



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

EMANOEL JESSÉ RODRIGUES SOUSA

**PRODUÇÃO DE H₂ VIA REFORMA FOTOCATALÍTICA DO GLICEROL SOBRE
CATALISADORES DE TiO₂ e Cu**

MARACANAÚ

2024

EMANOEL JESSÉ RODRIGUES SOUSA

**PRODUÇÃO DE H₂ VIA REFORMA FOTOCATALÍTICA DO GLICEROL SOBRE
CATALISADORES DE TiO₂ e Cu**

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.

Coorientador: Prof. Dr. Rinaldo dos Santos Araújo.

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)

S725p Sousa, Emanuel Jessé Rodrigues.
PRODUÇÃO DE H₂ VIA REFORMA FOTOCATALÍTICA DO GLICEROL SOBRE
CATALISADORES DE TiO₂ e Cu / Emanuel Jessé Rodrigues Sousa. - 2024.
78 f. : il.

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

Orientação: Prof. Dr. Bruno César Barroso Salgado.
Coorientação: Prof. Dr. Rinaldo dos Santos Araújo.

1. Fotocatálise. 2. Glicerol. 3. Otimização. 4. Hidrogênio. I. Título.

CDD 620.91

EMANOEL JESSÉ RODRIGUES SOUSA

PRODUÇÃO DE H₂ VIA REFORMA FOTOCATALÍTICA DO GLICEROL SOBRE
CATALISADORES DE TiO₂ e Cu

Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós-graduação em Energias Renováveis do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Energias Renováveis, área de concentração Energias Renováveis.

Aprovada em 08/02/2024.

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dr. Rinaldo dos Santos Araújo (Coorientador)
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará - IFCE

Prof. Dr. Francisco Eduardo Arruda Rodrigues
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará - IFCE

Prof. Dr. Antoninho Valentini
Universidade Federal do Ceará - UFC

EMANOEL JESSÉ RODRIGUES SOUSA

**PRODUÇÃO DE H₂ VIA REFORMA FOTOCATALÍTICA DO GLICEROL SOBRE
CATALISADORES DE TiO₂ e Cu**

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.

Coorientador: Prof. Dr. Rinaldo dos Santos Araújo.

Aos meus pais e irmão.
Ao meu grande companheiro.
A minha melhor amiga.

AGRADECIMENTOS

Ao Weider Loureto, meu companheiro e maior suporte.

Aos meus pais Suziane Rodrigues e Mauro Sousa e ao meu irmão Júnior pelo incentivo.

Aos meus amigos Mayara Mara e Jackson Sena.

Aos meus amigos dos Laboratórios de Tecnologia em Processos Ambientais (LTPA), Química Analítica e Microbiologia Ambiental (LAQAMB): Mariana Matos, Igor Barros, Matheus Porto, Ana Larícia, Erick França, Clemilton Rodrigues, Tomé Moura e Lázaro Henrique.

Aos amigos e colegas do Laboratório de Tecnologia Química (LTQ) do Instituto Federal do Ceará Campus Fortaleza (IFCE), principalmente a Tobias e Júlia.

Aos professores e bolsistas do LAQAMB pelo apoio, acolhimento, paciência e ensinamentos. Aos servidores e funcionários terceirizados do IFCE Campus Maracanaú que contribuíram igualmente e sem cessar com o meu trabalho.

Aos professores do Programa de Energias Renováveis do IFCE Campus Maracanaú (PPGER), e em especial aos meus orientadores: Bruno César Salgado e Rinaldo Araújo, que muito contribuíram com minha formação acadêmica.

A Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico (FUNCAP) e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

“We must reach far beyond our own lifespans.”

