocatalisador, uma vez que não exibe atividade fotocorrosiva (Aldosari e Hussain, 2024).

2.4.2.1 Dióxido de titânio

Desde o primeiro relato da reação de *water splitting* em 1972, o dióxido de titânio (TiO₂) permanece como um dos photocatalisadores mais utilizados para a produção de H₂ e outros processos photocatalíticos. Sua ampla utilização é derivada de suas principais características, como estabilidade química e térmica, atoxicidade, fácil obtenção e baixo custo (Enzweiler *et al.*, 2018).

O dióxido de titânio é um óxido metálico, semicondutor composto por um átomo de Ti⁴⁺ e seis de O²⁻. Assim como outros óxidos de metais de transição, o TiO₂ tem vacâncias de oxigênio, tornando-o não estequiométrico, o que lhe confere elétrons extras desemparelhados em sua banda de condução, que atuam de forma semelhante a elétrons doadores, caracterizando-o como um semicondutor do tipo n (Al-Madanat *et al.*, 2021).

Na natureza, o TiO₂ existe em três formas distintas: anatase (tetragonal), rutilo (tetragonal) e broquita (ortorrômbico). A anatase, apesar de não ser o polimorfo mais estável, é indicada como a forma cristalina que apresenta a maior atividade photocatalítica, uma vez que

esta tem maior poder redutor e taxa de recombinação e^-/h^+ mais lenta (Farzaneh *et al.*, 2022; Ioannidou *et al.*, 2024). Sendo assim, ao decorrer dos anos, pôde-se observar estudos de diferentes aplicações de TiO_2 para produção fotocatalítica de hidrogênio. A Tabela 6 expõe os melhores resultados acerca dos últimos cinco anos.

Tabela 6 – Aplicação do TiO_2 na produção fotocatalítica de H_2 nos últimos cinco anos

Tipo de Catalisador	Condições do meio reacional	Quantidade de H_2 produzido	Fonte
Pd/TiO_2	Solução de etanol 2 v/v%; 0,15 $g_{cat} \cdot L^{-1}$; pH inicial = 4 (H_2SO_4 2M)	936 $\mu mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$	Rusinque, Escobedo e Lasa (2021)
Au/TiO_2	Solução de etanol 30 v/v%; 1,33 $g_{cat} \cdot L^{-1}$	360 $\mu mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$	Kunthakudee <i>et al.</i> (2022)
$Fe-Ag/TiO_2$	Solução de etanol 0,1 v/v%; 0,1 $g_{cat} \cdot L^{-1}$	475 $\mu mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$	Sukhadeve <i>et al.</i> (2023)
$Pt-TiO_2/MoSe_2$	Solução de metanol 50 v/v%; 0,5 $g_{cat} \cdot L^{-1}$	334 $\mu mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$	Alshgari <i>et al.</i> (2024)
PtO_2/TiO_2	Solução de metanol 2,5 M; 0,8 $g_{cat} \cdot L^{-1}$	54 $mmol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$	Ma <i>et al.</i> (2025)

Fonte: A Autora (2025)

A partir da Tabela 6, observa-se o amplo uso do dióxido de titânio como fotocatalisador para produção de H_2 . Rusinque, Escobedo e de Lasa (2021) utilizaram uma solução de etanol 2 v/v% com concentração de fotocatalisador de 0,15 $g \cdot L^{-1}$ e obtiveram uma taxa de evolução de H_2 igual a 936 $\mu mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$. Em seu estudo, eles apontam que, para esse sistema, a carga ideal de Pd dopado no TiO_2 é de 0,25% em peso, obtendo um *band gap* igual a 2,51 eV, o que levou à ativação do fotocatalisador também quando submetido à luz visível.

Alshgari e colaboradores (2024) alcançaram uma taxa de evolução de H_2 igual a 334 $\mu mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$ utilizando uma heterojunção de $Pt-TiO_2/MoSe_2$ dispersa em uma solução de metanol. Eles também investigaram a otimização de alguns parâmetros operacionais, como pH, percentual volumétrico de metanol, tempo de reação e massa de catalisador. De acordo com os resultados, as condições ideais para a produção de H_2 foram obtidas com 200 mg de catalisador dispersos em uma solução de 20 v/v% de metanol, com pH 6, e um tempo de reação de 4 horas.

Quanto à disposição do fotocatalisador no meio reacional, estudos apontam o recorrente uso do sólido em suspensão na solução de reação, fato que está ligado à necessidade da posterior separação e tratamento. Isto pode tornar o processo mais caro, inviabilizando sua aplicação industrial, além de muitas vezes acarretar perdas de massa de sólido. Sendo assim, esta dificuldade pode ser suprida com o uso do catalisador imobilizado em um suporte fixo, conhecido como catalisador estruturado (Zeng, Jing e Guo, 2021).

2.4.2.1.1 Fotocatalisadores estruturados para produção de H₂

Os sistemas estruturados são arranjos tridimensionais, descritos por sua rigidez e ampla relação superfície/volume para deposição do catalisador. Essa característica possibilita uma eficiente transferência de massa com mínimas perdas de carga durante o processo catalítico em fluxo contínuo. Os sistemas estruturados podem ser encontrados nas formas monolíticas (Huynh, Tucho e Yu, 2020), em malhas (Silva *et al.*, 2022) ou em espumas (Zhou *et al.*, 2022).

As espumas metálicas, em particular, têm características atrativas, como maior transmissão de calor por convecção, maior resistência mecânica, ao comparada com espumas cerâmicas, e maior porosidade, propriedade que é medida em unidade de poros por polegada (*pores per inch – PPI*) (Dukhan, 2023; Wang *et al.*, 2024). Por sua vez, os monolitos metálicos, estes são compostos por canais longitudinais paralelos e apresentam propriedades vantajosas, como facilidade de manuseio e elevada área superficial por unidade de peso e volume, o que permite uma maior deposição de catalisador garantindo boa aderência (Ribeiro *et al.*, 2023). A Figura 3 ilustra algumas estruturas metálicas utilizadas para deposição de catalisadores.

Figura 3 – Estruturas metálicas, sendo elas: espuma de alumínio (à esquerda); monolito de FeCrAl (à direita)



Fonte: A Autora (2025)

Ao serem usados como suporte fixo para imobilização de catalisadores sólidos, além da diminuição da queda de pressão, em processos contínuos, e melhor transferência de massa e calor, as estruturas fornecem a possibilidade de fácil reutilização ao final da reação (Shultz *et al.*, 2022). Na Tabela 7, pode-se observar algumas das aplicações de estruturas metálicas, como suporte catalítico para produção de H₂, nos últimos cinco anos.

Tabela 7 – Aplicação de catalisadores estruturados na produção fotocatalítica de H₂ nos últimos cinco anos

Tipo de Catalisador	Condições do meio reacional	Quantidade de H ₂ produzido	Fonte
Pt-ZnO/CdS imobilizado em espumas de Ni	Solução de ácido lático 10 v/v%; espuma de 2x3 cm ² com 2,39 mg _{cat} ·cm ⁻² ; pH = 3 (NaOH 8 mol·L ⁻¹)	16,31 µmol·cm ⁻² ·h ⁻¹	Zhong <i>et al.</i> (2021)
TiO ₂ /CdS imobilizado em espumas de Ni	Solução de ácido lático 10 v/v%; espuma de 2x4 cm ² ; pH = 3 (NaOH 8 mol·L ⁻¹)	13,3 µmol·cm ⁻² ·h ⁻¹	Li <i>et al.</i> (2022)
Pt-TiO ₂ imobilizado em espumas de SiC	Solução de etanol 10 v/v%; espuma de $\phi = 45$ mm, L = 40 mm com PPI = 8	21,6 µmol·cm ⁻² ·h ⁻¹	García-Muñoz <i>et al.</i> (2023)
gC ₃ N ₄ /Co-Mo-Bi imobilizado em espumas de Ni	Solução de NaOH (10 g·L ⁻¹) e NaBH4 (50 g·L ⁻¹)	9957,5 mL·min ⁻¹ ·g ⁻¹	Ren <i>et al.</i> (2024)
ZnIn ₂ S ₄ imobilizado em espumas de NiO/Ni	Solução de troetanolamina 10 v/v%	92,3 µmol·h ⁻¹	Lu <i>et al.</i> (2025)

Fonte: A Autora (2025)

Conforme exposto na Tabela 7, há muitos estudos recentes quanto à aplicação do photocatalisador imobilizado em espumas para produção de H₂. O mesmo não pode ser dito acerca do uso de monolitos metálicos utilizados como suporte de catalisadores para reação de produção fotocatalítica de H₂ em meio aquoso. Entretanto, catalisadores depositados em monolitos são amplamente empregados em outros processos catalíticos, como degradação de poluentes orgânicos por fotocatálise (Silva, et al., 2022a), síntese de Fischer-Tropsch (Egaña *et al.*, 2018) e fotoconversão de CO₂ (Tahir, Tahir e Amin, 2015).

Utilizando TiO₂/CdS imobilizado em espumas de níquel com área igual a 8 cm², Li e colaboradores (2022) alcançaram uma taxa máxima de produção de H₂ igual a 13,3 µmol·cm⁻²·h⁻¹. Seus estudos relatam que a união de um mecanismo de transporte de carga do tipo II e de um esquema Z, nessas amostras, fazem com que haja uma separação e transporte mais eficiente da carga fotogerada.

García-Muñoz e colaboradores (2023) obtiveram um valor de taxa máxima de produção relativamente maior (21,6 µmol·cm⁻²·h⁻¹), utilizando Pt-TiO₂ imobilizado em espumas alveolares de células abertas e uma solução de etanol como reagente de sacrifício. Ademais, eles apontaram que o tamanho dos poros das espumas estudadas não exerce influência significativa na evolução do hidrogênio.

2.4.3 Efeitos de variáveis operacionais na produção fotocatalítica de hidrogênio

Além de obter catalisadores com altas atividades fotocatalíticas, é importante otimizar também as variáveis de operação. Diferentes parâmetros operacionais afetam o processo fotocatalítico de produção de H₂, como pH inicial da solução reacional (Yang *et al.*, 2017), concentração de fotocatalisador (Melián *et al.*, 2016), tipo e concentração de reagente de sacrifício (López *et al.*, 2015), temperatura (Velázquez *et al.*, 2017), tipo de radiação (Zhan *et al.*, 2022), entre outros.

No processo fotocatalítico de *water splitting*, a concentração de catalisador presente no meio reacional é apontada como um dos parâmetros de maior relevância para a eficiência da reação. Na fotocatálise heterogênea, geralmente, essa eficiência aumenta proporcionalmente com o aumento da massa de catalisador presente, devido ao maior número de sítios ativos disponíveis, até um valor máximo, no qual a eficiência passa a diminuir. Isso é consequência do bloqueio da luz e da diminuição da área superficial, ambos ocasionados pela aglomeração de catalisador no meio (Melián *et al.*, 2016).

Em relação ao percentual do reagente sacrificial, este é mencionado com diferentes concentrações para melhor produção de H₂, desde à baixas percentagens, 0,5 v% (Lee *et al.*, 2016), 2 v% (Guayaquil-Sosa *et al.*, 2017), até valores mais elevados 50 v% (Liang *et al.*, 2024), 70 v% (López *et al.*, 2015). Entretanto, similar à concentração de catalisador, um percentual muito elevado de reagente de sacrifício ocasiona na diminuição da eficiência da REH. Liang e colaboradores (2024) relatam que, na ausência de água (100 v% de metanol e Pt/gC₃N₄ como fotocatalisador), a evolução de H₂ tem um decaimento notável. Isso ocorre porque, a produção de hidrogênio depende tanto do metanol quanto da água e, a ausência da água no meio reacional, leva à diminuição da eficiência da reação.

Outra variável operacional importante é o pH inicial da solução reacional. A reação geral de *water splitting* para evolução de hidrogênio é composta pela união de um próton e um elétron. Nesse contexto, é discutido que um pH ligeiramente ácido favorece a reação, uma vez que há íons de H⁺ na solução que reagem com os elétrons fotogerados, produzindo H₂, conforme visto na Equação 1. Entretanto, a eficiência da reação diminui em soluções de pH fortemente ácido (a exemplo pH 1), pois nesse caso, há a sinterização do catalisador por corrosão (Lee *et al.*, 2016).

Em contrapartida, é necessário um estudo mais abrangente dos efeitos do pH inicial, uma vez que esse parâmetro está diretamente relacionado ao fotocatalisador e reagente de sacrifício empregados. Com a variação de pH, há o deslocamento da posição das bandas de

valência e condução do catalisador, afetando a eficiência das semi-reações de fotooxidação e fotorredução. Além disso, em meios reacionais alcólicos, o pH alcalino favorece a adsorção do reagente de sacrifício na superfície do catalisador, devido à presença de hidroxilas no meio reacional, aumentando a eficiência da evolução do H₂ (Bharatvaj, Preethi e Kanmani, 2018; Hameed *et al.*, 2005; Ismael, 2021).

Muitos estudos consistem na avaliação univariada desses parâmetros operacionais, desconsiderando as interações entre uma ou mais variáveis. A aplicação de técnicas de planejamento experimental permite a avaliação multivariada, possibilitando investigar as interações entre as variáveis, além de diminuir consideravelmente o número de experimentos necessários sem perda de informações (Bastos *et al.*, 2014).

2.5 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS

O planejamento experimental é um procedimento que visa a análise de dados experimentais fundamentada no estudo da influência sobre a resposta produzida por diversas variáveis e pelas interações entre elas, objetivando a diminuição do número de experimentos, através de uma análise multivariada (Freund, Wilson e Mohr, 2010; Ghamsari e Bashiri, 2020).

Ao contrário dos planejamentos experimentais modernos, cuja metodologia se baseia em simulação com objetivo de distribuir mais pontos no interior do espaço de projeto para reduzir o viés e melhorar a cobertura, os planejamentos experimentais clássicos focam em experimentos físicos com erro aleatório e baseiam-se em análise estatística, como análise de variância (ANOVA) e análise de regressão (Janković, Chaudhary e Goia, 2025).

Estruturas de design experimental associados a estudos de modelo de superfície de resposta incluem o Planejamento Composto Central (DCC), o Planejamento Composto Central Centrado na Face (FCCD) e o Planejamento de Box-Behnken (Gardiner e Gettinby, 1998). Narukulla e colaboradores (2024) comparam os três modelos e relatam que o planejamento fatorial completo é principalmente para triagem das variáveis, enquanto o delineado composto central e o de Box-Behnken são para otimização de variáveis independentes do sistema avaliado.

A visualização da relação entre as variáveis dependentes e independentes, além da equação do modelo aplicado, pode ser feita através de gráficos de superfícies de contorno (plano das variáveis independentes desenhado por intervalos constantes das variáveis dependentes) e resposta. Além disso, com a equação do modelo aplicado, é possível determinar o ponto que

otimiza o sistema avaliado (ponto de máximo ou de mínimo) ao igualar sua primeira derivada a zero (Janković, Chaudhary e Goia, 2025; Yolmeh e Jafari, 2017).

Entretanto, em processos industriais, busca-se otimizar várias respostas simultaneamente, tornando a avaliação do ponto de inflexão da curva, muitas vezes, ineficiente para obter a maximização do sistema. Nesse sentido, é comumente utilizada a função de desejabilidade para otimizar múltiplas respostas. O método encontra valores das variáveis independentes que resultem, em conjunto, em valores de resposta “mais desejáveis”, dentro do limite avaliado (Yolmeh e Jafari, 2017).

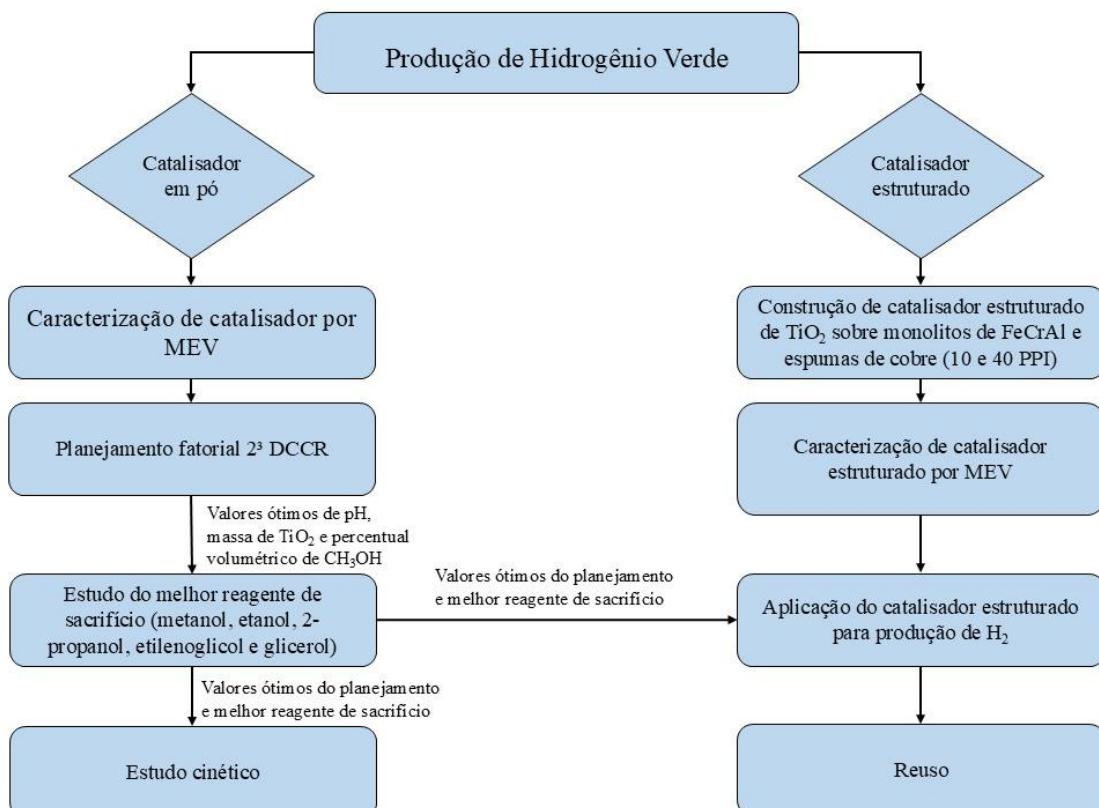
Por exemplo, Fernandes e colaboradores (2025), utilizaram um planejamento experimental DCCR com o objetivo de otimizar as propriedades reológicas de bebidas espessadas. Shams e Bashiri (2020) aplicaram o mesmo planejamento para avaliar a interação entre cinco variáveis na eficiência de produção de hidrogênio a partir do metanol. Ambos os trabalhos trouxeram percepções importantes acerca da influência de múltiplas variáveis com menor quantidade de experimentos.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo estão descritos os materiais e métodos utilizados na pesquisa. Inicialmente, a metodologia compreendeu um estudo preliminar de valores ótimos de operação utilizando catalisador em pó, com as variáveis: pH, massa de TiO₂ e percentual volumétrico de metanol. Ainda com catalisador em pó, foi avaliado o melhor reagente sacrificial, estudando-se álcoois orgânicos com diferentes cadeias moleculares. Por fim, ainda com o catalisador em pó, foi realizado um estudo cinético com o melhor reagente de sacrifício e a otimização das condições operacionais.

Após a otimização das variáveis citadas no parágrafo anterior, foram confeccionados catalisadores de TiO₂ sobre estruturas metálicas, investigando-se o melhor catalisador estruturado para produção de hidrogênio verde. Em seguida, estudou-se o reuso dos catalisadores estruturados. Ademais, foram feitos, tanto para catalisador em pó quanto estruturado, a caracterização morfológica do material. O fluxograma da metodologia descrita está exposto na Figura 4.

Figura 4 – Fluxograma da metodologia da pesquisa



Fonte: A Autora (2025)

3.1 WATER SPLITTING UTILIZANDO CATALISADOR DISPERSO EM SOLUÇÃO

Para o procedimento da reação fotocatalítica de produção de H₂, utilizou-se um reator cilíndrico de aço inoxidável com volume útil de 140 mL (diâmetro interno e altura iguais a 6,5 e 4,2 cm, respectivamente), encamisado com serpentina de cobre, equipado com uma janela de borossilicato, no qual foi dispersa a massa de catalisador desejada (TiO₂ comercial; G5 – Millennium Chemicals – ES) em 100 mL de solução contendo o reagente de sacrifício. Como fonte de radiação, utilizou-se uma lâmpada da marca Ultra VitaLux com potência de 300 W. Além disso, a temperatura do reator foi mantida constante em 25 °C durante toda reação com auxílio de um *chiller*.

