



**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO CEARÁ**  
**IFCE *CAMPUS* MARACANAÚ**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIAS RENOVÁVEIS**

**MAYARA MARA ROCHA DE OLIVEIRA**

**PLACAS FOTOCATALÍTICAS PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR  
DA REFORMA DO GLICEROL**

MARACANAÚ

2024

MAYARA MARA ROCHA DE OLIVEIRA

PLACAS FOTOCATALÍTICAS PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DA  
REFORMA DO GLICEROL

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Energias Renováveis do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE) – Campus Maracanaú, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Energias Renováveis.

Orientador: Prof. Dr. Bruno César Barroso Salgado.

MARACANAÚ

2024

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Instituto Federal do Ceará - IFCE  
Sistema de Bibliotecas - SIBI  
Ficha catalográfica elaborada pelo SIBI/IFCE, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

O48p Oliveira, Mayara Mara Rocha de.  
PLACAS FOTOCATALÍTICAS PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DA REFORMA DO GLICEROL / Mayara Mara Rocha de Oliveira. - 2024.  
67 f. : il.

Dissertação (Mestrado) - Instituto Federal do Ceará, Mestrado em Energias Renováveis, Campus Maracanaú, 2024.

Orientação: Prof. Dr. BRUNO CÉSAR BARROSO SALGADO.

1. Produção fotocatalítica de H<sub>2</sub>. 2. Glicerol. 3. Placas fotocatalíticas. 4. TiO<sub>2</sub>. I. Título.

CDD 620.91

---

MAYARA MARA ROCHA DE OLIVEIRA

**PLACAS FOTOCATALÍTICAS PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR  
DA REFORMA DO GLICEROL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Energias Renováveis do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE) – Campus Maracanaú, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Energias Renováveis.

Aprovado em: 22/02/2024

**BANCA EXAMINADORA**

Prof. Dr. Bruno César Barroso Salgado – (Orientador)  
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE)

Prof. Dr. André Bezerra dos Santos  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. João Carlos da Costa Assunção  
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE)

*À minha querida avó Ana (in memoriam), que sempre me apoiou nos meus sonhos e cuja presença foi essencial na minha vida.*

## AGRADECIMENTOS

Ao meu bom Deus pela inspiração, luz e força.

À minha família, meu porto seguro, por todo apoio e incentivo: minha mãe, Patrícia Oliveira; meu pai, Márcio Oliveira e meu irmão, Márcio Vitor.

Ao meu companheiro de vida, Wesley Vieira, por sempre acreditar que eu seria capaz de realizar todos os meus sonhos.

De forma muito especial quero agradecer ao Emanuel Rodrigues, por todo apoio e amizade ao longo desses dois anos de jornada.

Aos amigos do Laboratório de Tecnologia em Processos Ambientais (LTPA) e Laboratório de Química Analítica e Microbiologia Ambiental (LAQAMB): Igor Barros, Ana Larícia, Mariana Matos, Clemilton Rodrigues, Erick Oliveira, Matheus Porto, Tomé Sousa e Lázaro Henrique, com quem tive a sorte de conviver durante esses anos, por dividir essa caminhada árdua e me proporcionar os melhores momentos.

Ao meu orientador, Bruno César, pelo apoio, confiança e todo suporte para tornar essa conquista possível.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Energias Renováveis (PPGER) por contribuírem com minha formação acadêmica.

À Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico (FUNCAP), pelo apoio financeiro, sem o qual este trabalho não poderia ter sido realizado.

A todos que de alguma forma me auxiliaram nesta caminhada.

*“Sempre nos definimos pela capacidade de superar o impossível. E contamos esses momentos. Esses momentos em que ousamos almejar mais alto, quebrar barreiras, alcançar as estrelas, fazer o desconhecido conhecido.”*  
*(Interstelar)*

## RESUMO

A produção de hidrogênio ( $H_2$ ) é cada vez mais incentivada devido à escassez de combustíveis fósseis e à necessidade de redução das emissões de  $CO_2$ . A fotocatalise heterogênea é uma técnica ambientalmente amigável que possibilita reações em condições brandas e pode ser aplicada na produção de compostos de maior valor agregado a partir de resíduos orgânicos, como biomassa. A escalabilidade do processo envolve a otimização do projeto do sistema reacional, minimizando o custo e o tempo gasto nas etapas de separação, purificação e reutilização do catalisador. Este trabalho demonstra a aplicação de placas fotocatalíticas impregnadas com  $TiO_2$  dopado por fotodeposição com pequenas proporções de platina (Pt) na fotorreforma de glicerol sob radiação visível. Os materiais produzidos foram submetidos à caracterização microscópica, textural e espectroscópica. Resultados da análise por difração de raios-X apresentou que a estrutura do  $TiO_2$  permaneceu inalterada, sem formação cristalina do metal. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) demonstra que o método de fotodeposição garantiu alta dispersão da Pt sobre  $TiO_2$ . Os espectros de reflectância difusa dos catalisadores mostram um efeito significativo na redução do *bandgap* de  $TiO_2$  pela presença da Pt. Os resultados do desempenho de produção de  $H_2$  mostram que a quantidade otimizada de catalisador foi de 25 mg, correspondente a uma taxa média de produção de hidrogênio em 3 horas de reação de  $316 \text{ mmol } H_2 \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$ , sendo este valor independente da faixa de concentração de platina testada (0,1% a 1,0%). A presença de 0,1% de platina na composição do catalisador levou à manutenção da estabilidade fotocatalítica por 4 ciclos consecutivos de aplicação, enquanto a presença de 0,3% de platina levou à manutenção da estabilidade por 7 ciclos, com valor médio de  $361,2 \text{ mmol } H_2 \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$  e redução de 28,7% de desempenho após este ponto, com valor médio de  $257,3 \text{ mmol } H_2 \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$  para os ciclos subsequentes, indicando viabilidade operacional. Além da elevada produção de  $H_2$ , o uso do glicerol é adequado para ser convertido em alguns compostos químicos de alto valor agregado, como dihidroxiacetona, formaldeído e gliceraldeído, que podem ser utilizados como surfactantes, adesivos, revestimentos e aditivos para outros compostos. Dessa forma, a fabricação da placa fotocatalítica é simples e pode ser utilizada em vários fotocatalisadores e substratos, permitindo estudos na produção de  $H_2$  fotocatalítico com boas perspectivas para ampliar a escala do processo e permitir o desenvolvimento de operações de fluxo contínuo.

**Palavras-chave:** Produção fotocatalítica de  $H_2$ ; glicerol; placas fotocatalíticas;  $TiO_2$ .



## ABSTRACT

The production of hydrogen ( $H_2$ ) is increasingly encouraged due to the scarcity of fossil fuels and the need to reduce  $CO_2$  emissions. In addition, heterogeneous photocatalysis is an environmentally friendly technique that enables reactions under mild conditions and can be applied to produce higher value-added compounds from organic waste, such as biomass. Process scalability involves optimizing the design of the reaction system, minimizing the cost and time spent on the catalyst's separation, purification, and reuse. This work demonstrates the application of photocatalytic plates impregnated with  $TiO_2$  doped by photodeposition with small doses of platinum (Pt) in the photoreformation of glycerol under visible radiation. The materials produced were subjected to microscopic, crystallographic, textural, and spectroscopic characterization. Results of the X-ray diffraction analysis showed that the structure of  $TiO_2$  remained unchanged, without crystalline formation of the metal. Scanning electron microscopy (SEM) demonstrates that the photodeposition method guaranteed high dispersion of Pt on  $TiO_2$ . The diffuse reflectance spectra of the catalysts show a significant effect on reducing the  $TiO_2$  bandgap by the presence of Pt. The  $H_2$  production performance results show that the optimized amount of catalyst was 25 mg, corresponding to an average rate of hydrogen production in 3 hours of reaction of  $316 \text{ mmol } H_2 \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$ , this value being independent of the tested platinum concentration range (0.1% to 1.0%). Furthermore, 0.1% platinum in the catalyst composition maintained photocatalytic stability for four consecutive application cycles. In comparison, the presence of 0.3% platinum led to the maintenance of stability for seven cycles, with an average value of  $361.2 \text{ mmol } H_2 \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$  and a 28.7% reduction in performance after this point, with an average value of  $257.3 \text{ mmol } H_2 \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$  for subsequent cycles, indicating operational viability. In addition to the high production of  $H_2$ , the use of glycerol is suitable for being converted into some chemical compounds with high added value, such as dihydroxyacetone, formaldehyde and glyceraldehyde, which can be used as surfactants, adhesives, coatings and additives for other compounds. Therefore, the manufacture of the photocatalytic plate is simple and can be used on various photocatalysts and substrates, allowing studies on the production of photocatalytic  $H_2$  with good prospects for expanding the scale of the process and allowing the development of continuous flow operations.

**Keywords:** Photocatalytic  $H_2$  production; glycerol; photocatalytic plates;  $TiO_2$ .

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

|   |    |
|---|----|
| Figura 1 – Diferentes rotas para a produção de hidrogênio.....  | 16 |
| Figura 2 – Principais etapas do processo fotocatalítico. ....   | 21 |
| Figura 3 – Estruturas de banda de semicondutores e os potenciais de separação de água e espécies reativas de oxigênio.....  | 22 |
| Figura 4 – Estruturas cristalinas do TiO <sub>2</sub> . ....  | 25 |
| Figura 5 – Processo de deposição de platina sobre TiO <sub>2</sub> usando fotodeposição.....  | 27 |
| Figura 6 – Reator de múltiplas reações simultâneas (RSM). ....  | 30 |
| Figura 7 – Espectro de lâmpada xênon (300 W) utilizada em reações fotocatalíticas de produção de H <sub>2</sub> . ....  | 31 |
| Figura 8 – Isotermas de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> sobre os catalisadores sintetizados e suas curvas de distribuição de poros. ....   | 35 |
| Figura 9 – DRX dos catalisadores TiO <sub>2</sub> (preto), TiO <sub>2</sub> @Pt <sub>0,1%</sub> (vermelho), TiO <sub>2</sub> @Pt <sub>0,3%</sub> (verde), TiO <sub>2</sub> @Pt <sub>0,5%</sub> (azul), TiO <sub>2</sub> @Pt <sub>0,7%</sub> (rosa) e TiO <sub>2</sub> @Pt <sub>1%</sub> (verde escuro)..... | 37 |
| Figura 10 – Imagens da MEV (a - b) e mapeamento elementar por EDS (c - f) das nanopartículas de TiO <sub>2</sub> @Pt <sub>0,1%</sub> ; Imagens da MEV (g - h) e mapeamento elementar por EDS (i - l) das nanopartículas de TiO <sub>2</sub> @Pt <sub>0,3%</sub> .....                                       | 38 |
| Figura 11 – Imagens da MEV da espessura do catalisador impregnado. ....   | 39 |
| Figura 12 – DRS e bandgap do TiO <sub>2</sub> e TiO <sub>2</sub> @Pt <sub>x</sub> .....   | 40 |
| Figura 13 – Imagens das placas fotocatalíticas em função da dosagem de Pt (massa do catalisador: 25 mg). ....   | 40 |
| Figura 14 – Produção fotocatalítica de H <sub>2</sub> em função da massa de catalisador. ....   | 41 |
| Figura 15 – Imagem das placas de acrílico impregnadas com diferentes massas de TiO <sub>2</sub> @Pt (Dopagem de Pt: 0,5% (m/m)). ....   | 42 |
| Figura 16 – Efeito do percentual de platina na superfície do TiO <sub>2</sub> .....   | 43 |
| Figura 17 – Comparativo da produção de hidrogênio utilizando glicerol e água. ....  | 45 |
| Figura 18 – Cinética de produção de H <sub>2</sub> .....  | 47 |
| Figura 19 – Produção de hidrogênio durante 10 ciclos.....   | 48 |
| Figura 20 – Cinética de temperatura para o catalisador TiO <sub>2</sub> @Pt <sub>0,3%</sub> .....   | 49 |
| Figura 21 – Análise de pH em ciclos subsequentes de reutilização.....   | 51 |
| Figura 22 – Coprodutos identificado na fase líquida das reações.....  | 52 |
| Figura 23 – Cromatogramas de coprodutos de oxidação do glicerol por CLAE (a) inicial e (b) final da reação. ....  | 65 |
| Figura 24 – Cromatogramas de produção de H <sub>2</sub> por cromatografia gasosa a 40 °C.....   | 66 |

## SUMÁRIO

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| <b>1</b> | <b>INTRODUÇÃO</b>                                       | <b>12</b> |
| <b>2</b> | <b>OBJETIVOS</b>  | <b>15</b> |
| 2.1      | Objetivo Geral  | 15        |
| 2.2      | Objetivos Específicos                                   | 15        |
| <b>3</b> | <b>REFERENCIAL TEÓRICO</b>                              | <b>16</b> |
| 3.1      | Hidrogênio  | 16        |
| 3.2      | Produção fotocatalítica de hidrogênio                   | 20        |
| 3.3      | Reagente de sacrifício                                  | 23        |
| 3.4      | Modificação do titânio                                  | 25        |
| <b>4</b> | <b>METODOLOGIA</b>                                      | <b>29</b> |
| 4.1      | Síntese dos materiais                                   | 29        |
| 4.2      | Deposição de metal sobre o dióxido de titânio           | 29        |
| 4.3      | Impregnação em placas fotocatalíticas                   | 29        |
| 4.4      | Reações fotocatalíticas para produção de H <sub>2</sub> | 29        |
| 4.4.1    | <i>Estudo Cinético de Temperatura</i>                   | 31        |
| 4.5      | Coprodutos  | 32        |
| 4.6      | Caracterização dos fotocatalisadores                    | 32        |
| 4.6.1    | <i>Isotermas de Adsorção/Dessorção de N<sub>2</sub></i> | 32        |
| 4.6.2    | <i>Difração de Raios-x (DRX)</i>                        | 32        |
| 4.6.3    | <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>        | 33        |
| 4.6.4    | <i>Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS)</i>      | 33        |
| <b>5</b> | <b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>                          | <b>34</b> |
| 5.1      | Caracterização dos fotocatalisadores                    | 34        |
| 5.1.1    | <i>Isotermas de Adsorção/Dessorção de N<sub>2</sub></i> | 34        |
| 5.1.2    | <i>Difração de Raios-x (DRX)</i>                        | 36        |
| 5.1.3    | <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>        | 37        |
| 5.1.4    | <i>Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS)</i>      | 39        |
| 5.2      | Desempenho fotocatalítico da produção de H <sub>2</sub> | 41        |
| 5.2.1    | <i>Concentração do catalisador</i>                      | 41        |
| 5.2.2    | <i>Concentração de platina</i>                          | 42        |
| 5.2.4    | <i>Cinética de produção de hidrogênio</i>               | 46        |
| 5.2.5    | <i>Testes de Estabilidade</i>                           | 47        |

|   |    |
|---|----|
| <i>5.2.6 Testes de Variação de Temperatura</i> .....  | 49 |
| <i>5.2.7 Coprodutos da oxidação do glicerol</i> ..... | 50 |
| <b>6 CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....                   | 53 |
| <b>REFERÊNCIAS</b> .....                              | 54 |
| <b>APÊNDICE A</b> .....                               | 65 |

## 1 INTRODUÇÃO

A questão energética é essencial para garantir desenvolvimento humano durante as próximas gerações, bem como é importante que se tenha em consideração a holística ambiental. Nas últimas décadas, a perda exponencial de reservas de combustível fóssil devido à exploração de carvão e produtos petrolíferos, bem como a subsequente poluição ambiental em grande escala e mudanças climáticas, tornaram esta questão um foco de atenção (GUAN et al., 2021; LIU et al., 2021). Esses problemas exigem a busca por novas alternativas aos combustíveis fósseis.

Entre os candidatos para substituir os combustíveis orgânicos, o hidrogênio ( $H_2$ ) tem muitas vantagens, sendo este gás livre de carbono e de alta densidade energética. O hidrogênio tem sido considerado como um dos portadores de energia mais promissores para a produção de eletricidade através de células de combustível, que por sua vez pode substituir os motores de combustão interna (LARIMI; KHORASHEH, 2019; VAIDYA; LOPEZ-SANCHEZ, 2017).

Vários grupos de pesquisa trabalham para desenvolver métodos de produção e armazenamento de hidrogênio para torná-lo viável (OLABI et al., 2021). Além de combustível, o  $H_2$  tem muitos outros importantes usos industriais, como por exemplo na produção de amônia e metanol (ALSAYEGH et al., 2019; ISHAQ; DINCER, 2021; ROUWENHORST; VAN DER HAM; LEFFERTS, 2021). Além disso, com a infraestrutura adaptada, pode ser uma alternativa ao gás natural para a produção de calor.

Os processos atualmente disponíveis de produção de  $H_2$  contemplam diferentes matérias-primas, rotas e tecnologias, incluindo fontes derivadas de combustíveis fósseis e renováveis, tais como: petróleo, gás natural, carvão e eletrólise da água (MEGIA et al., 2021). Em 2022, a produção global de  $H_2$  atingiu quase 95 milhões de toneladas, com um aumento de 3% em comparação com 2021. O gás natural sem captura, utilização e armazenamento de carbono foi responsável por 62% da produção global, enquanto o carvão, localizado principalmente na China, foi responsável por 21% da produção. O subproduto do  $H_2$ , produzido nas refinarias e na indústria petroquímica durante a reforma da nafta, e frequentemente utilizado para outros processos de refinaria e conversão, representou 16% da produção global (IEA, 2023).

Desta forma, o custo de produção de  $H_2$  e o conceito de energia limpa caminham em sentidos opostos, uma vez que o uso de matéria-prima na forma de carvão e petróleo levam ao lançamento de gases indutores do efeito estufa em quantidade massiva à atmosfera.

Utilizando-se de recursos abundantes e renováveis como substratos de biomassa, a fotocatalise heterogênea surge como tecnologia emergente, sendo considerada uma das formas mais promissoras de converter a energia luminosa em energia química utilizável (FU et al., 2019). O desenvolvimento desta técnica com viabilidade econômica pode ser a saída para contornar os desafios energéticos e ambientais no futuro.

Existem alguns desafios a serem enfrentados quando se trata da produção de hidrogênio via fotocatalise. Os elétrons e as lacunas ( $e_{BC}^-/h_{BV}^+$ ) foto gerados podem se recombinar e reduzir a atividade fotocatalítica do semicondutor, o hidrogênio e oxigênio podem se recombinar em água facilmente, e é preferível que os catalisadores sejam ativos na região visível (LI et al., 2017; LIANG et al., 2018; WANG et al., 2017).

Dentre estes, o  $TiO_2$  tem sido amplamente estudado como catalisador com baixa toxicidade, baixo custo e boa estabilidade à luz. No entanto, devido à rápida recombinação de pares elétron/lacuna e ao amplo intervalo de banda (aproximadamente 3,2 eV, com um comprimento de onda de 387,5 nm), sua atividade fotocatalítica não é ideal (POLLAP et al., 2022; WU et al., 2022). Algumas estratégias têm procurado explorar plenamente a energia na região estendida de luz visível.

Ao longo das últimas décadas, metais nobres têm sido amplamente utilizados como cocatalisadores eficientes para a produção de  $H_2$ . A adição de metais preciosos aos fotocatalisadores podem aumentar consideravelmente a atividade do material. No entanto, o uso de cocatalisadores de metais nobres deve ser precisamente otimizado para aplicações de grande escala devido ao custo envolvido (DASKALAKI; KONDARIDES, 2009; SEADIRA et al., 2018; VAIANO et al., 2018; WAHAB; NADEEM; IDRIS, 2019).

O uso de compostos orgânicos como agentes de sacrifício tem sido reportado como uma estratégia eficiente para minimização da recombinação do par ( $e_{BC}^-/h_{BV}^+$ ) e o consequente aumento de desempenho fotocatalítico. Metanol, trietanolamina e ácido oxálico estão dentre os agentes de sacrifício mais comumente reportados na literatura, entretanto a relação custo-benefício é considerada baixa (ALSALKA et al., 2021; SKILLEN et al., 2016; XU et al., 2011). A fotorreforma do glicerol tem sido apontada como uma vantajosa rota de produção fotocatalítica de hidrogênio devido ao elevado potencial de produção estequiométrica de  $H_2$ , baixo custo comercial devido à sobreoferta e boa solubilidade em água (SKILLEN et al., 2020).

A quantidade de glicerol gerada como subproduto na produção de biodiesel é de aproximadamente 10%. Esse percentual é de grande relevância, já que no Brasil em 2022 foram produzidos aproximadamente 6 milhões de  $m^3$  de biodiesel (ANP, 2022). Recentemente, a valorização do glicerol tem sido considerada uma rota sustentável de obter vários produtos

químicos de alto valor devido ao rápido crescimento do mercado global de biodiesel e, portanto, baixo preço do glicerol bruto (BHARATHIRAJA et al., 2020; DODEKATOS; SCHÜNEMANN; TÜYSÜZ, 2018). Logo, a utilização do glicerol para produção de H<sub>2</sub> torna-se atrativa do ponto de vista ambiental e econômico.

Tipicamente, os estudos de produção fotocatalítica de hidrogênio são desenvolvidos em sistemas reacionais operados em modo batelada com a aplicação do catalisador na forma de suspensão, visando garantir sua distribuição mais uniforme. Entretanto, operações secundárias como a separação, purificação e reuso do catalisador oferecem obstáculo ao aumento de escala. Portanto, o desenvolvimento de uma placa fotocatalítica, em que o pó é fixado em um substrato específico, poderia resolver tais problemas.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

Desenvolver placas fotocatalíticas com  $\text{TiO}_2\text{@Pt}$  imobilizado para realizar a fotorreforma do glicerol.

### 2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar fotocatalisadores constituídos por dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) dopados com diferentes quantidades de platina (Pt);
- Determinar as condições ótimas de produção do  $\text{H}_2$ ;
- Avaliar a composição e concentração do catalisador, cinética e estabilidade fotocatalítica de produção de  $\text{H}_2$ ;
- Caracterizar os catalisadores em função de suas propriedades cristalinas, texturais e espectroscópicas;
- Identificar e quantificar os principais coprodutos do glicerol.