(Interstellar)

RESUMO

O hidrogênio é uma das alternativas complementares à crescente demanda por energia e o desenvolvimento de rotas não poluentes de síntese é essencial para implementação de uma economia a base de H₂. O emprego de materiais estáveis e de baixo custo, com características catalíticas satisfatórias, tornam a fotocatalise uma rota viável a obtenção de H₂. Neste contexto, o trabalho tem por objetivo avaliar a produção de H₂ a partir da reforma do glicerol utilizando catalisadores de TiO₂@Cu a 40°C. A otimização da geração de H₂ (r_{H2}, μmol.g⁻¹.h⁻¹) a 40°C foi avaliada a partir de quatro variáveis operacionais: percentual de Cu (A), concentração de glicerol (B), pH inicial (C) e dosagem de catalisador (D). A caracterização por microscopia eletrônica de varredura mostrou que o método de fotodeposição garantiu imobilização total e alta dispersão de Cu sobre TiO₂. A análise por difração de raios-X não apresentou qualquer formação cristalina do Cu e manteve somente a nanoestrutura de TiO₂. Os espectros de reflectância difusa dos catalisadores mostram um efeito significativo na redução do band-gap de TiO₂ pela presença do metal de 3,32 a 3,13 eV com 0,7% de Cu, com aumento eficiente da atividade catalítica em cerca de trinta e sete vezes. Sob o domínio de otimização (A: 0,7%, B: 10%, C: 9,0 e D: 1,0 g.L⁻¹) o catalisador apresentou mudanças relevantes na geração de H₂ sob intervalo de temperatura de 20 – 80°C, com resultado de cerca de 10.421 μmol.g⁻¹.h⁻¹ a 70°C e 1.003 μmol.g⁻¹.h⁻¹ a 20°C. O resultado é muito promissor e apresenta atividade comparável à de metais nobres, como a Pt e Au.

Palavras-chave: Fotocatalise. Glicerol. Otimização. Hidrogênio.

ABSTRACT

Hydrogen is one of the complementary alternatives to the growing demand for energy, and the development of non-polluting synthesis routes is essential for implementing a hydrogen-based economy. The use of stable and low-cost materials with satisfactory catalytic characteristics makes photocatalysis a viable route for H₂ production. In this context, the objective of the study is to evaluate the production of H₂ from glycerol reforming using TiO₂@Cu catalysts at 40°C. The optimization of H₂ generation (r_{H_2} , $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) at 40°C was assessed based on four operational variables: Cu percentage (A), glycerol concentration (B), initial pH (C), and catalyst dosage (D). Scanning electron microscopy characterization showed that the photodeposition method ensured total immobilization and high dispersion of Cu on TiO₂. X-ray diffraction analysis did not show any crystalline formation of Cu, maintaining only the TiO₂ nanostructure. The diffuse reflectance spectra of the catalysts demonstrated a significant effect on reducing the band gap of TiO₂ from 3.32 to 3.13 eV with 0.7% Cu, efficiently increasing the catalytic activity by thirty-seven times. Under the optimization conditions (A: 0.7%, B: 10%, C: 9.0, and D: 1.0 g.L⁻¹), the catalyst exhibited significant changes in H₂ generation over a temperature range of 20 – 80°C, with a result of approximately 10,421 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ at 70°C and 1,003 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ at 20°C. The result is very promising and shows activity comparable to noble metals such as Pt and Au.