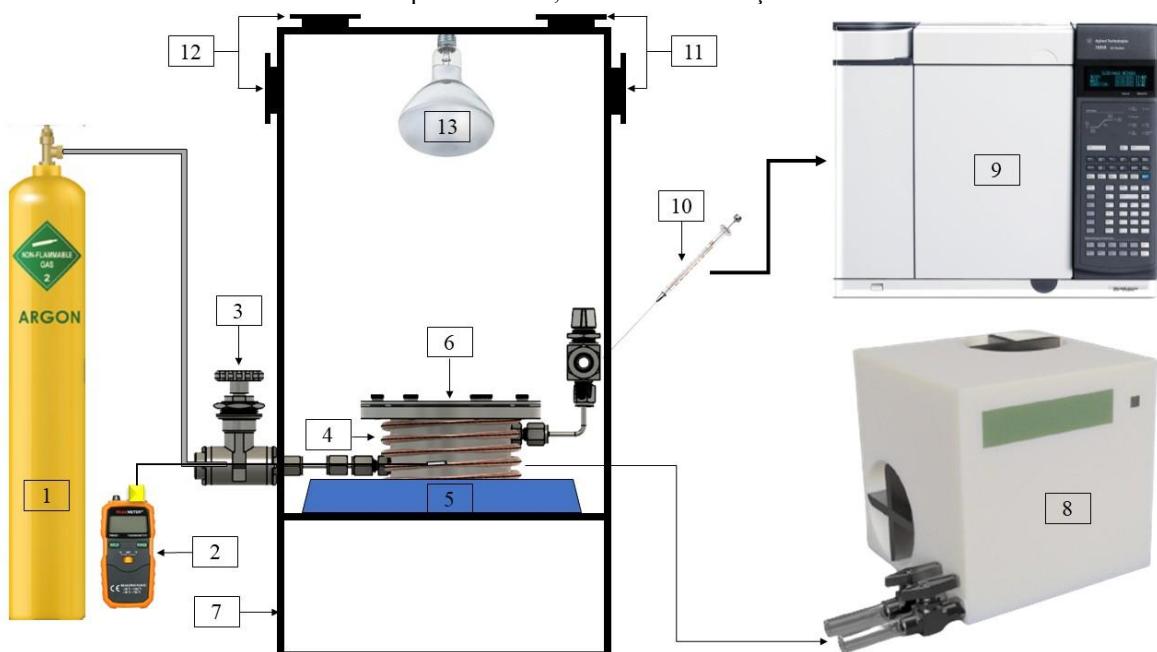
Em seguida, com o reator ainda aberto, ajustou-se o pH inicial do meio reacional com soluções de 0,1 mol·L⁻¹ de HCl ou NaOH. Posteriormente, argônio (Air Liquide® – pureza 99,99%) foi borbulhado na solução por cinco minutos para dissolução de oxigênio dissolvido. Por fim, o reator foi fechado e purgado novamente com argônio, sendo pressurizado e despressurizado continuamente por cinco minutos, para eliminação de oxigênio do *headspace*, a fim de maximizar a produção de hidrogênio, uma vez que pode ocorrer reações de competição entre o oxigênio presente no meio e o reagente de sacrifício.

Após quatro horas de reação, sob agitação magnética mínima constante, a produção de hidrogênio foi quantificada mediante a amostragem de aproximadamente 5 mL do gás contido no *headspace* do reator, com o auxílio de uma seringa, e injeção em um cromatógrafo gasoso (Agilent Technologies 7890B-GC). O GC estava equipado com um detector de condutividade térmica (TCD), três válvulas de gás e duas colunas capilares (HP-PLOT Q: 50 m x 530 µm x 11 µm; HP-5: 30 m x 320 µm x 0,25 µm).

O TCD foi mantido a 250 °C, com uma vazão de referência igual a 25 mL·min⁻¹, as válvulas de gás tiveram a temperatura mantida a 150 °C, e as colunas foram expostas à temperatura inicial e final iguais a 60 e 120 °C, respectivamente, com rampa de aquecimento de 20 °C·min⁻¹. Além disso, foi utilizado argônio como gás de arraste, ajustado para uma vazão de 25 mL·min⁻¹.

A quantificação da produção de H₂ foi calculada por meio de uma curva analítica (APÊNDICE A) com auxílio de padrões externos adquiridos por empresas do ramo, como White Martins®, Messer® e Airliquide®. O esquema da produção fotocatalítica de hidrogênio pode ser visto na Figura 5.

Figura 5 – Esquema da reação fotocatalítica de produção de H₂. 1: Cilindro de argônio; 2: termopar; 3: válvula agulha; 4: serpentina de cobre; 5: agitador magnético; 6: janela de borossilicato; 7: caixa fotocatalítica de madeira; 8: *chiller*; 9: cromatógrafo gasoso; 10: seringa (ponto de amostragem); 11 e 12: entrada e saída de ar, respectivamente; 13: fonte de radiação



Fonte: A Autora (2025)

3.1.1 Planejamento factorial 2³ delineado composto central rotacional (DCCR)

Os valores otimizados das variáveis concentração de catalisador, percentual de reagente de sacrifício e pH foram definidos por meio de um planejamento experimental 2³ DCCR, com a condição de ponto central sendo feita em triplicata (Tabela 8). Com isso, fez-se o estudo da resposta acerca do número de mol de H₂ produzido [μmol de H₂]. A faixa de variação das condições operacionais foram definidas com base em trabalhos da literatura (Alshehri e Narasimharao, 2020; Enzweiler *et al.*, 2020).

Tabela 8 – Condições experimentais de reação de produção fotocatalítica de H₂ com valores nominais e normalizados de variáveis de reação

Experimento	C	M	pH
1	-1 (0,50)	-1 (5,00)	-1 (4,0)
2	-1 (0,50)	-1 (5,00)	+1 (8,0)
3	-1 (0,50)	+1 (15,00)	-1 (4,0)
4	-1 (0,50)	+1 (15,00)	+1 (8,0)
5	+1 (1,50)	-1 (5,00)	-1 (4,0)
6	+1 (1,50)	-1 (5,00)	+1 (8,0)
7	+1 (1,50)	+1 (15,00)	-1 (4,0)
8	+1 (1,50)	+1 (15,00)	+1 (8,0)
9	-1,68 (0,16)	0 (10,00)	0 (6,0)
10	+1,68 (1,84)	0 (10,00)	0 (6,0)
11	0 (1,00)	-1,68 (1,60)	0 (6,0)
12	0 (1,00)	+1,68 (18,40)	0 (6,0)
13	0 (1,00)	0 (10,00)	-1,68 (2,6)
14	0 (1,00)	0 (10,00)	+1,68 (9,4)
15	0 (1,00)	0 (10,00)	0 (6,0)
16	0 (1,00)	0 (10,00)	0 (6,0)
17	0 (1,00)	0 (10,00)	0 (6,0)

Fonte: A Autora (2025)

A Tabela 8 mostra as condições experimentais utilizadas, em que: C = concentração de catalisador [g·L⁻¹]; M = teor de metanol [v/v%]; e pH = pH inicial da solução reacional. Ademais, a análise quantitativa foi feita com o auxílio do software *Statistica® 13*, assumindo um intervalo de 95% de confiança.

3.1.2 Efeitos do tipo de reagente de sacrifício para produção fotocatalítica de H₂

Após a obtenção das condições operacionais mais favoráveis para as variáveis dependentes (concentração de TiO₂-G5, pH do meio reacional e percentual volumétrico de reagente de sacrifício), foi conduzido um estudo em duplicata com essas condições, avaliando-se a influência do tipo de álcool utilizado como reagente de sacrifício na produção de H₂. Para tal, foram utilizados cinco álcoois, sendo eles: metanol (Neon® – 99,5%), etanol (Neon® – 99,5%), 2-propanol (Dinâmica® – 99,5%), etilenoglicol (Química Moderna® – 99,5%) e glicerol (Neon® – 99,5%). Este estudo seguiu a mesma metodologia utilizada na seção 3.1.

3.1.3 Estudo cinético

Determinadas as melhores condições acerca da concentração de catalisador, pH inicial do meio reacional e tipo de álcool utilizado como reagente de sacrifício, foi realizado um estudo

com diferentes concentrações deste álcool, aplicando-se os valores otimizados com a mesma metodologia da seção 3.1, a fim de compreender a influência da concentração de reagente sacrificial na produção de H₂. Para tal, avaliou-se a produção em um tempo igual a 90 minutos de reação (período em que a cinética se apresentava linearmente), com intervalos de tempo pré-determinados, no qual para cada tempo proposto foi realizada uma batelada diferente.

De cada concentração estudada, foi obtida uma curva que relacionava o número de mol de hidrogênio produzido em função do tempo de exposição do meio reacional à radiação. Essa curva foi linearizada resultando na taxa de produção de hidrogênio (r_{H₂}), que foi obtida através do coeficiente angular da reta. Os resultados foram interpretados em termos de um modelo de Langmuir-Hinshelwood (Equação 8) e pelo modelo da lei de potência, cuja equação é representada pela Equação 9 (Caravaca *et al.*, 2016; Nomikos *et al.*, 2014).

$$r_{H_2} = \frac{k * K * C_0}{1 + (K * C_0)} \quad (8)$$

$$r_{H_2} = k * C_0^a \quad (9)$$

Em que, r_{H₂} é a taxa de produção de hidrogênio (μmol·min⁻¹); k é a constante de velocidade da reação (min⁻¹); K é a constante de adsorção de Langmuir-Hinshelwood (L·μmol⁻¹); a é a ordem da reação; e C₀ é a concentração molar de álcool (mol·L⁻¹).

3.2 WATER SPLITTING UTILIZANDO CATALISADOR ESTRUTURADO

Foi examinada a influência do catalisador TiO₂-G5 imobilizado em monolitos e espumas metálicas, buscando-se o melhor substrato para imobilização do catalisador e produção de H₂ verde. Para tal, as estruturas foram recobertas com a massa necessária para se obter a concentração ótima obtida no planejamento fatorial, com os valores ideais de pH e percentuais de agente sacrificial (definidos em estudos anteriores), e exposta à radiação UV, seguindo a mesma metodologia da seção 3.1.

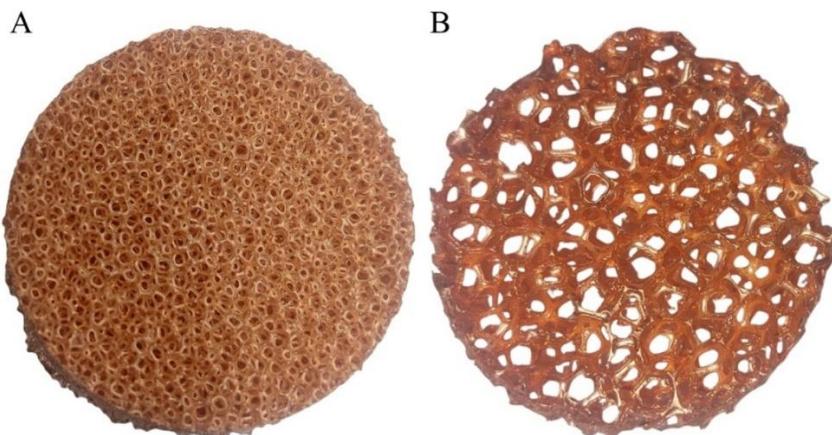
3.2.2 Preparação de espumas metálicas

Para esse estudo, foram utilizados dois tipos de espumas de cobre comerciais com densidades de poros de 40 e 10 poros/pol² (PPI), denominadas E1 e E2, respectivamente. Inicialmente, as espumas foram cortadas para obter um substrato com diâmetro de 3,5 cm e

altura igual a 1,0 cm. Em seguida, realizou-se um procedimento de limpeza, no qual as espumas foram imersas em água destilada e detergente neutro e submetidas a banho ultrassônico pelo período de 15 minutos. Em seguida, foram enxaguadas com água destilada e, posteriormente, submetidas novamente ao ultrassom durante 15 minutos, imersas em álcool etílico PA.

Para manter as propriedades do cobre inalteradas e evitar a oxidação do material, não foi realizado um pré-tratamento químico ou térmico nas espumas (Montebelli *et al.*, 2014). Portanto, após a lavagem com álcool etílico, as espumas foram secas em estufa a 80 °C por 2 horas para eliminação completa do etanol, e estavam prontas para serem recobertas. A Figura 6 apresenta as espumas de cobre antes de serem recobertas.

Figura 6 – Fotografia das espumas de cobre antes do processo de recobrimento. A: E1; B: E2



Fonte: A Autora (2025)

Algumas propriedades como porosidade e área superficial foram estimadas para cada espuma através de aproximações matemáticas. Inicialmente, o volume das espumas foi calculado pelo método de deslocamento de volume, que consistiu em inserir cada espuma em uma proveta com 50 mL de água destilada. Sendo assim, o volume da espuma foi igual à diferença entre o volume de líquido deslocado e o volume inicial contido na proveta.

Tendo o volume das espumas, pôde-se calcular sua densidade aparente através da Equação 10 (Almeida, 2010). Em seguida, a porosidade e a área superficial específica (Dukhan e Patel, 2008) para E1 e E2 foram estimadas pelas Equações 11, 12 e 13, respectivamente. Além disso, a área superficial total de ambas as espumas foi calculada através da Equação 14.

$$\rho_{Espuma} = \frac{m_{Espuma}}{V_{Espuma}} \quad (10)$$

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_{Espuma}}{\rho_{Cu}} \quad (11)$$

$$\sigma = 694,57 \ln(1 - \varepsilon) + 3579,99 \quad (12)$$

$$\sigma = 349,15 \ln(1 - \varepsilon) + 1667,99 \quad (13)$$

$$A_S = \sigma * V_{Espuma} \quad (14)$$

Sendo: ρ_{Cu} a densidade do cobre igual a $8,96 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

3.2.3 Preparação de monolitos metálicos

Para construção dos monolitos estudados nesse trabalho, foram utilizadas lâminas de Fecralloy®, produzidas pela empresa *Goodfellow*, compostas por 72,8% de ferro, 22% de cromo e 5% de alumínio. Inicialmente, as lâminas, com $50 \mu\text{m}$ de espessura, foram cortadas com altura de 1 cm e o comprimento necessário para se obter monolitos com 3,5 cm de diâmetro (72 cm para as lâminas lisas e 102 cm para as lâminas a serem onduladas). Posteriormente, as lâminas foram lavadas com detergente neutro e água, seguido de lavagem com álcool etílico PA para eliminação de impurezas resultantes do manuseio e laminação do metal. Em seguida, as lâminas de 102 cm foram onduladas em ondulador (vide Figura 7), para a construção dos canais.

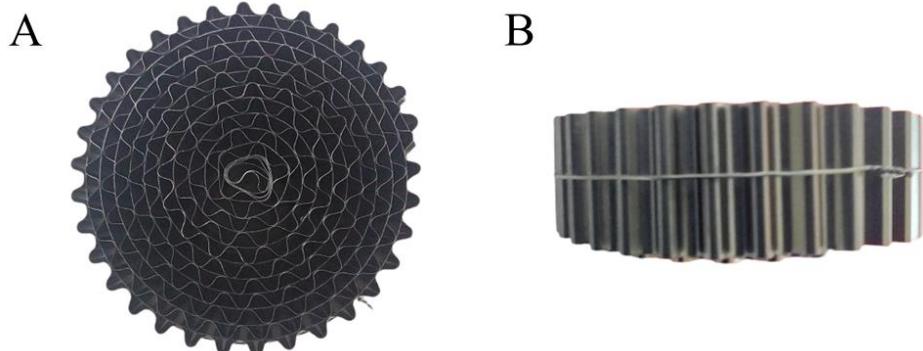
Figura 7 – Ondulador de lâminas



Fonte: A Autora (2025)

Após ondulação das lâminas, os monolitos foram montados. Esse processo consistiu em enrolar uma lâmina lisa e uma ondulada, de forma a construir canais longitudinais, como observado na Figura 8, até se atingir o diâmetro desejado, que foi medido com o auxílio de um paquímetro. Em seguida, o monolito construído foi atado com um fio de Kanthal®, para evitar que os canais se desfizessem.

Figura 8 – Fotografia do monolito de FeCrAl antes do processo de recobrimento. A: vista superior; B: vista lateral



Fonte: A Autora (2025)

Após a construção do monolito (M), como mostrado na Figura 8, ele foi lavado com detergente neutro e água em banho ultrassônico por 15 minutos, seguido de enxague com água destilada e secagem com jato de ar. Em seguida, o monolito foi imerso em álcool etílico PA e submetido novamente a banho ultrassônico por 15 minutos, seguido de secagem com jato de ar e em estufa a 100 °C por 15 minutos. Por último, o monolito foi pesado e calcinado em forno mufla a 900 °C por 22 horas ($10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$).

Algumas propriedades foram calculadas seguindo as equações fornecidas na literatura (Almeida, 2010; Oliveira *et al.*, 2025). Tais propriedades são: área superficial total (Equação 15), porosidade (Equação 16), volume total (Equação 17) e volume do canal (Equação 18).

$$A_S = (A_L + A_O) = (2 * L_L * h + 2 * L_O * h) \quad (15)$$

$$\varepsilon = \left[1 - \frac{\delta * (L_L + L_O)}{A_T} \right] \quad (16)$$

$$V_T = \pi * r^2 * h \quad (17)$$

$$V_C = V_T * \varepsilon \quad (18)$$

Sendo: A_L e A_O a área superficial da lâmina lisa e ondulada, respectivamente; L_L e L_O o comprimento da lâmina lisa e ondulada, respectivamente; h , r e A_T a altura, raio e área transversal do monolito, respectivamente; e δ a espessura das lâminas de Fecralloy (50 μm).

3.2.4 Preparo de suspensão contendo TiO₂-G5

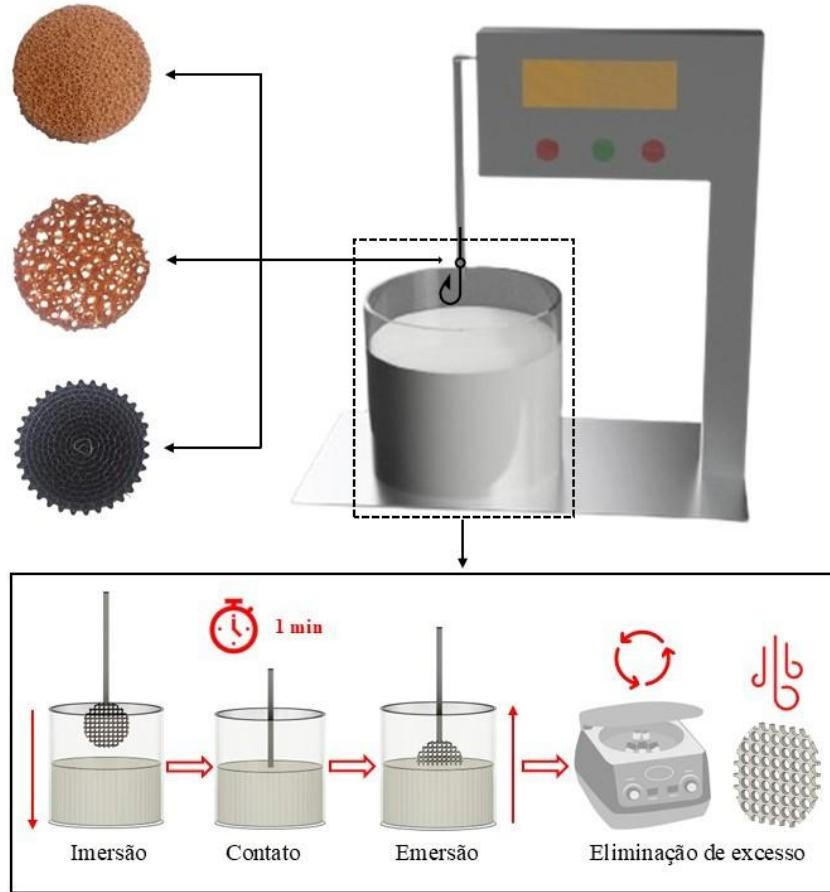
A formulação da suspensão utilizada para o recobrimento dos substratos seguiu a metodologia de Oliveira e colaboradores (2025). Esta foi preparada com percentual mássico de 15% de sólidos totais, no qual 12,5% eram de álcool polivinílico (PVA) da Dinâmica® e 87,5% de TiO₂ (G5 – Millennium Chemicals – ES). Para o preparo de 200 g de suspensão,

inicialmente, pesou-se a massa de água destilada (170 g), TiO_2 (26,25 g) e PVA (3,75 g). Esta água teve o pH corrigido para 4 com HNO_3 diluído e foi aquecida até atingir a temperatura de 80 °C. Em seguida, a massa de PVA foi lentamente adicionada à água aquecida, sob agitação constante, até completa homogeneização. Após a suspensão atingir temperatura de 25 °C, adicionou-se a massa de TiO_2 lentamente, com intervalos de 15 minutos de banho ultrassônico para melhor dispersão do sólido. Por último, a suspensão foi mantida sob agitação constante por 24 horas até atingir sua estabilidade, assim, estando apta para a etapa seguinte (Oliveira *et al.*, 2025).

3.2.5 Recobrimento por técnica de *washcoating*

O catalisador TiO_2 -G5 foi imobilizado nas estruturas aplicando a técnica de *washcoating* de recobrimentos sucessivos, como mostra a Figura 9. Esta consistiu na imersão e emersão do substrato, previamente lavado, na suspensão preparada na seção 3.2.4, com velocidade constante igual a $3 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$. Posteriormente, eliminou-se o excesso de massa com o auxílio de uma centrífuga (400 rpm por 30 segundos) e um jato de ar comprimido (2 bar por 30 segundos). Em seguida, as estruturas foram secas em estufa (50 °C e 120 °C por 20 minutos cada para as espumas; 120 °C por 15 minutos para o monolito de FeCrAl) e, finalmente, pesadas com o auxílio de uma balança analítica. Esse procedimento foi repetido até ser atingida a carga de massa desejada, cuja massa consistiu na otimizada em planejamento experimental. Por fim, os catalisadores estruturados foram expostos a forno mufla a temperatura de 400 °C por 2 horas para eliminação do PVA.