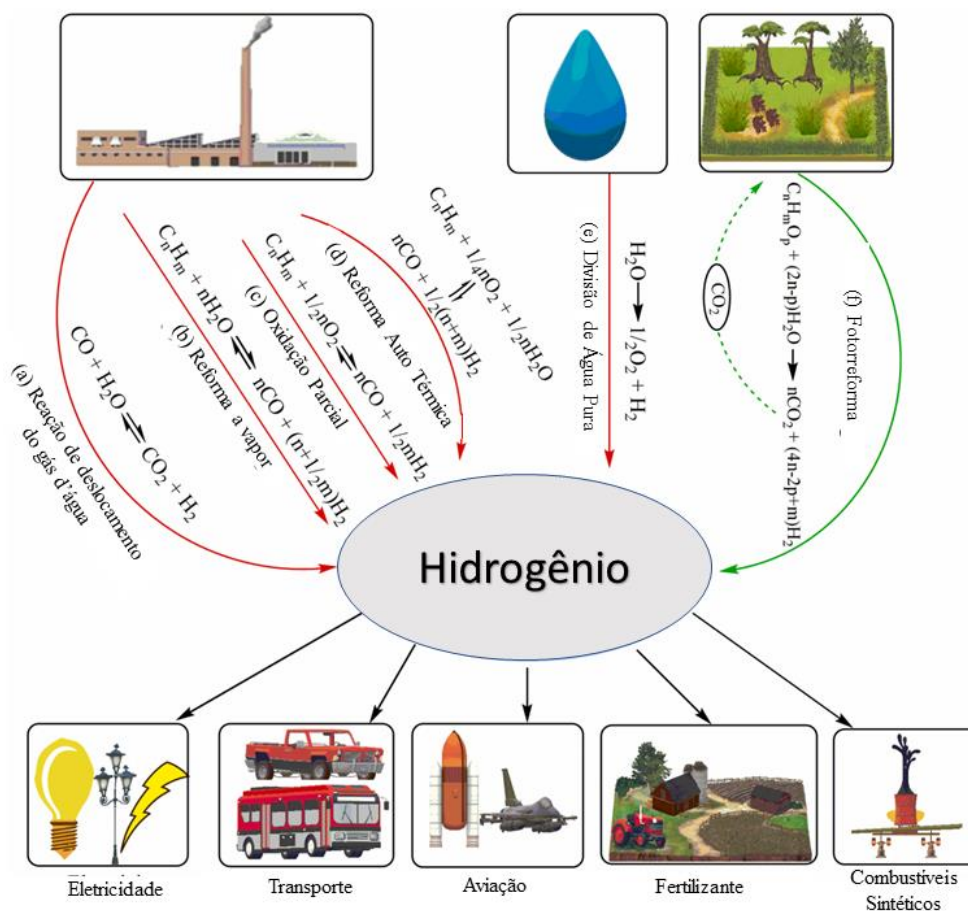
### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 Hidrogênio

Durante o século XX, o interesse pelo hidrogênio como combustível foi despertado pela necessidade de um combustível denso e armazenável para viagens espaciais, que se tornou um tópico de interesse global na década de 1960. No início da década de 1970, o interesse no hidrogênio voltou à tona quando a crise do embargo do petróleo estimulou uma busca de alternativas à energia fóssil. No entanto, o hidrogênio nunca ganhou força como fonte de energia e, em 2020, não representava uma parcela mensurável do consumo global de energia (BARTLETT; KRUPNICK, 2020).

O hidrogênio está sendo cada vez mais posicionado como um vetor de energia chave devido à sua versatilidade como reserva química de energia para uso nos setores de energia, transporte e indústria, conforme ilustra a Figura 1.

**Figura 1 – Diferentes rotas para a produção de hidrogênio.**



Fonte: (Adaptado de BANERJEE et al., 2022).

Isso começou a mudar nos últimos anos à medida que as tecnologias de produção e utilização de hidrogênio amadureceram e um número crescente de países e as organizações assumiram o compromisso de zerar as emissões líquidas de carbono até 2050 (KHALILPOUR; PACE; KARIMI, 2020; MURITALA et al., 2020; UPHAM et al., 2018).

À temperatura ambiente e à pressão atmosférica, o hidrogênio atômico não ocorre e, em vez disso, está presente como uma molécula de hidrogênio altamente estável ( $H_2$ ). As principais propriedades físicas de hidrogênio estão resumidas na Tabela 1. Sob condições padrões, o hidrogênio é incolor, inodoro, não-tóxico e ambientalmente amigável, com propriedades físicas e químicas únicas que desempenham um papel fundamental nas formas como o hidrogênio é produzido, armazenado e utilizado (KEÇEBAŞ; KAYFECI, 2019).

**Tabela 1 – Propriedades físicas do hidrogênio.**

| <b>Propriedade</b>                       | <b>Hidrogênio</b>                        | <b>Comparativo</b>   |
|--|--|----------------------|
| Densidade (gasoso)                       | 0,089 kg/m <sup>3</sup> (0 °C, 1 bar)    | 1/10 de gás natural  |
| Densidade (líquido)                      | 70,79 kg/m <sup>3</sup> (-253 °C, 1 bar) | 1/6 de gás natural   |
| Ponto de ebulição                        | -252,76 °C (1 bar)                       | 90 °C abaixo do GNL  |
| Energia por unidade de massa             | 120,1 MJ/kg                              | 3x a gasolina        |
| Densidade de energia (condição ambiente) | 0,01 MJ/L                                | 1/3 de gás natural   |
| Energia específica (liquefeita)          | 8,5 MJ/L                                 | 1/3 de GNL           |
| Velocidade da chama                      | 346 cm/s                                 | 8x o metano          |
| Faixa de ignição                         | 4–77% no ar por volume                   | 6x mais que o metano |
| Temperatura de autoignição               | 585 °C                                   | 220 °C para gasolina |
| Energia de ignição                       | 0,02 MJ                                  | 1/10 de metano       |

Fonte: Adaptado de (KEÇEBAŞ; KAYFECI, 2019; STANČIN et al., 2020).

A pressão crítica de hidrogênio é de 13,1 bar, ou seja, acima dessa pressão e da temperatura crítica (-239,96 °C), o hidrogênio só pode existir como um fluido supercrítico com características de líquido e gás. Devido a essas propriedades, a liquefação do hidrogênio é realizada por resfriamento em vez de pressurização. O armazenamento comprimido de hidrogênio (geralmente a 350 ou 700 bar) ocorre com o hidrogênio existente como um fluido supercrítico (ADOLF et al., 2017).

A densidade gasosa do hidrogênio é de 0,089 g.L<sup>-1</sup>, aproximadamente 14 vezes menor que a do ar (1,29 g.L<sup>-1</sup>). Por esta razão, o hidrogênio tem alta fluutuabilidade na atmosfera e é altamente volátil. O principal atributo químico do hidrogênio é a inflamabilidade, caracterizada por uma faixa de ignição muito ampla em comparação com outros combustíveis, abrangendo uma concentração de 4 a 77% em volume. Embora o hidrogênio tenha uma temperatura de autoignição de 585 °C, que é relativamente alta em comparação com os combustíveis

convencionais, sua energia de ignição de 0,02 MJ e sua concentração estequiométrica de 29% (volumétrica) no ar é baixa (STANČIN et al., 2020; YUSAF et al., 2023). Para efeito de comparação, o gás natural tem uma energia de ignição de 0,29 MJ em sua concentração estequiométrica de 9% (volumétrica) no ar (NEWBOROUGH; COOLEY, 2021). Embora isso pareça tornar o hidrogênio um gás muito perigoso, na prática, a difusividade muito alta do hidrogênio no ar faz com que seja alcançada uma alta concentração volumétrica e, portanto, a principal preocupação é a mistura de hidrogênio e ar ou oxigênio em um espaço confinado em vez de na atmosfera aberta (AASADNIA; MEHRPOOYA, 2018). Tais propriedades do hidrogênio o tornam um excelente combustível, mas também exige uma considerável premeditação em relação ao processamento e manuseio.

Em 2019, a *International Agency for Renewable* (IRENA) divulgou um relatório em resposta a uma chamada no “Plano de Ação de Inovação Energética do G20 Karuizawa” para desenvolver uma extensa análise das estratégias e caminhos de longo prazo necessários para criar uma economia limpa de hidrogênio (IRENA, 2019). A IRENA indicou que o hidrogênio cobriria 6% da demanda total de energia do mundo. Em contraste, o *Hydrogen Council* (formado por um grupo de empresas) estimou que quase 18% da demanda mundial de energia poderia ser atendida com hidrogênio (IEA, 2022).

Apesar desses atributos promissores, até recentemente muitos cenários globais de energia forneciam uma cobertura relativamente limitada de hidrogênio (QUARTON et al., 2019). No entanto, isso começou a mudar com projeções para utilização de hidrogênio em estudos recentes. No setor de gás, o hidrogênio pode ser misturado ao gás natural para produzir combustíveis mais limpos. A partir de 2021, países como Japão, Alemanha, e Coreia do Sul, começaram a preparar estratégias de hidrogênio para o lançamento gradual de novas aplicações, infraestrutura, produção técnica e institucional de hidrogênio e regras comerciais (GONZÁLEZ PALENCIA; ITOI; ARAKI, 2022; RIERA; LIMA; KNIO, 2023; STAFFELL et al., 2019).

Em relação ao Brasil, estudos destacam a elevada participação da fonte de energia renovável na matriz elétrica brasileira, que é percebido como seu principal diferencial. Além disso, a indústria bem estabelecida, a logística avançada e a possibilidade de desenvolver uma cadeia de consumo interno são identificadas como vantagens estratégicas. Portanto, o setor de hidrogênio resulta na identificação de nichos de mercado adicionais, com ênfase na descarbonização de setores como transportes, indústrias químicas e de refino (CHANTRE et al., 2022; ZAINAL et al., 2024).

O hidrogênio pode ser produzido a partir de diferentes fontes, por exemplo, carvão, gás natural, gás liquefeito de petróleo, metano, propano, gasolina, diesel leve, biomassa,

combustíveis líquidos derivados de biomassa (metanol, etanol, biodiesel), bem como da água (MA et al., 2023; ROOSTAIE et al., 2023; ROUWENHORST; VAN DER HAM; LEFFERTS, 2021; ZAYER KABEH et al., 2023). Atualmente, cerca de 90% do H<sub>2</sub> é produzido em plantas petroquímicas via reforma a vapor de metano (Equação 1), carvão ou fração de óleo leve em temperaturas de até 1000 °C. Esta tecnologia primeiramente extrai monóxido de carbono e hidrogênio (*syngas*) que são gerados pela reação do metano com o vapor d'água. Então o *syngas* é reformado para que o monóxido de carbono reaja ainda mais com vapor por deslocamento gás-água. A reação química envolvida no processo é mostrada abaixo:



A produção de hidrogênio a partir de combustíveis fósseis, como gás natural e carvão, pode melhorar a eficiência, mas é prejudicial ao meio ambiente, uma vez que produz grandes quantidades de dióxido de carbono. Apesar de possuir vantagens como alta eficiência de produção e processo industrial bem estabelecido, a produção de H<sub>2</sub> a partir de combustíveis fósseis apresenta sérios impactos ambientais (ROOSTAIE et al., 2023; ZAYER KABEH et al., 2023).

Consequentemente, tem havido intensos esforços para o desenvolvimento de tecnologias térmicas/catalíticas para a produção de hidrogênio a partir de recursos renováveis. A produção de H<sub>2</sub> a partir da eletrólise da água é outra técnica bem desenvolvida (LANGE et al., 2023). A reação química esquemática deste método é mostrada abaixo:



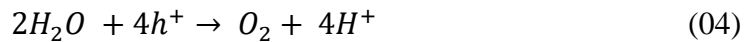
A produção de hidrogênio a partir deste método tem as vantagens de benefícios ambientais e produção flexível. A eficiência é alta e a pureza dos produtos de hidrogênio pode atingir mais de 99% (KAPLAN et al., 2023). Por conta desses atributos, a eletrólise da água é geralmente considerada o método mais eficaz de produção de hidrogênio por produzir H<sub>2</sub> rapidamente em uma etapa (CHEN et al., 2019; XU; ZHOU; YU, 2022). Porém, esse método apresenta algumas desvantagens, como o consumo de uma grande quantidade de eletricidade, custos relacionados aos materiais dos eletrodos e a necessidade de água de alta qualidade (SHIVA KUMAR; LIM, 2022).

Uma abordagem mais interessante é utilizar fótons para conduzir a reação por meio de processos fotocatalíticos. A biomassa representa outra matéria-prima possível para a produção de hidrogênio, com benefícios ambientais sobre o uso de combustíveis fósseis.

### 3.2 Produção fotocatalítica de hidrogênio

Fujishima e Honda foram os pioneiros na decomposição da água, ao descobrir que  $\text{TiO}_2$  e Pt podem atuar como eletrodos de ânodo e cátodo, respectivamente, em um célula fotoeletroquímica (FUJISHIMA; HONDA, 1972). Este sistema pode dividir a água em hidrogênio e oxigênio sob intensa irradiação UV.

O processo fotocatalítico é realizado pela fotoexcitação de um material semicondutor através de uma fonte radiante com energia maior (ou igual) ao *bandgap* do catalisador, promovendo a transferência de elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC). Esse fenômeno leva à formação do par elétron/lacuna ( $e^-_{BC}/h^+_{BV}$ ), responsável pelas reações de redução e oxidação, respectivamente, na superfície do material. A produção fotocatalítica de hidrogênio é possibilitada pela redução dos íons  $\text{H}^+$  a  $\text{H}_2$  pelos elétrons da banda de condução ( $e^-_{BC}$ ). Ao mesmo tempo, em paralelo, a oxidação de um substrato orgânico (por exemplo, biomassa) ocorrerá diretamente através da banda de valência ( $h^+_{BV}$ ) ou espécies reativas de oxigênio ( $\text{OH}^\cdot, \text{O}_2^{\cdot-}, \text{H}_2\text{O}_2$ ) produzidos pela oxidação de água e íons hidroxila adsorvidos na superfície do semicondutor (Equação 4 e 5).



Termodinamicamente, as reações sobre a superfície do catalisador somente ocorrem quando o seu potencial redox estiver entre os potenciais da banda de condução e banda de valência do semicondutor. Algumas reações para espécies químicas de  $\text{O}_2$  e  $\text{H}_2$  são apresentadas na Tabela 2.

**Tabela 2 – Potenciais redox das espécies de  $\text{O}_2$  e  $\text{H}_2$ .**

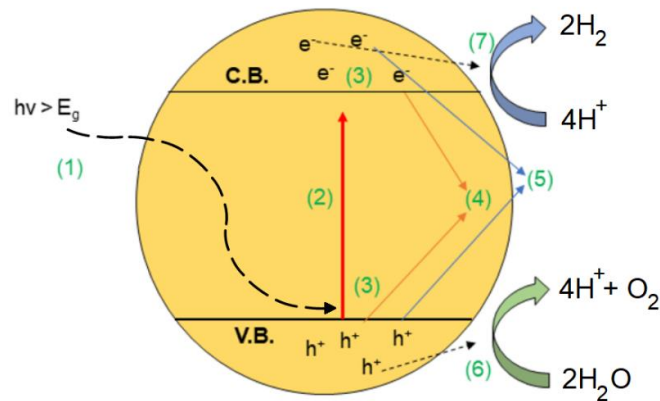
| Reação  | $E^0$ (V) vs NHE em pH = 0 |
|---|----------------------------|
| <b><math>\text{H}_2</math></b>  |                            |
| $2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_{2(g)}$  | 0                          |
| <b><math>\text{O}_2</math> e Espécies Reativas de Oxigênio</b>  |                            |
| $\text{O}_{2(g)} + e^- \rightarrow \text{O}_2^{\cdot-}(aq)$   | -0,33                      |
| $\text{O}_{2(g)} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{HO}_2^{\cdot-}(aq) + \text{OH}^-$        | -0,0649                    |
| $\text{O}_{2(g)} + \text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{HO}_2^\cdot(aq)$                                  | -0,046                     |
| $\text{HO}_2^-(aq) + \text{H}_2\text{O} + e^- \rightarrow \cdot\text{OH} + 2\text{OH}^-$                | 0,184                      |
| $\text{O}_2^{\cdot-}(aq) + \text{H}_2\text{O} + e^- \rightarrow \text{HO}_2^{\cdot-}(aq) + \text{OH}^-$ | 0,2                        |

|  |       |
|--|-------|
| $4OH^- + 4h^+ \rightarrow O_{2(g)} + 2H_2O_{(aq)}$   | 0,401 |
| $O_{2(g)} + 2H^+ + e^- \rightarrow H_2O_{2(aq)}$     | 0,695 |
| $H_2O_{2(g)} + H^+ + e^- \rightarrow H_2O + OH^-$    | 1,14  |
| $2H_2O_{(aq)} + 4h^+ \rightarrow O_{2(g)} + 4H^+$    | 1,229 |
| $HO_2(aq) + H^+ + e^- \rightarrow H_2O_{2(aq)}$      | 1,44  |
| $H_2O_{2(aq)} + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$       | 1,763 |
| $O_{3(g)} + 2H^+ + 2e^- \rightarrow O_{2(g)} + H_2O$ | 2,075 |
| $OH^- + h^+ \rightarrow HO^\square$                  | 2,69  |

Fonte: Adaptado de (LI; YU; JARONIEC, 2016; LI; YU; JIANG, 2020).

Conforme a Figura 2, o processo fotocatalítico acontece de acordo com as etapas: (1) Absorção de fóton; (2) Geração de portadores de cargas excitados; (3) Separação dos pares ( $e^-/h^+$ ) e migração para superfície; (4) Recombinação de pares no bulk; (5) Recombinação de pares na superfície; (6) e (7) Captura dos portadores de carga por sítios de oxidação e redução (LI; YU; JIANG, 2020).

**Figura 2 – Principais etapas do processo fotocatalítico.**



Fonte: Elaborado pelo autor.

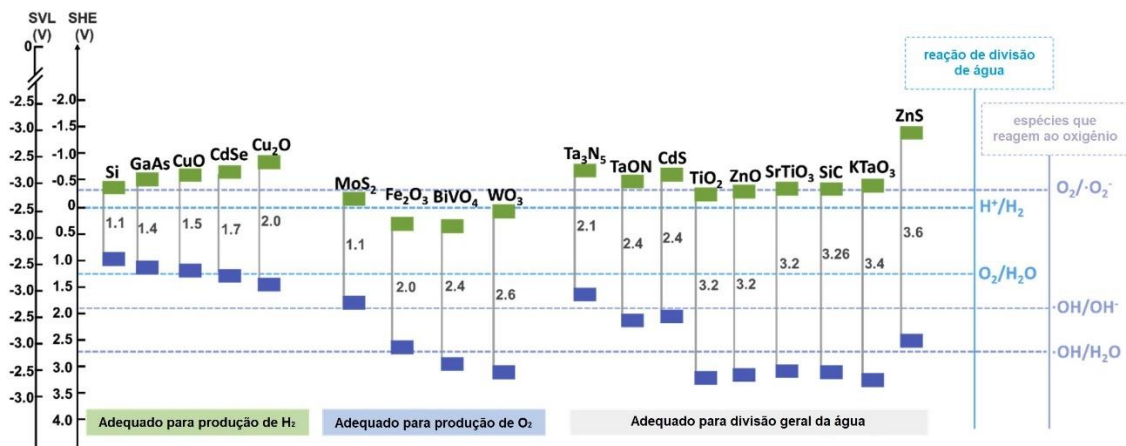
O *bandgap* do semicondutor determina qual comprimento de onda da luz pode ser absorvido. Um semicondutor com um largo *bandgap* ( $E_g > 3,0$  eV) pode absorver apenas a luz ultravioleta, que representa aproximadamente 5% da energia solar. Em contraste, um semicondutor de *bandgap* estreito ( $E_g < 3,0$  eV) pode ser ativado por irradiação de luz visível, que constitui 43% do espectro da luz solar (ARORA et al., 2022).

Além do *bandgap*, as posições das bandas de valência e condução também são muito importantes. Para a evolução de  $H_2$ , a borda da banda de condução deve ser mais negativa do

que o potencial de redução de  $H^+$  para  $H_2$  ( $E_{H^+/H_2} = 0 V$  vs. *Normal Hydrogen Electrode* (NHE) em  $pH = 0$ ). Por outro lado, a borda da banda de valência deve ser mais positiva que o potencial de oxidação da água ( $E_{O_2/H_2O} = 1,23 V$  vs. *Normal Hydrogen Electrode* (NHE) em  $pH = 0$ ) para liberar oxigênio. Portanto, o *bandgap* do semiconductor deve ser de pelo menos 1,23 eV para dividir a água (RAHMAN; KIBRIA; MULLINS, 2020).

Fótons com energias maiores que os “*gaps*” dos fotocatalisadores são importantes na geração de hidrogênio pois criam pares  $e_{BC}^-/h_{BV}^+$  que dividem a água. Fótons com menos energia do que os intervalos de banda não criam esses pares e, portanto, são impraticáveis na geração fotocatalítica de hidrogênio (HAN et al., 2017; HASSAN et al., 2023). Dentre a vasta gama de materiais citados na literatura, a Figura 3 mostra as estruturas de banda de semicondutores e os potenciais de reações redox.

**Figura 3 – Estruturas de banda de semicondutores e os potenciais de separação de água e espécies reativas de oxigênio.**



Fonte: (Adaptado de HUANG et al., 2020).

Entre os semicondutores, o  $TiO_2$  é normalmente aplicado como fotocatalisador devido suas características atrativas como estabilidade em solução, baixa toxicidade e possuir uma estrutura de banda adequada (CHU et al., 2020). Sob irradiação de luz ultravioleta,  $TiO_2$  gera elétrons fotoinduzidos na BV, movendo-se para a superfície de fotocatalisadores e levando a redução do  $H^+$  para  $H_2$ .

A decomposição da água diretamente em hidrogênio e oxigênio sob irradiação luminosa é o objetivo final de um sistema fotocatalítico de geração de hidrogênio. Nesse processo, um semiconductor com bordas de banda adequadas pode absorver a energia do fóton e produzir  $H_2$  e  $O_2$ . No entanto, esta reação é um processo não espontâneo do ponto de vista termodinâmico, com uma energia livre de Gibbs de  $237 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Reações não espontâneas tendem a gerar

acúmulo de cargas sobre a superfície de fotocatalisadores, o que acelera a recombinação dos pares.