Keywords: Photocatalysis. Glycerol. Optimization. Hydrogen.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Demanda de H ₂ em Mton por setor.....	20
Figura 2 – Esquema do processo fotocatalítico de produção de H ₂	24
Figura 3 – Posições de bandas de semicondutores típicos (Potencial vs NHE, em pH = 7,0)....	25
Figura 4 – Esquema de células de TiO ₂ em quatro fases cristalinas rutila, brookita e anatase. ..	26
Figura 5 – Esquemática de barreira de Schottky.....	28
Figura 6 – Catalisadores TiO ₂ @Cu sintetizados por fotodeposição metálica.....	31
Figura 7 – Reator de múltiplas reações simultâneas (MRS). (a) Reator MRS e (b) Compartimento reacional.....	32
Figura 8 – Espectro de lâmpada de xenônio (300 W) utilizadas em reações fotocatalíticas de produção de H ₂	33
Figura 9 – Resultados de SEM/EDS para catalisadores de (a) TiO ₂ @Cu _{0,3} , (b)TiO ₂ @Cu _{0,7} e (c) TiO ₂ @Cu _{1,1}	37
Figura 10 – Padrões de difração de raios-x para catalisadores TiO ₂ @Cu.....	39
Figura 11 – Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ e distribuição de diâmetro de poros do TiO ₂ (preto) e TiO ₂ @Cu: 0,3% (vermelho), 0,7% (verde) e 1,1% (azul).....	41
Figura 12 – Reflectância difusa e energia de band-gap para os catalisadores sintetizados.....	42
Figura 13 – Gráficos do modelo completo do estudo fatorial da evolução de H ₂ sobre TiO ₂ @Cu a partir da reforma fotocatalítica do glicerol. (a) Valores preditos e observados e (b) Probabilidade normal de resíduos.....	46
Figura 14 – Gráficos de modelo otimizado do estudo fatorial de evolução de H ₂ sobre TiO ₂ @Cu a partir da reforma fotocatalítica do glicerol: (a) Valores preditos e observados e (b) Probabilidade normal de resíduos.....	48
Figura 15 – Gráfico de Pareto para os efeitos significativos (p < 0,05) do modelo otimizado. ..	50
Figura 16 – Superfície de Resposta para r _{H2} em função da dosagem de catalisador e percentual de Cu (pH: 9,0 e concentração de glicerol: 10%).....	52
Figura 17 – Superfície de Resposta para r _{H2} em função da concentração glicerol e percentual de Cu (pH: 9,0 e dosagem de catalisador: 1,0 g.L ⁻¹).....	53
Figura 18 – Superfície de Resposta para r _{H2} em função da concentração glicerol e pH (Cu: 0,7% e dosagem de catalisador: 1,0 g.L ⁻¹).....	54
Figura 19 – Avaliação de estabilidade da evolução de H ₂ sobre TiO ₂ @Cu _{0,7}	57
Figura 20 – (a) Taxa de geração e (b) volume de H ₂ em função da temperatura (°C).....	58
Figura 21 – Perfis de (a) taxa instantânea de evolução de H ₂ (μmol.g ⁻¹) e volume de H ₂ (mL) produzido para o catalisador TiO ₂ @Cu _{0,7}	59
Figura 22 – Efeito da temperatura na taxa reacional de evolução de hidrogênio (r _{H2}).....	62
Figura 23 – Mecanismo de adsorção de glicerol em TiO ₂	63
Figura 24 – Mecanismo de oxidação de glicerol em TiO ₂	64
Figura 25 – Cromatogramas de evolução de H ₂ e CO ₂ por CG (a) 40 e (b) 70 °C.....	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Países com estratégias definidas para transição de H ₂	21
Tabela 2 – Potenciais de reações redox e radicalares das espécies de O ₂ e H ₂	24
Tabela 3 – Domínio de variáveis independentes para a evolução de H ₂ na reforma fotocatalítica do glicerol sobre catalisador de TiO ₂ @Cu.	34
Tabela 4 – Codificação de experimentos para estudo de evolução de H ₂ via reforma do glicerol usando TiO ₂ @Cu como catalisador.....	34
Tabela 5 – Tamanho médio de cristais e percentual de anatase de catalisadores.	40
Tabela 6 – Caracterização BET para catalisadores de TiO ₂ @Cu.	40
Tabela 7 – Respostas do planejamento experimental para evolução de H ₂ sobre TiO ₂ @Cu via reforma do glicerol. Volume da solução de glicerol = 25 mL, tempo de reação = 3 h, radiação = 300 W.	44
Tabela 8 – ANOVA do planejamento fatorial completo para a evolução de H ₂ sobre TiO ₂ @Cu.	45
Tabela 9 – ANOVA do modelo empírico otimizado para a evolução de H ₂ sobre TiO ₂ @Cu.	49
Tabela 10 – Níveis de variáveis para otimização de r _{H2}	55
Tabela 11 – Resultados comparativos dos experimentos de produção fotocatalítica de H ₂ deste trabalho e catalisadores de composição semelhante.....	56
Tabela 12 – Resultados comparativos dos experimentos de produção fotocatalítica de H ₂ deste trabalho e catalisadores de Pt e Au.....	60
Tabela 13 – Produtos de oxidação do glicerol identificados e quantificados.....	62
Tabela 14 – Subconjuntos de variáveis do modelo de produção fotocatalítica de H ₂ determinados por software Minitab.	75
Tabela 15 – Subconjuntos de variáveis do modelo de produção fotocatalítica de H ₂ determinados por software Minitab.	76