Figura 9 – Processo de recobrimento por técnica *washcoating*



Fonte: A Autora (2025)

3.2.1 Caracterização dos catalisadores estruturados por Microscopia Eletrônica de Varredura

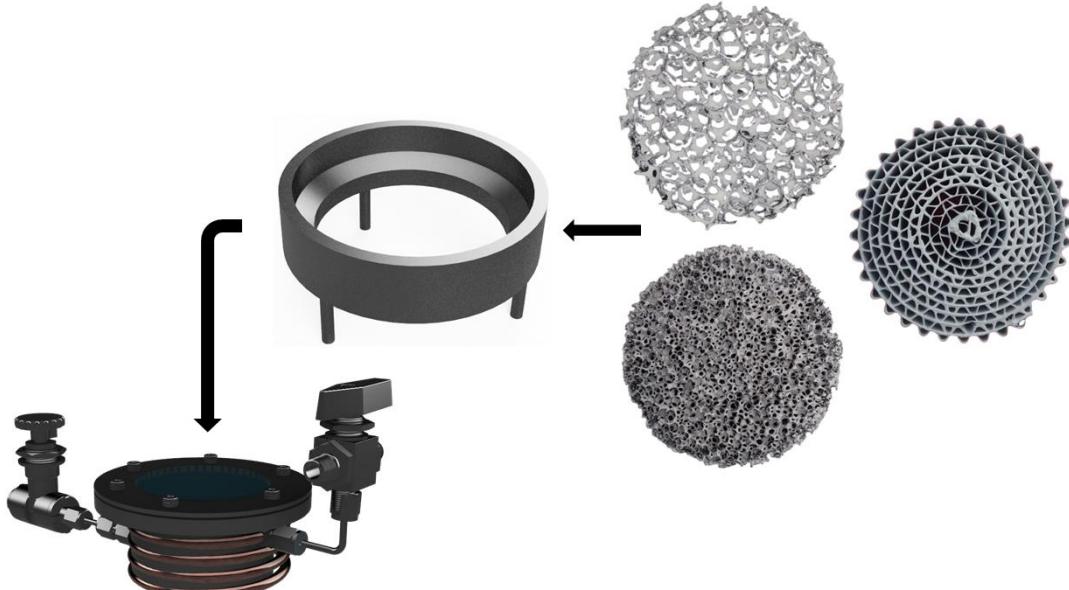
Os filmes de TiO₂ foram caracterizados, tanto na forma particulada quanto na estrutura, utilizando Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para estudo da morfologia. As análises de MEV foram conduzidas no Laboratório de Sínteses de Nanoestruturas Aplicadas (LabSiNaP/UACSA-UFRPE), em microscópio eletrônico de varredura (LEO EVO 40 XVP).

3.2.6 Aplicação do catalisador estruturado para produção de H₂

As estruturas recobertas com a carga de massa de TiO₂ otimizada no planejamento experimental foram aplicadas para reação de produção de hidrogênio seguindo a mesma metodologia da seção 3.1. Inicialmente, uma solução contendo a concentração e tipo de álcool otimizada foi exposta a banho ultrassônico por 10 minutos. Essa solução teve o pH corrigido com solução de HCl ou NaOH de acordo com valores ótimos do planejamento. Em seguida, a

solução foi mantida em contato com o catalisador estruturado e submetida à radiação UV pelo período de 4 horas, sob agitação constante, como demonstra a Figura 10.

Figura 10 – Esquema da aplicação de catalisadores estruturados para produção de H₂



Fonte: A Autora (2025)

A Figura 10 apresenta a disposição do reator ao se utilizar o catalisador estruturado. Este foi inserido em um suporte de aço inoxidável com dimensões iguais a 3,5 e 1,0 cm de diâmetro interno e altura, respectivamente. Além disso, o suporte com o catalisador estruturado foi totalmente submerso para garantir que toda a superfície do photocatalisador estruturado estivesse em contato com a solução reacional durante a reação.

3.2.7 Estudo do reuso do catalisador estruturado

Com o objetivo de avaliar a estabilidade dos filmes de TiO₂ sobre os substratos utilizados, foi analisada sua capacidade de reutilização. Para tal, as estruturas recobertas foram expostas a mais 4 ciclos de reuso após o primeiro ciclo, sendo regeneradas em estufa com temperatura de 200 °C por 2 horas e tendo a perda de massa monitorada a cada ciclo. Para avaliar a estabilidade do pó na produção de H₂, a suspensão photocatalítica, preparada na seção 3.2.4, foi seca (120 °C por 12 horas) e calcinada (400 °C por 2 horas), tal amostra foi denominada “suspensão calcinada” (SC). Para analisar a capacidade de reutilização de SC, a cada ciclo, o pó foi centrifugado a 10000 RPM e seco a 200 °C por 2h, tendo a massa recuperada remanescente pesada e submetida novamente para a produção de H₂.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo estão descritas as caracterizações dos fotocatalisadores TiO₂-G5 em pó e imobilizado em estruturas, além do planejamento experimental DCCR, que apontou as melhores condições nas quais foram realizadas as avaliações fotocatalíticas, e do melhor tipo de reagente de sacrifício. Também são apresentados os resultados acerca do estudo cinético para o fotocatalisador em pó e a aplicação de diferentes estruturas como substrato para imobilização do fotocatalisador. E, por fim, o estudo do reuso dos fotocatalisadores.

4.1 WATER SPLITTING UTILIZANDO CATALISADOR DISPERSO EM SOLUÇÃO

Neste item são apresentados e discutidos os resultados da avaliação fotocatalítica para o catalisador TiO₂-G5 disperso no meio reacional. Inicialmente, são expostos os resultados do planejamento fatorial 2³ DCCR, no qual foram otimizadas algumas variáveis operacionais. Em seguida, essas variáveis otimizadas foram aplicadas em um estudo do melhor tipo de reagente sacrificial, avaliando-se cinco álcoois diferentes. Por último, foi realizado um estudo cinético da produção de hidrogênio, com as variáveis otimizadas e o álcool que obteve a maior produção de H₂, aplicando-se alguns modelos comumente utilizados para fotocatálise heterogênea.

4.1.1 Planejamento fatorial 2³ delineado composto central rotacional (DCCR)

O catalisador TiO₂-G5 foi empregado no planejamento fatorial 2³ DCCR com objetivo de avaliar as melhores condições experimentais acerca da concentração de catalisador, percentual volumétrico de metanol e pH inicial do meio reacional. O planejamento resultou em oito experimentos referentes aos pontos fatoriais, seis experimentos relativos aos pontos axiais e três experimentos que corresponderam ao ponto central, totalizando 17 experimentos. As condições operacionais utilizadas e a quantidade de hidrogênio produzido (μmol) obtido em 4 horas de reação estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – Resultados do planejamento experimental 2³ DCCR com as variáveis concentração de catalisador (C), percentual volumétrico de metanol (M) e pH tendo o número de mols de hidrogênio como resposta

Nº Experimento: C (g·L ⁻¹) – M (%) – pH	Quantidade de H ₂ produzido (μmol)
E1: C0,50 – M5,00 – pH4,0	95,74
E2: C0,50 – M5,00 – pH8,0	354,62
E3: C0,50 – M15,00 – pH4,0	206,80
E4: C0,50 – M15,00 – pH8,0	412,23
E5: C1,50 – M5,00 – pH4,0	170,40
E6: C1,50 – M5,00 – pH8,0	349,80
E7: C1,50 – M15,00 – pH4,0	351,98
E8: C1,50 – M15,00 – pH8,0	520,17
E9: C0,16 – M10,00 – pH6,0	128,05
E10: C1,84 – M10,00 – pH6,0	247,59
E11: C1,00 – M1,60 – pH6,0	149,71
E12: C1,00 – M18,40 – pH6,0	428,40
E13: C1,00 – M10,00 – pH2,6	32,67
E14: C1,00 – M10,00 – pH9,4	664,84
E15, E16 e E17: C1,00 – M10,00 – pH6,0	216,22 ± 12,86

Fonte: A Autora (2025)

Analizando-se o número de mol de H₂ produzido nos 17 experimentos realizados (Tabela 9), observa-se um aumento significativo na produção ao se elevar o pH, mantendo-se a concentração de TiO₂ e percentual volumétrico de reagente de sacrifício fixos. Avaliando-se em pares apenas os oito primeiros experimentos (E1/E2, E3/E4, E5/E6 e E7/E8), constata-se um crescimento em média de aproximadamente 130% no número de mols de H₂ produzido com o aumento do pH de 4 para 8. Ainda na Tabela 9, nota-se também que a variação do pH de 2,6 (E13) para 9,4 (E14), nos pontos axiais, resultou em um aumento de aproximadamente 20 vezes da quantidade de hidrogênio produzido.

Apesar de alguns estudos apontarem uma maior evolução de hidrogênio em meio reacional ácido, devido à maior concentração de prótons disponíveis (Hamid *et al.*, 2017; Ismael, 2021; Sordello, 2025), no presente trabalho, a otimização do pH foi obtida em meio alcalino. Esse efeito pode ser explicado por uma sinergia de fatores físico-químicos, tanto do reagente de sacrifício quanto da superfície do photocatalisador.

Em meios reacionais com pH alcalino, a superfície do TiO₂ está carregada negativamente, o que diminui a taxa de reação de fotooxidação e promove a reação de fotorredução, aumentando a taxa geral da reação de H₂. À medida que o pH da solução reacional aumenta, há o crescimento da produção de H₂ até que a taxa de reação de fotooxidação e fotorredução sejam iguais. Além disso, em pHs extremamente alcalinos, a reação fotooxidante passa a ser limitante e a taxa de geração de H₂ diminui (Song *et al.*, 2020).

Neste mesmo sentido, Estahbanati e colaboradores (2019) observaram que o pH tem forte influência no tamanho de partículas de TiO_2 . Os autores relatam que em pHs próximos do ponto isoelétrico ($\approx 6,5$), o tamanho médio das partículas são de 2 a 4 μm . Em contrapartida, em meios reacionais com pHs distantes de seu ponto isoelétrico, o TiO_2 apresenta tamanho médio na escala nanométrica, ocasionando o aumento da área superficial do photocatalisador e diminuição de sua aglomeração.

Além disso, o maior número de hidroxilas (OH^-) disponíveis em pH alcalino permite uma melhor interação entre o catalisador e o reagente alcoólico, uma vez que os reagentes de sacrifício orgânicos formam ligações de hidrogênio com a superfície do catalisador, tornando o número de OH^- disponíveis no meio reacional fundamental para a evolução de H_2 (Muscetta *et al.*, 2020).

O pH também está diretamente ligado à vida útil do photocatalisador, o que explica a menor produção de H_2 obtida no ensaio 13 (pH 2,6). Em soluções extremamente ácidas, uma alta concentração de prótons causa a conversão de TiOH em TiOH_2^+ . Em contrapartida, em meios reacionais extremamente alcalinos, o excesso de hidroxilas resulta na conversão de TiOH em TiO^- . Em ambos os casos, a adsorção do reagente sacrificial é ineficiente devido ao menor número de moléculas TiOH disponíveis. Além disso, em pH extremamente ácido, pode haver a sinterização do catalisador devido à fotocorrosão (Estahbanati *et al.*, 2019; Lee *et al.*, 2016).

A Tabela 9 também mostra que o aumento do teor de metanol resultou em uma maior eficiência na produção de H_2 , sendo esse mais acentuado em pH ácido. Analisando os pares com pH 4 (E1/E3 e E5/E7), obtém-se em média um aumento de 111% ao elevar o percentual de metanol de 5,00% para 15,00%. Para pH 8 (E2/E4 e E6/E8), há um aumento médio de 32% no número de mol produzido com o crescimento desse percentual. Da mesma forma, a elevação do percentual de metanol de 1,60% (E11) para 10,00% (E15, E16 e E17) e 18,40% (E12), ocasionou o aumento da evolução de H_2 de 149,71 μmol , 216,22 μmol e 428,40 μmol , respectivamente.

Esse aumento da produção de H_2 está em consonância com os resultados encontrados na literatura (Bowker e Jones, 2020; López *et al.*, 2015; Varas-Concha *et al.*, 2018), no qual o crescimento da produção de H_2 se mostrou diretamente proporcional ao crescimento da concentração de reagente de sacrifício até atingir um máximo – a depender do catalisador e reagente sacrificial utilizado. Esse efeito pode ser explicado pelo maior número de moléculas disponíveis para serem oxidadas pelos buracos fotogerados em maiores percentuais de álcool, o que inibe a rápida recombinação e^-/h^+ e, consequentemente aumenta a eficiência da produção de H_2 .

Bowker e Jones (2020) ao utilizarem metanol como reagente de sacrifício e TiO₂ P25 como fotocatalisador para produção fotocatalítica de hidrogênio relatam que a otimização da produção foi alcançada em 50 v/v% de reagente de sacrifício. Os autores também discutem que, para catalisadores carregados com metais, essa produção é alta mesmo em baixos percentuais de metanol. López e colaboradores (2015) ao aplicarem Pt/TiO₂ como catalisador e metanol como doador de elétrons, discutem que a produção de H₂ cresce com o aumento da concentração de álcool até atingir um platô em 70% (17,13 mol·L⁻¹).

Ainda na Tabela 9, nota-se que o aumento da concentração de catalisador, também ocasionou um efeito positivo na produção de H₂, novamente mais acentuado em pH inicial ácido. Esse apresentou um crescimento médio de aproximadamente 74% para pH 4 (E1/E5 e E3/E7) e 12% para pH 8 (E2/E6 e E4/E8) ao triplicar a concentração de TiO₂ de 0,50 para 1,50 g·L⁻¹. Ademais, a Tabela 9 também expõe que ao se aumentar a concentração de catalisador de 0,16 g·L⁻¹ (E9) para 1,84 g·L⁻¹ (E10), obtém-se aproximadamente o dobro da quantidade de hidrogênio produzido.

Madhumitha, Preethi e Kanmani (2018), ao utilizarem TiO₂/Fe₂O₃ como fotocatalisador para geração de H₂, discutem que o crescimento da geração fotocatalítica de H₂ com o aumento da carga de catalisador é devido ao aumento do número de sítios ativos presentes na reação. Os autores ainda discutem que um aumento adicional na concentração de catalisador pode ocasionar a diminuição da eficiência fotocatalítica devido à turbidez do meio reacional, o que leva à diminuição da incidência de radiação UV.

Alkaim e colaboradores (2016) obtiverem um resultado semelhante. Ao aplicarem Pt/TiO₂ como fotocatalisador em uma solução de trietanolamina (TEA), eles obtiveram uma concentração ótima de fotocatalisador igual a 2 g·L⁻¹. Os autores relatam que, ao utilizarem uma maior carga de catalisador, houve a diminuição da taxa de produção de H₂, o que pode estar associado com a aglomeração do TiO₂, ocasionando espalhamento de luz e inibindo a ativação do semicondutor. Além disso, os autores relatam que a influência da carga de fotocatalisador independe do reagente de sacrifício utilizado.

4.1.1.1 Análise de variância (ANOVA) e gráfico de pareto

A partir da análise realizada através do *software statistica* 13, obteve-se como melhor ajuste aos dados experimentais o modelo com fatores lineares, quadráticos e uma interação dois a dois das variáveis analisadas. Esse modelo obteve coeficiente de correlação (R²) igual a

0,9308, o que indica um bom ajuste e que os resultados têm 93,08% de variabilidade explicada pelo modelo proposto (Ghamsari e Bashiri, 2020).

Para analisar os efeitos dos fatores pH, percentual volumétrico de metanol e concentração de TiO₂-G5 na variável-resposta e obter quais variáveis são ou não são estatisticamente significantes, foi feita uma avaliação pela tabela de análise de variância (ANOVA), exposta na Tabela 10. Observa-se que, das variáveis investigadas e considerando 95% de confiança ($p < 0,05$), apenas as variáveis pH e M apresentam uma significância linear e positiva, tendo um efeito maior no nível (+1).

Tabela 10 – Tabela ANOVA. SS: soma quadrática; df: graus de liberdade; MS: média dos quadrados; F: estatística F; e p: valor-p

Fator	SS	df	MS	F	p
C (gL ⁻¹) (L)	20111,1	1	20111,1	4,76143	0,065440
C (gL ⁻¹) (Q)	153,5	1	153,5	0,03634	0,854228
M (%) (L)	71624,7	1	71624,7	16,95761	0,004471
M (%) (Q)	11712,4	1	11712,4	2,77298	0,139811
pH (L)	257052,5	1	257052,5	60,85889	0,000107
pH (Q)	32164,9	1	32164,9	7,61526	0,028113
C (L) / M (L)	4199,5	1	4199,5	0,99425	0,351918
C (L) / pH (L)	1703,1	1	1703,1	0,40323	0,545613
M (L) / pH (L)	522,5	1	522,5	0,12371	0,735395
Erro	29566,2	7	4223,7		
Total SS	427224,6	16			

Fonte: A Autora (2025)

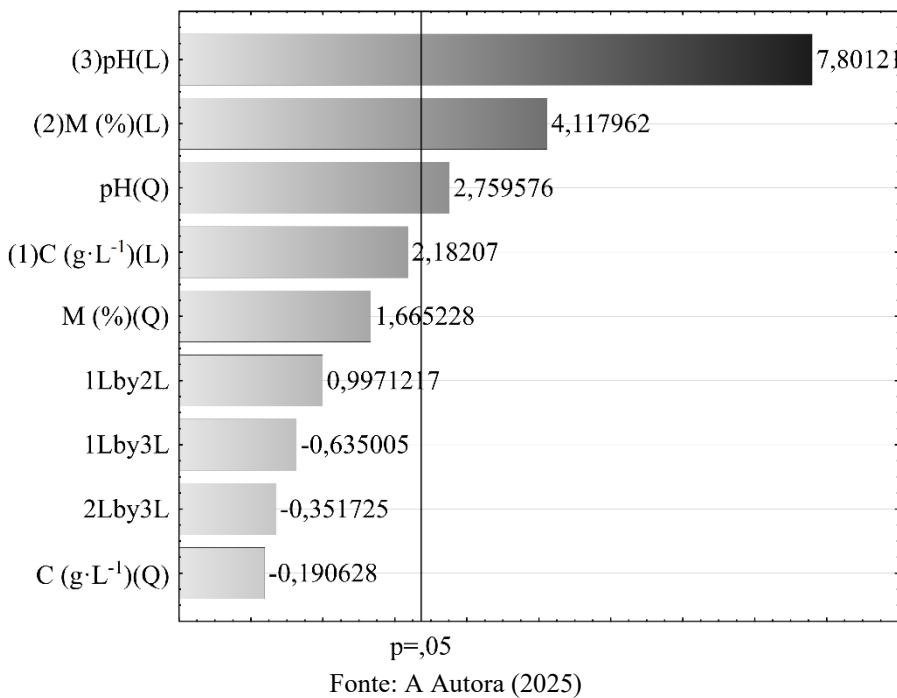
Analizando-se os resultados obtidos pelo teste F e os valores de p (Tabela 10), nota-se que o efeito linear das variáveis pH e percentual volumétrico de metanol foram os que obtiveram maiores valores de F (60,85889 e 16,95761 para pH e M, respectivamente) e menores valores de p (0,000107 e 0,004471 para pH e M, respectivamente), indicando que ambos são estatisticamente significativos, com o pH tendo mais influência sobre a resposta do sistema. O termo quadrático do pH também foi significativo ($p = 0,028113$), sugerindo que há uma curvatura na resposta da produção de H₂ em função do pH inicial da solução, ou seja, provavelmente existe um valor dessa variável que otimize a resposta avaliada.

Além disso, o efeito linear da concentração de catalisador (C) apresentou um valor p ligeiramente acima do limite convencional de significância ($p = 0,06544$), sugerindo que essa variável pode exercer influência na resposta e que mais estudos seriam necessários para obter um resultado conclusivo acerca de sua influência. Finalmente, os demais termos avaliados (C e M quadrático) e as interações entre as variáveis estudadas apresentaram valores de p muito

acima de 0,10, indicando que esses efeitos não contribuem de forma significativa para a variação da resposta dentro da faixa estudada.

Para corroborar os resultados obtidos pela tabela ANOVA e melhor visualizar a influência das variáveis estudadas, foi feita uma análise do diagrama de Pareto gerado pelo *software Statistica 13* (Figura 11).

Figura 11 – Diagrama de pareto obtido com Planejamento Experimental 2³ DCCR, estudando as variáveis pH, concentração de catalisador e percentual volumétrico de metanol



Fonte: A Autora (2025)

Analizando-se a Figura 11, nota-se que, nas condições estudadas, o pH inicial é a variável mais significativa, sendo essa obtida tanto linearmente quanto no modelo quadrático, iguais a 7,801210 e 2,759576 μmol , respectivamente. Além disso, o percentual em volume de reagente de sacrifício se adequa apenas ao modelo linear, com significância igual a 4,117962 μmol .