Para aumentar a atividade dos fotocatalisadores, uma maior atenção tem sido dada à incorporação de cocatalisadores para aumentar a absorção do catalisador na região visível e utilização de reagentes de sacrifício, com o objetivo de reduzir a recombinação do par elétron/lacuna, e, conseqüentemente, aprimorar a atividade fotocatalítica.

### **3.3 Reagente de sacrifício**

O glicerol é considerado uma matéria-prima adequada para a fotorreforma, uma vez que é obtido como subproduto durante a produção de biodiesel por meio de reações de transesterificação de triglicerídeos (CHRISTOFORIDIS; FORNASIERO, 2017; MASLOVA et al., 2021). Entre os diferentes resíduos de biomassa investigados em processos de fotorreforma, o glicerol chama atenção especial por ser gerado em grandes quantidades durante a produção de biodiesel a partir de óleos vegetais.

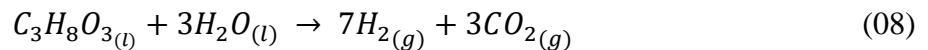
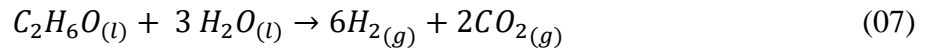
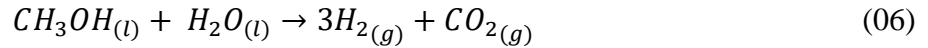
O glicerol ganhou atenção devido ao seu alto ponto de ebulição (~290 °C) e baixa pressão de vapor, levando a um manuseio e armazenamento mais seguro e fácil do que outros combustíveis líquidos (NWOSU et al., 2021; ZHANG et al., 2022). Além disso, devido ao seu baixo custo, baixa toxicidade, boa solubilidade e renovabilidade, a reforma líquida do glicerol é atrativa do ponto de vista ambiental e econômico.

O rápido desenvolvimento das indústrias de biomassa provoca uma vasta produção de glicerol bruto. A quantidade de glicerol no subproduto do biodiesel pode variar de cerca de 1% a 85% (v/v), sendo a quantidade média relatada em torno de 10% (AYUDE et al., 2019; CHECA et al., 2019; LI et al., 2018) e é adequado para ser convertido em alguns compostos químicos de alto valor agregado, como dihidroxiacetona, ácido fórmico, ácido glicólico e gliceraldeído, que podem ser utilizados como surfactantes, adesivos, revestimentos e aditivos para outros compostos (AYODELE et al., 2020; CHECA et al., 2020; HUANG; VO; CHIANG, 2019).

A maior parte das pesquisas sobre a valorização fotocatalítica do glicerol está relacionada à produção de misturas gasosas contendo hidrogênio como produto principal. A taxa de produção fotocatalítica de hidrogênio a partir do glicerol pode ser maior do que uma vasta gama de álcoois investigados. A análise da geração de hidrogênio por diferentes álcoois mostra que, em geral, a quantidade de hidrogênio obedece à ordem glicerol > metanol > etanol. Essa tendência ocorre porque a quantidade de hidrogênio produzido é em função do número de  $\alpha$ -H na molécula de álcool que obedece a uma tendência semelhante para os três álcoois (CHEN



et al., 2015; KARIMI ESTAHBANATI et al., 2021b). As equações 6 – 8 mostram o processo de fotorreforma na conversão fotocatalítica de metanol, etanol e glicerol, em hidrogênio e CO<sub>2</sub>, respectivamente.



Os radicais hidroxila produzidos podem gerar produtos por meio da reação com os álcoois ou intermediários (mecanismo mediado por radicais). Conseqüentemente, os intermediários gerados podem reagir com as lacunas fotogeradas ou grupos hidroxila para gerar outros produtos oxidados. Durante essas reações, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e CO podem ser gerados como produtos gasosos (FAJRINA; TAHIR, 2019; ZHAO et al., 2023; ZHONG et al., 2022b).

De acordo com estudos sobre a fotorreforma de glicerol em sólidos de metal/TiO<sub>2</sub> (LÓPEZ-TENLLADO et al., 2022; MARTÍN-GÓMEZ et al., 2021; SANWALD et al., 2016), enquanto a semirreação catódica implica a redução de prótons a hidrogênio molecular, as semirreações anódicas ocorrem através de três vias de reação paralelas diferentes, envolvendo a oxidação inicial de carbonos primários ou secundários ou cisão oxidativa C–C, sendo este último predominante. Nesse sentido, quanto maior a extensão das duas primeiras rotas, mais puro é o hidrogênio na fase gasosa.

Iervolino et al. (2021) ao analisarem a produção fotocatalítica de hidrogênio e metano a partir da reforma do glicerol sobre Pt/TiO<sub>2</sub>–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mostram a existência de uma concentração ótima de glicerol, além da qual a produção fotocatalítica de hidrogênio não permanece constante, observando-se um decréscimo de desempenho. Esse comportamento também foi relatado por outro estudo, que sugere que a piora na produção de hidrogênio provavelmente se deve à ação do glicerol que, após uma concentração inicial específica, atua como um agente de extinção de íons e radicais durante o tempo de radiação (VAIANO; IERVOLINO, 2019). Além disso, na presença de uma concentração excessivamente elevada de glicerol, é possível que ocorra o bloqueio da adsorção de H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> na superfície dos sítios ativos.

Banerjee et al. (2022) sugerem que apenas o número de α-H não é responsável pela variação na taxa de produção de hidrogênio. Assim, o potencial de oxidação de álcoois poderia servir como um melhor descritor para definir a capacidade de produção de hidrogênio a partir do agente de sacrifício do que o número de α-H. Os autores observaram uma tendência decrescente da produção de hidrogênio com o aumento dos potenciais de oxidação. Esta hipótese foi confirmada testando etilenoglicol (0,009 V) e glicerol (0,004 V) como agentes de

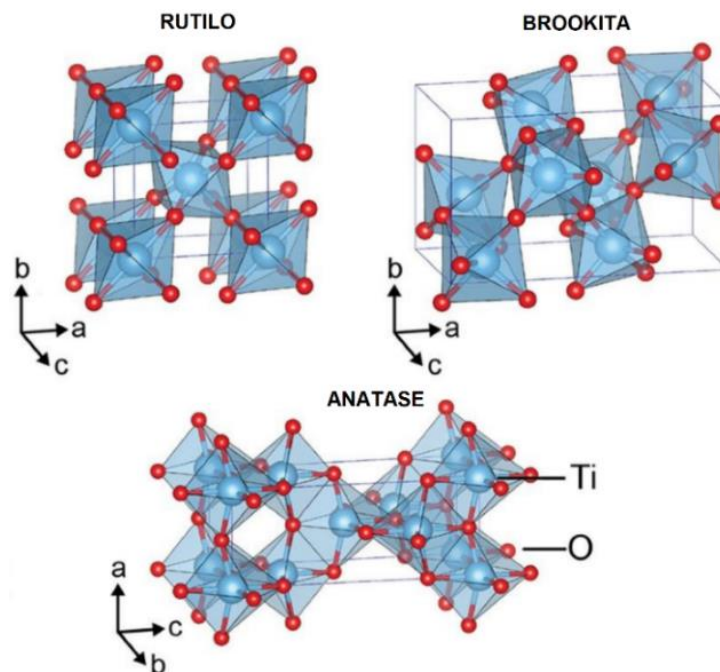
sacrifício sob condições de reação idênticas, o que resultou em  $44.500 \mu\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$  e  $47.500 \mu\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$  de taxa de produção de hidrogênio, respectivamente.

A fotocatalise heterogênea pode ser considerada como uma alternativa interessante e econômica para valorização do glicerol no contexto da sustentabilidade. O processo de fotorreforma de substratos oxigenados usando fotocatalisadores baseados em semicondutores tem sido extensivamente estudado. Entre os semicondutores termodinamicamente capazes de fotorreformular o glicerol, como óxidos (DOSADO et al., 2015; VAIANO; IERVOLINO, 2019), sulfetos (MA et al., 2022; WANG et al., 2021), diferentes compósitos (FUJITA et al., 2016; HIDALGO-CARRILLO et al., 2019; PETALA et al., 2015) etc., o  $\text{TiO}_2$  tem chamado a maior atenção, por ser um material barato, não tóxico, abundante e com boa fotoestabilidade.

### 3.4 Modificação do titânio

O  $\text{TiO}_2$  pode ser encontrado na natureza em diferentes polimorfos, como anatase, rutilo e brookita (Figura 4). Todas essas estruturas consistem em octaedros de  $\text{TiO}_6$ , mas diferem nas bordas e cantos compartilhados. No polimorfo anatase, os octaedros têm quatro arestas compartilhadas, no rutilo, existem duas arestas compartilhadas, e no brookita, ambas as arestas e cantos estão conectados, conforme ilustra a Figura 4 (GORDEEVA et al., 2023; HIROI, 2022).

**Figura 4 – Estruturas cristalinas do  $\text{TiO}_2$ .**



Fonte: (EIDSVÅG et al., 2021).

Cada um dos polimorfos de  $\text{TiO}_2$  pode ser atraente por causa de suas características únicas. Foi determinado que anatase e rutilo possuem o menor raio de partícula e *bandgap*, respectivamente, assim como brookita indica maior área de superfície entre todos os polimorfos (BELTRAM et al., 2016; REZA GHOLIPOUR et al., 2015). O aquecimento da fase anatase a altas temperaturas causa sua transformação em uma fase rutilo termodinamicamente mais estável. A fase anatase às vezes é preferida devido à maior estabilidade e atividade fotocatalítica (LUTTRELL et al., 2014).

A fase mista  $\text{TiO}_2$  anatase-rutilo demonstra características únicas, como rápida dispersão de espécies fotogeradas para a superfície, o que pode melhorar sua eficiência fotocatalítica. Hafeez et al., (2018) prepararam uma mistura de  $\text{TiO}_2$  anatase-brookita e mostraram que sua atividade fotocatalítica pode ser cerca de uma ordem de grandeza maior que a anatase pura de  $\text{TiO}_2$ .

Composto por cerca de 75-80% de anatase e 25-20% de rutilo, o P25 é conhecido como o fotocatalisador comercial mais utilizados nos estudos. Portanto, é geralmente considerado um fotocatalisador padrão para estudar o mecanismo das reações de valorização do glicerol, bem como para avaliar a qualidade dos fotocatalisadores desenvolvidos (ESTAHBANATI; FEILIZADEH; ILIUTA, 2017; IBRAHIM et al., 2019). As junções de fase no P25, devido à presença simultânea de anatase e rutilo, são um fator chave para sua alta fotoatividade. Outra especificação significativa do P25 é sua área de superfície de cerca de  $44 \text{ m}^2/\text{g}$ .

A desvantagem do  $\text{TiO}_2$  é sua faixa de absorção de radiação eletromagnética localizada principalmente na região do ultravioleta (ARORA et al., 2022; ESRAFILI et al., 2022). Métodos que modificam a superfície desse material, como a dopagem com metais, são utilizadas com a finalidade de aumentar o tempo para recombinação dos elétrons/lacuna e modificar a faixa de absorção de luz, tornando-o ativo na região do visível. O cocatalisador é um composto auxiliar incorporado ao fotocatalisador para melhorar sua atividade fotocatalítica. Ele pode formar uma junção Schottky com um semicondutor para melhorar a separação de carga pela formação de um campo elétrico que separa elétrons/lacunas (MANCUSO et al., 2021).

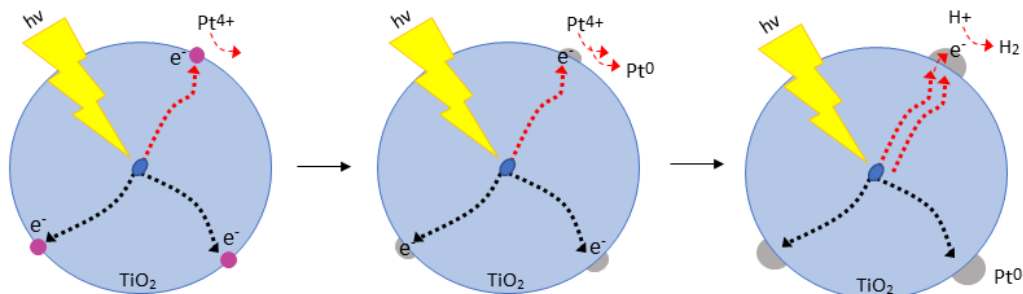
A platina (Pt) desempenha o papel de um sítio ativo onde dois íons hidrônio se combinam para formar uma molécula de  $\text{H}_2$ . Mais precisamente, uma reação fotocatalítica ocorre na fronteira entre o fotocatalisador ( $\text{TiO}_2$ ) e a Pt. A Pt possui a maior função de trabalho e a menor energia de ativação entre os metais nobres. A modificação do  $\text{TiO}_2$  com metais nobres como cocatalisadores geralmente corrobora com o efeito mais positivo na atividade fotocatalítica. Embora a Pt seja o cocatalisador mais comum para a produção de hidrogênio a

partir do glicerol, outros metais como Cu, Au, Pd, Co e Ag também têm sido utilizados como cocatalisadores para aumentar a atividade fotocatalítica do  $\text{TiO}_2$  (CHEN et al., 2018; JUNG et al., 2016; KARIMI ESTAHBANATI et al., 2019; LÓPEZ-TENLLADO et al., 2017; RIBAO et al., 2019; SEADIRA; MASUKU; SCURRELL, 2020; TAHIR; TAHIR, 2020; XU et al., 2017).

O tamanho das partículas de cocatalisador depositadas na superfície do semiconductor também pode afetar a atividade fotocatalítica. Como a fronteira entre cocatalisador e o semiconductor é um sítio ativo, o baixo tamanho de partícula do cocatalisador é geralmente favorável para gerar mais sítios ativos por massa de cocatalisador (HERRERA-BEURNIO et al., 2023; JIANG et al., 2015). Os métodos mais comuns para deposição de cocatalisador em semicondutores são fotodeposição, impregnação úmida, impregnação seca e redução química. A importância do método de deposição vem de seu efeito em diferentes parâmetros do cocatalisador, como tamanho de partícula, distribuição e estado químico que afetam a taxa de produção de  $\text{H}_2$  (AL-MADANAT et al., 2021).

O método de fotodeposição geralmente oferece uma maior taxa de produção de hidrogênio do que outros métodos de deposição devido à boa dispersão do cocatalisador no estado elementar. A Figura 5 representa o mecanismo de recombinação da fotodeposição. Este método envolve um processo fotoquímico, no qual uma mistura aquosa contendo o precursor do metal e  $\text{TiO}_2$  é irradiada. Sob estas condições, os íons  $\text{Pt}^{4+}$  adsorvidos na superfície do  $\text{TiO}_2$  são reduzidos pelos elétrons foto gerados pela excitação do semiconductor, enquanto as lacunas resultantes reagem com os doadores de elétrons, o que mantém a reação ativa até o consumo dos íons  $\text{Pt}^{4+}$  (JABBARI et al., 2016; KAVITHA; NITHYA; GIRISH KUMAR, 2020).

**Figura 5 – Processo de deposição de platina sobre  $\text{TiO}_2$  usando fotodeposição.**



Fonte: Elaborado pelo autor.

A quantidade de partículas de metal depositadas na superfície do semiconductor é influenciada pela concentração inicial de íons metálicos na solução, pelo tempo de irradiação e pela potência da fonte luminosa. É relatado que quanto maior a concentração inicial de íons,

maior será o número de partículas depositadas sobre o  $\text{TiO}_2$ . Adicionalmente, maiores tempos de radiação e potência da fonte luminosa favorecem o crescimento das partículas (BO et al., 2015; WANG et al., 2012).

Embora os metais nobres sejam os cocatalisadores mais eficazes e comuns para melhorar a atividade fotocatalítica do  $\text{TiO}_2$ , seu alto preço restringe sua aplicação. Parte disso se deve a uso dos catalisador comumente na forma de um sólido particulado, oferecendo grande dificuldade em se recuperar o material em suspensão líquida. Materiais suportes podem ser utilizados para fins de recuperação do catalisador, através da impregnação do composto em películas, em nano fibras de carbono ou em um substrato específico (CHU et al., 2020; NEVES; MOHALLEM; VIANA, 2020). Os trabalhos realizados por Schröder et al. (2015) e Goto et al. (2018) trazem uma perspectiva de escalabilidade ao processo, propondo a construção de painéis fotocatalíticos para produção de  $\text{H}_2$ .

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 Síntese dos materiais

O catalisador utilizado, dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) foi fornecido pela Evonik® (Degussa, P25 – 80% anatase e 20% rutilo), ácido hexacloroplatínico (IV) hexahidratado ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) e Nafion™ 117 (5%) foram obtidos junto à Sigma-Aldrich® e o glicerol foi fornecido pela Dinâmica®.

### 4.2 Deposição de platina sobre o dióxido de titânio

Para o estudo foram produzidos fotocatalisadores constituídos de dióxido de titânio modificado com platina sob diferentes quantidades do dopante (0,1%; 0,3%; 0,5% e 0,7% e 1%). A deposição de Pt na superfície do  $\text{TiO}_2$  foi realizada com base no método de fotodeposição utilizado por Yoshida et al. (2016). Desse modo, uma massa de ácido hexacloroplatínico (IV) hexahidratado ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), utilizado como precursor de Pt, foi dissolvido em 60 mL de solução aquosa de metanol (10% v/v) juntamente com a adição de 1,0 g de uma amostra de  $\text{TiO}_2$  P25, conforme a concentração de metal em relação a massa de  $\text{TiO}_2$  (m/m). A suspensão foi mantida sob agitação e irradiada por 3h com lâmpada de xênon de 300W, em seguida, levada à centrifugação, lavagem com água destilada e secagem a 80° C em estufa.

### 4.3 Impregnação em placas fotocatalíticas

As placas fotocatalíticas foram adaptadas com placas de acrílico (5,0 x 1,0 cm) e rebaixo de 1 mm de profundidade para acomodação do catalisador. Para a impregnação do catalisador, uma solução foi preparada misturando-se 25 mg de catalisador com 25  $\mu\text{L}$  de solução contendo Nafion™ 117 (5%) e 500  $\mu\text{L}$  de álcool etílico, sendo dispersada via ultrassom. Posteriormente, a solução foi espalhada suavemente na placa de acrílico e permaneceu sob aquecimento a 40 °C por 1 hora para evaporação do solvente.

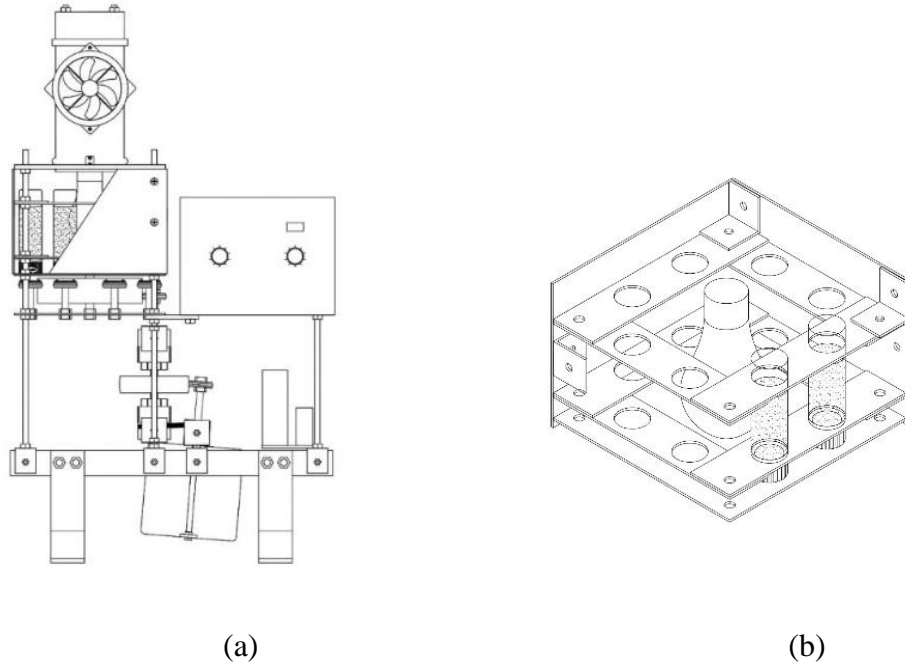
### 4.4 Reações fotocatalíticas para produção de $\text{H}_2$

Os testes fotocatalíticos foram realizados em sistema de múltiplas reações simultâneas (MRS) (BR 1020210170980) (INPI, 2021) que permite a execução de até 8 ensaios em condições operacionais distintas, empregando-se frascos de vidro borossilicato dotados de tampa com septo de silicone para coleta da fase gasosa. O fotoreator possui lâmpada de xênon

(300 W) acomodada em posição central de forma equidistante aos frascos reacionais. 25 mL da solução de glicerol 10% (m/v) foram transferidos aos frascos reacionais juntamente com as placas fotocatalíticas, havendo prévia saturação com  $N_2$  para eliminação do  $O_2$ . As reações foram conduzidas durante 3h de exposição à radiação.

**Figura 6 – Reator de múltiplas reações simultâneas (MRS).**

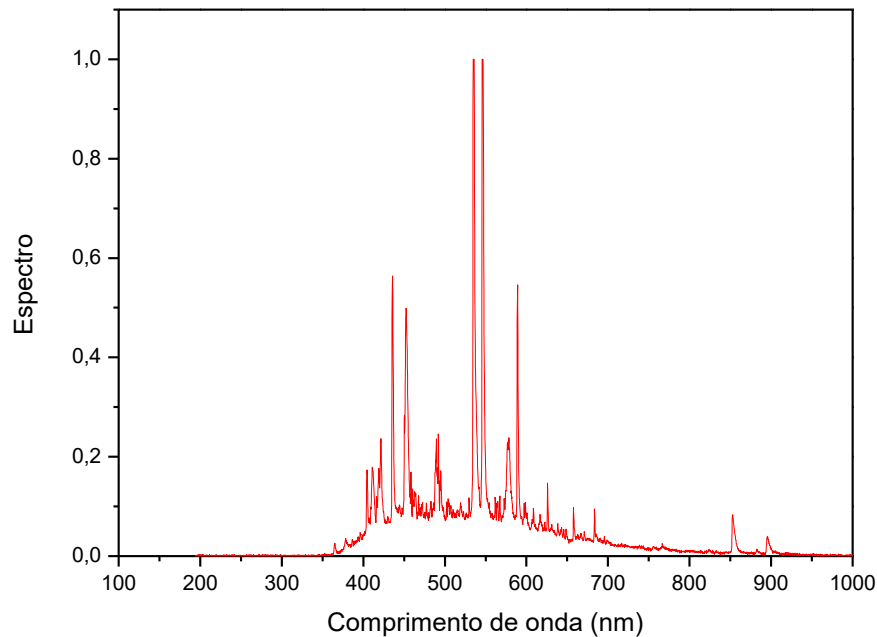
**(a) Fotoreator M.R.S e (b) Esquema do compartimento reacional.**



Fonte: (SILVA, 2022).