LISTA DE SIGLAS

CC	Camada de Condução
CCUS	<i>Carbon Capture Storage and Usage</i>
CV	Camada de Valência
<i>df</i>	<i>Degrees of Freedom</i>
HER	<i>Hydrogen Evolution Rate</i>
IEA	<i>International Energy Agency</i>
MRS	Múltiplas Reações Simultâneas
MS	<i>Mean Square</i>
NHE	<i>Normal Hydrogen Electrode</i>
PA	Padrão Analítico
PC	Ponto Central
pH	Potencial Hidrogeniônico
SS	<i>Sum of Squares</i>
TCD	<i>Thermal Conductivity Detector</i>
UV	Ultravioleta
VR	Valor Real

LISTA DE SÍMBOLOS

e^-	Carga eletrônica
h^+	Lacuna
β	Parâmetro ou coeficiente beta
Ltda.	Sociedade Limitada
λ	Comprimento de onda
ν	Frequência de onda
h	Constante de Planck
©	<i>Copyright</i>
%	Porcentagem
R^2	Coeficiente de determinação
W	Watts
°C	Graus Celsius

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 OBJETIVOS	18
2.1 Objetivo geral	18
2.2 Objetivos específicos.....	18
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	19
3.1 H ₂ como vetor energético	19
3.2 Fundamentos de Fotocatálise Heterogênea	23
3.3 Catalisadores de TiO ₂ e cocatalisadores metálicos.....	26
3.4 Glicerol como agente de sacrifício.....	28
4 MATERIAIS E MÉTODOS	31
4.1 Reagentes.....	31
4.2 Síntese dos Catalisadores	31
4.3 Caracterização de catalisadores	32
4.4 Estudos fotocatalíticos e análise de H ₂	32
4.5 Estudo cinético de evolução de H ₂	36
4.6 Produtos de oxidação do glicerol.....	36
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
5.1 Caracterização de catalisadores	37
5.1.1 SEM/EDS.	37
5.1.2 DRX	39
5.1.3 Análise textural.....	40
5.1.4 Reflectância difusa.....	41
5.2 Estudos de evolução do H ₂	43
5.2.1 Efeitos das variáveis	43
5.2.2 Superfícies de resposta	51
5.2.3 Desejabilidade e validação do modelo matemático.....	54
6 TESTE DE ESTABILIDADE.....	56
7 EFEITO DE TEMPERATURA E CINÉTICA DE EVOLUÇÃO DE H ₂	57
8 PRODUTOS DE OXIDAÇÃO DO GLICEROL.	62
CONCLUSÃO	65
REFERÊNCIAS	66
Apêndice A	75
Apêndice B	76
Apêndice C	77

1 INTRODUÇÃO

O aumento da demanda energética mundial durante os próximos 20 anos pode atingir valores da ordem de 35%, principalmente devido ao crescimento econômico dos países em desenvolvimento. O iminente esgotamento dos combustíveis fósseis e as crescentes exigências por políticas voltadas à sustentabilidade têm incentivado a maior oferta de fontes renováveis de energia mais eficientes (CHAUDRY; BAHRI; MOHEIMANI, 2015; JOHNSON; KJÄRSTAD; ROOTZÉN, 2019). Estima-se que ocorra a emissão anual de até 830 milhões de toneladas de CO₂ e CO para o meio ambiente (VAN DER SPEK et al., 2022).

O hidrogênio destaca-se como uma das principais alternativas aos derivados do petróleo, com capacidade de servir aos setores industrial, de transporte e até suprir o abastecimento doméstico. O H₂ como fonte de energia não produz gases de efeito estufa após sua combustão (SANTOS et al., 2020).

Atualmente, a principal tecnologia limpa empregada para produção de H₂ ocorre por via eletrolítica com o uso de sistemas energizados por fontes solar e eólica. Complementarmente, a fotocatalise heterogênea é uma técnica promissora no ramo de energias renováveis, baseando-se no uso de materiais semicondutores para a produção de H₂ (SERPONE, 2000; SURESH C. AMETA; RAKSHIT AMETA, 2018).

Quando expostos a fótons de energia igual ou superior à energia de *band-gap*, os fotocatalisadores têm seus elétrons da camada de valência excitados à camada de condução, produzindo pares portadores de cargas que atuarão no processo de evolução de H₂. Por outro lado, a rápida recombinação dos pares elétron/lacuna e a indisponibilidade de fotocatalisadores ativos sob luz visível para a produção de H₂ representam temas interessantes e imprescindíveis para pesquisas científicas.