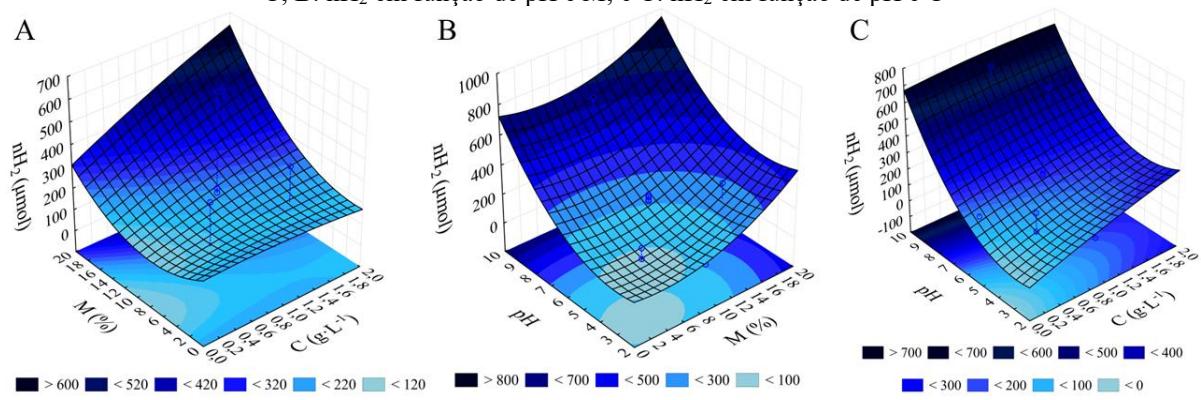
4.1.1.2 Análise de superfícies de resposta

A avaliação da superfície de resposta gerada por um planejamento fatorial é comumente utilizada para obter a condição máxima de resposta, ou seja, o ponto de inflexão da curva (Bastos *et al.*, 2014). No presente estudo, o ponto crítico obtido foi igual a 1,86, 0,63 e 3,63 para as variáveis concentração de TiO_2 , percentual de metanol e pH inicial, respectivamente.

Contudo, ao observar a Tabela 9, nota-se que os valores críticos não foram aqueles que resultaram na maior produção de H_2 , que foi obtido no Experimento 14 (664,84 μmol), cuja concentração de TiO_2 foi igual a $1,00 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ em solução contendo 10,00% de metanol e pH inicial de 9,4.

Para uma melhor visualização dos efeitos das variáveis operacionais avaliadas na produção fotocatalítica de H_2 , os gráficos referentes às superfícies de resposta do número de mol de H_2 em função de C, M e pH são apresentados na Figura 12.

Figura 12 - Superfícies de resposta obtidas com Planejamento Experimental 2^3 DCCR. A: nH_2 em função de M e C; B: nH_2 em função de pH e M; e C: nH_2 em função de pH e C



Fonte: A Autora (2025)

Analizando-se a evolução de H_2 em função das concentrações de metanol (M) e de catalisador (C) (Figura 12A), observa-se que em baixos teores de metanol, a carga de catalisador exerce pouca influência no sistema. Entretanto, para maiores percentuais de reagente de sacrifício, a eficiência de produção de hidrogênio cresce linearmente com o aumento de concentração de TiO_2 .

Avaliando-se a Figura 12B, que representa a produção de H_2 em função de pH e do percentual volumétrico de metanol, percebe-se um comportamento levemente quadrático para a variável pH, concordando com o que foi dito anteriormente sobre o termo pH ser significativo tanto no modelo linear quanto no quadrático. Ademais, observa-se uma produção máxima de H_2 na região de maior percentual de metanol e pH.

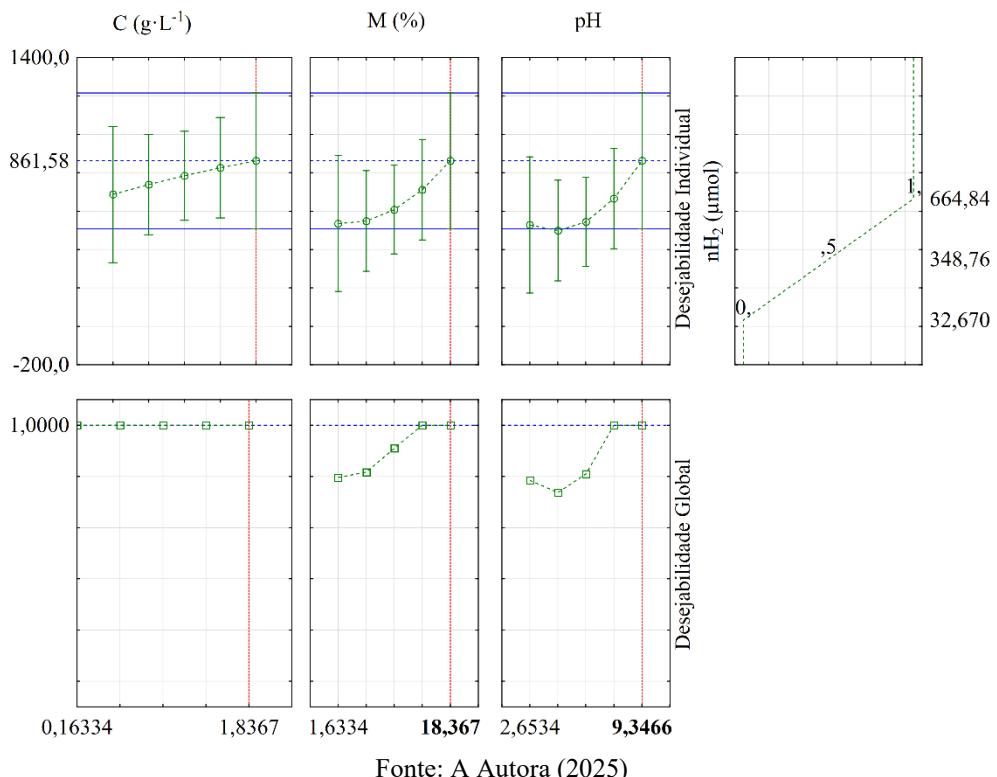
Finalmente, a Figura 12C expõe a influência linear e positiva do pH inicial da solução. Além disso, observa-se uma leve curvatura na superfície, sugerindo um ponto de inflexão em pH igual a 10. Como dito anteriormente (seção 4.1.1), em meio ácido, há um crescimento da eficiência da produção de H_2 com o aumento da concentração de catalisador. Entretanto, à medida que o pH se torna alcalino, a influência da concentração de TiO_2 torna-se insignificante, até ser completamente constante em pH 9 a 10.

Ainda na Figura 12, observa-se que nenhum dos gráficos de superfície de resposta apresentou um ponto de inflexão, ou seja, uma condição que maximizasse ou minimizasse a resposta. Sendo assim, foi utilizada a função deseabilidade para otimização dos parâmetros do sistema.

4.1.1.3 Otimização dos parâmetros do sistema (função deseabilidade)

Com o propósito de obter a otimização das variáveis estudadas (C , M e pH), uma vez que não foi possível estimar um ponto máximo com a superfície de resposta que fosse coerente com o estudo, optou-se por avaliar a otimização do sistema através da função deseabilidade com o auxílio do software *Statistica* 13 (Figura 13), variando-se de 0 a 1, no qual 0 equivale ao resultado “menos desejável” (menor produção obtida) e 1 é equivalente ao valor “mais desejável” (maior número de moles de H_2 produzido) (Lee, Jeong e Kim, 2018).

Figura 13 – Gráfico de deseabilidade. C : Concentração de catalisador ($g \cdot L^{-1}$), M : Percentual volumétrico de metanol (%) e pH : pH inicial do meio reacional



Fonte: A Autora (2025)

Analizando-se a Figura 13, observa-se que o ponto ótimo foi igual a $1,84 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 18,4% e 9,4 para concentração de catalisador, percentual volumétrico de reagente de sacrifício e pH inicial, respectivamente. Esses valores operacionais foram utilizados para todos os estudos

subsequentes e correspondem aos extremos positivos de cada variável (nível +1,68), o que sugere que provavelmente o ponto ótimo está além do intervalo testado e, se ele fosse ampliado, talvez se obtivesse um ponto que resultasse em uma resposta ainda mais favorável para o sistema.

Aplicando-se as condições ótimas adquiridas com a função desejabilidade, obteve-se uma produção photocatalítica de H_2 igual a 871,2116 μmol , demonstrando que as condições operacionais que otimizavam o sistema não correspondiam ao experimento do planejamento que obteve maior produção de H_2 , ou seja, E14 ($C = 1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; $M = 10\%$; $\text{pH} = 9,4$), cuja produção foi igual a 664,8431 μmol .

Ao examinar a influência individual de cada termo, ainda na Figura 13, observa-se que todas as três variáveis apresentam uma influência positiva na produção de hidrogênio. Em contrapartida, analisando-se a desejabilidade global, nota-se a não significância da variável concentração de catalisador, demonstrada por um perfil constante, o que está em consonância com o obtido no gráfico de pareto (Figura 11) e superfícies de resposta (Figura 12).

4.1.2 Efeitos do tipo de álcool como reagente de sacrifício na reação de *water splitting*

Objetivando otimizar o tipo de álcool utilizado como reagente de sacrifício para a reação de *water splitting*, avaliou-se cinco álcoois, com diferentes cadeias moleculares e características, sendo eles: metanol, etanol, 2-propanol, etilenoglicol e glicerol. Esse estudo foi realizado em duplicata, seguindo a mesma metodologia da seção 3.1 e aplicando os parâmetros otimizados através da função desejabilidade discutida na seção anterior, ou seja, concentração de catalisador, percentual volumétrico de reagente de sacrifício e pH iguais a $1,84 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 18,4% e 9,4, respectivamente. Os resultados acerca da quantidade de H_2 produzido em 4 horas de reação podem ser vistos na Tabela 11.

Tabela 11 – Quantidade de H_2 produzido através de diferentes álcoois em solução contendo 0,184 g de TiO_2 e pH 9,4

Tipo de Álcool	$\Delta G^\circ (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$nH_2 (\mu\text{mol})$	Desvio padrão (μmol)
Metanol	9,3	871,21	7,59
Etanol	97,4	362,65	5,73
2-Propanol	182,6	264,97	1,81
Etilenoglicol	8,6	1013,95	0,55
Glicerol	5,1	854,68	1,78

Fonte: A Autora (2025)

A Tabela 11 mostra que o número de mol médio de hidrogênio produzido na duplicata realizada diminuiu na ordem etilenoglicol > metanol > glicerol > etanol > 2-propanol. Por resultar na maior produção de H₂ do estudo realizado, o etilenoglicol foi aplicado como reagente de sacrifício para os experimentos subsequentes.

Ademais, para avaliar a influência do álcool na produção photocatalítica de H₂ na ausência de photocatalisador, foi realizada uma reação em branco com uma solução contendo 18,4 v/v% de etilenoglicol e pH inicial igual a 9,4. O resultado obtido para as 4 horas de exposição à radiação UV foi igual a 11,92 μmol, o que é cerca de 85 vezes menor que a produção utilizando TiO₂-G5. Além disso, também foram realizadas reações de brancos com apenas a água, em pH inicial ácido, neutro e alcalino, com TiO₂ disperso em solução na ausência de reagente de sacrifício e com TiO₂ disperso em solução de etilenoglicol na ausência de radiação UV. Cada uma resultou em valores nulos de evolução de hidrogênio, o que foi coerente, devido à elevada energia livre de Gibbs, tal qual comentado anteriormente.

Avaliando-se os álcoois que contêm apenas uma hidroxila em sua estrutura (metanol, etanol e 2-propanol), na Tabela 11, observa-se um crescimento na ordem 2-propanol < etanol < metanol. Esse efeito é ocasionado pela quantidade de α-H presentes nestas moléculas seguirem a mesma ordem crescente, além de uma maior relação O/C e da elevada polaridade do metanol em comparação com o etanol e 2-propanol. Além disso, apesar de o ΔG° do etanol e 2-propanol serem menores que o da água (97,4, 182,6 e 237 kJ·mol⁻¹, respectivamente) eles ainda são cerca de 10 vezes (para o etanol) e 20 vezes (para o 2-propanol) maiores que o do metanol (9,1 kJ·mol⁻¹).

Nesse sentido, é conveniente imaginar que a produção de hidrogênio seria maior ao se utilizar um álcool com maior número de α-H, maior polaridade e menor ΔG°, nesse caso, o glicerol. De fato, esse resultado é observado por Al-Azri e colaboradores (2015) que, ao utilizarem Pd/TiO₂ em soluções com 10 v/v% de reagente de sacrifício, obtiveram uma produção com crescimento na ordem 2-propanol < etanol < metanol < etilenoglicol < glicerol e argumentaram acerca da influência da polaridade e do número de moléculas OH⁻ e α-H presentes nos álcoois estudados. Entretanto, para maiores percentuais volumétricos de reagentes de sacrifício, outras propriedades dos álcoois precisam ser avaliadas.

Analizando-se apenas os álcoois da Tabela 11 que têm a relação de O/C igual a um, ou seja, metanol, etilenoglicol e glicerol, observa-se um crescimento da produção de H₂ na ordem glicerol < metanol < etilenoglicol. Augustin e colaboradores (2024) relatam que a quantidade de hidroxilas presentes no reagente de sacrifício é essencial para evolução do H₂, uma vez que o aumento de OH no álcool torna menor a produção de alcanos, o que facilita a remoção de α-

H do álcool, que são liberados como H₂. Entretanto, aqui esse efeito é inibidor, o que é decorrente da elevada viscosidade e, consequentemente, maior índice de refração, do glicerol, que dificulta a penetração da radiação UV e ativação do fotocatalisador.

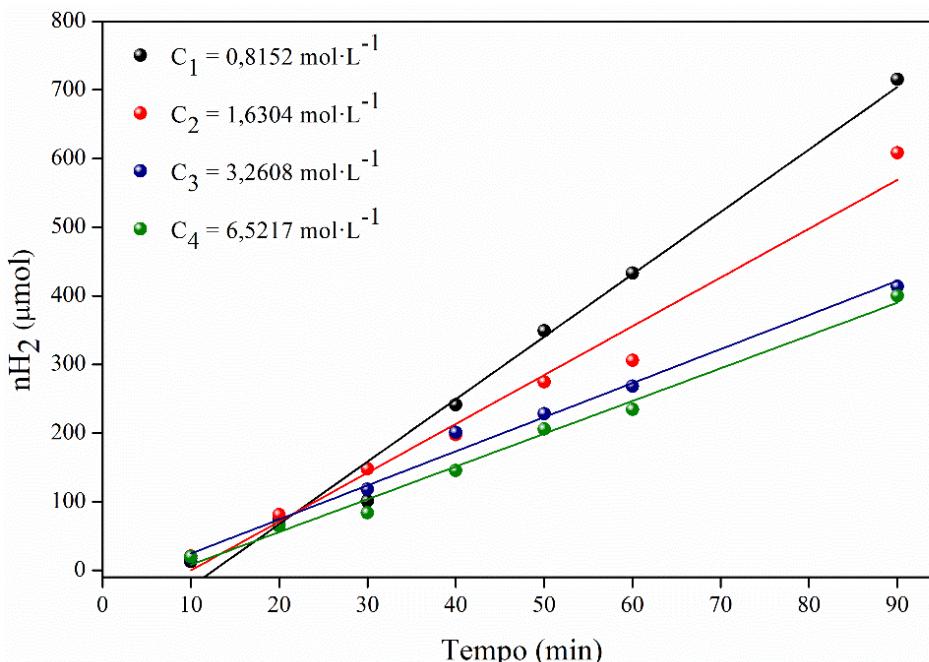
Chen e colaboradores (2020) discutem que, ao empregar glicerol e etilenoglicol como doador de elétrons e Au/TiO₂ como fotocatalisador para produção de H₂, a influência da quantidade de α-H presentes no álcool só é significativa para meios reacionais com baixas concentrações de reagente de sacrifício (≤ 10 v/v% para glicerol e ≤ 20 v/v% para etilenoglicol), uma vez que soluções contendo esses álcoois acima desse percentual apresentam elevada viscosidade e turbidez. Os autores também relataram que, ao avaliarem as concentrações de cada álcool, verificaram taxas ótimas de produção utilizando 20% de etilenoglicol, 40% de metanol, 80% de etanol e 15% de glicerol.

4.1.3 Estudo cinético

Para obter a avaliação e previsão da atividade fotocatalítica em condições operacionais extensivas, é necessário modelos e parâmetros cinéticos bem ajustados. Na literatura, são comumente utilizados os modelos de Langmuir-Hinshelwood (LH) e de lei de potência (LP) para estudar a cinética de reações fotocatalíticas (Huang e Yan, 2024).

Sendo assim, com o objetivo de compreender a influência da concentração de reagente sacrificial na produção de H₂, fez-se um estudo variando a concentração de etilenoglicol (álcool otimizado no tópico 4.1.2) em função do tempo de exposição à radiação UV até o estado estacionário da reação (90 minutos). Os resultados das curvas cinéticas obtidas para cada concentração avaliada podem ser vistos na Figura 14.

Figura 14 – Curvas cinéticas para concentrações de etilenoglicol estudadas



Fonte: A Autora (2025)

Analisando-se a Figura 14, observa-se que, para curtos intervalos de tempo (10 e 20 minutos), as curvas para as quatro concentrações estudadas se sobrepõe, ou seja, a produção de H_2 independe da concentração de álcool utilizada. Contudo, ao aumentar o tempo de irradiação, as curvas equivalentes a C_1 , C_2 e C_3 têm comportamentos cada vez mais dispersas entre si, enquanto C_3 e C_4 tem praticamente a mesma inclinação. Esse efeito sugere um comportamento não linear da cinética de reação.

Puga (2016), investigou a produção fotocatalítica de H_2 utilizando soluções com diferentes concentrações de metanol como reagente de sacrifício. O autor observou que, em baixas concentrações, pequenas variações na quantidade de metanol resultaram em aumentos significativos na taxa de produção de hidrogênio (r_{H_2}), caracterizando uma forte dependência cinética. Em contrapartida, em concentrações elevadas, a taxa de produção tende a se estabilizar, aproximando-se de um valor máximo assintótico, o que sugere um regime cinético de ordem próxima a zero.

Ainda na Figura 14, nota-se um decaimento da taxa de produção de H_2 com o aumento da concentração de etilenoglicol. Esse resultado é decorrente da elevada viscosidade do álcool (13,868 cP puro a 30 °C) (Puga, 2016), aumentando a turbidez e viscosidade do meio reacional, e dificultando a penetração da luz e o transporte de água para superfície do photocatalisador (Chen *et al.*, 2018). Esse efeito torna a cinética da reação mais lenta para elevadas concentrações do reagente de sacrifício.

Para aplicação dos modelos cinéticos, foram utilizados os coeficientes angulares resultantes da linearização de cada reta obtida na Figura 14. A Tabela 12 apresenta esses valores e o coeficiente de correlação adquirido em cada curva.

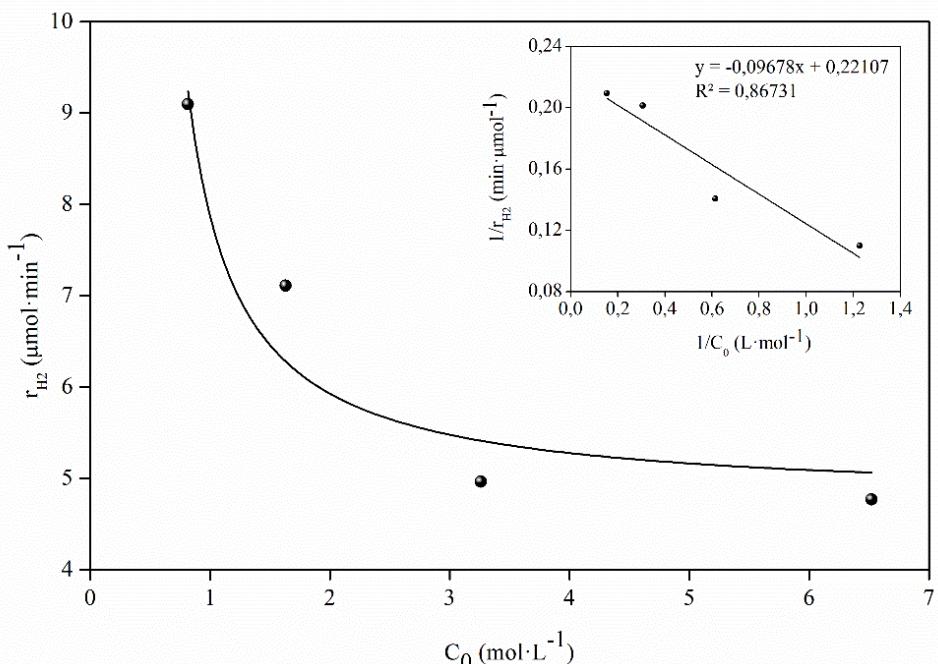
Tabela 12 – Valores de r_{H_2} e R^2 para concentrações de reagente de sacrifício estudadas

Concentração de etilenoglicol ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Taxa de produção ($\mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$)	R^2
0,82	9,10	0,9838
1,63	7,11	0,9736
3,26	4,96	0,9889
6,52	4,77	0,9886

Fonte: A Autora (2025)

Na Tabela 12 estão expostos os resultados das taxas de produção de hidrogênio e os valores de R^2 obtidos em cada curva. Pode-se notar que todas as curvas obtiveram R^2 acima de 0,97. Ainda é observado que há uma diminuição do valor de r_{H_2} com o aumento da concentração de álcool, até se tornar praticamente constante (entre 3 e 6 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$). O modelo de Langmuir-Hinshelwood (LH) aplicado à curva de r_{H_2} em função de C_0 , pode ser visto na Figura 15.