No reator MRS, foi utilizada uma fonte luminosa composta por uma lâmpada de xênon de 300 W. Os comprimentos de onda emitidos foram analisados por meio de um espectrômetro CCS200, fornecido pela ThorLabs, com capacidade de medição na faixa espectral de 200 a 1000 nanômetros. A intensidade no intervalo de ondas foi quantificada em uma escala de amplitude variando de 0 a 1.

**Figura 7 – Espectro de lâmpada xênon (300 W) utilizada em reações fotocatalíticas de produção de H<sub>2</sub>.**



O espectro revela picos de absorção proeminentes em 431, 448, 534, 547 e 589 nm. A irradiação de luz ultravioleta (< 400 nm) exibe uma intensidade reduzida. Além disso, o espectro evidencia a presença de irradiação na proximidade da região infravermelha, notadamente em 856 e 895 nm.

A determinação quantitativa de H<sub>2</sub> no estudo foi conduzida empregando um micro GC 490 (Agilent Technology) equipado com um detector TCD operando em polaridade negativa. O equipamento possui uma coluna Pora PlotU (10 m) e utiliza nitrogênio (N<sub>2</sub>) como gás de arraste. O tempo de corrida foi mantido em 1 minuto, a uma pressão constante de 10,0 psi, e coluna operando a uma temperatura de 50°C. A leitura foi realizada por meio de injeção automática, com um tempo de injeção de 20 milissegundos e temperatura do injetor fixada em 70°C. A quantificação do H<sub>2</sub> foi realizada através de curva de calibração.

#### ***4.4.1 Estudo Cinético de Temperatura***

O estudo cinético da produção de H<sub>2</sub> foi conduzido em distintas temperaturas (20, 40 e 60 °C), com concentração do catalisador em 1,0 g.L<sup>-1</sup>. As reações foram realizadas em um sistema composto por um kitassato de 250 mL com agitação para a dispersão do catalisador em sua forma particulada. O sistema foi aquecido com chapa aquecedora e o resfriamento foi realizado com circulação de água. A reação da cinética de produção de H<sub>2</sub> foi realizada



utilizando uma lâmpada de xênon de 300 W, ao longo de um período de 3 horas, com alíquotas sendo coletadas a cada 15 minutos.

#### **4.5 Coprodutos**

A identificação e quantificação dos coprodutos foram conduzidas por meio da Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), utilizando um equipamento Shimadzu equipado com uma coluna Rezex ROA-Organic Acid H<sup>+</sup> (8%). Uma solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,5 mM) e acetonitrila (70:30) foi utilizada como fase móvel, sob fluxo de 0,4 mL.min<sup>-1</sup> e temperatura de forno a 40 °C. Alíquotas de 30 µL da fração líquida foram analisadas para identificação e quantificação dos componentes em 190 nm.

#### **4.6 Caracterização dos fotocatalisadores**

##### ***4.6.1 Isotermas de Adsorção/Dessorção de N<sub>2</sub>***

As isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> são uma técnica analítica comum para caracterizar a superfície de materiais porosos. O perfil dessas isotermas é influenciado pelas propriedades do material poroso, como a área superficial e o tamanho dos poros. A partir da análise dessas isotermas, é possível determinar o tamanho e a distribuição de poros do material, usando os modelos propostos por Brunauer-Emmett-Teller (BET) e Barret-Joyner-Halenda (BJH). O modelo BET é usado para avaliar a área superficial específica do material poroso, enquanto o modelo BJH é utilizado para avaliar a distribuição de tamanho de poros do material poroso.

As medidas de área superficial específica e porosidades foram determinadas a partir de experimentos de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> a 77 K, em um equipamento Autosorb-1C, Quantachrome Instruments, com as amostras sendo previamente degaseificadas sob pressão reduzida a 200°C por 2 horas e adotando-se os modelos propostos por BET (Brunauer – Emmett – Teller) e BJH (Barret–Joyner–Halenda).

##### ***4.6.2 Difração de Raios-x (DRX)***

A caracterização de catalisadores através da difração de raios-x é uma técnica amplamente utilizada para avaliar a estrutura cristalina e a composição química de materiais. Essa técnica permite a obtenção de padrões de difração específicos da estrutura cristalina do catalisador, o que fornece informações sobre a composição química, tamanho de cristalito, presença de fases cristalinas secundárias, ordem estrutural e defeitos cristalinos. Essa

caracterização é importante para entender como a estrutura cristalina do catalisador afeta sua atividade catalítica e sua eficiência na conversão de energia luminosa em energia química.

As análises de DRX foram executadas em um difratômetro PANalytical XPert Pro MPD. As medidas foram obtidas em um intervalo angular de  $10 - 90^\circ$  ( $2\theta$ ) usando fonte radiante de Cu  $K\alpha$  (40 kV e 45 mA).

#### **4.6.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica usada na caracterização de catalisadores para estudar sua estrutura e morfologia de superfície. É usada para avaliar o efeito da morfologia e/ou estrutura do catalisador na atividade catalítica, permitindo obter imagens de alta resolução da superfície do catalisador e sua distribuição de tamanho de partícula. A MEV pode ser combinada com outras técnicas analíticas, como a espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS), para análise da composição química do catalisador.

As medidas de MEV foram realizadas em um equipamento FEG modelo Quanta 450 com EDS/EBDS operando a 10 kV e  $2,27 \times 10^{-7}$  Pa.

#### **4.6.4 Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS)**

A espectroscopia de reflectância difusa (DRS) é uma técnica que mede a absorção e reflexão da luz em uma amostra. O modelo matemático Kubelka-Munk é frequentemente utilizado para interpretar as medidas de DRS em termos de propriedades do fotocatalisador, como a concentração e distribuição de espécies fotogeradoras e a energia do *bandgap*. A energia do *bandgap* é um parâmetro importante para a fotocatalise, uma vez que determina a faixa de comprimento de onda da luz que pode ser absorvida pelo fotocatalisador.

O espectro de reflectância difusa dos materiais sintetizados foi obtido com a utilização de um equipamento Thermo Evolution 300, realizando-se varredura espectral de 300 a 800 nm.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Caracterização dos fotocatalisadores

#### 5.1.1 Isotermas de Adsorção/Dessorção de $N_2$

A Tabela 3 apresenta as características texturais determinadas para os catalisadores sintetizados pelo método BET e BJH. Todos os catalisadores apresentam isotermas do tipo IV com histerese H3 em uma faixa de pressão relativa de 0,4 a 1,0, típicas de sólidos mesoporosos. De modo geral, a área superficial específica apresenta uma leve redução com a dopagem de Pt, antes de aumentar novamente. O rápido aumento do diâmetro de poro sugere que a Pt é depositada preferencialmente nos poros existentes de  $TiO_2$  e, posteriormente, forma novos poros na superfície através de sobreposição de camadas, corroborando com o aumento de volume.

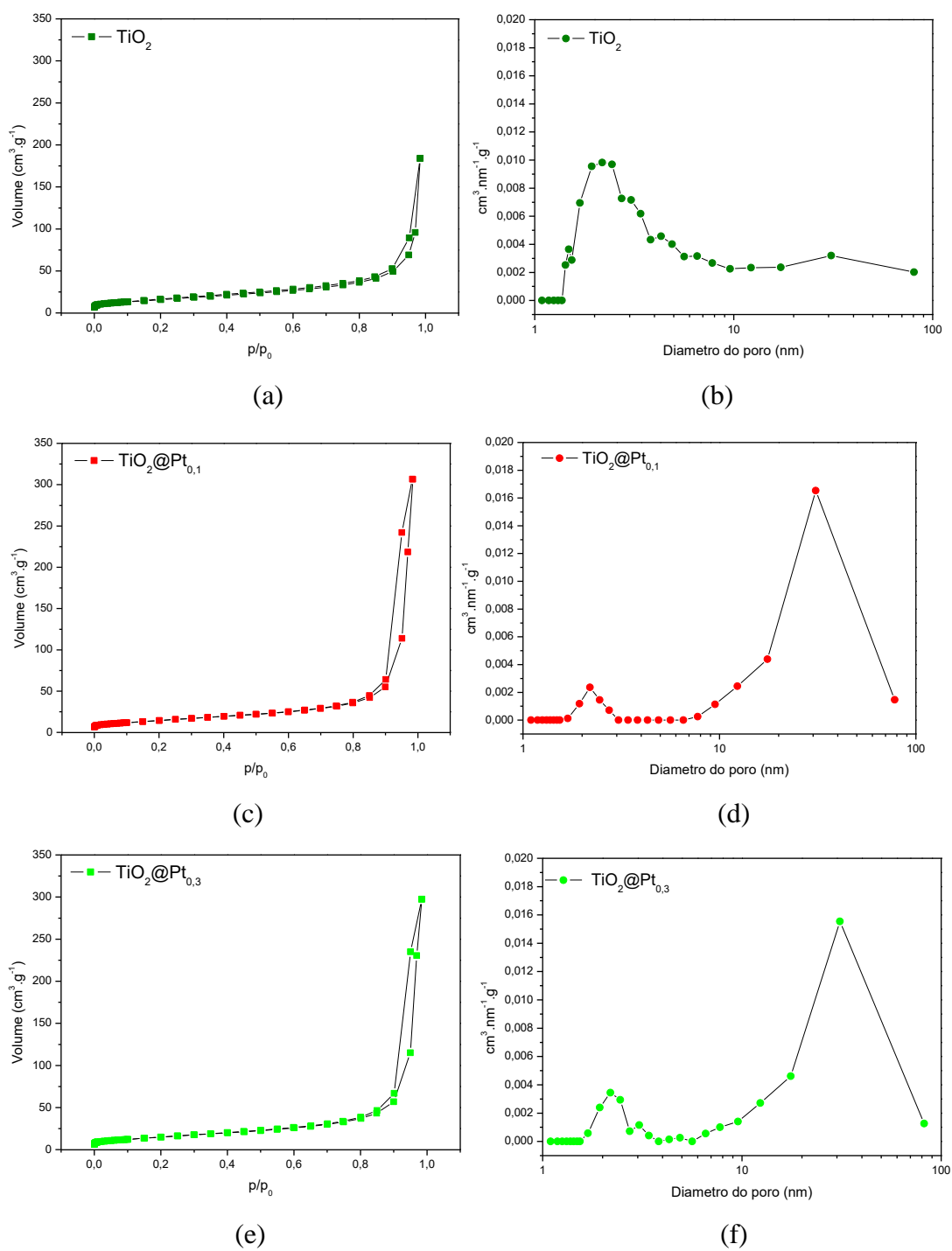
**Tabela 3 – Caracterização BET e BJH para catalisadores  $TiO_2@Pt$ .**

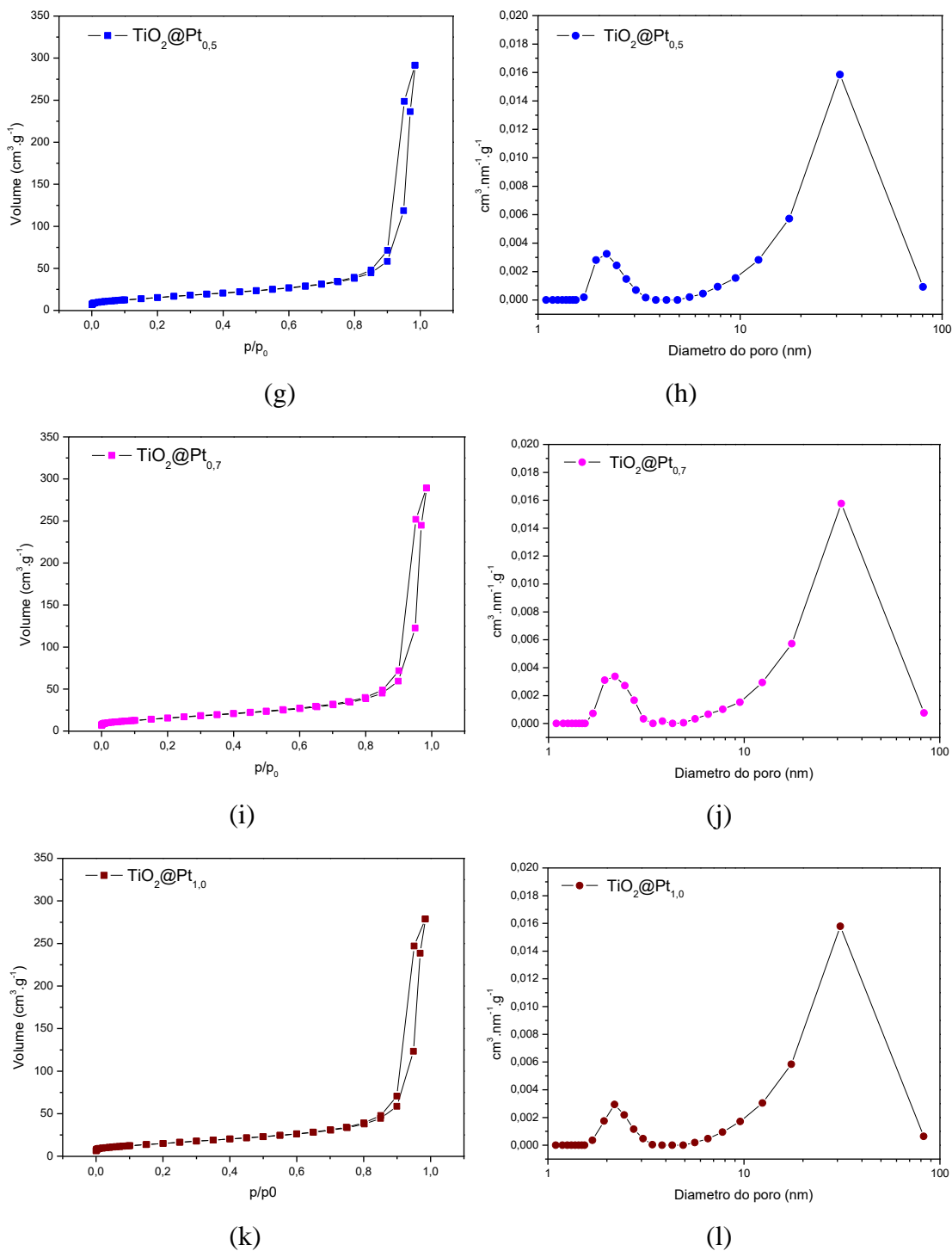
| Catalisador      | Área superficial<br>( $m^2.g^{-1}$ ) | Diâmetro de poro<br>(nm) | Volume de<br>poro ( $cm^3.g^{-1}$ ) |
|------------------|--------------------------------------|--------------------------|-------------------------------------|
| $TiO_2$          | 64,96                                | 2,19                     | 0,286                               |
| $TiO_2@Pt_{0,1}$ | 61,68                                | 30,94                    | 0,481                               |
| $TiO_2@Pt_{0,3}$ | 63,45                                | 31,06                    | 0,465                               |
| $TiO_2@Pt_{0,5}$ | 65,18                                | 31,22                    | 0,456                               |
| $TiO_2@Pt_{0,7}$ | 65,90                                | 31,41                    | 0,452                               |
| $TiO_2@Pt_{1,0}$ | 63,62                                | 31,02                    | 0,436                               |

Fonte: Elaborado pelo autor.

Apesar dos resultados demonstrarem que a deposição de Pt provocou um aumento considerável do diâmetro e volume de poro, a dispersão é homogênea, sendo confirmada posteriormente pela técnica de MEV.

**Figura 8 – Isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> sobre os catalisadores sintetizados e suas curvas de distribuição de poros.**





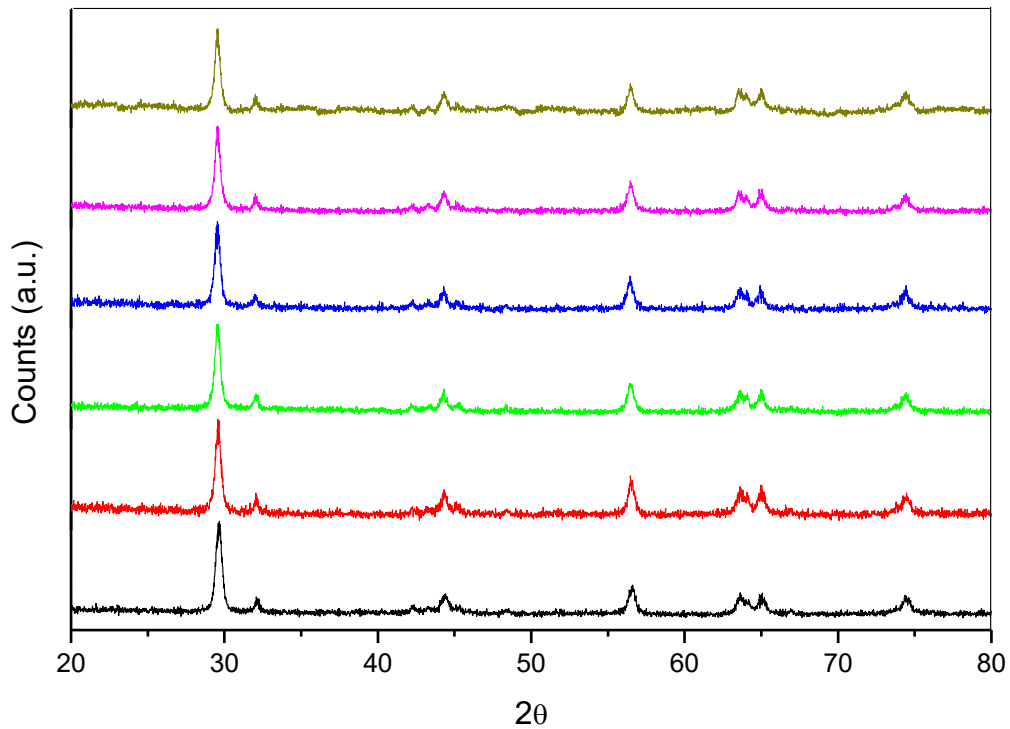
Fonte: Elaborado pelo autor.

### 5.1.2 Difração de Raios-x (DRX)

Os perfis de difratograma mostrados na Figura 9 indicam que os materiais utilizados neste trabalho possuem cristalinidade bem definida, com picos estreitos indicando grande tamanho de partícula. A deposição de Pt nas proporções empregadas não levou a alterações na cristalinidade do  $\text{TiO}_2$ , e nenhum pico foi detectado quanto à presença do dopante. Como

esperado, os perfis indicam a presença das fases cristalinas anatase (80%) e rutilo (20%) do  $\text{TiO}_2$ , representadas pelos maiores picos em  $2\theta$  de  $29^\circ$  e  $32^\circ$ , respectivamente.

**Figura 9 – DRX dos catalisadores  $\text{TiO}_2$  (preto),  $\text{TiO}_2@Pt_{0,1\%}$  (vermelho),  $\text{TiO}_2@Pt_{0,3\%}$  (verde),  $\text{TiO}_2@Pt_{0,5\%}$  (azul),  $\text{TiO}_2@Pt_{0,7\%}$  (rosa) e  $\text{TiO}_2@Pt_{1\%}$  (verde escuro).**

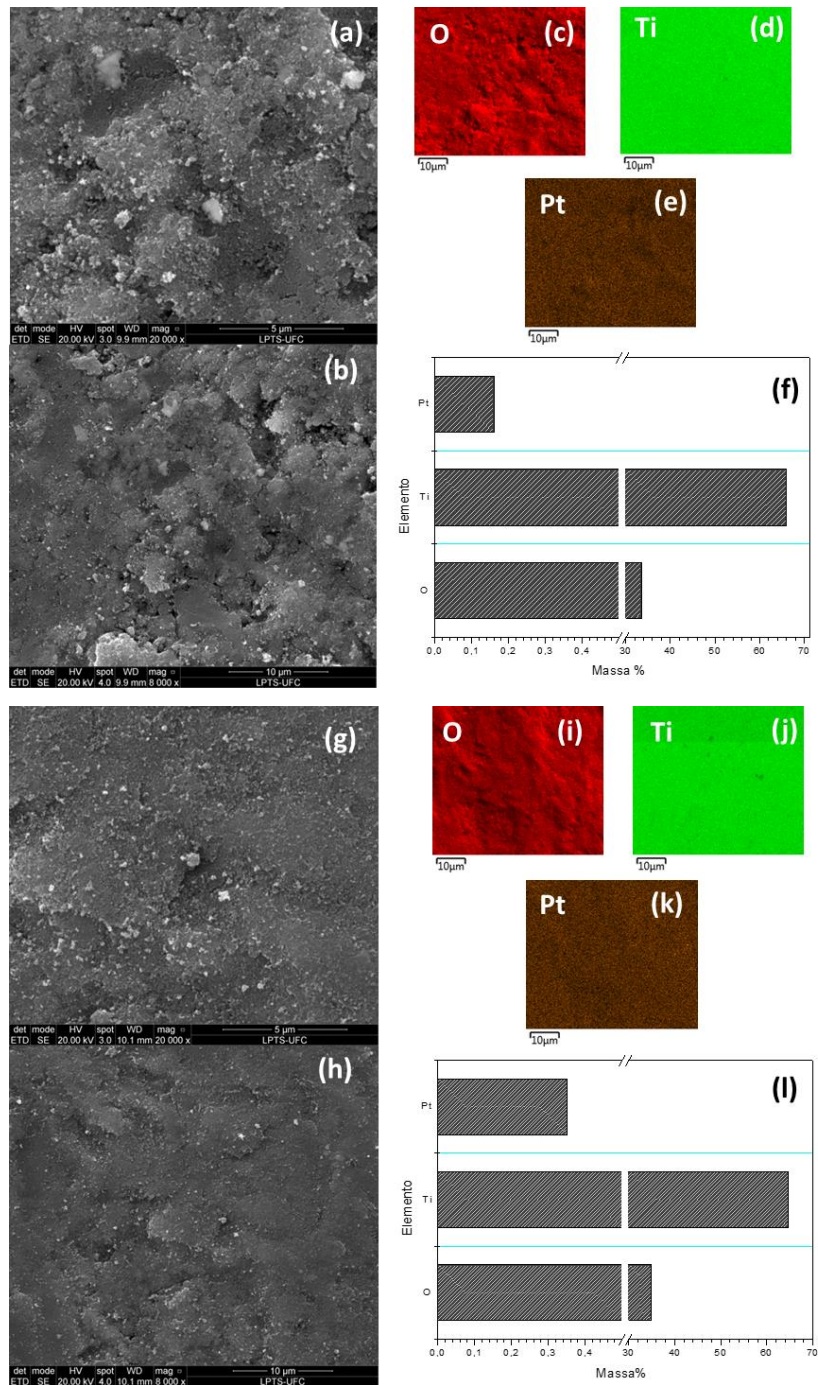


Fonte: Elaborado pelo autor.