A eficiência de evolução fotocatalítica de H₂ pode ser aumentada pela combinação de co-catalisadores e utilização de reagentes de sacrifício. O dióxido de titânio (TiO₂) é um semicondutor amplamente estudado e promissor para estudos fotocatalíticos no campo da produção de H₂. No entanto, seu valor de *band-gap* (3,2 eV) pode ser um limitante para o processo. A combinação com metais, como o cobre, reduz essa energia de transição aumentando a atividade fotocatalítica do semicondutor sob radiação no espectro do visível, como a luz solar.

Estudos relatam que Cu é um eficiente co-catalisador de baixo custo para produção de H₂ (JIANG et al., 2022; POLLAP et al., 2022). A dopagem de TiO₂ com um metal é, portanto, uma alternativa para produção fotocatalítica de H₂, uma vez que a boa

interação interfacial produzida pode facilitar a separação de cargas, reduzir a recombinação dos pares e^-/h^+ e *band-gap*, além de promover o aumento do número de sítios ativos.

Apesar de promissor, são poucos os estudos focados na dopagem de Cu sobre TiO₂ para produção fotocatalítica de H₂ a partir da reforma fotocatalítica de glicerol, bem como o efeito de suas variáveis reacionais e coprodutos formados (AVILÉS-GARCÍA et al., 2022; CLARIZIA et al., 2016; MARTÍN-GÓMEZ et al., 2023; MUSCETTA et al., 2020; SIAH et al., 2016).

O glicerol é um subproduto oriundo da transesterificação de triglicerídeos na indústria do biodiesel e devido a sua variação de preços decorrente do aumento de oferta, tem sido tratado como rejeito. O glicerol possui hidrogênios alfas (adjacentes ao grupo funcional) em sua estrutura química que favorecem a sua desidrogenação fotocatalítica e, portanto, tem grande potencial como agente de sacrifício na produção de H₂ (CHILAKAMARRY et al., 2021; PAYORMHORM; IDEM, 2020).

Nesse contexto, este trabalho visa avaliar a produção de H₂ via reforma fotocatalítica do glicerol utilizando TiO₂ como catalisador e Cu como dopante. O estudo se insere como fonte de contribuição ao conhecimento das tecnologias energéticas e renováveis que usam o hidrogênio como substrato ativo.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar o potencial de catalisadores de $\text{TiO}_2@\text{Cu}$ na produção de H_2 usando o glicerol como agente de sacrifício.

2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar e caracterizar catalisadores de TiO_2 dopados com Cu ($\text{TiO}_2@\text{Cu}$) para aplicação no processo de reforma fotocatalítica do glicerol;
- Otimizar os parâmetros reacionais de produção fotocatalítica de H_2 segundo planejamento fatorial com metodologia de superfície de resposta (MSR);
- Propor um modelo de regressão baseado no método de *step-wise* para a evolução de H_2 ;
- Investigar a cinética reacional de produção de H_2 sobre $\text{TiO}_2@\text{Cu}$ a diferentes temperaturas;
- Identificar e quantificar os principais coprodutos do glicerol.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 H₂ como vetor energético

O hidrogênio é um dos elementos mais abundantes na Terra, sendo encontrado majoritariamente ligado a outros compostos. O H₂ molecular está presente na atmosfera em uma escala inferior a 1,0% da composição do ar, e sua maior fonte de produção concentra-se nas tecnologias de reforma a vapor do CH₄, podendo também ser obtido a partir de transformações da biomassa e da quebra da molécula de H₂O (SADIK-ZADA, 2021).

Cerca de 120 Mt de H₂ são produzidos anualmente, o que equivale a cerca de 14,4 EJ ou 4000 TWh. Cerca de 95% do H₂ é produzido a partir do gás natural e carvão e atualmente a produção de H₂ a partir de fontes renováveis ainda é inferior a produzida por combustíveis fósseis (Agência Internacional de Energia, 2022).

O H₂ é caracterizado como um portador de energia de alta qualidade com emissão líquida zero de CO₂. Sua capacidade calorífica em base mássica é de cerca de 140,4 MJ/kg contra 48,6 MJ/kg da gasolina. No entanto, dada a sua baixa densidade, há a necessidade de um volume elevado de H₂ para o mesmo equivalente do combustível fóssil em função da capacidade calorífica em razão do seu volume (8,497 MJ/m³ para o H₂ e 31,15 MJ/m³ da gasolina), o que pode acarretar dificuldades para transporte e armazenamento (KAKOULAKI et al., 2021).