Figura 15 – Ajuste do modelo de Langmuir-Hinshelwood e curva de $1/r_{H_2}$ em função de $1/C_0$



Fonte: A Autora (2025)

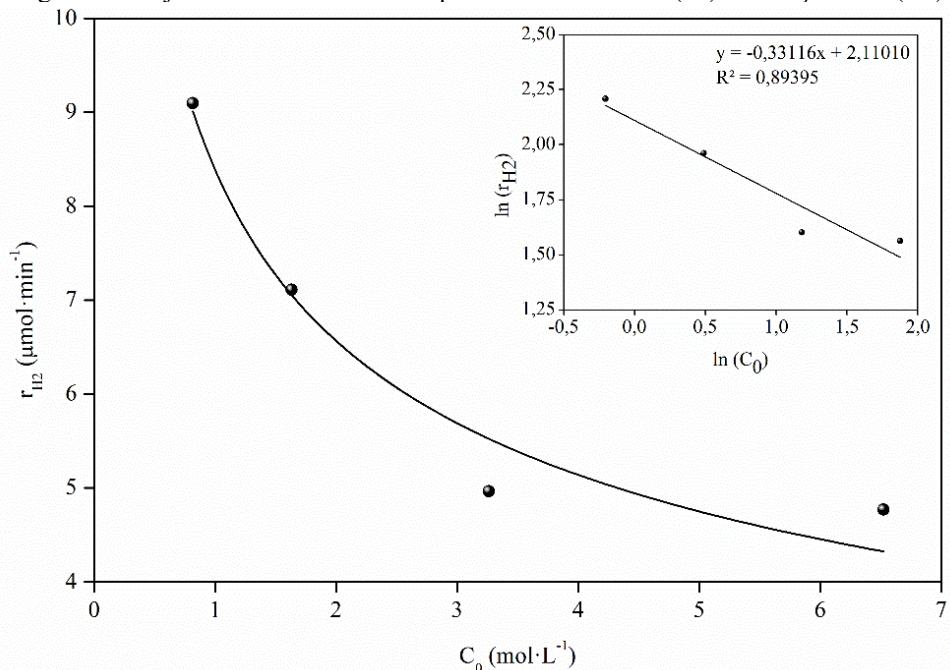
A Figura 15 apresenta a linearização da curva do inverso de C_0 em relação à taxa de produção de H_2 , representada pela equação $y = -0,09678x + 0,22107$ com coeficiente de correlação $R^2 = 0,86731$. Nessa mesma figura, observa-se o ajuste do modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood, cujos parâmetros estimados para a constante de velocidade da reação

(k) e constante de adsorção (K) foram $4,75537 \text{ min}^{-1}$ e $-2,52810 \text{ L} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$, respectivamente. O valor negativo de K, aliado ao coeficiente de correlação obtido relativamente baixo ($R^2 = 0,87993$), sugerem que esse modelo não se ajusta adequadamente ao comportamento do sistema estudado, indicando também que a etapa de adsorção não possui papel determinante na cinética da reação no presente estudo.

Um perfil cinético oposto foi observado por Chang e colaboradores (2019). Ao utilizarem celulose como reagente de sacrifício, os autores verificaram um aumento da taxa de produção de hidrogênio (r_{H_2}) com a elevação da concentração inicial (C_0) de celulose, numa faixa entre $0,5$ e $4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ (aproximadamente $0,003$ e $0,02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). Contudo, ao aumentarem a concentração para $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ (cerca de $0,06 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), notaram uma queda de $28,5\%$ na taxa de produção, evidenciando um comportamento semelhante ao identificado no presente trabalho. Isso sugere que a faixa de C_0 analisada neste estudo ($0,82$ a $6,52 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) pode ser considerada elevada em comparação com os intervalos geralmente utilizados na literatura que adotam o modelo LH.

Sendo assim, foi proposto a aplicação de outro modelo que melhor explicasse o perfil cinético do estudo. A Figura 16 apresenta a aplicação do modelo da lei de potência (LP).

Figura 16 – Ajuste do modelo da lei de potência e curva de $\ln(C_0)$ em função de $\ln(r_{\text{H}_2})$



Fonte: A Autora (2025)

A Figura 16 exibe a linearização da taxa de produção de H_2 em função de C_0 , cuja equação obtida foi $y = -0,33116x - 2,11010$, apresentando um coeficiente de determinação de

$R^2 = 0,89395$. Também foram determinados os parâmetros do modelo de lei de potência, que resultaram em $k = 8,38304 \text{ min}^{-1}$, $n = -0,35303$ e $R^2 = 0,93707$. O valor negativo da ordem de reação corrobora com os dados experimentais, evidenciando que a taxa de produção diminui à medida que C_0 aumenta, além disso, o valor de n próximo de zero é característico de uma reação de ordem zero.

De acordo com López-Tenllado e colaboradores (2019), ao utilizarem soluções contendo etilenoglicol como reagente de sacrifício, observaram que, além da elevada viscosidade do meio, produtos intermediários provenientes de reações paralelas – como álcoois de cadeia curta, ácidos carboxílicos e aldeídos – contribuem para a complexidade da cinética envolvida. Esse cenário reforça a adequação do modelo de lei de potência para descrever o sistema estudado, como também observado neste trabalho.

A Tabela 13 exibe a comparação entre a aplicação dos modelos cinéticos propostos e o resultado obtido experimentalmente, além do erro absoluto calculado para cada modelo.

Tabela 13 – Valores de r_{H_2} ($\mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$) resultantes da aplicação dos modelos propostos e erro absoluto obtido

Experimental	Modelo LH	Erro absoluto	Modelo LP	Erro absoluto
9,10	9,24	0,14	9,01	0,09
7,11	6,28	0,83	7,05	0,06
4,96	5,41	0,45	5,52	0,56
4,77	5,06	0,29	4,32	0,45

Fonte: A Autora (2025)

Analizando-se os valores do erro absoluto calculados para os modelos propostos (Tabela 13), nota-se um menor erro absoluto médio da aplicação do modelo da lei de potência (0,29) em comparação com o modelo de Langmuir-Hinshelwood (0,43). Esse comportamento sugere que o modelo LP tem um melhor ajuste que o modelo LH e concorda com os valores de R^2 obtidos para os ajustes de ambos os modelos.

Huang e Yan (2024) discutem que enquanto o modelo LH considera a interação de superfície entre fotocatalisador e reagente de sacrifício, tornando-o indicado para ajustes operacionais em pequena escala, o modelo LP independe de micromecanismos específicos para determinar a ordem e a constante de velocidade da reação, tornando-o ideal para explicação de sistemas complexos, cujos mecanismos são desconhecidos.

4.2 WATER SPLITTING UTILIZANDO CATALISADOR ESTRUTURADO

Neste item são apresentados e discutidos os resultados da caracterização e avaliação photocatalítica para o catalisador $\text{TiO}_2\text{-G5}$ imobilizado em diferentes substratos metálicos através da técnica de *washcoating*. Inicialmente, são apresentados os resultados do ganho de massa por recobrimento e discutido a influência da porosidade e área superficial no ganho de massa, bem como são expostas as micrografias dos filmes de TiO_2 nas superfícies metálicas. Após a etapa de recobrimento, as variáveis otimizadas no estudo primário com o photocatalisador em suspensão foram aplicadas na avaliação photocatalítica dos catalisadores estruturados. Por último, foi realizado um estudo acerca de sua reutilização, submetendo-os a mais quatro ciclos reacionais, com monitoramento da perda de massa a cada ciclo.

4.2.1 Recobrimento dos catalisadores estruturados por técnica *washcoating*

Os photocatalisadores estruturados metálicos tiveram seus pesos monitorados durante e após o procedimento de recobrimento e posterior calcinação. Além disso, algumas propriedades relevantes como volume (Equação 17), porosidade (Equações 11 e 16) e área superficial (Equações 14 e 15) foram estimadas, a fim de avaliar sua influência no sistema. Os resultados do peso, bem como as propriedades calculadas para as espumas de 40 PPI (E1), 10 PPI (E2) e para o monolito de FeCrAl (M) estão expostos na Tabela 14.

Tabela 14 – Propriedades dos catalisadores estruturados

	E1	E2	M
Massa antes de recobrir (g)	5,6740	3,7038	6,2900*
Massa após recobrir (g)	5,9566	3,8879	7,0212
Massa após eliminação do PVA (g)	5,7634	3,7414	6,8747
Massa de óxidos gerados (g)	0,0894	0,0376	0,0345
Massa final de $\text{TiO}_2\text{-G5}$ (g)	0,1932	0,1465	0,5847
Volume total (cm ³)	8,00	1,62	9,62
Volume do canal (cm ³)	-	-	8,75
Densidade aparente (g·cm ⁻³)	0,71	2,29	-
Porosidade (%)	92,09	74,42	90,96
Área superficial específica (m ² ·m ⁻³)	1818,13	1191,97	3617,05
Área superficial total (cm ²)	145,49	19,26	348,00
Relação massa/área (mg·cm ⁻²)	1,33	7,60	1,68
**Passagem de radiação UV (W·m ⁻²)	0,29	14,80	16,00

Fonte: A Autora (2025)

*Massa de M após calcinar a 900 °C por 22 horas, as demais estruturas foram recobertas sem calcinação prévia.

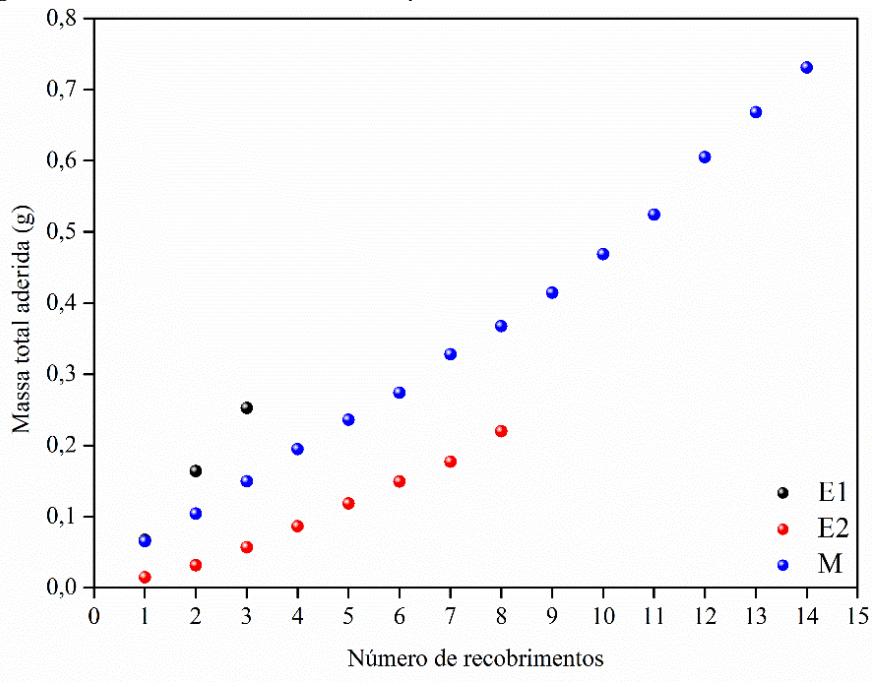
**Passagem de radiação UV para catalisador disperso em solução igual a 50 W·m⁻².

A Tabela 14 ilustra que o monolito foi a estrutura que apresentou a maior área superficial total (348 cm^2) e, consequentemente, suportou uma maior quantidade de $\text{TiO}_2\text{-G5}$, mantendo uma baixa relação massa/área. Além disso, a elevada área superficial específica para todas as estruturas avaliadas ($> 1000 \text{ m}^{-1}$) é importante para possíveis aplicações em diferentes escalas de operação, como discutido por Oliveira e colaboradores (2025).

O processo de imobilização do photocatalisador consistiu na sequência de múltiplas etapas de deposição, eliminação do excesso de massa e secagem rápida, com o monitoramento intermediário da massa aderida até atingir a carga final desejada, ou seja, cerca de $0,184 \text{ g}$ de TiO_2 . Quanto ao monolito de FeCrAl, inicialmente, recobriu-o com a mesma quantidade de massa das espumas, o que equivale a uma relação massa de catalisador/área superficial do substrato de aproximadamente $0,5 \text{ mg}_{\text{cat}}\cdot\text{cm}^{-2}$. Entretanto, foi observado que devido à elevada área superficial total do monolito estudado (348 cm^2), recobri-lo com a massa otimizada no planejamento e, consequentemente, com uma baixa relação massa/área tornava a superfície recoberta com uma camada não uniforme e heterogênea.

Silva e colaboradores (2024), ao utilizarem filmes de $\text{TiO}_2\text{-G5}$ suportados em monolitos de latão, observaram que uma carga de massa igual a $1 \text{ mg}_{\text{cat}}\cdot\text{cm}^{-2}$, não foi suficiente para recobrir toda a superfície do substrato homogeneamente. Os autores relatam também que os filmes com carga de 2 e $3 \text{ mg}_{\text{cat}}\cdot\text{cm}^{-2}$ recobriram totalmente a superfície do latão. Todavia, apenas os filmes com relações massa/área iguais a $2 \text{ mg}_{\text{cat}}\cdot\text{cm}^{-2}$ exibiram boa homogeneidade, enquanto os filmes de $3 \text{ mg}_{\text{cat}}\cdot\text{cm}^{-2}$ obtiveram áreas com aglomerados do photocatalisador.

Sendo assim, para o presente estudo, foi escolhida uma carga de aproximadamente $2 \text{ mg}_{\text{cat}}\cdot\text{cm}^{-2}$ para recobrir o monolito de FeCrAl. Essa relação massa/área resultou em uma boa homogeneidade. A Figura 17 exibe a progressão da massa total aderida a cada ciclo de recobrimento para as estruturas avaliadas.

Figura 17 – Massa total de TiO_2 aderida para E1, E2 e M a cada ciclo de recobrimento

Fonte: A Autora (2025)

Os resultados referentes ao ganho de massa de TiO_2 por ciclo de recobrimento para E1 e E2, expostos na Figura 17, estão em consonância com as propriedades estruturais das espumas estudadas. A espuma com densidade de poros igual a 40 PPI (E1), apresentando porosidade de 92,09%, caracteriza-se por uma estrutura com maior área superficial ($145,49 \text{ cm}^2$) que E2 ($19,26 \text{ cm}^2$). Essa configuração favoreceu um acúmulo médio de massa superior por ciclo de recobrimento, atingindo $0,0842 \text{ g/recobrimento}$, resultando em uma razão massa/área relativamente menor.

Em contraste, a espuma de 10 PPI (E2), com porosidade (74,42%) e área superficial total menores, exibiu um menor acúmulo de massa por ciclo, com valor médio de $0,0275 \text{ g/recobrimento}$, refletindo sua menor densidade de superfície ativa para ancoragem do photocatalisador. Estudos indicam que espumas com maior densidade de poros (PPI) proporcionam uma maior área superficial específica, favorecendo a deposição e ancoragem de catalisadores (Musavuli *et al.*, 2023, 2025). Todavia, essa característica também pode intensificar o bloqueio dos poros em decorrência da maior carga de massa depositada.

Por outro lado, espumas com menor densidade de poros possuem área superficial reduzida para a deposição do catalisador, o que exige a realização de múltiplos ciclos de recobrimento para alcançar a carga catalítica desejada. Essa estratégia, contudo, pode comprometer a uniformidade das camadas depositadas, uma vez que o aumento da espessura tende a intensificar a ocorrência de delaminação das camadas superiores. Tal comportamento

está associado ao fato de que a adesão mais eficiente ocorre nas camadas mais próximas ao substrato (Musavuli *et al.*, 2023, 2025).

Ainda na Figura 17, observa-se que foram necessários 14 ciclos de recobrimento para obter-se a carga de catalisador desejada para o monolito de FeCrAl, com ganho médio de massa igual a 0,0522 g/recobrimento. Nota-se também, que apesar de sua maior área superficial (348 cm²), M obteve um ganho médio de massa por recobrimento menor que E1. Esse resultado pode ser atribuído a uma combinação de fatores como geometria da estrutura, rugosidade, molhabilidade e porosidade.

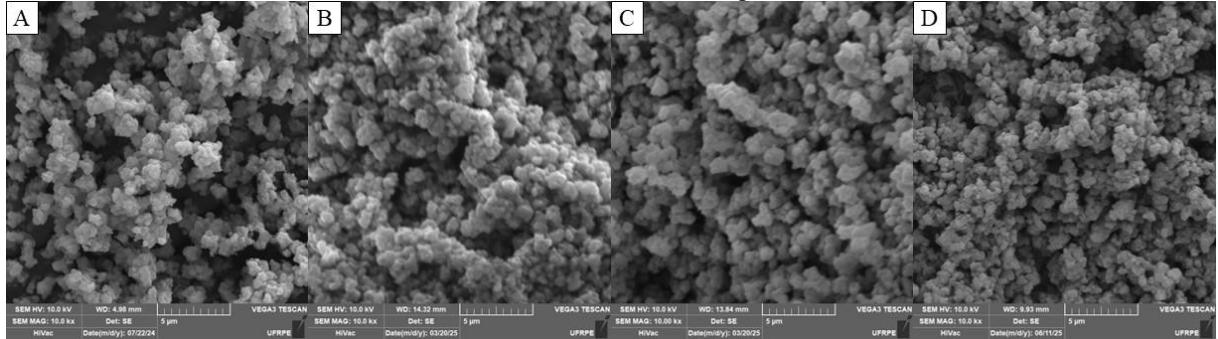
Espumas metálicas, caracterizadas por terem uma estrutura tridimensional com uma rede interconectada de poros, têm uma maior penetração e adesão da suspensão photocatalítica na superfície. O contrário pode ser observado em monolitos, cujos canais longitudinais permitem apenas a adesão na parte interna da estrutura, havendo limitação difusional que pode restringir o acúmulo de catalisador (Almeida, 2010).

Outra propriedade que pode influenciar no ganho de massa maior de E1 é a compatibilidade física e química entre o catalisador e a superfície da estrutura. Espumas de cobre tendem a ter uma estrutura com maior rugosidade superficial em relação ao FeCrAlloy, que é uma liga metálica com acabamento liso. Essa rugosidade superficial pode facilitar a adesão do recobrimento, ocasionando um maior ganho de massa por *coating*. Além disso, a oxidação térmica das estruturas, que geram óxidos em sua superfície, podem ter influenciado na molhabilidade e compatibilidade química entre o TiO₂ e o substrato.

4.2.2 Caracterização dos catalisadores estruturados por Microscopia Eletrônica de Varredura

Para analisar a influência acerca da imobilização e tratamento térmico na morfologia dos filmes de TiO₂-G5, foi realizada uma comparação entre o photocatalisador em pó e após imobilização nas estruturas e calcinação a 400 °C por 2 horas. Os resultados podem ser vistos na Figura 18.

Figura 18 – Resultados da caracterização por MEV para TiO_2 em pó e imobilizado. A: TiO_2 em pó; e B, C e D: TiO_2 imobilizado em E1, E2 e M, respectivamente



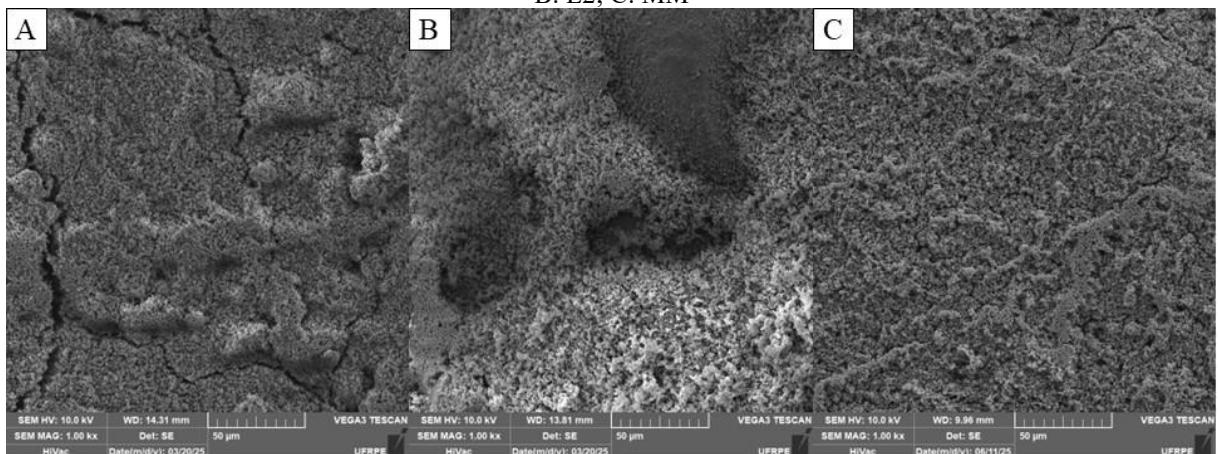
Fonte: A Autora (2025)

As micrografias expostas na Figura 18 demonstram que a imobilização e calcinação do photocatalisador não modifica sua morfologia, uma vez que em todos os casos (em pó e imobilizado em E1, E2 e M) as micrografias apresentam morfologia típica do TiO_2 comercial, com aglomerados de aspecto levemente esférico.

Esse comportamento é consistente com observações anteriores da literatura, como no estudo de Santos e colaboradores (2025), que relataram morfologia semelhante ao utilizar TiO_2 dopado com ouro em sistemas photocatalíticos. Entretanto, é possível notar que a forma imobilizada (Figuras 18B, 18C e 18D) apresentou aglomerados das partículas de TiO_2 . Esse fato pode ser atribuído ao tratamento térmico por calcinação, que induz à sinterização parcial das partículas, reduzindo sua dispersão e favorecendo o crescimento de aglomerados.