### 5.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 10 apresenta uma imagem MEV de  $\text{TiO}_2@Pt$  e o mapeamento elementar para Ti, O e Pt que constituem o material. Os resultados do mapeamento elementar por energia dispersiva de raios X (EDS) mostram que a platina foi fotodepositada de forma homogênea na superfície do catalisador.

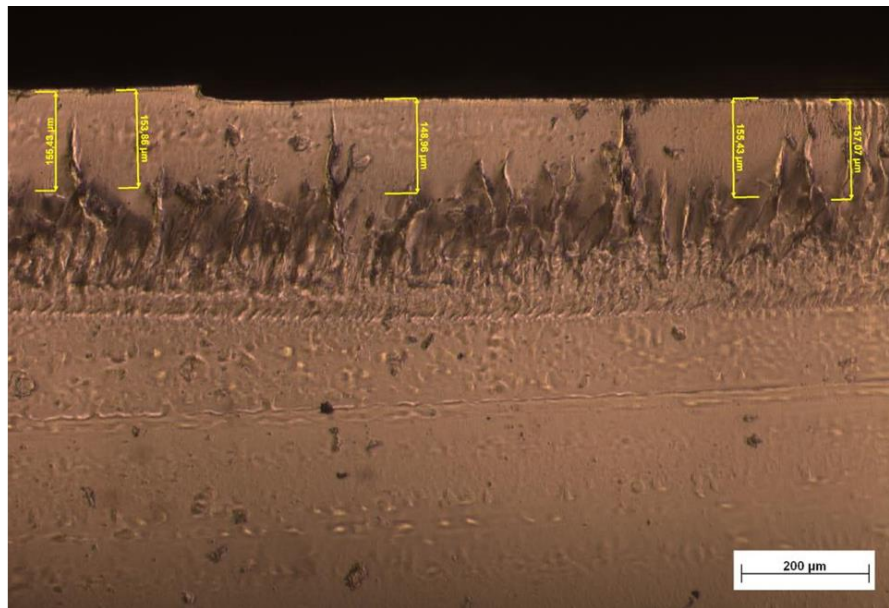
**Figura 10 – Imagens da MEV (a - b) e mapeamento elemental por EDS (c - f) das nanopartículas de  $\text{TiO}_2@Pt_{0,1\%}$ ; Imagens da MEV (g - h) e mapeamento elemental por EDS (i - l) das nanopartículas de  $\text{TiO}_2@Pt_{0,3\%}$ .**



Fonte: Elaborado pelo autor.

A fotodeposição é um método que oferece boa distribuição do dopante na superfície de um material fotoexcitável, evitando a formação de centros de acúmulo tipicamente encontrados nos métodos de co-precipitação ou impregnação úmida. A impregnação do catalisador na placa de acrílico resultou em uma espessura de aproximadamente 150  $\mu\text{m}$ , conforme apresentado na Figura 11.

**Figura 11 – Imagens da MEV da espessura do catalisador impregnado.**



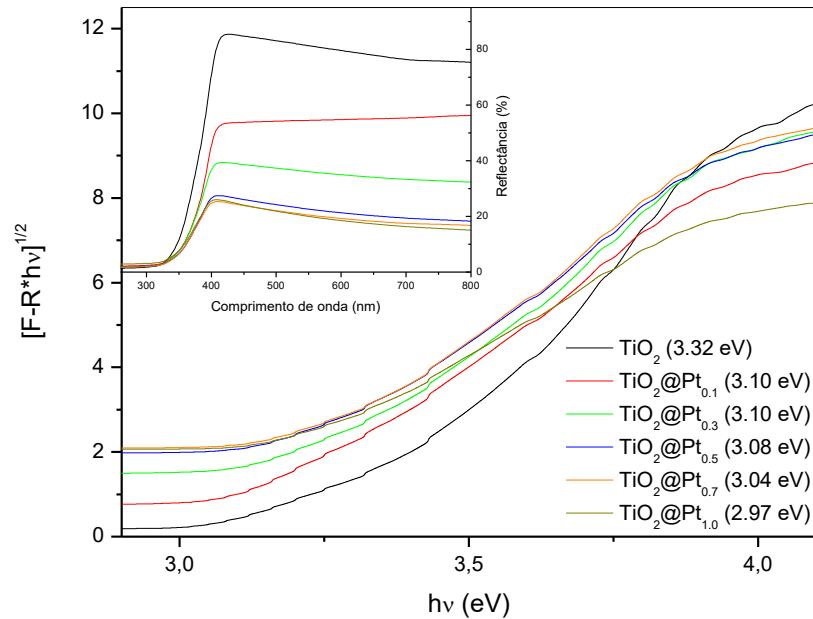
Fonte: Elaborado pelo autor.

#### **5.1.4 Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS)**

A propriedade óptica dos fotocatalisadores foi determinada por espectroscopia de reflectância difusa, conforme mostrado na Figura 12. A determinação do *bandgap* do fotocatalisador pode ser realizada aplicando a função Kubelka-Munk ( $F(R)$ ) aos dados espectrais de reflectância do material. Sabendo que a fase  $\text{TiO}_2$  possui um *bandgap* indireto (G. et al., 2019), seu valor é obtido a partir do intercepto do gráfico gerado por  $[F(R).hv]^{1/2}$  versus  $hv$ .



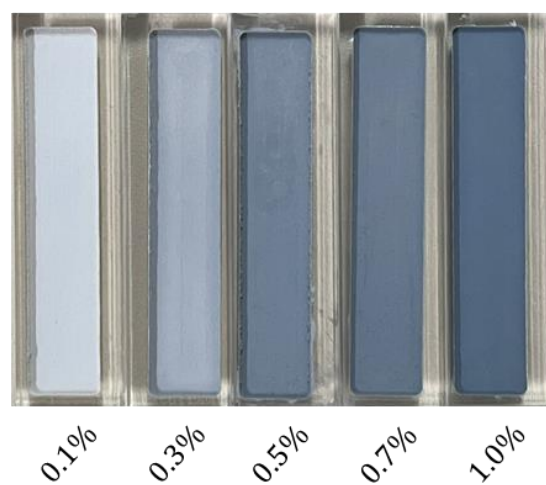
**Figura 12 – DRS e bandgap do TiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>@Pt<sub>x</sub>.**



Fonte: Elaborado pelo autor.

A presença de Pt fotodepositada no TiO<sub>2</sub> levou a uma diminuição do nível de reflectância dos catalisadores (Figura 12) e o consequente deslocamento da *bandgap* para níveis menos energéticos. Este *redshift* fato pode ser atribuído à formação de novos níveis de impureza, implicando em um efeito batocrômico no nível energético de excitação do material, sendo este fato evidenciado pela intensificação da coloração acinzentada característica da Pt, conforme apresentado na Figura 13.

**Figura 13 – Imagens das placas fotocatalíticas em função da dosagem de Pt (massa do catalisador: 25 mg).**



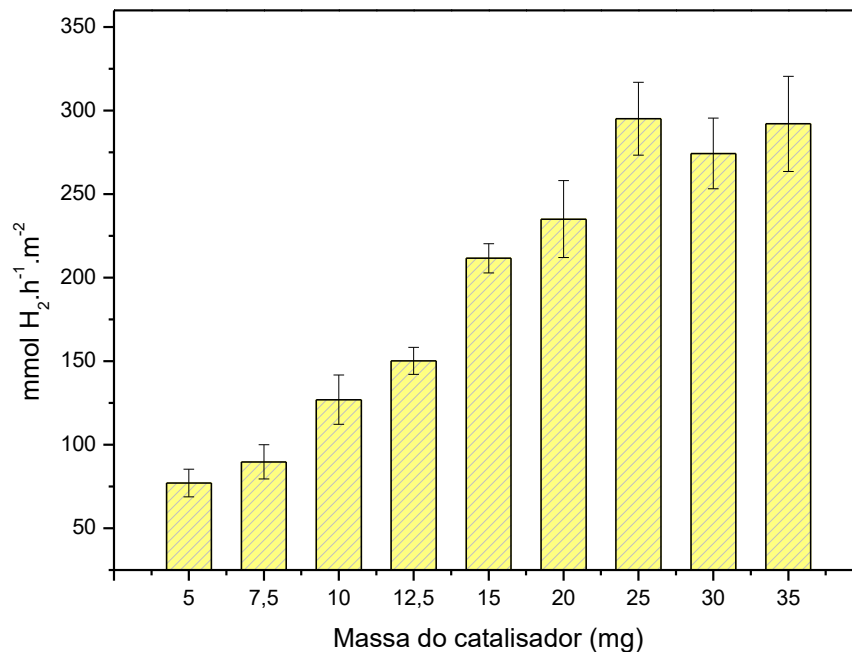
Fonte: Elaborado pelo autor.

## 5.2 Desempenho fotocatalítico da produção de H<sub>2</sub>

### 5.2.1 Concentração do catalisador

Testes preliminares foram realizados para avaliação do volume de H<sub>2</sub> produzido em função da massa de catalisador impregnado nas placas. A Figura 14 apresenta a taxa de produção de hidrogênio (mmol.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>) em placas com massa de TiO<sub>2</sub>@Pt variando de 5 a 35 mg, mantendo-se fixa a concentração de platina em 0,5% (m/m). É percebida uma correlação proporcional entre a taxa de produção de hidrogênio e a massa de catalisador impregnado, sendo atingido um platô com o uso de 25 mg de TiO<sub>2</sub>@Pt, considerada como quantidade ideal, uma vez que massas superiores de catalisador não ofereceram ganho de performance.

**Figura 14 – Produção fotocatalítica de H<sub>2</sub> em função da massa de catalisador (0,5% de Pt; 10% de glicerol; 3 horas).**

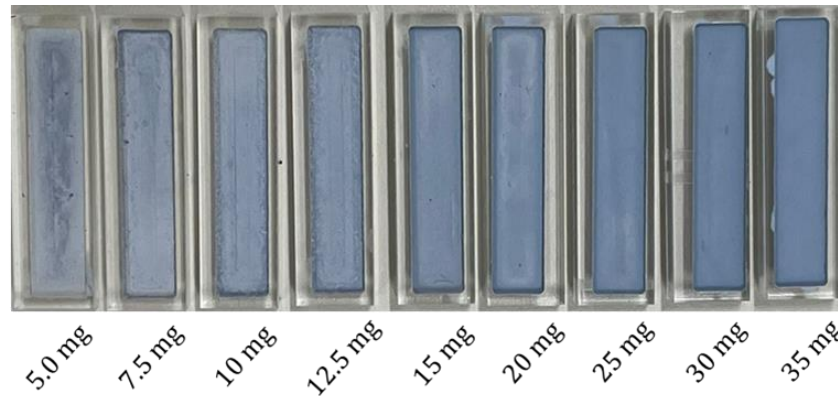


Fonte: Elaborado pelo autor.

Este resultado corrobora com o grau de homogeneidade de distribuição de catalisador impregnado nas placas de acrílico, conforme Figura 15, sendo visível o total recobrimento da superfície com o uso de 25 mg de TiO<sub>2</sub>@Pt, correspondendo ao melhor desempenho fotocatalítico. A aplicação de massas superiores a 25 mg de catalisador tende a levar a uma sobreposição de camadas de material impregnado, o que não é vantajoso para o processo fotocatalítico, tendo em vista a necessidade de expor a superfície à fonte de luz. Portanto, as camadas de catalisador sobrepostas não serão imediatamente excitadas, deixando a área de

superfície efetivamente exposta à atividade fotocatalítica e levando a um desperdício de material não aproveitado das camadas mais inferiores.

**Figura 15 – Imagem das placas de acrílico impregnadas com diferentes massas de  $\text{TiO}_2\text{@Pt}$  (Dopagem de Pt: 0,5% (m/m)).**



Fonte: Elaborado pelo autor.

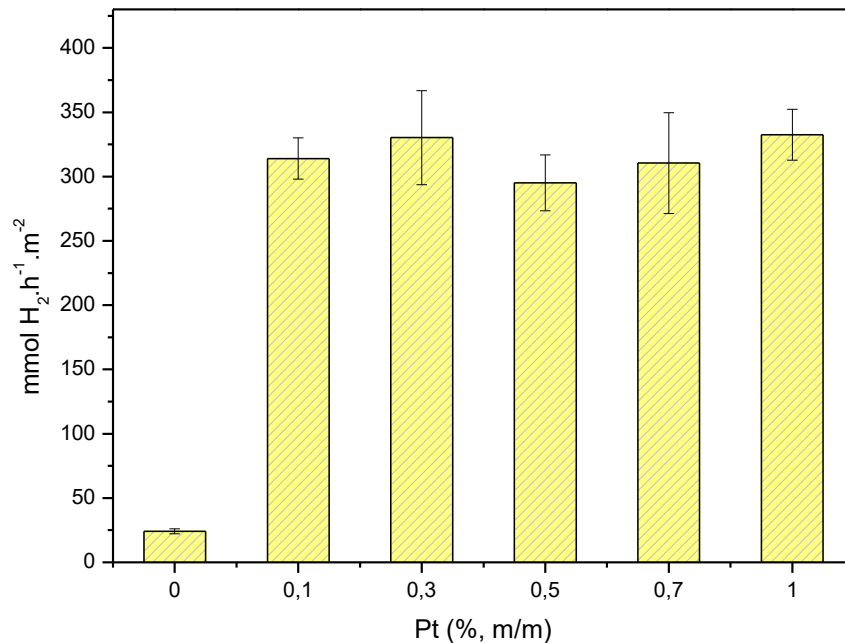
### 5.2.2 Concentração de platina

A Figura 16 apresenta a produção de hidrogênio em função da concentração de platina na composição do fotocatalisador. A performance de produção fotocatalítica de hidrogênio é fortemente impactada pela presença de Pt. A aplicação isolada de  $\text{TiO}_2$  sobre a solução aquosa de glicerol resultou em uma produção de  $24 \text{ mmol.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ , enquanto em presença de Pt o desempenho aumentou cerca de 13 vezes em média.

A dopagem de Pt no catalisador induz uma minimização do processo de recombinação elétron/lacuna através do aprisionamento de elétrons pela barreira-Schottky, levando ao aumento da atividade fotocatalítica (SLAMET et al., 2013). As nanopartículas metálicas (estado de oxidação zero) atuam também para os elétrons permitindo uma separação mais eficiente das cargas. Além disso, as nanopartículas metálicas podem auxiliar na transferência de elétrons para o oxigênio ou outros aceptores de elétrons e, assim, prevenir a recombinação elétron/lacuna (VAIANO et al., 2018).

Os resultados indicaram não haver relação de dependência entre a performance do catalisador em função das variadas dosagens de platina testadas (0,1% a 1,0%), obtendo-se uma produção média de  $316 \text{ mmol H}_2.\text{h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ . Levando-se em consideração o custo inerente à dopagem com Pt, o uso de menores concentrações deste metal aumenta a relação custo-benefício do processo.

**Figura 16 – Efeito do percentual de platina na superfície do TiO<sub>2</sub> (10% de glicerol; 3 horas; 25 mg de catalisador).**



Fonte: Elaborado pelo autor.

Diversos estudos utilizam a platina como dopante para produção fotocatalítica de H<sub>2</sub>. Kim et al. (2016) ao sintetizar estruturas compostas de CdS/CNF/TiO<sub>2</sub>@Pt pelo método “*doctor-blade*”, concluíram que a adição do revestimento de TiO<sub>2</sub>@Pt em conjunto do CdS, sob irradiação de luz visível, incrementou a produção de H<sub>2</sub> por um fator de 3,4 vezes, produzindo 16,34 μmol de H<sub>2</sub> durante 180 minutos de reação.

Kozlova et al. (2021) realizaram a dopagem da platina no P25 e o comparou ao CuOx/TiO<sub>2</sub>, constatando-se que o Pt/TiO<sub>2</sub> apresentou superioridade. A aplicação do catalisador disperso em solução de glicerol 3% apresentou uma taxa de produção de H<sub>2</sub> de 1.350 μmol.g<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>. A desvantagem mais significativa da amostra CuOx/TiO<sub>2</sub> é a rápida desativação resultante da redução do cobre ao estado Cu<sup>1+</sup> e o espessamento das nanopartículas de óxido. O estudo obteve uma taxa de produção de H<sub>2</sub> menor que este trabalho, com um tempo de reação maior (10 horas).

Gao et al. (2021) avaliaram o efeito de concentrações ultrabaixas de Pt sobre o TiO<sub>2</sub> na produção fotocatalítica de H<sub>2</sub>, sendo constatada uma direta correlação entre o desempenho catalítico e a quantidade de platina dopada, alcançando-se uma taxa de 550 μmols/h, porém após a dosagem de 0,1% (mol Pt/TiO<sub>2</sub>) houve uma queda da produção de hidrogênio.

Fakhrudinova et al. (2022) buscando aumentar a atividade do dióxido de titânio na luz visível, desenvolveram TiO<sub>2</sub> escuro e modificado com Pt, preparado pelo método de ablação por laser pulsado em líquido (PLAL), para evolução fotocatalítica de hidrogênio a partir de

soluções aquosas de álcool. A ablação por laser pulsado permite a obtenção de titânia escura pura que absorve intensamente a luz em toda a faixa visível. A estrutura cristalina e a dispersão dos materiais mostraram afetar a atividade fotocatalítica, especialmente quando se usa glicerol.

Mohan et al. (2020) investigaram os efeitos do óxido de grafeno reduzido (rGO) e da platina no  $\text{TiO}_2$  para a produção de  $\text{H}_2$  em luz visível, onde  $\text{Pt/TiO}_2$  superou os catalisadores dopados com Pt, rGO e  $\text{TiO}_2$  combinados, demonstrando que rGO e platina não funcionam bem quando combinados para produzir hidrogênio, apesar de reduzir significativamente a taxa de recombinação do par elétron/buraco do  $\text{TiO}_2$ . Assim, fica evidente a superioridade do  $\text{Pt/TiO}_2$  sobre o catalisador produzido.

Apesar dos trabalhos apresentarem uma produção significativa (ALZHRANI; MOHAMED; ISMAIL, 2021; ESCAMILLA-MEJÍA et al., 2023; MOHAN P; PURKAIT; CHANG, 2020; NAVAKOTESWARA RAO et al., 2021; RIBAO et al., 2019), o presente estudo se destaca na quantidade gerada, levando-se em consideração o baixo percentual de platina (0,3%), o que reduz o custo na produção do catalisador, principalmente diante da possibilidade de aplicar em ciclos de reuso, demonstrando a relevância do presente trabalho.

Na Tabela 4 estão dispostos os estudos utilizando  $\text{TiO}_2/\text{Pt}$  como catalisador e glicerol como reagente de sacrifício, comparando alguns parâmetros de cada trabalho.