O hidrogênio é o combustível cuja relação custo-eficiência tem potencial como combustível do futuro, dadas suas características físico-químicas que o tornaria competitivo frente a outras fontes energéticas. Neste âmbito, destacam-se: sua abundância ímpar na natureza, sua alta capacidade calorífica mesmo com baixo peso molecular, sua obtenção a partir de fontes sustentáveis e, diferente dos combustíveis fósseis, é um portador de energia com o benefício de produzir apenas água após combustão (ABE et al., 2019).

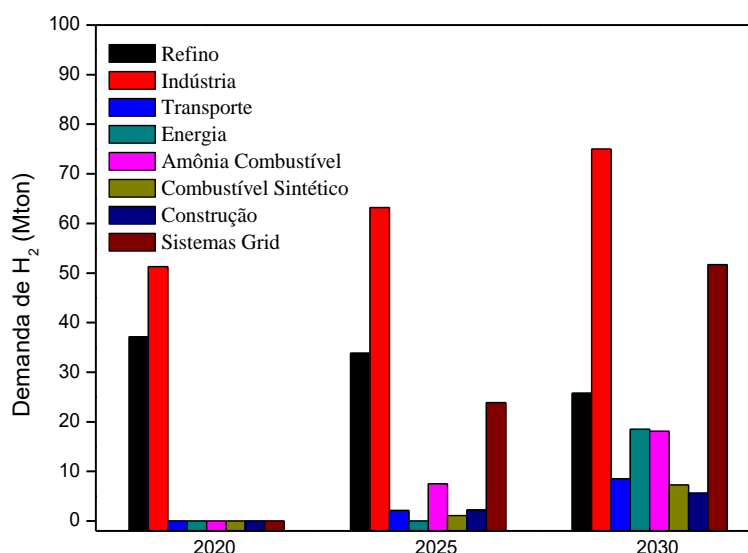
Como um vetor de transição, o H₂ atualmente enfrenta dificuldades pela disparidade de preços que o torna menos competitivo frente às demais fontes energéticas, principalmente pela ausência de tecnologias compatíveis. Atualmente poucos projetos que trabalhem em escala comercial de produção de H₂ estão disponíveis no escopo energético.

Schenckery et al., (2022) traçaram um plano cujas políticas de incentivos devem tornar o H₂ mais competitivo e rentável. Este plano determina mecanismos capazes de incentivar o desenvolvimento de um eixo tecnológico a base de H₂ e se constitui de:

- 1) Certificação, reconhecendo a redução da emissão de carbono para o H₂ produzido por fontes renováveis;
- 2) Diminuição do risco de investimento para implementação de tecnologias a base de H₂ a curto, médio e longo prazo;
- 3) Incentivo a pesquisa e desenvolvimento (P&D).

O processo de transição para o H₂ tem como base a neutralidade de carbono, com um sistema de trocas de CO₂ e mercado de preços para direito de emissão de CO₂ e outras externalidades negativas (poluição) e positivas (armazenamento subterrâneo de CO₂). A Agência Internacional de Energia (*International Energy Agency, IEA*) (2021) estima que, com as políticas de neutralidade de carbono, a demanda de H₂ aumentaria em 100% já no ano de 2030 em relação a 2020 (Figura 1).

Figura 1 – Demanda de H₂ em Mton por setor.



Fonte: IEA (2021)

Avaliando as políticas de neutralidade de carbono, alguns países já contam com planos estratégicos focados na transição de combustíveis fósseis a H₂. O relatório de contexto global de H₂ da IEA (2021) destaca alguns dos projetos já concebidos e são apresentados na Tabela 1, com suas principais finalidades e fontes de obtenção.

Tabela 1 – Países com estratégias definidas para transição de H₂.