Com o objetivo de avaliar a camada de *washcoating* em cada estrutura, foram feitas análises com aumentos de 50 μm , cujas micrografias podem ser vistas na Figura 19.

Figura 19 – Resultados da caracterização por MEV para TiO_2 imobilizado antes da reação photocatalítica. A: E1; B: E2; C: MM



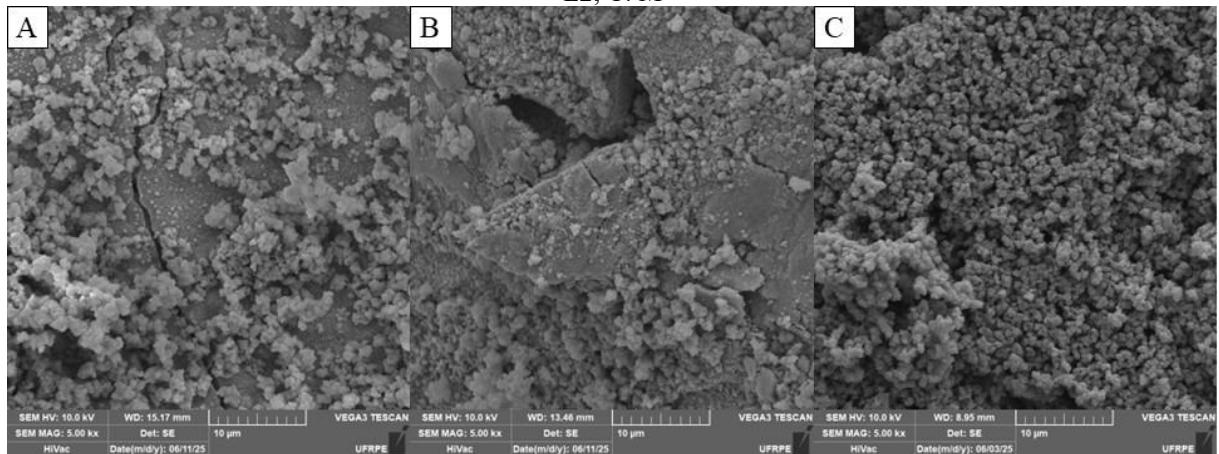
Fonte: A Autora (2025)

Avaliando-se as micrografias apresentadas na Figura 19 é possível identificar a presença de fissuras na camada de TiO_2 aplicada sobre os suportes estruturados. Essas fissuras provavelmente resultam do processo de calcinação a 400 °C por 2 horas, devido a formação de gases, como CO_2 , provenientes da decomposição do PVA, empregado como ligante na formulação. Essas fissuras são mais acentuadas nas micrografias das espumas (Figuras 19A e 19B), o que pode ser explicado devido à formação de óxidos de cobre, proveniente do substrato durante esse tratamento térmico, que pode gerar tensões internas na estrutura do filme de TiO_2 -G5, levando ao aparecimento de trincas superficiais.

Adicionalmente, a análise das micrografias da Figura 19 evidencia que a amostra M (Figura 19C) apresentou um recobrimento mais homogêneo em comparação à E1 e E2. Essa diferença pode estar relacionada a camadas mais finas aplicadas no recobrimento de M em comparação com as espumas, o que influencia diretamente na uniformidade e na distribuição do material sobre o substrato metálico (Silva, da *et al.*, 2024).

Por último, a morfologia dos catalisadores estruturados foi avaliada após a reação fotocatalítica. Os resultados podem ser vistos na Figura 20.

Figura 20 – Resultados da caracterização por MEV para TiO_2 immobilizado após reação fotocatalítica. A: E1; B: E2; C: M



Fonte: A Autora (2025)

A partir da Figura 20, verifica-se que, após a aplicação dos catalisadores estruturados na reação de produção fotocatalítica de H_2 , apenas o monolito de FeCrAl manteve sua superfície integralmente recoberta pelo filme de TiO_2 (partículas com morfologia levemente esférica). Esse resultado indica uma baixa aderência do revestimento de TiO_2 nas espumas de cobre.

Almeida (2010) explica que, apesar de suportes constituídos por espumas metálicas aumentarem a adesão da camada de recobrimento, uma vez que elas apresentam uma estrutura entrelaçada, elas obtêm uma menor aderência dos filmes que os monolitos, devido à formação

de cantos na espuma, no qual se acumulam grandes aglomerados de massa. O contrário pode ser visto nos monolitos que, por serem constituídos de canais longitudinais, apenas a parte externa obtém maior desprendimento de massa.

4.2.3 Produção de H₂ Verde mediante fotocatálise heterogênea utilizando catalisador estruturado

Foi realizada a avaliação fotocatalítica do TiO₂ imobilizado nas espumas de cobre e monolito de Fecralloy. Além disso, o mesmo procedimento foi aplicado com 0,184 g do pó da suspensão fotocatalítica calcinada (400 °C por 2 horas para eliminação do PVA). Os resultados acerca da quantidade de H₂ produzido em 4 horas de reação sob radiação UV podem ser vistos na Tabela 15.

Tabela 15 – Quantidade de H₂ produzido para os fotocatalisadores estruturados em solução contendo 18,4 mL de etilenoglicol e pH 9,4

Tipo de catalisador	Quantidade de H ₂ produzido (μmol)	Quantidade específica de H ₂ produzido (μmol·g ⁻¹)
E1	172,06	890,58
E2	516,33	3524,44
M	296,82	507,64
SC	986,68	5362,39

Fonte: A Autora (2025)

Analizando-se a Tabela 15, observa-se que o fotocatalisador calcinado em suspensão resulta na maior quantidade específica de hidrogênio produzido entre os quatro sistemas avaliados. Esse comportamento está relacionado com a dispersão das partículas TiO₂ no meio reacional (água e etilenoglicol), uma vez que o catalisador em solução permite um maior contato reagente-catalisador, apresentando maior área superficial disponível para a fotoconversão e favorecendo as reações na interface sólido-líquido.

Ao comparar a produção de H₂ utilizando TiO₂ imobilizado nas espumas de cobre (E1 e E2), nota-se um desempenho superior de E2, cuja produção é aproximadamente o triplo de E1. Esse resultado evidencia a influência da configuração do suporte, uma vez que, por apresentar menor densidade de poros, E2 permitia maior penetração da luz (14,80 W·m⁻²) que E1 (0,29 W·m⁻²), característica essencial para ativação do fotocatalisador. Atrelado a isso, o maior desprendimento de massa de fotocatalisador de E2 (> 50%), resulta em um sistema misto de catalisador imobilizado/disperso, ocasionando a maior eficiência de E2.

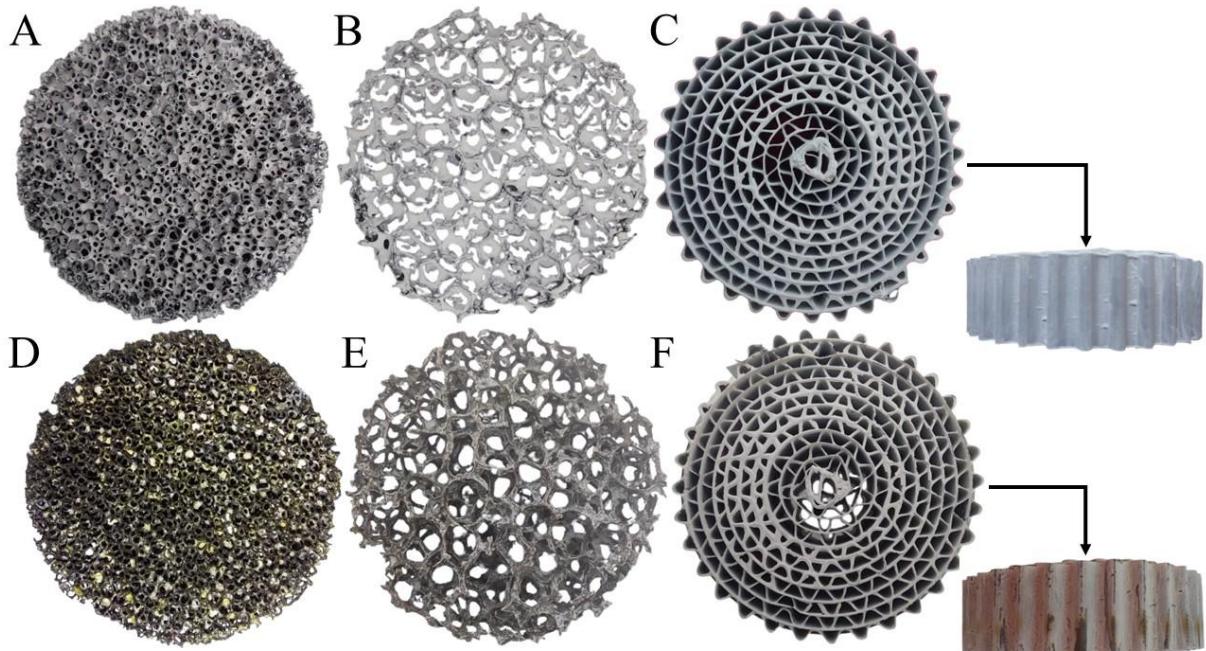
Em contrapartida, ao comparar E2 com M, cuja penetração da luz foi de $16,00 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$, observou-se que E2 resultou em uma produção de H_2 de quase o dobro de M. Esse efeito pode ser consequência de diversos fatores relacionados à morfologia do substrato e à interação entre luz, catalisador e reagentes. Egaña e colaboradores (2018) discutem que as espumas geralmente exibem maior atividade que os monolitos, uma vez que esse último apresenta limitações difusoriais na camada limite externa.

Outro aspecto relevante é o comportamento hidrodinâmico distinto entre os suportes avaliados. O padrão de fluxo do vórtice no interior do reator favorece uma maior renovação da solução reacional na interface catalítica das espumas, promovendo contato mais frequente entre os reagentes e as regiões ativas do catalisador. Nos monolitos, essa renovação superficial é menos efetiva, resultando em menor aproveitamento da área catalítica disponível. Sendo assim, a geometria de E2 permitiu melhor distribuição de luz e maior contato entre a interface catalisador-solução, favorecendo reflexões internas da radiação UV, o que aumenta a absorção de luz pelo catalisador e sua ativação (Balzarotti *et al.*, 2020; Kapteijn e Moulijn, 2022).

Adicionalmente, esse resultado também pode ser atribuído ao material do substrato, esse sendo cobre e FeCrAl para E2 e M, respectivamente. A elevada condutividade térmica e elétrica do cobre pode contribuir positivamente para a separação de cargas fotogeradas, reduzindo a taxa de recombinação e^-/h^+ e aumentando a evolução de H_2 . Muitos estudos (Chen *et al.*, 2020; Shams Ghamsari e Bashiri, 2020) avaliam a eficiência conjunta entre TiO_2 e cobre, tanto com a dopagem de cobre metálico quanto com a formação de heterojunções de TiO_2/CuO e relatam a melhora na eficiência de produção devido à diminuição de recombinação e^-/h^+ .

As estruturas metálicas recobertas e submetidas à radiação foram avaliadas quanto à coloração. A Figura 21 apresenta imagens em diferentes estágios da reação fotocatalítica, e após regeneração em estufa a $200\text{ }^\circ\text{C}$, para as espumas de cobre e o monolito de FeCrAl.

Figura 21 – Catalisadores estruturados em diferentes estágios do processo photocatalítico. A, B e C: E1, E2 e M, respectivamente, antes da reação photocatalítica; D, E e F: E1, E2 e M respectivamente após a reação photocatalítica



Fonte: A Autora (2025)

A Figura 21 exibe imagens das estruturas recobertas com dióxido de titânio (TiO_2) em diferentes etapas do processo photocatalítico. Nas imagens iniciais (Figuras 21A, 21B e 21C), observa-se uma superfície branca homogênea, característica do TiO_2 imobilizado. Além disso, a estrutura morfológica de E2 e M (Figuras 21B e 21C) são preservadas, o que favorece a exposição à luz da área superficial ativa. Entretanto, nota-se a obstrução de alguns poros de E1 (Figura 21A), refletindo o que foi mencionado anteriormente acerca da dificuldade de deposição de catalisadores em substratos com maior densidade de poros.

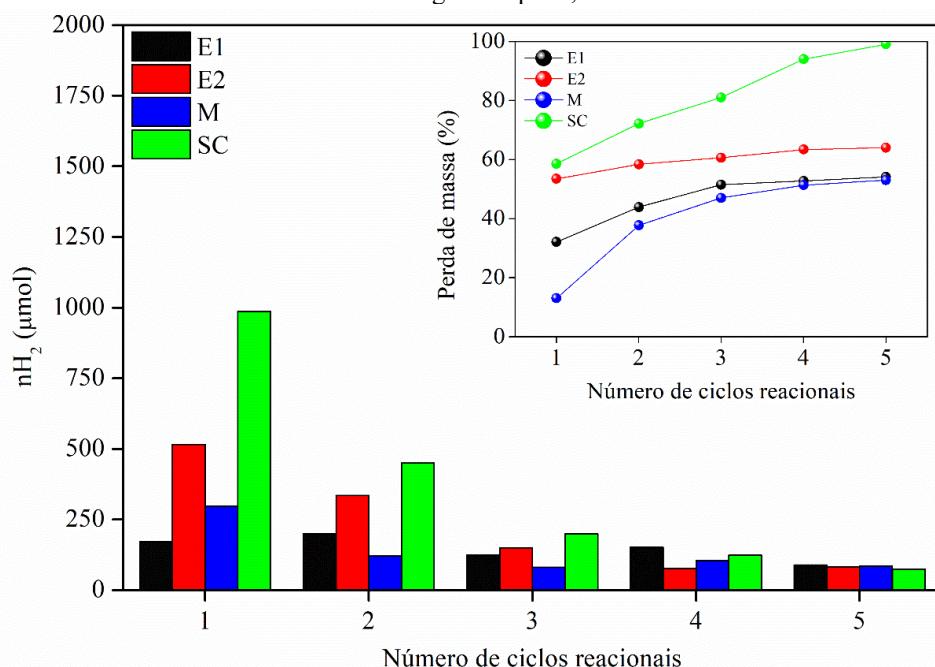
Após a exposição à radiação UV em presença de etilenoglicol, observa-se um escurecimento significativo da superfície das espumas de cobre (Figura 21D e 21E). Além disso, a presença de regiões com coloração metálica e amarelhada pode indicar a formação de óxidos de cobre, visto que as espumas eram regeneradas em atmosfera de oxigênio. Outro motivo pode ser o desprendimento da massa de catalisador, tornando a superfície de cobre mais aparente.

Diferente das espumas de cobre, o monolito de FeCrAl (Figura 21F) não apresentou mudança na coloração após a reação photocatalítica, indicando que o processo ocorrido não modifica o material do substrato. Entretanto, assim como nas espumas, após a regeneração térmica, houve mudança na coloração do TiO_2 de branco para levemente amarelado, provavelmente decorrente da exposição do TiO_2 à luz.

4.2.4 Estudo do reuso do photocatalisador estruturado

A reusabilidade e eficiência dos filmes de TiO_2 imobilizados nas espumas e monolito foi testada mediante 5 ciclos reacionais do photocatalisador estruturado. Além disso, a suspensão photocatalítica calcinada foi submetida ao mesmo processo para comparação entre catalisador em pó e estruturado na eficiência photocatalítica e aderência de massa por ciclo. Os resultados podem ser vistos na Figura 22.

Figura 22 – Avaliação do reuso dos photocatalisadores estruturados em solução contendo 18,4 v/v% de etilenoglicol e pH 9,4



Fonte: A Autora (2025)

A Figura 22 apresenta os resultados acerca da produção de H_2 nos cinco ciclos reacionais nos quais os catalisadores estruturados foram submetidos, bem como o percentual de massa de TiO_2 perdido em cada ciclo. Observa-se que os quatro sistemas utilizados não mantiveram uma boa eficiência photocatalítica, apresentando uma diminuição significativa entre o primeiro e segundo ciclo.

Ainda com base na Figura 22, nota-se que, embora o catalisador em suspensão (SC) apresente inicialmente uma produção de H_2 significativamente superior que os catalisadores estruturados (E1, E2 e M), a partir do segundo ciclo há uma queda progressiva em sua atividade. No segundo ciclo, a produção de H_2 por SC se aproxima daquela verificada para E2 e, ao final do quinto ciclo, encontra-se inferior à todas as estruturas avaliadas. Por outro lado, o

desempenho de E1, E2 e M se estabilizam a partir do terceiro ciclo, mantendo sua eficiência nos ciclos de reutilização subsequentes.

Essa redução na produção de H₂ pode ser justificada por vários fatores, dentre eles a elevada perda de massa de catalisador. Para SC, a perda de massa é resultante da dificuldade de recuperação e reutilização das nanopartículas do catalisador dispersas no meio reacional, uma limitação amplamente discutida na literatura por demandar um maior consumo de tempo e energia para separação e recuperação do catalisador. Essa problemática justifica o crescente interesse em estratégias de imobilização dos photocatalisadores sobre suportes estruturados. Outro motivo pode ser a saturação do photocatalisador, devido à ineficiência no processo de regeneração e eliminação completa dos compostos adsorvidos em sua superfície.

Para as estruturas avaliadas, a perda de massa pode ser explicada pela geometria e material dos substratos, como comentado anteriormente. A análise gravimétrica (Figura 22) e as micrografias obtidas após os ciclos reacionais (Figura 20) apresentam uma melhor aderência dos filmes de TiO₂ para o monolito de FeCrAl, sendo seguido pelas espumas E1 e E2, respectivamente.

Adicionalmente, observou-se, para todas as estruturas testadas, uma perda mais pronunciada de catalisador no primeiro ciclo reacional, atribuída à remoção de partículas com menor aderência superficial. A partir dos ciclos subsequentes, a massa de TiO₂ remanescente correspondeu à fração mais fortemente fixada ao suporte, resultando em maior estabilidade estrutural (Oliveira *et al.*, 2025). O contrário foi observado para SC, que foi caracterizada por perdas progressivas de massa ao longo dos ciclos, atingindo uma remoção acumulada superior a 99% da massa de catalisador ao término do último ciclo.

Vale ressaltar que a metodologia de recobrimento pela técnica de *washcoating* já é consolidada pelo grupo de pesquisa (Chagas *et al.*, 2023; Oliveira *et al.*, 2025; Silva *et al.*, 2024; Silva *et al.*, 2022), utilizando diferentes formulações de suspensões photocatalíticas que alcançam índices de aderência superiores a 90% para diferentes tipos de suportes (espumas, monolitos e malhas) e materiais catalíticos (TiO₂, ZnO, Al₂O₃, gC₃N₄, entre outros).

Dessa forma, os resultados obtidos no presente estudo reforçam a robustez da técnica de *washcoating*, indicando que, para seu aprimoramento, é necessária a otimização da formulação da suspensão photocatalítica e investir em esforços na funcionalização/tratamento/modificação da superfície do substrato, visando melhorar aderência e interação entre a superfície e a suspensão/recobrimento, sem que sejam requeridas alterações na técnica de recobrimento propriamente dita.

5 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste estudo demonstram que a aplicação da fotocatálise heterogênea, empregando TiO_2 como catalisador e álcoois como reagentes de sacrifício, apresenta elevado potencial para a produção sustentável de hidrogênio.

O estudo preliminar com o catalisador disperso em solução permitiu identificar as melhores condições de pH, concentração de catalisador e de reagente de sacrifício, sendo o Ensaio 14 — correspondente a um ponto axial — o que apresentou maior produção. A análise da Tabela ANOVA e do gráfico de Pareto indicou que pH e percentual de reagente de sacrifício foram as variáveis mais significativas no modelo linear. A função desejabilidade apontou como condição otimizada um ponto fora do intervalo central estudado (+1,68), sugerindo que a ampliação da faixa experimental poderia resultar em produções ainda maiores.

A aplicação dos valores otimizados ($\text{pH} = 9,4$; $\text{C} = 1,84 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{M} = 18,4\%$) resultou em uma produção de H_2 aproximadamente duas vezes superior à obtida no Ensaio 14. Esse aumento foi atribuído à maior disponibilidade de grupos OH^- em meio alcalino, à redução do tamanho de partícula do TiO_2 e à maior disponibilidade de sítios ativos e moléculas de álcool. Quanto à influência do tipo de álcool, observou-se uma ordem crescente de produção: 2-propanol < etanol < glicerol < metanol < etilenoglicol. A elevada produção associada ao etilenoglicol foi relacionada ao maior número de grupos hidroxila, alta polaridade e concentração não alta o suficiente para tornar o meio reacional turvo devido à viscosidade, ao contrário do glicerol.

O estudo cinético realizado com concentrações crescentes de etilenoglicol revelou que, em altas concentrações, a reação não se ajusta bem ao modelo de Langmuir-Hinshelwood, dado o valor negativo da constante de adsorção. No entanto, os dados experimentais foram bem descritos pelo modelo da Lei de Potência ($R^2 = 0,93$), sugerindo outro mecanismo cinético predominante nessas condições.