**Tabela 4 – Estudos recentes da produção fotocatalítica de  $\text{H}_2$  utilizando  $\text{TiO}_2/\text{Pt}$  e glicerol.**

| Fotocatalisador                         | Pt (%) | Fonte de Luz   | $C_{\text{cat}}$ ( $\text{g.L}^{-1}$ ) | $C_{\text{gly}}$ (%) | Tempo Reacional (h) | TPH ( $\text{mmol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ ) | Referência                        |
|---|--------|----------------|--|----------------------|---------------------|--|-----------------------------------|
| $\text{TiO}_2/\text{Pt}$                | 1,0    | 30 W LED       | 0,50                                   | 5,0                  | 10                  | 1,4  | (KOZLOVA et al., 2021)            |
| $\text{TiO}_2/\text{Pt}$                | 1,0    | Lâmpada de LED | 0,50                                   | 20                   | 3                   | 1,3  | (FAKHRUTDINOVA et al., 2022)      |
| $\text{Pt/TiO}_2/\text{rGO}$            | 1,0    | 27 W Philips   | 0,05                                   | 5,0                  | 6                   | 28,5                                       | (MOHAN P; PURKAIT; CHANG, 2020)   |
| $\text{Pt/Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ | 0,5    | 500 W Xe       | 0,25                                   | 10                   | 9                   | 14,7                                       | (ALZHRANI; MOHAMED; ISMAIL, 2021) |
| $\text{Pt@Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ | 1,0    | 260 W Xe       | 0,20                                   | 10                   | 6                   | 19,2                                       | (NAVAKOTESWARA RAO et al., 2021)  |
| $\text{TiO}_2/\text{rGO}/\text{Pt}$     | 3,8    | 450 W Hg       | 0,25                                   | 20                   | 4                   | 70,8                                       | (RIBAO et al., 2019)              |
| $\text{TiO}_2/\text{Pt}$                | 1,5    | 300 W Xe       | 0,50                                   | 7,2                  | 6                   | 4,9  | (MASLOVA et al., 2021)            |
| $\text{TiO}_2/\text{Pt}$                | 1,0    | 125 W Hg       | 0,40                                   | 6,0                  | 4,5                 | 6,4  | (MAJRIK et al., 2018)             |

|                      |     |          |      |    |     |     |                     |
|----------------------|-----|----------|------|----|-----|-----|---------------------|
| TiO <sub>2</sub> /Pt | 0,5 | 350 W Xe | 0,50 | 10 | 3,0 | 7,8 | (QIU; OUYANG, 2017) |
| TiO <sub>2</sub> /Pt | 0,3 | 300 W Xe | 1,0  | 10 | 3,0 | 8,6 | Esse trabalho       |

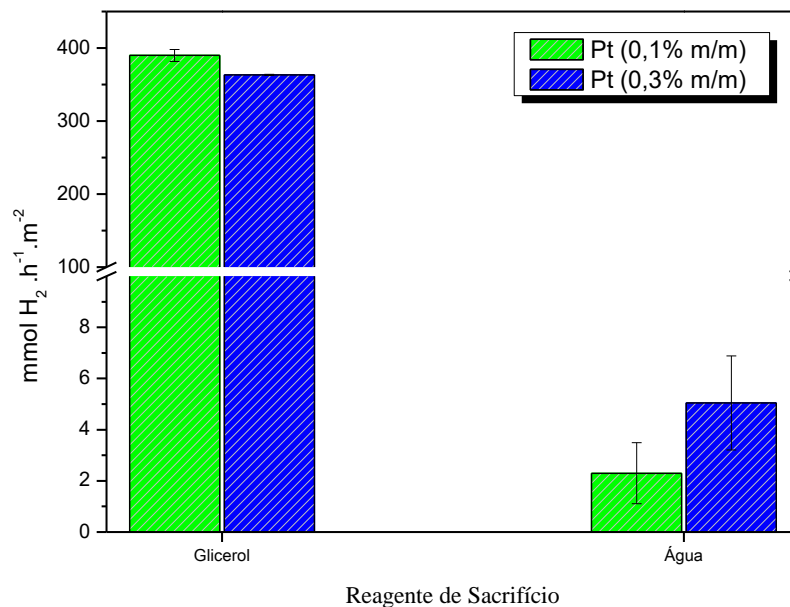
Fonte: Elaborado pelo autor.

Vale destacar que os estudos mencionados apresentam o desempenho de produção de hidrogênio com a aplicação de fotocatalisadores dispersos em fase aquosa, levando a uma condição de distribuição homogênea sob agitação contínua. Entretanto, etapas posteriores de separação e purificação são necessárias para reuso do material, principalmente ao se levar em consideração a presença de platina na composição.

### 5.2.3 Efeito do reagente de sacrifício

Os resultados obtidos nas reações demonstram que o uso do glicerol aumenta a produção fotocatalítica de H<sub>2</sub> quando comparada às reações sem a presença do substrato, conforme apresentado na Figura 17. O desempenho da placa fotocatalítica de TiO<sub>2</sub> dopada com 0,1% foi de 390 e 2,3 mmol.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>, enquanto para a placa fotocatalítica dopada com 0,3% foi de 363 e 5,1 mmol.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup> a partir do glicerol e água, respectivamente.

**Figura 17 – Comparativo da produção de hidrogênio utilizando glicerol e água (25 mg de catalisador; 3 horas).**



Fonte: Elaborado pelo autor.

O comprimento da cadeia de carbono, o número de grupos hidroxila e as características de desidrogenação/descarbonilação dos agentes de sacrifício são os principais recursos no controle da eficiência da produção de H<sub>2</sub> (SPELTINI et al., 2019). Além disso, propriedades

como polaridade e capacidade de doação de elétrons, capacidade de adsorção na superfície do fotocatalisador, formação de subprodutos e seletividade para reação com lacunas fotogeradas, também podem influenciar fortemente a eficiência

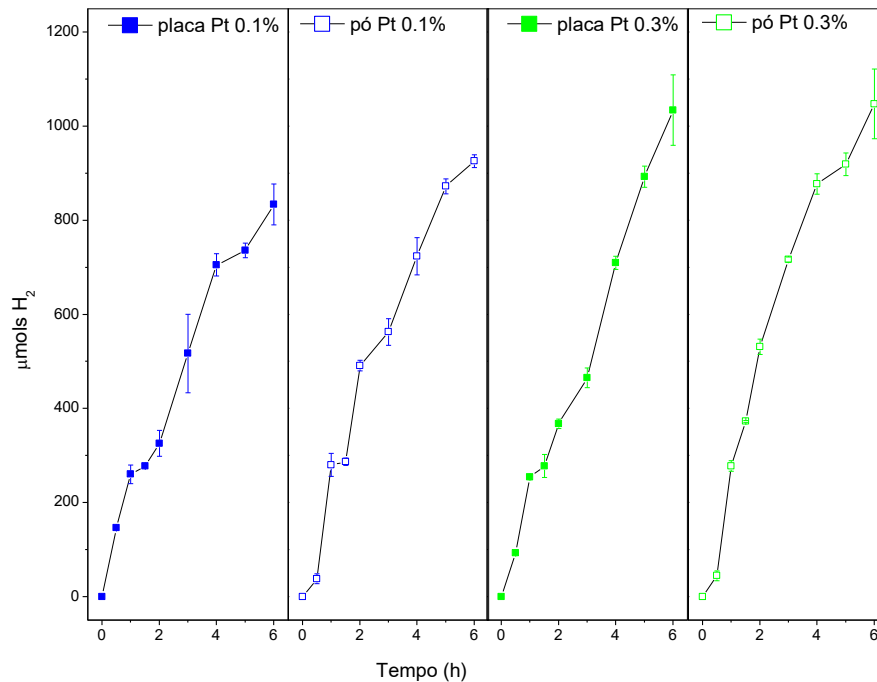
Embora alguns autores tenham observado que a produção de hidrogênio aumenta com o aumento do tamanho da cadeia do composto orgânico, também destacam que álcoois contendo mais de um grupo hidroxila apresentam resultados mais satisfatórios na produção fotocatalítica de hidrogênio (EDER et al., 2022). A eficiência de coordenação dos álcoois com os sítios de Ti depende do número de grupos -OH e do comprimento da cadeia de carbono. Este tipo de ligação pode ser benéfico para a utilização de lacunas para melhorar a produção de H<sub>2</sub> e suprimir a recombinação de portadores de carga (KUMARAVEL et al., 2019).

Por possuir uma cadeia mais longa e uma maior quantidade de radicais hidroxila e  $\alpha$ -H, o glicerol favorece a produção de hidrogênio (YASUDA; MATSUMOTO; YAMASHITA, 2018). Na presença de água, a fotoxidação do álcool ocorre por meio da formação de radicais hidroxila alfa (CHEN et al., 2015), tornando a presença de átomos de  $\alpha$ -H crítica para atingir altas taxas de produção de H<sub>2</sub>.

#### ***5.2.4 Cinética de produção de hidrogênio***

A cinética de produção fotocatalítica de hidrogênio foi avaliada com a aplicação de placas contendo 25 mg de catalisador, comparando-se a eficiência dos materiais dopados com 0,1% e 0,3% de Pt, conforme apresentado na Figura 18. Estes valores foram adotados levando-se em consideração a relação custo-benefício do uso de menores dosagens de Pt, uma vez que a quantidade do dopante não apresentou influência no desempenho catalítico (Figura 16). Cada tempo reacional analisado correspondeu a uma reação, evitando que a coleta de amostra influencie no tempo subsequente.

**Figura 18 – Cinética de produção de H<sub>2</sub> (10% de glicerol; 3 horas; 25 mg de catalisador; 160 RPM).**



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os dados obtidos indicam que o desempenho cinético das placas fotocatalíticas de TiO<sub>2</sub> não foi influenciado pela variação de concentração de platina fotodepositada, corroborando com os dados apresentados na Figura 15. Entretanto, o catalisador com 0,3% de Pt apresenta manutenção de desempenho até o tempo de reação testado, enquanto o material dopado com 0,1% apresenta tendência ao equilíbrio. Paralelamente, o catalisador foi aplicado na forma de pó, obtendo um desempenho semelhante a placas com catalisadores impregnados. Este fato indica a viabilidade da utilização de sistemas na forma de placas fotocatalíticas, trazendo boas perspectivas de ampliação da escala do processo, evitando a necessidade de etapas de separação do catalisador e permitindo o desenvolvimento de operações em fluxo contínuo.

### 5.2.5 Testes de Estabilidade

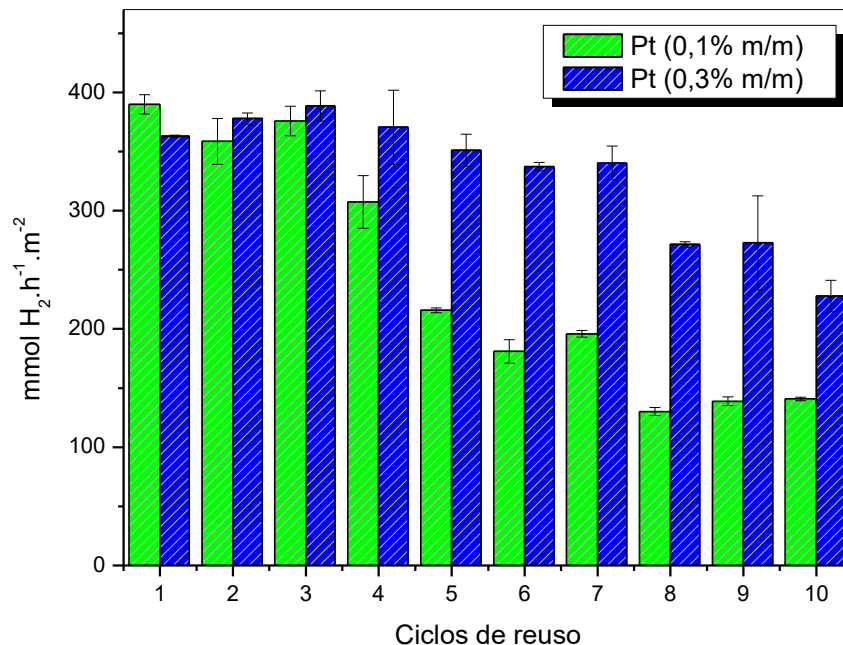
A Figura 19 apresenta o desempenho das placas fotocatalíticas de TiO<sub>2</sub> dopadas com 0,1% e 0,3%, submetidas a 10 ciclos de aplicações consecutivas, realizando-se lavagem com água destilada ao final de cada reação. Diferentemente do comportamento cinético avaliado em uma única aplicação de 6 horas, o reuso das placas fotocatalíticas foi fortemente impactado pela concentração de Pt dopada no TiO<sub>2</sub>. O material contendo 0,1% apresentou redução de performance a partir do quarto ciclo de aplicação, demonstrando gradual queda de rendimento



nas aplicações subsequentes. Por outro lado, o aumento da concentração de Pt para 0,3% possibilitou uma manutenção da taxa de produção de hidrogênio até o 7º ciclo de aplicação, com um valor médio de  $361,2 \text{ mmol H}_2 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ , onde a partir da qual ocorreu uma redução de 28,7% desempenho, considerando o valor médio de  $257,3 \text{ mmol H}_2 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$  para os ciclos seguintes.

As avaliações dos valores médios foram realizadas através do teste de Tukey com significância a 0,05. Este decaimento de performance pode estar associado a uma gradual perda de catalisador devido a lavagem das placas ou por uma lenta lixiviação durante a reação fotocatalítica.

**Figura 19 – Produção de hidrogênio durante 10 ciclos (10% de glicerol; 3 horas; 25 mg de catalisador).**



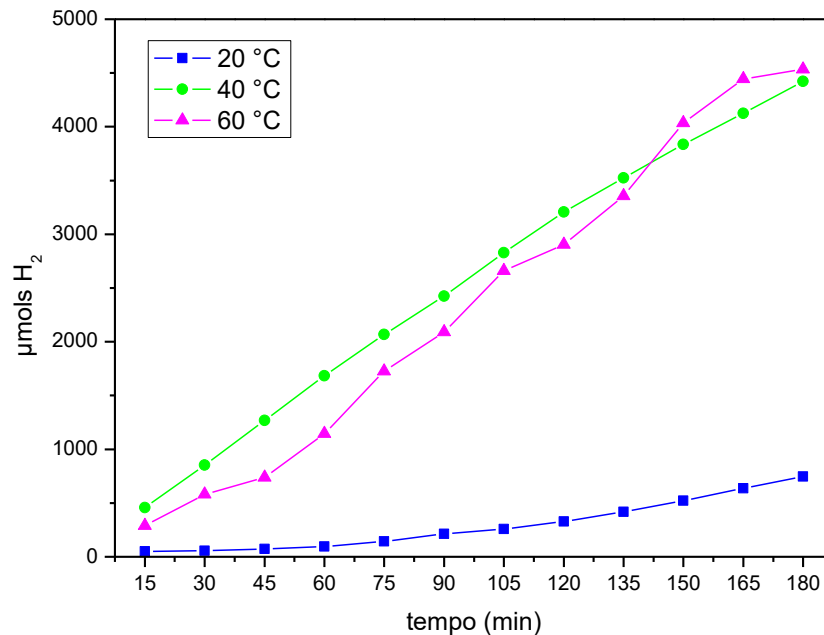
Fonte: Elaborado pelo autor.

A reciclabilidade é um dos aspectos mais importantes para ser considerado na formulação de um novo material fotocatalítico. Geralmente, a separação do fotocatalisador da suspensão é considerada difícil devido às dimensões, o que torna o processo de separação inviável. Uma solução prática para evitar este custo é a impregnação em um substrato como um filme fino. Embora a impregnação resulte na diminuição da área superficial e limitações de transferência de massa, este método simplifica e barateia o processo, além de facilitar o seu aumento de escala (KURAJICA et al., 2018).

### 5.2.6 Testes de Variação de Temperatura

A Figura 20 ilustra o desempenho do fotocatalisador de  $\text{TiO}_2@\text{Pt}_{0,3\%}$  em reações sob temperaturas de 20, 40 e 60 °C por 3h. O ajuste de temperatura da solução de glicerol foi realizado com um sistema de circulação e uma chapa aquecedora. A menor produção de  $\text{H}_2$  ocorreu a 20 °C, com cerca de 746,4  $\mu\text{mols}$ . Aumentando a temperatura para 40 °C, observou-se um notável incremento na taxa de produção de  $\text{H}_2$ , atingindo 4.423,2  $\mu\text{mols}$ . Por fim, a 60 °C, a produção foi de cerca de 4.535,3  $\mu\text{mols}$  em 3h de reação. A variação de temperatura no intervalo de 20 a 40 °C revela um impacto positivo sobre a produção fotocatalítica de  $\text{H}_2$ .

**Figura 20 – Cinética de temperatura para o catalisador  $\text{TiO}_2@\text{Pt}_{0,3\%}$  (10% de glicerol; 3 horas; 1,0  $\text{g.L}^{-1}$  de catalisador; 160 RPM).**



Fonte: Elaborado pelo autor.

Após 15 minutos de reação, a produção foi de 51,3  $\mu\text{mols}$  a 20 °C, enquanto a 40 °C, comparativamente, a produção foi de 457,1  $\mu\text{mols}$ , aproximadamente 9 vezes maior do que a taxa inicial na temperatura de 20 °C. Com o aumento da temperatura, a absorção de luz do fotocatalisador é intensificada. Como relatado por Zhong et al. (2022a), o *bandgap* do fotocatalisador cai ligeiramente, possibilitando que fótons com comprimento de onda mais longo possam ser utilizados para excitação dos elétrons. Esta variação de temperatura causa efeito positivo, pois a redução da resistência do semicondutor facilita a transferência de elétrons fotogerados para a superfície do fotocatalisador, evitando a recombinação dos pares  $e^-/h^+$ . A posição da banda de condução (BC) mais negativa pode fazer com que os fotoelétrons tenham

uma capacidade de redução mais favorecida, resultando em uma melhoria significativa no rendimento de hidrogênio.

O aumento da temperatura para 60 °C não apresentou o mesmo crescimento observado no intervalo entre 20 °C e 40 °C, com produção de 288,8 μmols nos primeiros 15 minutos reacionais. Como destacado por (LI et al., 2021), diferente do semicondutor, a resistência de um metal é maior com o aumento da temperatura, pois a vibração intensificada dos cátions metálicos em temperaturas mais altas retarda o movimento dos elétrons livres, causando aglomeração de partículas. Além disso, a mudança da temperatura aumenta a foto oxidação do substrato e promove a deterioração da adsorção (CAI et al., 2020; LI et al., 2020; RAZA; SHEN; HAIDRY, 2020).

### 5.2.7 Coprodutos da oxidação do glicerol

Na reação com TiO<sub>2</sub>@Pt<sub>0,3%</sub>, três principais compostos foram identificados da oxidação do glicerol: formaldeído, gliceraldeído e dihidroxiacetona, conforme cromatograma ilustrado no Apêndice A. As concentrações dos coprodutos obtidos em temperatura reacional de 40 °C são mostradas na Tabela 5.

**Tabela 5 – Produtos de oxidação do glicerol identificados na fase líquida (10% de glicerol e 40 °C).**

| <b>Coprodutos</b> | <b>Tempo de Retenção (min)</b> | <b>Concentração (mg.L<sup>-1</sup>)</b> |
|-------------------|--------------------------------|---|
| Formaldeído       | 17,8                           | 27.670,3                                |
| Gliceraldeído     | 18,5                           | 249,3                                   |
| Dihidroxiacetona  | 19,5                           | 235,2                                   |

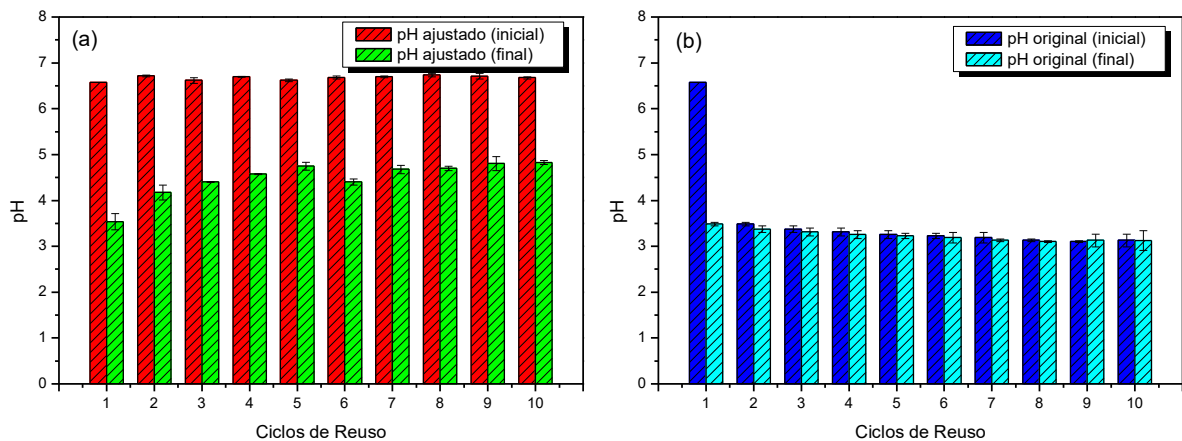
Fonte: Elaborado pelo autor.

O mecanismo de reforma fotocatalítica do glicerol pode envolver duas rotas reacionais: (a) direta, pela ação dos elétrons e lacuna fotogerados, e (b) indireta, através das espécies reativas de oxigênio. No mecanismo direto, os elétrons fotogerados podem reagir com íon H<sup>+</sup> ou H<sub>2</sub>O para produzir radicais H<sup>•</sup>, os quais podem reagir entre si para produzir H<sub>2</sub>. Por outro lado, as lacunas fotogeradas possuem potencial suficiente para promover a oxidação do glicerol superficialmente adsorvido. Em paralelo, o glicerol também pode ser oxidado por via indireta, através da ação de espécies reativas de oxigênio como os radicais hidroxila (OH<sup>•</sup>), superóxido (O<sub>2</sub><sup>-</sup>), hidroperoxila (HO<sub>2</sub><sup>•</sup>), bem como pelo peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). A oxidação do glicerol por via direta ou indireta leva à formação de coprodutos que podem ser de

interesse devido o valor agregado a eles serem atrativos em comparação ao seu substrato de origem. O mecanismo proposto por Karimi Estahbanati et al. (2021a) para valorização fotocatalítica do glicerol inicia com sua desidrogenação para gliceraldeído (ou dihidroxiacetona). Futuras quebras das ligações  $C-O$ ,  $O-H$  e  $C-C$  podem levar a formação de coprodutos em fase aquosa contendo 1, 2 ou 3 carbonos, até se chegar a uma completa mineração com a formação de  $CO_2$ .

Durante as reações fotocatalítica, foi observada uma redução acentuada do pH, partindo de 6,5 para aproximadamente 3,5 – 3,0, como observado na Figura 21, sendo realizada avaliação de estabilidade fotocatalítica em função do pH da solução de glicerol. Este teste foi conduzido em dois cenários: (a) ajuste do pH da solução de glicerol ao final de cada ciclo para seu valor original, e (b) manutenção do pH do ciclo reacional anterior. Jiang et al. (2015) relataram a redução do pH da solução de glicerol durante as reações fotocatalíticas para produção de  $H_2$  utilizando fotocatalisadores de  $TiO_2@Pt$ , com tendência a estabilidade do pH em torno de 3,5. Esse comportamento foi atribuído à geração de ácidos carboxílicos intermediários que reduziram o pH para a faixa ácida. No entanto, a análise por cromatografia não indicou a presença de ácidos orgânicos no método utilizado.