País	Documento, ano	Produção	Finalidade	Investimento inicial
Austrália	<i>National Hydrogen Strategy</i> , 2019	Carvão com CCUS* Eletrólise Gás Natural com CCUS	Predial, eletricidade, exportação, indústria, navegação e transporte	USD 0,9 bilhões
Canadá	<i>Hydrogen Strategy for Canada</i> , 2020	Biomassa Eletrólise Gás Natural com CCUS Petróleo com CCUS	Predial, eletricidade, exportação, indústria, mineração, refino, navegação e transporte	USD 19 milhões
União Europeia	<i>EU Hydrogen Strategy</i> , 2020	Eletrólise Gás Natural com CCUS	Indústria, químicos e transporte	USD 4,3 bilhões
França	<i>Hydrogen Deployment Plan</i> , 2018 <i>National Strategy for Decarbonized Hydrogen Development</i> , 2020	Eletrólise	Indústria, refino e transporte	USD 8,2 bilhões
Alemanha	<i>National Hydrogen Strategy</i> , 2020	Eletrólise	Aviação, eletricidade, indústria, refino, navegação e transporte	USD 10,3 bilhões
Japão	<i>Strategic Roadmap for Hydrogen and Fuel Cells</i> , 2019 <i>Green Growth Strategy</i> , 2020, 2021 (revised)	Eletrólise Fósseis com CCUS	Predial, eletricidade, indústria do aço, químicos, navegação e transporte	USD 6,5 bilhões
Coréia do Sul	<i>Hydrogen Economy Roadmap</i> , 2019	Eletrólise Gás Natural com CCUS	Predial, eletricidade e transporte	USD 2,2 bilhões
Portugal	<i>National Hydrogen Strategy</i> , 2020	Eletrólise	Eletricidade, indústria e transporte	USD 1,0 bilhão
Reino Unido	<i>UK Hydrogen Strategy</i> , 2021	Eletrólise Gás Natural com CCUS	Aviação, predial, eletricidade, indústria, refino e transporte	USD 1,3 bilhões

*CCUS: Carbon Capture Usage and Storage

Fonte: IEA (2021).

Todos os países listados apresentam em seu plano estratégico métodos de produção de H₂ por eletrólise. Alguns incluem a produção via reforma de combustíveis

fósseis com captura de CO₂. A eletrólise é a tecnologia mais eficiente de produção de H₂ e quando combinada a fontes renováveis de produção de energia, como solar e eólica, torna-se uma fonte limpa para separação de H₂O. A eletrólise é um aparato com potencial de aplicação comercial capaz de produzir H₂ puro a partir de variados sistemas aquosos e são categorizados de acordo com as condições de operação (HUGHES et al., 2021; ZHOU et al., 2018a).

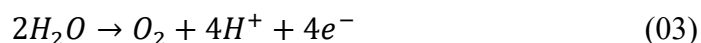
A reação de divisão da água (*water splitting*) é generalizada na reação global da Eq. 1. Das meias celas derivam os gases H₂ e O₂ e configuram, respectivamente, as reações catódicas e anódicas de separação da H₂O (Equações 1 – 3) (THEERTHAGIRI, et al., 2020)Clique ou toque aqui para inserir o texto..



Semirreação catódica (H⁺/H₂):



Semirreação anódica (O₂/H₂O):



Eletrolisadores de H₂O possuem configurações alcalinas (ASIRI et al., 2022), de óxidos (GOMEZ VIDALES; OMANOVIC, 2018) ou membranas (HUANG et al., 2021) e requerem uma fonte externa de energia para desencadear a separação da água (BENCK et al., 2014). A divisão é uma reação endergônica ($\Delta G = +237,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$) e sob condição termodinâmica padrão, é necessário um potencial de 1,23 V para desencadear a reação. Devido a cinética lenta, catalisadores são necessários sobre as superfícies dos eletrodos, mas de modo geral a eletrólise da água requer voltagens de 1,8 – 2,5 V (RAHMAN; KIBRIA; MULLINS, 2020; WU et al., 2021).

A semirreação catódica é parte chave da reação de evolução ou taxa de evolução de H₂ (*Hydrogen Evolution Rate*, HER). A cinética é pouco suscetível às condições eletroquímicas, sendo o fator chave a estrutura cristalina do eletrocatalisador (CHEN; MUCKERMAN; FUJITA, 2013; SHEN et al., 2022).