Na etapa seguinte, avaliou-se a atividade fotocatalítica do TiO_2 imobilizado em diferentes substratos metálicos. As micrografias indicaram que a morfologia molecular do catalisador foi preservada após imobilização e calcinação. Nos ensaios fotocatalíticos, a espuma com menor densidade de poros apresentou a maior produção de H_2 , enquanto o monolito obteve melhor aderência do filme catalítico. Por fim, os testes de reutilização mostraram que, apesar da espuma E2 ter apresentado maior atividade, o monolito se destacou pela maior reusabilidade, associada à sua melhor aderência.

TRABALHOS FUTUROS

Sendo assim, o estudo conduzido utilizando TiO_2 em meio alcóolico para produção fotocatalítica de hidrogênio validou a viabilidade de produção sustentável de H_2 , bem como a aplicação promissora e insuficientemente estudada de catalisadores estruturados em meio aquoso para produção fotocatalítica de hidrogênio. Os resultados obtidos foram satisfatórios e por meio deles surgiram novas possibilidades para dar continuidade à pesquisa, algumas das quais estão listadas a seguir:

- Repetir o planejamento experimental com intervalos maiores das variáveis para avaliar o comportamento do sistema em meios extremamente alcalinos e com altas concentrações de catalisador e reagente de sacrifício;
- Aplicar as variáveis otimizadas em outros materiais semicondutores, bem como heterojunções e TiO_2 dopado com metais de transição;
- Verificar a formação intermediária de componentes líquidos, oriundos da degradação do reagente de sacrifício, através de cromatografia líquida de alta eficiência, além de hidrocarbonetos através de cromatografia gasosa acoplada à espectrômetro de massa;
- Otimizar a suspensão fotocatalítica, a fim de se obter uma melhor aderência entre o catalisador e o substrato;
- Fazer estudo cinético do catalisador estruturado e verificar o ajuste dos modelos realizados para catalisador disperso;
- Avaliar a eficiência fotocatalítica da produção de hidrogênio mediante radiação solar natural.

REFERÊNCIAS

- AL-AZRI, Z. H. N.; CHEN, W.-T.; CHAN, A.; JOVIC, V.; INA, T.; IDRIS, H.; WATERHOUSE, G. I. N. The roles of metal co-catalysts and reaction media in photocatalytic hydrogen production: Performance evaluation of M/TiO₂ photocatalysts (M = Pd, Pt, Au) in different alcohol–water mixtures. **Journal of Catalysis**, v. 329, p. 355–367, set. 2015.
- ALDOSARI, O. F.; HUSSAIN, I. Unlocking the potential of TiO₂-based photocatalysts for green hydrogen energy through water-splitting: Recent advances, future perspectives and techno feasibility assessment. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 59, p. 958–981, mar. 2024.
- ALKAIM, A. F.; KANDIEL, T. A.; DILLERT, R.; BAHNEMANN, D. W. Photocatalytic hydrogen production from biomass-derived compounds: a case study of citric acid. **Environmental Technology**, v. 37, n. 21, p. 2687–2693, 1 nov. 2016.
- AL-MADANAT, O.; ALSALKA, Y.; RAMADAN, W.; BAHNEMANN, D. W. TiO₂ Photocatalysis for the Transformation of Aromatic Water Pollutants into Fuels. **Catalysts**, v. 11, n. 3, p. 317, 28 fev. 2021.
- ALMEIDA, L. C. **Sistemas estruturados para a síntese de Fischer-Tropsch**. 247 f. Tese (Doutorado) – Facultad Químicas de San Sebastián, Espanha, 2010.
- ALSALKA, Y.; AL-MADANAT, O.; HAKKI, A. TiO₂-based photocatalytic hydrogen production: How to transfer it to an applicable approach? **Applied Catalysis A: General**, v. 662, p. 119287, jul. 2023.
- ALSHEHRI, A.; NARASIMHARAO, K. PtOx-TiO₂ anatase nanomaterials for photocatalytic reformation of methanol to hydrogen: effect of TiO₂ morphology. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, n. 6, p. 14907–14921, nov. 2020.
- ALSHGARI, R. A.; KHAN, M. R.; MOHANDOSS, S.; ALOTHMAN, Z. A.; ALOTIBI, A. M.; ALOTHMAN, A. A.; AHMAD, N. Enhanced photocatalytic activity in H₂ production from methanol aqueous solution based on the synthesized Pt-TiO₂-decorated MoSe₂ nanocomposites. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 980, p. 173595, abr. 2024.
- ARCOS, J. M. M.; SANTOS, D. M. F. The Hydrogen Color Spectrum: Techno-Economic Analysis of the Available Technologies for Hydrogen Production. **Gases**, v. 3, n. 1, p. 25–46, 3 fev. 2023.
- ARSHAD, F.; HAQ, T. UL; HUSSAIN, I.; SHER, F. Recent Advances in Electrocatalysts toward Alcohol-Assisted, Energy-Saving Hydrogen Production. **ACS Applied Energy Materials**, v. 4, n. 9, p. 8685–8701, 27 set. 2021.
- AUGUSTIN, A.; GANGULY, P.; SHENOY, S.; CHUAICHAM, C.; PILLAI, S. C.; SASAKI, K.; LEE, A. F.; SEKAR, K. Impact of Hole Scavengers on Efficient Photocatalytic Hydrogen Production. **Advanced Sustainable Systems**, v. 8, n. 12, 22 dez. 2024.

BAHRUJI, H.; BOWKER, M.; DAVIES, P. R.; PEDRONO, F. New insights into the mechanism of photocatalytic reforming on Pd/TiO₂. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 107, n. 1–2, p. 205–209, ago. 2011.

BALZAROTTI, R.; AMBROSETTI, M.; BERETTA, A.; GROPPi, G.; TRONCONI, E. Investigation of packed conductive foams as a novel reactor configuration for methane steam reforming. **Chemical Engineering Journal**, v. 391, p. 123494, jul. 2020.

BASTOS, S. A. L.; LOPES, P. A. L.; SANTOS, F. N.; SILVA, L. A. Experimental design as a tool to study the reaction parameters in hydrogen production from photoinduced reforming of glycerol over CdS photocatalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 27, p. 14588–14595, set. 2014.

BAUER, C. *et al.* On the climate impacts of blue hydrogen production. **Sustainable Energy & Fuels**, v. 6, n. 1, p. 66–75, 2022.

BHARATVAJ, J.; PREETHI, V.; KANMANI, S. Hydrogen production from sulphide wastewater using Ce³⁺–TiO₂ photocatalysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 8, p. 3935–3945, fev. 2018.

BOWKER, M.; JONES, W. Methanol photo-reforming with water on pure titania for hydrogen production. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 378, n. 2176, p. 20200058, 24 jul. 2020.

CAO, M.; WANG, D.; LIU, YINTING; LIU, R.; LIU, J.; LIU, YANG; XU, S.; WANG, Z. Photocatalytic hydrogen production of copolymers containing diiron model compounds in the presence of benzonitrile dye. **Inorganica Chimica Acta**, v. 555, p. 121600, set. 2023.

CARAVACA, A.; JONES, W.; HARDACRE, C.; BOWKER, M. H₂ production by the photocatalytic reforming of cellulose and raw biomass using Ni, Pd, Pt and Au on titania. **Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 472, n. 2191, p. 20160054, jul. 2016.

CHAGAS, F.; SILVA, E. F. M. DA; BARBOSA, C. M. B. M.; ALMEIDA, L. C. Structured catalyst used in gas chromatography for carbon oxides methanation. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 185, p. 109312, mar. 2023.

CHANG, C.; SKILLEN, N.; NAGARAJAN, S.; RALPHS, K.; IRVINE, J. T. S.; LAWTON, L.; ROBERTSON, P. K. J. Using cellulose polymorphs for enhanced hydrogen production from photocatalytic reforming. **Sustainable Energy & Fuels**, v. 3, n. 8, p. 1971–1975, 2019.

CHEN, W. T.; CHAN, A.; AL-AZRI, Z. H. N.; DOSADO, A. G.; NADEEM, M. A.; SUN-WATERHOUSE, D.; IDRIS, H.; WATERHOUSE, G. I. N. Effect of TiO₂ polymorph and alcohol sacrificial agent on the activity of Au/TiO₂ photocatalysts for H₂ production in alcohol–water mixtures. **Journal of Catalysis**, v. 329, p. 499–513, 1 set. 2015.

CHEN, W.-T.; CHAN, A.; SUN-WATERHOUSE, D.; LLORCA, J.; IDRIS, H.; WATERHOUSE, G. I. N. Performance comparison of Ni/TiO₂ and Au/TiO₂ photocatalysts for H₂ production in different alcohol–water mixtures. **Journal of Catalysis**, v. 367, p. 27–42, nov. 2018.

CHEN, W.-T.; DONG, Y.; YADAV, P.; AUGHTERSON, R. D.; SUN-WATERHOUSE, D.; WATERHOUSE, G. I. N. Effect of alcohol sacrificial agent on the performance of Cu/TiO₂ photocatalysts for UV-driven hydrogen production. **Applied Catalysis A: General**, v. 602, p. 117703, jul. 2020.

CURTI, M.; BAHNEMANN, D. W.; MENDIVE, C. B. Mechanisms in Heterogeneous Photocatalysis: Titania under UV and Visible Light Illumination. **Em: Reference Module in Materials Science and Materials Engineering**, 2016.

DEAN, J. A. **Lange's Handbook of Chemistry**. 15º Edition, 1999.

DINCER, I. Green methods for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 2, p. 1954–1971, jan. 2012.

DUKHAN, N. Forced convection of nanofluids in metal foam: An essential review. **International Journal of Thermal Sciences**, v. 187, p. 108156, maio 2023.

DUKHAN, N.; PATEL, P. Equivalent particle diameter and length scale for pressure drop in porous metals. **Experimental Thermal and Fluid Science**, v. 32, n. 5, p. 1059–1067, abr. 2008.

EGAÑA, A.; SANZ, O.; MERINO, D.; MORIONES, X.; MONTES, M. Fischer–Tropsch Synthesis Intensification in Foam Structures. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 57, n. 31, p. 10187–10197, 8 ago. 2018.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (EPE). **Balanço Energético Nacional 2025**. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/balanco-energetico-nacional-2025>. Acesso em: 21 jun. 2025.

ENZWEILER, H.; YASSUE-CORDEIRO, P. H.; SCHWAAB, M.; BARBOSA-COUTINHO, E.; OLSEN SCALIANTE, M. H. N.; FERNANDES, N. R. C. Evaluation of Pd-TiO₂/ZSM-5 catalysts composition effects on hydrogen production by photocatalytic water splitting. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 13, p. 6515–6525, mar. 2018.

ENZWEILER, H.; YASSUE-CORDEIRO, P. H.; SCHWAAB, M.; BARBOSA-COUTINHO, E.; OLSEN SCALIANTE, M. H. N.; FERNANDES, N. R. C. Catalyst concentration, ethanol content and initial pH effects on hydrogen production by photocatalytic water splitting. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 388, p. 112051, fev. 2020.

ESTAHBANATI, M. R. K.; MAHINPEY, N.; FEILIZADEH, M.; ATTAR, F.; ILIUTA, M. C. Kinetic study of the effects of pH on the photocatalytic hydrogen production from alcohols. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 60, p. 32030–32041, dez. 2019.

FANG, S.; LIU, Y.; SUN, Z.; LANG, J.; BAO, C.; HU, Y. H. Photocatalytic hydrogen production over Rh-loaded TiO₂: What is the origin of hydrogen and how to achieve hydrogen production from water? **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 278, p. 119316, dez. 2020.

FARZANEH, A.; JAVIDANI, M.; ESRAFILI, M. D.; MERMER, O. Optical and photocatalytic characteristics of Al and Cu doped TiO₂: Experimental assessments and DFT calculations. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 161, p. 110404, fev. 2022.

FERNANDES, J.-M.; VIEIRA, J. M.; GONÇALVES, R. F. S.; MARTINS, J. T.; VICENTE, A. A.; PINHEIRO, A. C. Development of novel functional thickened drinks enriched with vitamin D3 for the older adult population – behaviour under dynamic in vitro digestion. **Food Hydrocolloids**, v. 158, p. 110572, jan. 2025.

FREUND, R. J.; WILSON, W. J.; MOHR, D. L. Factorial Experiments. **Em: Statistical Methods**, p. 473–520, 2010.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. **Nature**, v. 238, n. 5358, p. 37–38, jul. 1972.

GARCÍA-MUÑOZ, P.; IVANEZ, J.; LA PEÑA O'SHEA, V. A. DE; KELLER, N.; FRESNO, F. Solar hydrogen production from ethanol-water vapours over metal/TiO₂ photocatalysts supported on β -SiC alveolar foams. **Catalysis Today**, v. 413–415, p. 113987, mar. 2023.

GARDINER, W. P.; GETTINBY, G. Response Surface Methods. **Em: Experimental Design Techniques in Statistical Practice**, p. 322–354, 1998.

GARLET, T. B.; SAVIAN, F. DE S.; RIBEIRO, J. L. D.; SILUK, J. C. M. Unlocking Brazil's green hydrogen potential: Overcoming barriers and formulating strategies to this promising sector. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 49, p. 553–570, jan. 2024.

GHAMSARI, Z. S.; BASHIRI, H. Hydrogen production through photoreforming of methanol by Cu_(s)/TiO₂ nanocatalyst: Optimization and simulation. **Surfaces and Interfaces**, v. 21, p. 100709, dez. 2020.

GOPINATH, C. S.; NALAJALA, N. A scalable and thin film approach for solar hydrogen generation: a review on enhanced photocatalytic water splitting. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 9, n. 3, p. 1353–1371, 2021.

GUAYAQUIL-SOSA, J. F.; SERRANO-ROSALES, B.; VALADÉS-PELAYO, P. J.; LASA, H. DE. Photocatalytic hydrogen production using mesoporous TiO₂ doped with Pt. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 211, p. 337–348, ago. 2017.

GULTOM, N. S.; ABDULLAH, H.; KUO, D.-H. Effects of graphene oxide and sacrificial reagent for highly efficient hydrogen production with the costless Zn(O,S) photocatalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 56, p. 29516–29528, nov. 2019.

GUO, X.; JU, W.; LUO, Z.; RUAN, B.; WU, K.; LI, P. ZnO/CuO based dye sensitized photocatalytic hydrogen production from water. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 98, p. 1087–1098, jan. 2025.

HAMEED, A.; GONDAL, M. A.; YAMANI, Z. H.; YAHYA, A. H. Significance of pH measurements in photocatalytic splitting of water using 355nm UV laser. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 227, n. 1–2, p. 241–246, mar. 2005.

- HAMID, S.; IVANOVA, I.; JEON, T. H.; DILLERT, R.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D. W. Photocatalytic conversion of acetate into molecular hydrogen and hydrocarbons over Pt/TiO₂: pH dependent formation of Kolbe and Hofer-Moest products. **Journal of Catalysis**, v. 349, p. 128–135, maio 2017.
- HASSAN, Q.; SAMEEN, A. Z.; SALMAN, H. M.; JASZCZUR, M.; AL-HITMI, M.; ALGHOUL, M. Energy futures and green hydrogen production: Is Saudi Arabia trend? **Results in Engineering**, v. 18, p. 101165, jun. 2023.
- HOWARTH, R. W.; JACOBSON, M. Z. How green is blue hydrogen? **Energy Science & Engineering**, v. 9, n. 10, p. 1676–1687, 12 out. 2021.
- HUANG, T.; YAN, B. Evaluation and application of kinetic models for Cu-catalyzed acetylene hydrochlorination. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 72, p. 209–219, ago. 2024.
- HUANG, Y.-J.; XIE, J.-Y.; ZHANG, J.; PAN, Y.-R. Preparation of carbon/Fe-doped g-C₃N₄ and study on its photocatalytic hydrogen production performance. **Journal of Molecular Structure**, v. 1307, p. 138043, jul. 2024.
- HUYNH, H. L.; TUCHO, W. M.; YU, Z. Structured NiFe catalysts derived from in-situ grown layered double hydroxides on ceramic monolith for CO₂ methanation. **Green Energy & Environment**, v. 5, n. 4, p. 423–432, out. 2020.
- INCER-VALVERDE, J.; KORAYEM, A.; TSATSARONIS, G.; MOROSUK, T. “Colors” of hydrogen: Definitions and carbon intensity. **Energy Conversion and Management**, v. 291, p. 117294, set. 2023.
- IOANNIDOU, T.; ANAGNOSTOPOULOU, M.; VASILIADOU, I. A.; MARCHAL, C.; ALEXANDRIDOU, E.-O.; KELLER, V.; CHRISTOFORIDIS, K. C. Mixed phase anatase nanosheets/brookite nanorods TiO₂ photocatalysts for enhanced gas phase CO₂ photoreduction and H₂ production. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 12, n. 1, p. 111644, fev. 2024.
- ISMAEL, M. Latest progress on the key operating parameters affecting the photocatalytic activity of TiO₂-based photocatalysts for hydrogen fuel production: A comprehensive review. **Fuel**, v. 303, p. 121207, nov. 2021.
- JANKOVIĆ, A.; CHAUDHARY, G.; GOIA, F. Optimization through classical design of experiments (DOE): An investigation on the performance of different factorial designs for multi-objective optimization of complex systems. **Journal of Building Engineering**, v. 102, p. 111931, maio 2025.
- JOY, V. M.; DUTTA, S.; FEROZ, S.; DEVI, G. Nanophotocatalytic treatment of seawater using TiO₂ immobilized and suspension system under solar irradiation. **Journal of Water Process Engineering**, v. 43, p. 102263, out. 2021.
- KAMAT, P. V.; JIN, S. Semiconductor Photocatalysis: “*Tell Us the Complete Story!*”. **ACS Energy Letters**, v. 3, n. 3, p. 622–623, 9 mar. 2018.

KAPTEIJN, F.; MOULIJN, J. A. Structured catalysts and reactors – Perspectives for demanding applications. **Catalysis Today**, v. 383, p. 5–14, jan. 2022.

KEÇEBAŞ, A.; KAYFECİ, M. Hydrogen properties. **Em: Solar Hydrogen Production**, p. 3–29, 2019.

KHAN, S.; POLIUKHOVA, V.; TAMIR, N.; PARK, J.; SUZUKI, N.; TERASHIMA, C.; KATSUMATA, K.-I.; CHO, S.-H. Dual function of rhodium photodeposition on ZnO/ZnS: Enhanced H₂ production and photocorrosion suppression in water. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 48, n. 26, p. 9713–9722, mar. 2023.

KUNTHAKUDEE, N.; PUANGPETCH, T.; RAMAKUL, P.; SERIVALSATIT, K.; HUNSOM, M. Light-assisted synthesis of Au/TiO₂ nanoparticles for H₂ production by photocatalytic water splitting. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, n. 56, p. 23570–23582, jul. 2022.

LARA, D. M. DE; RICHTER, M. F. Hidrogênio verde: a fonte de energia do futuro. **Novos Cadernos NAEA**, v. 26, n. 1, 27 abr. 2023.

LEE, D.; JEONG, I.; KIM, K. A desirability function method for optimizing mean and variability of multiple responses using a posterior preference articulation approach. **Quality and Reliability Engineering International**, v. 34, n. 3, p. 360–376, 15 abr. 2018.

LEE, G.-J.; ANANDAN, S.; MASTEN, S. J.; WU, J. J. Photocatalytic hydrogen evolution from water splitting using Cu doped ZnS microspheres under visible light irradiation. **Renewable Energy**, v. 89, p. 18–26, abr. 2016.

LEE, G.-J.; CHIEN, Y.-W.; ANANDAN, S.; LV, C.; DONG, J.; WU, J. J. Fabrication of metal-doped BiOI/MOF composite photocatalysts with enhanced photocatalytic performance. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 8, p. 5949–5962, jan. 2021.

LI, F.; GU, Q.; NIU, Y.; WANG, R.; TONG, Y.; ZHU, S.; ZHANG, H.; ZHANG, Z.; WANG, X. Hydrogen evolution from aqueous-phase photocatalytic reforming of ethylene glycol over Pt/TiO₂ catalysts: Role of Pt and product distribution. **Applied Surface Science**, v. 391, p. 251–258, jan. 2017.

LI, M.; WEI, M.; XIE, X.; DONG, Q.; GAO, Q.; CAI, X.; ZHANG, S.; PENG, F.; FANG, Y.; YANG, S. Ni Foam Supported TiO₂ Nanorod Arrays with CdS Branches: Type II and Z-Scheme Mechanisms Coexisted Monolithic Catalyst Film for Improved Photocatalytic H₂ Production. **Solar RRL**, v. 6, n. 7, 5 jul. 2022.

LI, X.; DENG, Y.; JIANG, Z.; SHEN, R.; XIE, J.; LIU, W.; CHEN, X. Photocatalytic Hydrogen Production over CdS Nanomaterials: An Interdisciplinary Experiment for Introducing Undergraduate Students to Photocatalysis and Analytical Chemistry. **Journal of Chemical Education**, v. 96, n. 6, p. 1224–1229, 11 jun. 2019.

LI, Z.; SUN, Z.; ZHANG, G. Combining heterogeneous photocatalysis and enzymatic catalysis via membrane: Conversion of biomass for H₂ production from water. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 338, p. 123069, dez. 2023.

LIANG, Y.-F.; LU, J.-R.; TIAN, S.-K.; CUI, W.-Q.; LIU, L. Pt nanoclusters modified porous g-C₃N₄ nanosheets to significantly enhance hydrogen production by photocatalytic water reforming of methanol. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 66, p. 40–50, fev. 2024.