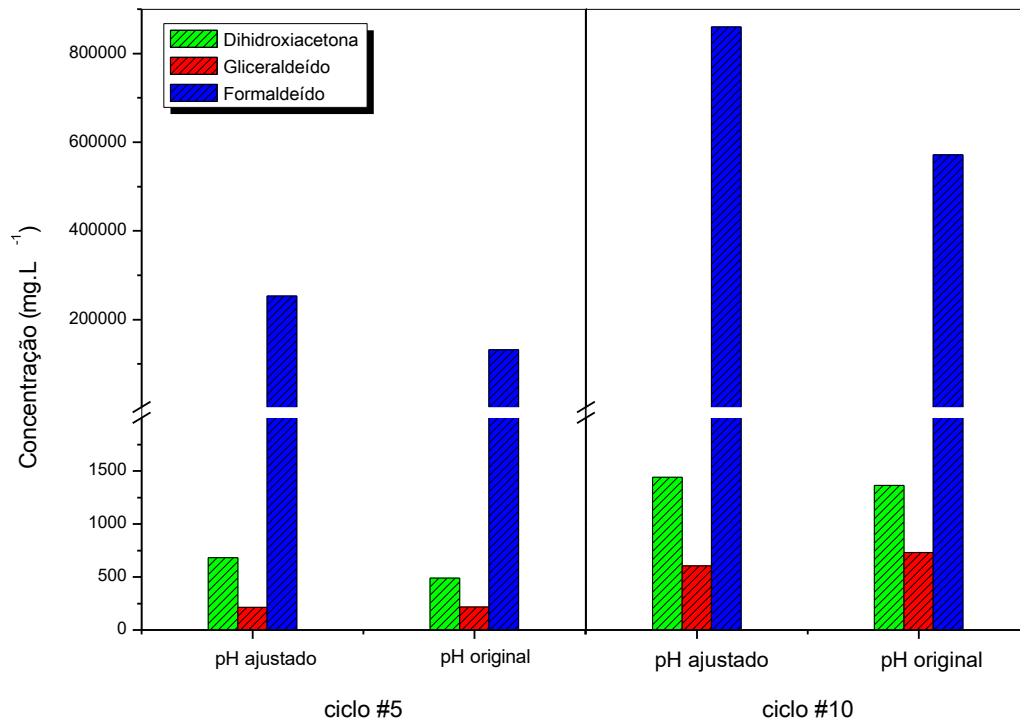
**Figura 21 – Análise de pH em ciclos subsequentes de reutilização.**



Fonte: Elaborado pelo autor.

Experimentos adicionais foram conduzidos em paralelo, com análise cromatográfica da fase líquida ao final do 5º e 10º ciclo subsequente de reutilização (soluções de pH ajustado e original), para avaliar a formação dos coprodutos, conforme Figura 22.

**Figura 22 – Coprodutos identificados na fase líquida das reações: (a) Dihidroxiacetona, (b) Gliceraldeído e (c) Formaldeído.**



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados obtidos foram bastante semelhantes ao encontrado por Minero, Bedini e Maurino (2012), que também obtiveram gliceraldeído, dihidroxiacetona e formaldeído como principais coprodutos de conversão fotocatalítica do glicerol. Os produtos em que a cadeia foi preservada estão associados à oxidação pelos radicais  $\cdot\text{OH}$  (fotocatálise indireta), devido ao impedimento da adsorção do glicerol no catalisador, e os produtos resultantes da quebra da cadeia estão associados à reação com as vacâncias na superfície (fotocatálise direta), devido à maior possibilidade de adsorção.

De forma geral, a oxidação preferencial dos álcoois primários conduz à formação de gliceraldeído, ácido glicérico e ácido hidroxipirúvico, e a oxidação do álcool secundário conduz à formação de dihidroxiacetona. A oxidação combinada dos álcoois primário e secundário leva à formação de ácidos mesoxálico e tartônico. Produtos como o ácido oxálico, o ácido glicólico, formaldeído e o ácido fórmico são obtidos pela quebra da ligação C–C.

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Em resumo, as placas fotocatalíticas foram fabricadas para serem aplicadas em ciclos sucessivos.  $\text{TiO}_2@\text{Pt}$  exibe desempenhos de produção de  $\text{H}_2$  altamente ativos em solução de glicerol. Como resultado, as placas fotocatalíticas de  $\text{TiO}_2@\text{Pt}$  desenvolvidas se mostraram eficientes, com valores superiores aos relatados na literatura e, principalmente, por meio de ciclos de reuso, sendo uma condição propícia para a divulgação de um número mais significativo de pesquisas na área devido à necessidade de custo sendo reduzido.

O processo de fabricação da placa fotocatalítica é simples e aplicável a vários fotocatalisadores e substratos, podendo ser utilizado como base para aprofundamentos nos estudos de produção de  $\text{H}_2$  utilizando a fotocatalise heterogênea. O uso de outros substratos e os resíduos de biocombustível não purificados podem ser bons caminhos para estudos futuros focados em baratear a produção de  $\text{H}_2$ , utilizando as metodologias desenvolvidas neste trabalho e avaliar outros fatores importantes, como a aplicação sob luz solar e aplicação apenas em água.

Além da elevada produção de  $\text{H}_2$ , o uso do glicerol é adequado para ser convertido em alguns compostos químicos de alto valor agregado, como dihidroxiacetona, formaldeído e gliceraldeído. Dessa forma, é necessário avaliar a cinética de conversão do glicerol durante um período mais longo de reação para determinar um possível balanço de massa e cálculo de rendimento e seletividade dos compostos, bem como um estudo mais detalhado do mecanismo de oxidação para determinar a influência dos parâmetros como temperatura e pH.

## REFERÊNCIAS

- AASADNIA, M.; MEHRPOOYA, M. Large-scale liquid hydrogen production methods and approaches: A review. **Applied Energy**, v. 212, p. 57–83, 15 fev. 2018.
- ADOLF, J. et al. Energy of the future?: Sustainable mobility through fuel cells and H<sub>2</sub>; Shell hydrogen study. 2017.
- AL-MADANAT, O. et al. TiO<sub>2</sub> photocatalysis: Impact of the platinum loading method on reductive and oxidative half-reactions. **Catalysis Today**, v. 380, p. 3–15, 15 nov. 2021.
- ALSALKA, Y. et al. Boosting the H<sub>2</sub> Production Efficiency via Photocatalytic Organic Reforming: The Role of Additional Hole Scavenging System Boosting the H<sub>2</sub> Production Efficiency via Photocatalytic Organic Reforming. 2021.
- ALSAYEGH, S. et al. Methanol production via direct carbon dioxide hydrogenation using hydrogen from photocatalytic water splitting: Process development and techno-economic analysis. **Journal of Cleaner Production**, v. 208, p. 1446–1458, 20 jan. 2019.
- ALZHRANI, K. A.; MOHAMED, R. M.; ISMAIL, A. A. Enhanced visible light response of heterostructured Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> incorporated two-dimensional mesoporous TiO<sub>2</sub> framework for H<sub>2</sub> evolution. **Ceramics International**, v. 47, n. 15, p. 21293–21302, 1 ago. 2021.
- ARORA, I. et al. Advances in the strategies for enhancing the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>: Conversion from UV-light active to visible-light active photocatalyst. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 143, p. 109700, 1 set. 2022.
- AYODELE, B. V. et al. Recent advances in renewable hydrogen production by thermo-catalytic conversion of biomass-derived glycerol: Overview of prospects and challenges. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 36, p. 18160–18185, 17 jul. 2020.
- AYUDE, M. A. et al. Clean Catalytic Oxidation for Derivatization of Key Biobased Platform Chemicals: Ethanol, Glycerol, and Hydroxymethyl Furfural. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 58, n. 35, p. 16077–16095, 4 set. 2019.
- BANERJEE, D. et al. Green hydrogen production via photo-reforming of bio-renewable resources. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 167, p. 112827, 1 out. 2022.
- BARTLETT, J.; KRUPNICK, A. Decarbonized Hydrogen in the US Power and Industrial Sectors: Identifying and Incentivizing Opportunities to Lower Emissions About the Authors. 2020.
- BATOOL, S. et al. 2D Layers of Group VA Semiconductors: Fundamental Properties and Potential Applications. **Advanced Science**, v. 10, n. 1, p. 2203956, 1 jan. 2023.
- BELTRAM, A. et al. Photocatalytic valorization of ethanol and glycerol over TiO<sub>2</sub> polymorphs for sustainable hydrogen production. **Applied Catalysis A: General**, v. 518, p. 167–175, 25 maio 2016.
- BHARATHIRAJA, B. et al. Biochemical conversion of biodiesel by-product into malic acid: A way towards sustainability. **Science of The Total Environment**, v. 709, p. 136206, 20 mar. 2020.

- BO, Z. et al. Size-selective synthesis and stabilization of small silver nanoparticles on TiO<sub>2</sub> partially masked by SiO<sub>2</sub>. **Chemistry of Materials**, v. 27, n. 4, p. 1269–1277, 24 fev. 2015.
- CAI, H. et al. Bridging effect of Co heteroatom between g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and Pt NPs for enhanced photocatalytic hydrogen evolution. **Chemical Engineering Journal**, v. 394, p. 124964, 15 ago. 2020.
- CHANTRE, C. et al. Hydrogen economy development in Brazil: An analysis of stakeholders' perception. **Sustainable Production and Consumption**, v. 34, p. 26–41, 1 nov. 2022.
- CHECA, M. et al. Influence of Boron, Tungsten and Molybdenum Modifiers on Zirconia Based Pt Catalyst for Glycerol Valorization. **Nanomaterials 2019, Vol. 9, Page 509**, v. 9, n. 4, p. 509, 2 abr. 2019.
- CHECA, M. et al. Recent Advances in Glycerol Catalytic Valorization: A Review. **Catalysts 2020, Vol. 10, Page 1279**, v. 10, n. 11, p. 1279, 3 nov. 2020.
- CHEN, L. et al. Biochar-Assisted Water Electrolysis. **Energy and Fuels**, v. 33, n. 11, p. 11246–11252, 21 nov. 2019.
- CHEN, W. T. et al. Effect of TiO<sub>2</sub> polymorph and alcohol sacrificial agent on the activity of Au/TiO<sub>2</sub> photocatalysts for H<sub>2</sub> production in alcohol–water mixtures. **Journal of Catalysis**, v. 329, p. 499–513, 1 set. 2015.
- CHEN, W. T. et al. Highly reactive anatase nanorod photocatalysts synthesized by calcination of hydrogen titanate nanotubes: Effect of calcination conditions on photocatalytic performance for aqueous dye degradation and H<sub>2</sub> production in alcohol-water mixtures. **Applied Catalysis A: General**, v. 565, p. 98–118, 5 set. 2018.
- CHRISTOFORIDIS, K. C.; FORNASIERO, P. Photocatalytic Hydrogen Production: A Rift into the Future Energy Supply. **ChemCatChem**, v. 9, n. 9, p. 1523–1544, 10 maio 2017.
- CHU, Z. et al. TiO<sub>2</sub>-loaded carbon fiber: Microwave hydrothermal synthesis and photocatalytic activity under UV light irradiation. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 136, p. 109138, 1 jan. 2020.
- Comercialização de Biodiesel — Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/distribuicao-e-revenda/comercializacao-de-biodiesel>>. Acesso em: 20 out. 2023.
- DASKALAKI, V. M.; KONDARIDES, D. I. Efficient production of hydrogen by photo-induced reforming of glycerol at ambient conditions. **Catalysis Today**, v. 144, n. 1–2, p. 75–80, 15 jun. 2009.
- DODEKATOS, G.; SCHÜNEMANN, S.; TÜYSÜZ, H. Recent Advances in Thermo-, Photo-, and Electrocatalytic Glycerol Oxidation. **ACS Catalysis**, v. 8, n. 7, p. 6301–6333, 6 jul. 2018.
- DOSADO, A. G. et al. Novel Au/TiO<sub>2</sub> photocatalysts for hydrogen production in alcohol–water mixtures based on hydrogen titanate nanotube precursors. **Journal of Catalysis**, v. 330, p. 238–254, 1 out. 2015.



- EDER, M. et al. Size and Coverage Effects of Ni and Pt Co-Catalysts in the Photocatalytic Hydrogen Evolution from Methanol on TiO<sub>2</sub>(110). **ACS Catalysis**, v. 12, n. 15, p. 9579–9588, 5 ago. 2022.
- EIDSVÅG, H. et al. TiO<sub>2</sub> as a Photocatalyst for Water Splitting—An Experimental and Theoretical Review. **Molecules** **2021**, Vol. **26**, Page **1687**, v. 26, n. 6, p. 1687, 17 mar. 2021.
- ESCAMILLA-MEJÍA, J. C. et al. Pt Preferential incorporation onto TiO<sub>2</sub> IN TiO<sub>2</sub>-carbon composites for hydrogen production from glycerol photoreforming. **Catalysis Today**, v. 413–415, p. 113943, 15 mar. 2023.
- ESRAFILI, A. et al. Pt-based TiO<sub>2</sub> photocatalytic systems: A systematic review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 352, p. 118685, 15 abr. 2022.
- ESTAHBANATI, M. R. K.; FEILIZADEH, M.; ILIUTA, M. C. Photocatalytic valorization of glycerol to hydrogen: Optimization of operating parameters by artificial neural network. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 209, p. 483–492, 15 jul. 2017.
- FAJRINA, N.; TAHIR, M. 2D-montmorillonite-dispersed g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> 2D/0Dnanocomposite for enhanced photo-induced H<sub>2</sub> evolution from glycerol-water mixture. **Applied Surface Science**, v. 471, p. 1053–1064, 31 mar. 2019.
- FAKHRUTDINOVA, E. et al. Laser-Based Synthesis of TiO<sub>2</sub>-Pt Photocatalysts for Hydrogen Generation. **Materials**, v. 15, n. 21, p. 7413, 22 out. 2022.
- FU, J. et al. Ultrathin 2D/2D WO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> step-scheme H<sub>2</sub>-production photocatalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 243, p. 556–565, 1 abr. 2019.
- FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. **Nature** **1972** **238**:5358, v. 238, n. 5358, p. 37–38, 1972.
- FUJITA, S. ICHIRO et al. Photocatalytic hydrogen production from aqueous glycerol solution using NiO/TiO<sub>2</sub> catalysts: Effects of preparation and reaction conditions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 181, p. 818–824, 1 fev. 2016.
- G., N. et al. Tuning the optical band Gap of pure TiO<sub>2</sub> via photon induced method. **Optik**, v. 179, p. 889–894, 1 fev. 2019.
- GAO, F.; XU, Z.; ZHAO, H. Flame spray pyrolysis made Pt/TiO<sub>2</sub> photocatalysts with ultralow platinum loading and high hydrogen production activity. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 38, n. 4, p. 6503–6511, 1 jan. 2021.
- GONZÁLEZ PALENCIA, J.; ITOI, Y.; ARAKI, M. Design of a Hydrogen Production System Considering Energy Consumption, Water Consumption, CO<sub>2</sub> Emissions and Cost. **Energies**, v. 15, n. 21, p. 7938, 26 out. 2022.
- GORDEEVA, A. et al. Electronic structure characterization of TiO<sub>2</sub>-II with the  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> structure by electron-energy-loss-spectroscopy and comparison with anatase, brookite, and rutile. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 322, p. 123952, 1 jun. 2023.
- GOTO, Y. et al. A Particulate Photocatalyst Water-Splitting Panel for Large-Scale Solar Hydrogen Generation. **Joule**, v. 2, n. 3, p. 509–520, 21 mar. 2018.

GUAN, L. et al. The volatility of natural resource prices and its impact on the economic growth for natural resource-dependent economies: A comparison of oil and gold dependent economies. **Resources Policy**, v. 72, p. 102125, 1 ago. 2021.

HAFEEZ, H. Y. et al. Construction of ternary hybrid layered reduced graphene oxide supported g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> nanocomposite and its photocatalytic hydrogen production activity. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 8, p. 3892–3904, 22 fev. 2018.

HAN, W. et al. The Promoting Role of Different Carbon Allotropes Cocatalysts for Semiconductors in Photocatalytic Energy Generation and Pollutants Degradation. **Frontiers in Chemistry**, v. 5, 31 out. 2017.

HASSAN, I. U. et al. Advances in photochemical splitting of seawater over semiconductor nano-catalysts for hydrogen production: A critical review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 121, p. 1–14, 25 maio 2023.

HERRERA-BEURNIO, M. C. et al. Controlled photodeposition of Pt onto TiO<sub>2</sub>-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> systems for photocatalytic hydrogen production. **Catalysis Today**, v. 413–415, p. 113967, 15 mar. 2023.

HIDALGO-CARRILLO, J. et al. Hydrogen Photo-Production from Glycerol Using Nickel-Doped TiO<sub>2</sub> Catalysts: Effect of Catalyst Pre-Treatment. **Energies 2019, Vol. 12, Page 3351**, v. 12, n. 17, p. 3351, 30 ago. 2019.

HIROI, Z. Inorganic Structural Chemistry of Titanium Dioxide Polymorphs. **Inorganic chemistry**, v. 61, n. 22, p. 8393–8401, 6 jun. 2022.

HUANG, C. W. et al. A current perspective for photocatalysis towards the hydrogen production from biomass-derived organic substances and water. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 36, p. 18144–18159, 17 jul. 2020.

HUANG, L. W.; VO, T. G.; CHIANG, C. Y. Converting glycerol aqueous solution to hydrogen energy and dihydroxyacetone by the BiVO<sub>4</sub> photoelectrochemical cell. **Electrochimica Acta**, v. 322, p. 134725, 1 nov. 2019.

IBRAHIM, S. et al. A new insight for photocatalytic hydrogen production by a Cu/Ni based cyanide bridged polymer as a co-catalyst on titania support in glycerol water mixture. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 5, p. 2508–2518, 28 jan. 2019.

IEA. **Global Hydrogen Review 2023**. Paris: OECD, 2023.

IERVOLINO, G. et al. Photocatalytic production of hydrogen and methane from glycerol reforming over Pt/TiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 78, p. 38678–38691, 11 nov. 2021.

**INPI**. Disponível em:

<<https://busca.inpi.gov.br/pePI/servlet/PatenteServletController?Action=detail&CodPedido=1624933&SearchParameter=BR%201020210170980%20%20%20%20%20%20%20&Resumo=&Titulo=>>>. Acesso em: 20 fev. 2023.

- ISHAQ, H.; DINCER, I. Dynamic modelling of a solar hydrogen system for power and ammonia production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 27, p. 13985–14004, 19 abr. 2021.
- JABBARI, V. et al. Enhanced charge carrier efficiency and solar light-induced photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> nanoparticles through doping of silver nanoclusters and C–N–S nonmetals. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 35, p. 132–139, 25 mar. 2016.
- JIANG, X. et al. Photocatalytic reforming of glycerol for H<sub>2</sub> evolution on Pt/TiO<sub>2</sub>: fundamental understanding the effect of co-catalyst Pt and the Pt deposition route. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 5, p. 2271–2282, 20 jan. 2015.
- JUNG, M. et al. Hydrogen evolution via glycerol photoreforming over Cu–Pt nanoalloys on TiO<sub>2</sub>. **Applied Catalysis A: General**, v. 518, p. 221–230, 25 maio 2016.
- KAPLAN, B. Y. et al. Hydrogen production via electrolysis: Operando monitoring and analyses. **Chem Catalysis**, v. 3, n. 5, p. 100601, 12 maio 2023.
- KARIMI ESTAHBANATI, M. R. et al. 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, 6 dez. 2019.
- KARIMI ESTAHBANATI, M. R. et al. Current developments and future trends in photocatalytic glycerol valorization: process analysis. **Reaction Chemistry & Engineering**, v. 6, n. 2, p. 197–219, 9 fev. 2021a.
- KARIMI ESTAHBANATI, M. R. et al. Photocatalytic conversion of alcohols to hydrogen and carbon-containing products: A cleaner alcohol valorization approach. **Journal of Cleaner Production**, v. 318, p. 128546, 10 out. 2021b.
- KAVITHA, R.; NITHYA, P. M.; GIRISH KUMAR, S. Noble metal deposited graphitic carbon nitride based heterojunction photocatalysts. **Applied Surface Science**, v. 508, p. 145142, 1 abr. 2020.
- KEÇEBAŞ, A.; KAYFECİ, M. Hydrogen properties. **Solar Hydrogen Production: Processes, Systems and Technologies**, p. 3–29, 1 jan. 2019.
- KHALILPOUR, K. R.; PACE, R.; KARIMI, F. Retrospective and prospective of the hydrogen supply chain: A longitudinal techno-historical analysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 59, p. 34294–34315, 4 dez. 2020.
- KIM, Y. K. et al. Trilayer CdS/carbon nanofiber (CNF) mat/Pt-TiO<sub>2</sub> composite structures for solar hydrogen production: Effects of CNF mat thickness. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 196, p. 216–222, 5 nov. 2016.
- KOZLOVA, E. A. et al. Comparative study of photoreforming of glycerol on Pt/TiO<sub>2</sub> and CuO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> photocatalysts under UV light. **Materials Letters**, v. 283, p. 128901, 15 jan. 2021.
- KUMARAVEL, V. et al. Photocatalytic hydrogen production using metal doped TiO<sub>2</sub>: A review of recent advances. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 244, p. 1021–1064, 5 maio 2019.