LIU, C.; FENG, Y.; HAN, Z.; SUN, Y.; WANG, X.; ZHANG, Q.; ZOU, Z. Z-scheme N-doped K₄Nb₆O₁₇/g-C₃N₄ heterojunction with superior visible-light-driven photocatalytic activity for organic pollutant removal and hydrogen production. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 42, n. 1, p. 164–174, jan. 2021.

LIU, G.; SHENG, Y.; AGER, J. W.; KRAFT, M.; XU, R. Research advances towards large-scale solar hydrogen production from water. **EnergyChem**, v. 1, n. 2, p. 100014, set. 2019.

LIU, S.; WANG, W.; SHI, S.; LIAO, S.; ZHONG, M.; XIAO, W.; WANG, S.; WANG, X.; CHEN, C. Hydrogen-bonded organic framework derived ultra-fine ZnCdS/ZnS heterojunction with high-porosity for efficient photocatalytic hydrogen production. **Applied Surface Science**, v. 657, p. 159795, jun. 2024.

LÓPEZ, C. R.; MELIÁN, E. P.; ORTEGA MÉNDEZ, J. A.; SANTIAGO, D. E.; DOÑA RODRÍGUEZ, J. M.; GONZÁLEZ DÍAZ, O. Comparative study of alcohols as sacrificial agents in H₂ production by heterogeneous photocatalysis using Pt/TiO₂ catalysts. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 312, p. 45–54, nov. 2015.

LÓPEZ-TENLLADO, F. J.; HIDALGO-CARRILLO, J.; MONTES-JIMÉNEZ, V.; SÁNCHEZ-LÓPEZ, E.; URBANO, F. J.; MARINAS, A. Photocatalytic production of hydrogen from binary mixtures of C-3 alcohols on Pt/TiO₂: Influence of alcohol structure. **Catalysis Today**, v. 328, p. 2–7, 15 maio 2019.

LU, J.; SHAN, P.; CHEN, F.; LU, C.; SU, N.; XIONG, B.; HOU, J.; LIU, Z.; SUN, Y.; SHI, W. Construction of a recyclable foam photocatalyst for boosted photothermal-assisted photocatalytic H₂ production. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 1014, p. 178819, fev. 2025.

MA, R.; WILLIAMS, G.; MUSCETTA, M.; VERNUCCIO, S. Enhanced photocatalytic hydrogen evolution via ball-milled PtO₂/TiO₂ heterojunction photocatalyst: An alternative approach for efficient energy production. **Chemical Engineering Journal**, v. 507, p. 160228, mar. 2025.

MADHUMITHA, A.; PREETHI, V.; KANMANI, S. Photocatalytic hydrogen production using TiO₂ coated iron-oxide core shell particles. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 8, p. 3946–3956, fev. 2018.

MANOHARAN, Y.; HOSSEINI, S. E.; BUTLER, B.; ALZHAHRANI, H.; SENIOR, B. T. F.; ASHURI, T.; KROHN, J. Hydrogen Fuel Cell Vehicles; Current Status and Future Prospect. **Applied Sciences**, v. 9, n. 11, p. 2296, 4 jun. 2019.

MELIÁN, E. P.; LÓPEZ, C. R.; SANTIAGO, D. E.; QUESADA-CABRERA, R.; MÉNDEZ, J. A. O.; RODRÍGUEZ, J. M. D.; DÍAZ, O. G. Study of the photocatalytic activity of Pt-modified commercial TiO₂ for hydrogen production in the presence of common organic sacrificial agents. **Applied Catalysis A: General**, v. 518, p. 189–197, maio 2016.

MENG, A.; ZHANG, L.; CHENG, B.; YU, J. Dual Cocatalysts in TiO₂ Photocatalysis. **Advanced Materials**, v. 31, n. 30, 30 jul. 2019.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Resenha Energética Brasileira 2024**.

MONTEBELLINI, A.; VISCONTI, C. G.; GROPPY, G.; TRONCONI, E.; KOHLER, S.; VENVIK, H. J.; MYRSTAD, R. Washcoating and chemical testing of a commercial Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst for the methanol synthesis over copper open-cell foams. **Applied Catalysis A: General**, v. 481, p. 96–103, jul. 2014.

MUSAVULI, K. C.; ENGELBRECHT, N.; EVERSON, R. C.; MODISHA, P.; KOLB, G.; ZAPF, R.; HOFMANN, C.; BESSARABOV, D. Experimental Evaluation of a Coated Foam Catalytic Reactor for the Direct CO₂-to-Methanol Synthesis Process. **ChemEngineering**, v. 7, n. 2, p. 16, 21 fev. 2023.

MUSAVULI, K. C.; MODISHA, P.; EVERSON, R. C.; MALAKHOV, A.; BESSARABOV, D. Metal Foam as Surface-Extended Catalyst Support Structure for Process Intensification in the Dehydrogenation of Perhydro-Dibenzyltoluene on a Pt/Al₂O₃ Catalyst. **Catalysts**, v. 15, n. 1, p. 44, 6 jan. 2025.

MUSCETTA, M.; ANDREOZZI, R.; CLARIZIA, L.; SOMMA, I. DI; MAROTTA, R. Hydrogen production through photoreforming processes over Cu₂O/TiO₂ composite materials: A mini-review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 53, p. 28531–28552, out. 2020.

NAÇÕES UNIDAS BRASIL. **Sobre o nosso trabalho para alcançar os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável no Brasil**. Disponível em: <https://brasil.un.org/pt-br/sdgs>. Acesso em: 11 abr. 2024.

NADALETI, W. C.; BORGES DOS SANTOS, G.; LOURENÇO, V. A. The potential and economic viability of hydrogen production from the use of hydroelectric and wind farms surplus energy in Brazil: A national and pioneering analysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 3, p. 1373–1384, jan. 2020.

NARUKULLA, S.; BOGADI, S.; TALLAPANENI, V.; SANAPALLI, B. K. R.; SANJU, S.; KHAN, A. A.; MALIK, A.; BARAI, H. R.; MONDAL, T. K.; KARRI, V. V. S. R.; ALEXIOU, A.; PINDIPROLU, S. K. S. S.; KUPPUSAMY, G.; SUBRAMANIYAN, V.; ISLAM, M. R.; PAPADAKIS, M. Comparative study between the Full Factorial, Box–Behnken, and Central Composite Designs in the optimization of metronidazole immediate release tablet. **Microchemical Journal**, v. 207, p. 111875, dez. 2024.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatálise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, n. 1, p. 69–72, fev. 1998.

NOMIKOS, G. N.; PANAGIOTOPOLOU, P.; KONDARIDES, D. I.; VERYKIOS, X. E. Kinetic and mechanistic study of the photocatalytic reforming of methanol over Pt/TiO₂ catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 146, p. 249–257, mar. 2014.

NOAA GLOBAL MONITORING LABORATORY. **Carbon cycle greenhouse gases**, 2025.

OLIVEIRA, E. D. C.; ARAUJO, I. C. F.; SANTOS, R. DOS; PEÑA GARCIA, R. R.; ALMEIDA, L. C. Innovative application of metal monoliths in textile dye adsorption: A comprehensive study of continuous and batch systems. **Separation and Purification Technology**, v. 361, p. 131368, jul. 2025.

OLIVEIRA, M. M. R. DE; SOUSA, E. J. R.; SILVA, A. M. P. DA; ARAÚJO, R. DOS S.; SALGADO, B. C. B. Construction of photocatalytic plates for hydrogen production from photoreforming of glycerol. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 48, n. 74, p. 28792–28802, 29 ago. 2023.

PAULETTO, G.; VACCARI, A.; GROPPi, G.; BRICAUD, L.; BENITO, P.; BOFFITO, D. C.; LERCHER, J. A.; PATIENCE, G. S. FeCrAl as a Catalyst Support. **Chemical Reviews**, v. 120, n. 15, p. 7516–7550, 12 ago. 2020.

PAULISTA, L. O.; FERREIRA, A. F. P.; RODRIGUES, A. E.; MARTINS, R. J. E.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P.; SILVA, T. F. C. V. Solar thermo-photocatalytic methanation using a bifunctional RuO₂:TiO₂/Z13X photocatalyst/adsorbent material for efficient CO₂ capture and conversion. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 12, n. 3, p. 112418, jun. 2024.

PENG, T.; ZHANG, J.; RAY, S.; SAADAT GHAREH BAGH, F.; FAKHOURI, H.; AREFI-KHONSARI, F.; LALMAN, J. A. Optimizing one-dimensional TiO₂ for photocatalytic hydrogen production from a water-ethanol mixture and other electron donors. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 1, p. 102868, 1 fev. 2019.

ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química - Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente**. 5a ed. v. 1, 2010.

PUGA, A. V. Photocatalytic production of hydrogen from biomass-derived feedstocks. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 315, p. 1–66, maio 2016.

QIAO, Z.; WANG, W.; LIU, N.; HUANG, H.-T.; KARUPPASAMY, L.; YANG, H.-J.; LIU, C.-H.; WU, J. J. Synthesis of MOF/MoS₂ composite photocatalysts with enhanced photocatalytic performance for hydrogen evolution from water splitting. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, n. 96, p. 40755–40767, dez. 2022.

QIN, N.; XIONG, J.; LIANG, R.; LIU, Y.; ZHANG, S.; LI, Y.; LI, Z.; WU, L. Highly efficient photocatalytic H₂ evolution over MoS₂/CdS-TiO₂ nanofibers prepared by an electrospinning mediated photodeposition method. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 202, p. 374–380, mar. 2017.

RANI, S.; SINGH, S.; PAL, B. Core-shell structure of reduced graphene oxide@Ag-TiO₂ for photocatalytic H₂O splitting and CH₃OH dehydrogenation under UV light irradiation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 49, p. 910–924, 2 jan. 2024.

REN, J.; MA, J.; XU, F.; ZHANG, D.; ZHANG, K.; CAO, Z.; WU, S.; SUN, Q.; WANG, Y.; LI, G. Hydrogen generation from hydrolysis of NaBH₄ solution with efficient g-C₃N₄/Co-Mo-B/Ni foam catalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 50, p. 1213–1222, jan. 2024.

RIBEIRO, A. T. S.; ARAÚJO, Í. R. S.; SILVA, E. F. M. DA; ROMANO, P. N.; ALMEIDA, J. M. A. R.; SOUSA-AGUIAR, E. F.; TOMOVSKA, R.; SANZ, O.; ALMEIDA, L. C. Improvement of Ni-based catalyst properties and activity for dry reforming of methane by application of all-in-one preparation method. **Journal of Materials Science**, v. 58, n. 8, p. 3568–3581, 14 fev. 2023.

RUSINQUE, B.; ESCOBEDO, S.; LASA, H. DE. Hydrogen Production via Pd-TiO₂ Photocatalytic Water Splitting under Near-UV and Visible Light: Analysis of the Reaction Mechanism. **Catalysts**, v. 11, n. 3, p. 405, 23 mar. 2021.

SAHAR, K. U.; RAFIQ, K.; ABID, M. Z.; RAUF, A.; REHMAN, U. UR; NADEEM, M. A.; JIN, R.; HUSSAIN, E. Sun-light driven hydrogen generation by Pd/Rb₂O cocatalysts: Escalate the utility of rutile TiO₂ for photocatalytic water splitting. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 674, p. 131942, out. 2023.

PUGA, M. DOS S.; ASENCIOS, Y. J. O. Avanços e limitações da produção, armazenamento e transporte de hidrogênio verde. **Latin American Journal of Energy Research**, v. 10, n. 2, p. 74–93, 28 dez. 2023.

SANTOS, R.; OLIVEIRA, E. D. C.; ARAUJO, I. C. F.; SILVA, J. N.; CÂMARA, A. G.; SILVA, E. F. M. DA; GARCIA, R. R. P.; NAPOLEÃO, D. C.; ALMEIDA, L. C. Au-TiO₂ Catalysts for Enhanced Visible Light Photocatalysis for Sustainable Treatment of Textile Effluents. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 236, n. 5, p. 297, 5 maio 2025.

SHAMS GHAMSARI, Z.; BASHIRI, H. Hydrogen production through photoreforming of methanol by Cu_(s)/TiO₂ nanocatalyst: Optimization and simulation. **Surfaces and Interfaces**, v. 21, p. 100709, dez. 2020.

SHULTZ, L. R.; PRERADOVIC, K.; GHIMIRE, S.; HADLEY, H. M.; XIE, S.; KASHYAP, V.; BEAZLEY, M. J.; CRAWFORD, K. E.; LIU, F.; MUKHOPADHYAY, K.; JURCA, T. Nickel foam supported porous copper oxide catalysts with noble metal-like activity for aqueous phase reactions. **Catalysis Science & Technology**, v. 12, n. 12, p. 3804–3816, 2022.

SILVA, É. F. M. DA; GARCIA, R. R. P.; RODRIGUES, L. A.; NAPOLEÃO, D. C.; SANZ, O.; ALMEIDA, L. C. Enhancement of effluent degradation by zinc oxide, carbon nitride, and carbon xerogel trifecta on brass monoliths. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 31, n. 40, p. 53472–53496, 27 ago. 2024.

SILVA, É. F. M. DA; OLIVEIRA, E. D. C.; RIBEIRO, A. T. S.; GARCIA, R. R. P.; NAPOLEÃO, D. C.; SANZ, O.; ALMEIDA, L. C. A brass-mesh structured photoreactor applied in the photocatalytic degradation of RB5 dye. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 174, p. 108895, abr. 2022.

SILVA, É. F. M. DA; XIMENES, É. R. B.; SALES, L. B. V. DE; DANTAS, E. J. M.; OLIVEIRA, E. D. C.; SIMÕES, T. B.; RIBEIRO, A. T. S.; SANZ, O.; MACHADO, G.; ALMEIDA, L. C. Photocatalytic degradation of RB5 textile dye using immobilized TiO₂ in brass structured systems. **Catalysis Today**, v. 383, p. 173–182, jan. 2022.

SINGH, R. P.; MOURYA, A. K.; GAIKWAD, G. S.; UKE, S. J.; WANKHADE, A. V. Silver Zirconate: A robust material for supercapacitor application, photocatalytic water splitting and

photoactivation of persulfate ion for environmental remediation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 56, p. 1408–1418, fev. 2024.

SONG, W.; LOPATO, E. M.; BERNHARD, S.; SALVADOR, P. A.; ROHRER, G. S. High-throughput measurement of the influence of pH on hydrogen production from BaTiO₃/TiO₂ core/shell photocatalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 269, p. 118750, jul. 2020.

SORDELLO, F. Combined experimental and modellistic approach to unravel the pH dependence of photocatalytic hydrogen production. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 462, p. 116205, maio 2025.

STANDO, K.; ZOGORNIK, P.; KOPIEC, M.; PIESCZCEK, M.; KOWALSKA, K.; FELIS, E.; BAJKACZ, S. Degradation of fluoroquinolones and macrolides by solar light-driven heterogeneous photocatalysis – Proposed drug transformation pathways. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 453, p. 115651, ago. 2024.

SU, R.; ZHU, Y.; GAO, B.; LI, Q. Progress on mechanism and efficacy of heterogeneous photocatalysis coupled oxidant activation as an advanced oxidation process for water decontamination. **Water Research**, v. 251, p. 121119, mar. 2024.

SUKHADEVE, G. K.; BANDEWAR, H.; JANBANDHU, S. Y.; JAYARAMAIAH, J. R.; GEDAM, R. S. Photocatalytic hydrogen production, dye degradation, and antimicrobial activity by Ag-Fe co-doped TiO₂ nanoparticles. **Journal of Molecular Liquids**, v. 369, p. 120948, jan. 2023.

TAHIR, B.; TAHIR, M.; AMIN, N. S. Performance analysis of monolith photoreactor for CO₂ reduction with H₂. **Energy Conversion and Management**, v. 90, p. 272–281, jan. 2015.

TAHIR, M. B.; ASIRI, A. M.; NAWAZ, T. A perspective on the fabrication of heterogeneous photocatalysts for enhanced hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 46, p. 24544–24557, set. 2020.

TAN, P.; ZHU, A.; QIAO, L.; ZENG, W.; CUI, H.; PAN, J. Manganese oxide at cadmium sulfide (MnO_x@CdS) shells encapsulated with graphene: A spatially separated photocatalytic system towards superior hydrogen evolution. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 533, p. 452–462, jan. 2019.

TIAN, S.; REN, H.; LIU, Z.; MIAO, Z.; TIAN, L.; LI, J.; LIU, Y.; WEI, S.; WANG, P. ZnS/g-C₃N₄ heterojunction with Zn-vacancy for efficient hydrogen evolution in water splitting driven by visible light. **Catalysis Communications**, v. 164, p. 106422, abr. 2022.

VARAS-CONCHA, F.; GUZMÁN, D.; ISAACS, M.; SÁEZ-NAVARRETE, C. Operational Conditions Affecting Hydrogen Production by the Photoreforming of Organic Compounds using Titania Nanoparticles with Gold. **Energy Technology**, v. 6, n. 2, p. 416–431, 26 fev. 2018.

VELÁZQUEZ, J. J.; FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, R.; DÍAZ, L.; PULIDO MELIÁN, E.; RODRÍGUEZ, V. D.; NÚÑEZ, P. Effect of reaction temperature and sacrificial agent on the photocatalytic H₂-production of Pt-TiO₂. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 721, p. 405–410, out. 2017.

- WANG, E.; YAO, R.; LI, Q.; HU, X.; SUN, G. Lightweight metallic cellular materials: A systematic review on mechanical characteristics and engineering applications. **International Journal of Mechanical Sciences**, v. 270, p. 108795, maio 2024.
- WANG, J.; YANG, J.; FENG, Y.; HUA, J.; CHEN, Z.; LIAO, M.; ZHANG, J.; QIN, J. Comparative experimental study of alkaline and proton exchange membrane water electrolysis for green hydrogen production. **Applied Energy**, v. 379, p. 124936, fev. 2025.
- WANG, Q.; DOMEN, K. Particulate Photocatalysts for Light-Driven Water Splitting: Mechanisms, Challenges, and Design Strategies. **Chemical Reviews**, v. 120, n. 2, p. 919–985, 22 jan. 2020.
- WEBB, J.; LONGDEN, T.; BOULAIRO, F.; GONO, M.; WILSON, C. The application of green finance to the production of blue and green hydrogen: A comparative study. **Renewable Energy**, v. 219, p. 119236, dez. 2023.
- WU, H.; WANG, Y.; CHEN, Y.; GAO, X. Circular green hydrogen: Wastewater splitting and waste-derived catalysts for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 143, p. 59–82, jul. 2025.
- XU, Y.; ZHOU, Z.; YU, P.; WANG, Y. Al-doped CuS/ZnIn₂S₄ forming Schottky junction induced electron trap centers for photocatalytic overall water splitting. **Chemical Engineering Journal**, v. 470, p. 144275, ago. 2023.
- YANG, H.; JIN, Z.; FAN, K.; LIU, D.; LU, G. The roles of Ni nanoparticles over CdS nanorods for improved photocatalytic stability and activity. **Superlattices and Microstructures**, v. 111, p. 687–695, nov. 2017.
- YIN, S.-Y.; LI, Z.; HU, Y.; LUO, X.; LI, J. A novel metal-free porous covalent organic polymer for efficient room-temperature photocatalytic CO₂ reduction via dry-reforming of methane. **Green Energy & Environment**, mar. 2023.
- YOLMEH, M.; JAFARI, S. M. Applications of Response Surface Methodology in the Food Industry Processes. **Food and Bioprocess Technology**, v. 10, n. 3, p. 413–433, 11 mar. 2017.
- ZENG, Z.; JING, D.; GUO, L. Efficient hydrogen production in a spotlight reactor with plate photocatalyst of TiO₂/NiO heterojunction supported on nickel foam. **Energy**, v. 228, p. 120578, ago. 2021.
- ZHAN, L.-B.; YANG, C.-L.; WANG, M.-S.; MA, X.-G. Two-dimensional AlBiX₃(X = S, Se, Te) monolayers for photocatalytic water splitting hydrogen evolution reaction under the irradiation of solar light. **FlatChem**, v. 31, p. 100331, jan. 2022.
- ZHAN, M.; FANG, M.; LI, L.; ZHAO, Y.; YANG, B.; MIN, X.; DU, P.; LIU, Y.; WU, X.; HUANG, Z. Effect of Fe dopant on oxygen vacancy variation and enhanced photocatalysis hydrogen production of LaMnO₃ perovskite nanofibers. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 166, p. 107697, nov. 2023.

ZHANG, H.; SHAO, C.; WANG, Z.; ZHANG, J.; DAI, K. One-step synthesis of seamlessly contacted non-precious metal cocatalyst modified CdS hollow nanoflowers spheres for photocatalytic hydrogen production. **Journal of Materials Science & Technology**, fev. 2024.

ZHONG, Y.; YANG, S.; FANG, Y.; WANG, K.; SUN, J.; WU, W. In situ constructing Ni foam supported ZnO-CdS nanorod arrays for enhanced photocatalytic and photoelectrochemical activity. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 868, p. 159187, jul. 2021.

ZHOU, N.; DAI, L.; LYU, Y.; WANG, Y.; LI, H.; COBB, K.; CHEN, P.; LEI, H.; RUAN, R. A structured catalyst of ZSM-5/SiC foam for chemical recycling of waste plastics via catalytic pyrolysis. **Chemical Engineering Journal**, v. 440, p. 135836, jul. 2022.

APÊNDICES

Apêndice A – Curva analítica de H₂