- LANGE, H. et al. Technical evaluation of the flexibility of water electrolysis systems to increase energy flexibility: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 48, n. 42, p. 15771–15783, 15 maio 2023.
- LARIMI, A.; KHORASHEH, F. Renewable hydrogen production over Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano-catalysts: Effect of M-promoting (M=Pt, Rh, Re, Ru, Ir, Cr). **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 16, p. 8243–8251, 29 mar. 2019.
- LI, F. et al. Hydrogen evolution from aqueous-phase photocatalytic reforming of ethylene glycol over Pt/TiO<sub>2</sub> catalysts: Role of Pt and product distribution. **Applied Surface Science**, v. 391, p. 251–258, 1 jan. 2017.
- LI, L. et al. Surface plasmon resonance effect of a Pt-nano-particles-modified TiO<sub>2</sub> nanoball overlayer enables a significant enhancement in efficiency to 3.5% for a Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>-based thin film photocathode used for solar water splitting. **Chemical Engineering Journal**, v. 396, p. 125264, 15 set. 2020.
- LI, R. et al. Free Glycerol Removal from Biodiesel Using Anion Exchange Resin as a New Type of Adsorbent. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 57, n. 50, p. 17226–17236, 19 dez. 2018.
- LI, X. et al. Temperature-Induced Variations in Photocatalyst Properties and Photocatalytic Hydrogen Evolution: Differences in UV, Visible, and Infrared Radiation. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 9, n. 21, p. 7277–7285, 31 maio 2021.
- LI, X.; YU, J.; JARONIEC, M. Hierarchical photocatalysts. **Chemical Society Reviews**, v. 45, n. 9, p. 2603–2636, 3 maio 2016.
- LI, X.; YU, J.; JIANG, C. Principle and surface science of photocatalysis. **Interface Science and Technology**, v. 31, p. 1–38, 1 jan. 2020.
- LIANG, H. et al. Nanoplasmonically Engineered Interfaces on Amorphous TiO<sub>2</sub> for Highly Efficient Photocatalysis in Hydrogen Evolution. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 10, n. 16, p. 14145–14152, 25 abr. 2018.
- LIU, N. et al. Methylsiloxanes in petroleum refinery facility: Their sources, emissions, environmental distributions and occupational exposure. **Environment International**, v. 152, p. 106471, 1 jul. 2021.
- LÓPEZ-TENLLADO, F. J. et al. A comparative study of hydrogen photocatalytic production from glycerol and propan-2-ol on M/TiO<sub>2</sub> systems (M=Au, Pt, Pd). **Catalysis Today**, v. 280, p. 58–64, 1 fev. 2017.
- LÓPEZ-TENLLADO, F. J. et al. Hydrogen photo-production from glycerol on platinum, gold and silver-modified TiO<sub>2</sub>-USY62 catalysts. **Catalysis Today**, v. 390–391, p. 92–98, 1 maio 2022.
- LUTTRELL, T. et al. Why is anatase a better photocatalyst than rutile? - Model studies on epitaxial TiO<sub>2</sub> films. **Scientific Reports 2014 4:1**, v. 4, n. 1, p. 1–8, 10 fev. 2014.

MA, D. et al. Knack behind the high performance CdS/ZnS-NiS nanocomposites: Optimizing synergistic effect between cocatalyst and heterostructure for boosting hydrogen evolution. **Chemical Engineering Journal**, v. 431, p. 133446, 1 mar. 2022.

MA, Y. et al. Thermodynamic analysis of a carbon capture hydrogen production process for end-of-life tires using plasma gasification. **Journal of Cleaner Production**, v. 384, p. 135662, 15 jan. 2023.

MAJRIK, K. et al. Study of PtOx/TiO2 Photocatalysts in the Photocatalytic Reforming of Glycerol: The Role of Co-Catalyst Formation. **Materials 2018**, Vol. 11, Page 1927, v. 11, n. 10, p. 1927, 10 out. 2018.

MANCUSO, A. et al. Visible light active Fe-Pr co-doped TiO2 for water pollutants degradation. **Catalysis Today**, v. 380, p. 93–104, 15 nov. 2021.

MARTÍN-GÓMEZ, J. et al. EPR and CV studies cast further light on the origin of the enhanced hydrogen production through glycerol photoreforming on CuO:TiO2 physical mixtures. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 4, p. 105336, 1 ago. 2021.

MASLOVA, V. et al. Highly-dispersed ultrafine Pt nanoparticles on microemulsion-mediated TiO2 for production of hydrogen and valuable chemicals via oxidative photo-dehydrogenation of glycerol. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 2, p. 105070, 1 abr. 2021.

MEGIA, P. J. et al. Hydrogen Production Technologies: From Fossil Fuels toward Renewable Sources. A Mini Review. **Energy and Fuels**, v. 35, n. 20, p. 16403–16415, 21 out. 2021.

MINERO, C.; BEDINI, A.; MAURINO, V. Glycerol as a probe molecule to uncover oxidation mechanism in photocatalysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 128, p. 135–143, 30 nov. 2012.

MOHAN P, S.; PURKAIT, M. K.; CHANG, C. T. Experimental evaluation of Pt/TiO2/rGO as an efficient HER catalyst via artificial photosynthesis under UVB & visible irradiation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 35, p. 17174–17190, 10 jul. 2020.

MURITALA, I. K. et al. High temperature production of hydrogen: Assessment of non-renewable resources technologies and emerging trends. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 49, p. 26022–26035, 2 out. 2020.

NAVAKOTESWARA RAO, V. et al. Manifestation of enhanced and durable photocatalytic H2 production using hierarchically structured Pt@Co3O4/TiO2 ternary nanocomposite. **Ceramics International**, v. 47, n. 7, p. 10226–10235, 1 abr. 2021.

NEVES, J. C.; MOHALLEM, N. D. S.; VIANA, M. M. Polydimethylsiloxanes-modified TiO2 coatings: The role of structural, morphological and optical characteristics in a self-cleaning surface. **Ceramics International**, v. 46, n. 8, p. 11606–11616, 1 jun. 2020.

NEWBOROUGH, M.; COOLEY, G. Developments in the global hydrogen market: The spectrum of hydrogen colours. [https://doi.org/10.1016/S1464-2859\(20\)30546-0](https://doi.org/10.1016/S1464-2859(20)30546-0), v. 2020, n. 11, p. 16–22, 4 nov. 2021.

NWOSU, U. et al. Selective biomass photoreforming for valuable chemicals and fuels: A critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 148, p. 111266, 1 set. 2021.

OLABI, A. G. et al. Large-scale hydrogen production and storage technologies: Current status and future directions. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 45, p. 23498–23528, 1 jul. 2021.

PETALA, A. et al. Hysteresis phenomena and rate fluctuations under conditions of glycerol photo-reforming reaction over CuOx/TiO<sub>2</sub> catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 178, p. 201–209, 1 nov. 2015.

POLLAP, A. et al. Promising photocatalysts based on nanoshaped TiO<sub>2</sub> - rGO composite doped with metals (Pt and Cu) for hydrogen photoproduction. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 6, p. 108877, 1 dez. 2022.

QIU, Y.; OUYANG, F. Fabrication of TiO<sub>2</sub> hierarchical architecture assembled by nanowires with anatase/TiO<sub>2</sub>(B) phase-junctions for efficient photocatalytic hydrogen production. **Applied Surface Science**, v. 403, p. 691–698, 1 maio 2017.

QUARTON, C. J. et al. The curious case of the conflicting roles of hydrogen in global energy scenarios. **Sustainable Energy & Fuels**, v. 4, n. 1, p. 80–95, 18 dez. 2019.

RAHMAN, M. Z.; KIBRIA, M. G.; MULLINS, C. B. Metal-free photocatalysts for hydrogen evolution. **Chemical Society Reviews**, v. 49, n. 6, p. 1887–1931, 23 mar. 2020.

RAZA, A.; SHEN, H.; HAIDRY, A. A. Novel Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>/Pt/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterojunction photocatalyst with straddling band configuration for enhanced solar to fuel conversion. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 277, p. 119239, 15 nov. 2020.

REZA GHOLIPOUR, M. et al. Nanocomposite heterojunctions as sunlight-driven photocatalysts for hydrogen production from water splitting. **Nanoscale**, v. 7, n. 18, p. 8187–8208, 30 abr. 2015.

RIBAO, P. et al. Challenges arising from the use of TiO<sub>2</sub>/rGO/Pt photocatalysts to produce hydrogen from crude glycerol compared to synthetic glycerol. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 53, p. 28494–28506, 1 nov. 2019.

RIERA, J. A.; LIMA, R. M.; KNIO, O. M. A review of hydrogen production and supply chain modeling and optimization. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 48, n. 37, p. 13731–13755, 10 abr. 2023.

ROOSTAIE, T. et al. Hydrogen production from syngas. Em: **Advances in Synthesis Gas : Methods, Technologies and Applications**. [s.l.] Elsevier, 2023. p. 27–43.

ROUWENHORST, K. H. R.; VAN DER HAM, A. G. J.; LEFFERTS, L. Beyond Haber-Bosch: The renaissance of the Claude process. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 41, p. 21566–21579, 15 jun. 2021.

SANWALD, K. E. et al. Catalytic routes and oxidation mechanisms in photoreforming of polyols. **Journal of Catalysis**, v. 344, p. 806–816, 1 dez. 2016.

- SCHRÖDER, M. et al. Hydrogen Evolution Reaction in a Large-Scale Reactor using a Carbon Nitride Photocatalyst under Natural Sunlight Irradiation. **Energy Technology**, v. 3, n. 10, p. 1014–1017, 1 out. 2015.
- SEADIRA, T. W. P. et al. Preparation and characterization of metals supported on nanostructured TiO<sub>2</sub> hollow spheres for production of hydrogen via photocatalytic reforming of glycerol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 222, p. 133–145, 1 mar. 2018.
- SEADIRA, T. W. P.; MASUKU, C. M.; SCURRELL, M. S. Solar photocatalytic glycerol reforming for hydrogen production over Ternary Cu/THS/graphene photocatalyst: Effect of Cu and graphene loading. **Renewable Energy**, v. 156, p. 84–97, 1 ago. 2020.
- SHIVA KUMAR, S.; LIM, H. An overview of water electrolysis technologies for green hydrogen production. **Energy Reports**, v. 8, p. 13793–13813, 1 nov. 2022.
- SILVA, A. M. P. DA. **Reatores fotocatalíticos de múltiplas reações simultâneas: Estudo das variáveis operacionais na produção de hidrogênio (H<sub>2</sub>)**. TCC—Maracanaú: Instituto Federal do Ceará, 2022.
- SKILLEN, N. et al. The application of a novel fluidised photo reactor under UV–Visible and natural solar irradiation in the photocatalytic generation of hydrogen. **Chemical Engineering Journal**, v. 286, p. 610–621, 15 fev. 2016.
- SKILLEN, N. et al. Photocatalytic reforming of glycerol to H<sub>2</sub> in a thin film Pt-TiO<sub>2</sub> recirculating photoreactor. 2020.
- SLAMET et al. Photocatalytic hydrogen production from glycerol–water mixture over Pt-N-TiO<sub>2</sub> nanotube photocatalyst. **International Journal of Energy Research**, v. 37, n. 11, p. 1372–1381, 1 set. 2013.
- SPELTINI, A. et al. Photocatalytic hydrogen evolution assisted by aqueous (waste)biomass under simulated solar light: Oxidized g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> vs. P25 titanium dioxide. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 8, p. 4072–4078, 8 fev. 2019.
- STAFFELL, I. et al. The role of hydrogen and fuel cells in the global energy system. **Energy and Environmental Science**, v. 12, n. 2, p. 463–491, 1 fev. 2019.
- STANČIN, H. et al. A review on alternative fuels in future energy system. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 128, p. 109927, 1 ago. 2020.
- TAHIR, B.; TAHIR, M. Morphological effect of 1D/1D In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> NRs/NWs heterojunction photo-embedded with Cu-NPs for enhanced photocatalytic H<sub>2</sub> evolution under visible light. **Applied Surface Science**, v. 506, p. 145034, 15 mar. 2020.
- UPHAM, P. et al. Agency and structure in a sociotechnical transition: Hydrogen fuel cells, conjunctural knowledge and structuration in Europe. **Energy Research & Social Science**, v. 37, p. 163–174, 1 mar. 2018.
- VAIANO, V. et al. Photocatalytic H<sub>2</sub> production from glycerol aqueous solutions over fluorinated Pt-TiO<sub>2</sub> with high {001} facet exposure. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 365, p. 52–59, 1 out. 2018.

VAIANO, V.; IERVOLINO, G. Photocatalytic Hydrogen Production from Glycerol Aqueous Solution Using Cu-Doped ZnO under Visible Light Irradiation. **Applied Sciences** **2019**, Vol. **9**, Page **2741**, v. 9, n. 13, p. 2741, 6 jul. 2019.

VAIDYA, P. D.; LOPEZ-SANCHEZ, J. A. Review of Hydrogen Production by Catalytic Aqueous-Phase Reforming. **ChemistrySelect**, v. 2, n. 22, p. 6563–6576, 31 jul. 2017.

WAHAB, A. K.; NADEEM, M. A.; IDRIS, H. Hydrogen Production During Ethylene Glycol Photoreactions Over Ag-Pd/TiO<sub>2</sub> at Different Partial Pressures of Oxygen. **Frontiers in Chemistry**, v. 7, p. 780, 22 nov. 2019.

WANG, J. et al. Efficient enhancement of photocatalytic hydrogen evolution of CdS nanorods by Nano-CuO. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 883, p. 160832, 25 nov. 2021.

WANG, M. et al. Effects of sacrificial reagents on photocatalytic hydrogen evolution over different photocatalysts. **Journal of Materials Science**, v. 52, n. 9, p. 5155–5164, 1 maio 2017.

WANG, S. et al. Facile one-pot synthesis of uniform TiO<sub>2</sub>-Ag hybrid hollow spheres with enhanced photocatalytic activity. **Dalton Transactions**, v. 42, n. 4, p. 1122–1128, 21 dez. 2012.

WU, H. et al. Enhanced photocatalytic hydrogen production performance of pillararene-doped mesoporous TiO<sub>2</sub> with extended visible-light response. **Chinese Chemical Letters**, v. 33, n. 4, p. 1983–1987, 1 abr. 2022.

XU, D. et al. Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cocatalyst improving photocatalytic hydrogen evolution performance of TiO<sub>2</sub>. **Applied Surface Science**, v. 400, p. 530–536, 1 abr. 2017.

XU, X. et al. g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> coated SrTiO<sub>3</sub> as an efficient photocatalyst for H<sub>2</sub> production in aqueous solution under visible light irradiation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 21, p. 13501–13507, 1 out. 2011.

XU, X.; ZHOU, Q.; YU, D. The future of hydrogen energy: Bio-hydrogen production technology. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, n. 79, p. 33677–33698, 15 set. 2022.

YASUDA, M.; MATSUMOTO, T.; YAMASHITA, T. Sacrificial hydrogen production over TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts: Polyols, carboxylic acids, and saccharides. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 81, p. 1627–1635, 1 jan. 2018.

YOSHIDA, T. et al. XAFS study on a photodeposition process of Pt nanoparticles on TiO<sub>2</sub> photocatalyst. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 712, n. 1, p. 012076, 1 maio 2016.

YUSAF, T. et al. Sustainable hydrogen energy in aviation – A narrative review. **International Journal of Hydrogen Energy**, 26 mar. 2023.

ZAINAL, B. S. et al. Recent advancement and assessment of green hydrogen production technologies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 189, p. 113941, 1 jan. 2024.



ZAYER KABEH, K. et al. A realistic analysis of hydrogen production based on flare gas considering life cycle assessment. **Sustainable Energy Technologies and Assessments**, v. 57, p. 103174, 1 jun. 2023.

ZHANG, J. et al. Crude glycerol and glycerol as fuels and fuel additives in combustion applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 159, p. 112206, 1 maio 2022.

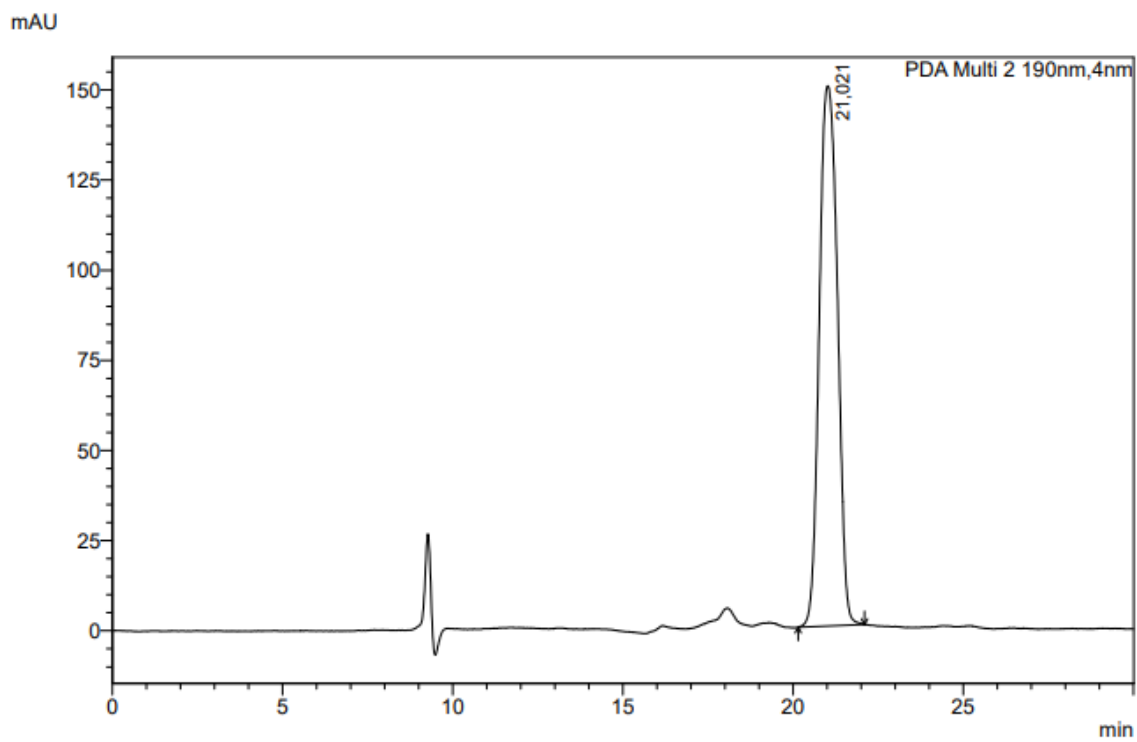
ZHAO, H. et al. Insights into morphology-dependent Au/TiO<sub>2</sub> catalyst in glycerol aqueous solutions towards photothermal reforming hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, 27 jan. 2023.

ZHONG, W. et al. Investigation on the effect of temperature on photothermal glycerol reforming hydrogen production over Ag/TiO<sub>2</sub> nanoflake catalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, n. 37, p. 16507–16517, 30 abr. 2022a.

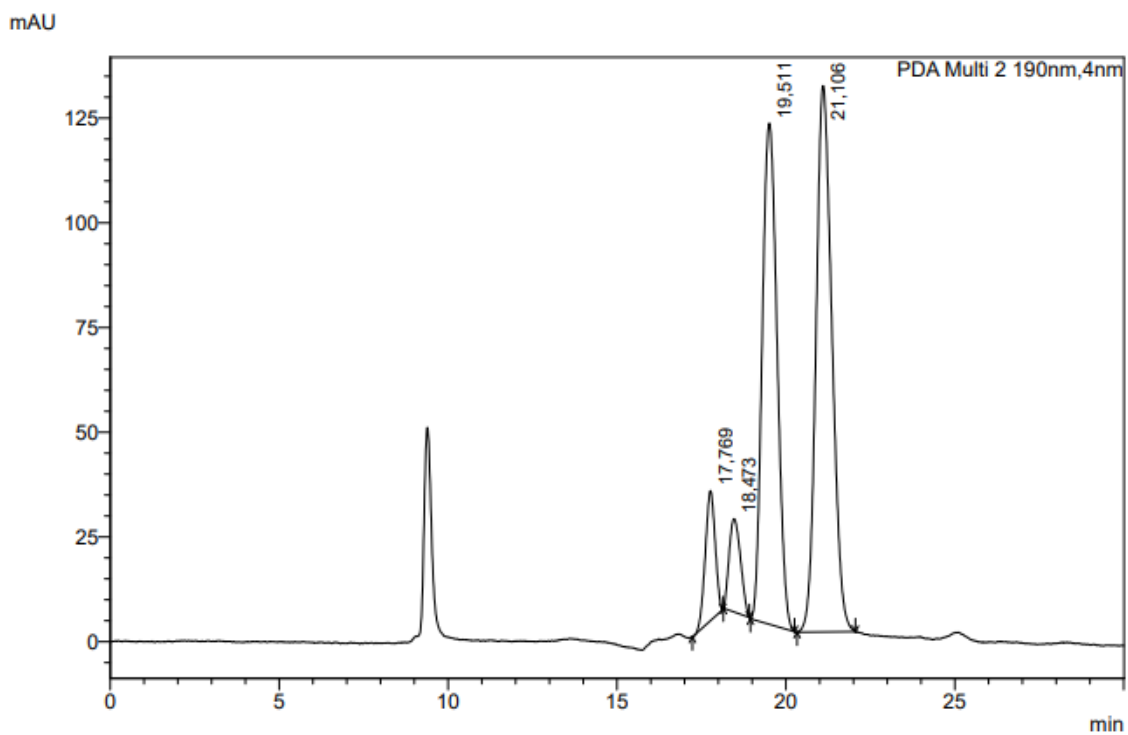
ZHONG, W. et al. Synergistic effect of photo-thermal catalytic glycerol reforming hydrogen production over 2D Au/TiO<sub>2</sub> nanoflakes. **Chemical Engineering Journal**, v. 446, p. 137063, 15 out. 2022b.

## APÊNDICE A

Figura 23 – Cromatogramas de coprodutos de oxidação do glicerol por CLAE (a) inicial e (b) final da reação.

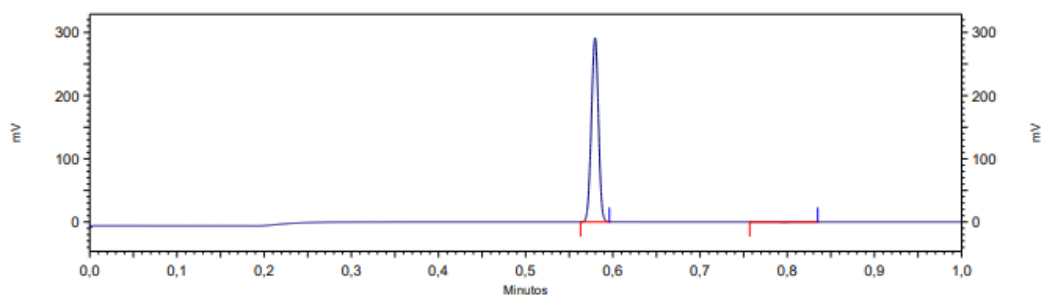


(a)



(b)

**Figura 24 – Cromatogramas de produção de H<sub>2</sub> por cromatografia gasosa a 40 °C.**



**Resultados Channel  
1, 10m PPU Heated  
Inj, Backflush, U.M.**

| Pk #   | Name               | Retention Time | Area     | Altura   |
|--------|--------------------|----------------|----------|----------|
| 1      | Hidrogénio         | 0,58           | 16514010 | 29136177 |
| 2      | Dióxido de Carbono | 0,81           | 30593    | 128      |
| Totais |                    |                | 16544603 | 29136305 |