Sistemas híbridos de eletrolisadores e fontes renováveis de energia já são tecnologias bem desenvolvidas. Sua combinação é, atualmente, a alternativa sustentável mais eficiente para produção de H₂ sem emissões significativas de CO₂ na atmosfera. Eólica e solar são as principais fontes utilizadas em sistemas eletrolíticos híbridos devido à alta disponibilidade. Outras fontes alternativas são a biomassa e geotérmica. Devido as

flutuações características das fontes eólicas e solar, eletrolisadores necessitam de adaptação para operação (BRAUNS; TUREK, 2020; GAHLEITNER, 2013).

Apesar da eletrólise ser uma técnica madura para produção de H₂, atualmente são desenvolvidos extensos estudos sobre fotocatalise para a produção de H₂. Catalisadores fotoativos são sintetizados para que a produção de H₂ pela divisão da água ocorra *in situ* na presença de um agente de sacrifício que aumente a cinética de produção do gás. A principal vantagem desta técnica está na possibilidade de se trabalhar com poluentes que são degradados à medida que auxiliam na geração de H₂ (VILLA et al., 2013).

3.2 Fundamentos de Fotocatálise Heterogênea

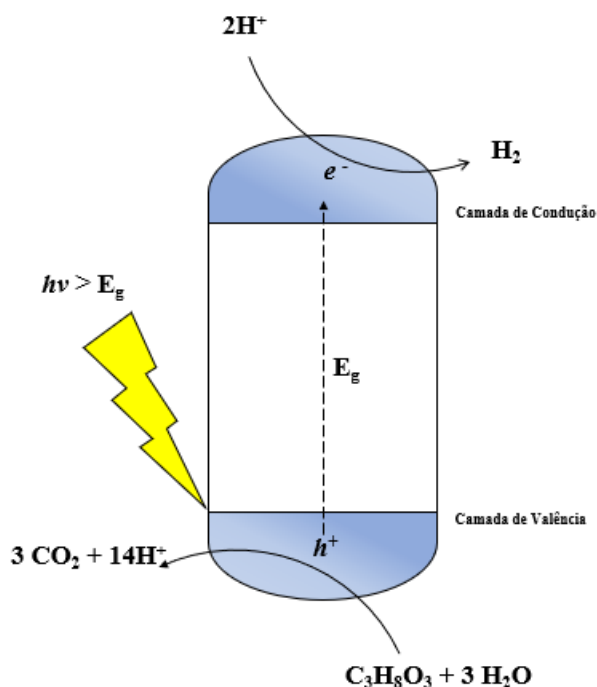
A fotocatalise heterogênea baseia-se nos fenômenos catalíticos promovidos pela absorção de luz por um semicondutor, o fotocatalisador. A mudança da taxa de uma reação, ou iniciação sob luz visível, ultravioleta ou infravermelho, promove a ativação do catalisador que participa na transformação química de reagentes em produtos (FU; LI; LI, 2019; RAHMAN; KIBRIA; MULLINS, 2020).

Catalisadores, como o TiO₂, quando irradiados por fótons de energia igual ou superior à energia do seu *band-gap* têm seus elétrons da camada de valência (CV) excitados à camada de condução (CC). O ganho de energia promovido pela luz gera o deslocamento do elétron excitado (e^-), deixando uma lacuna (h^+) na CV (Equação 04). Grande parte dos pares e^-/h^+ irão se recombinar (Equação 5), no entanto, alguns dos pares podem migrar até a superfície do catalisador, onde poderão iniciar uma série de reações com as espécies químicas adsorvidas na superfície do catalisador (ACAR; DINCER; ZAMFIRESCU, 2014; FAJRINA; TAHIR, 2019).



O processo fotocatalítico (Figura 2) acontece de acordo com as etapas: (1) absorção de fóton, (2) geração de portadores de cargas excitados, (3) separação dos pares e^-/h^+ , (4) migração para superfície, (5) recombinação de pares no bulk, (6) recombinação de pares na superfície e (7) captura das cargas por sítios de oxidação e redução (LI; YU; JIANG, 2020).

Figura 2 – Esquema do processo fotocatalítico de produção de H₂.



Fonte: Autor (2024).

Termodinamicamente, as reações sobre a superfície do catalisador somente ocorrem quando o seu potencial redox estiver entre os potenciais da CC e CV do semicondutor. Algumas reações para espécies químicas de O₂ e H₂ são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Potenciais de reações redox e radicalares das espécies de O₂ e H₂.

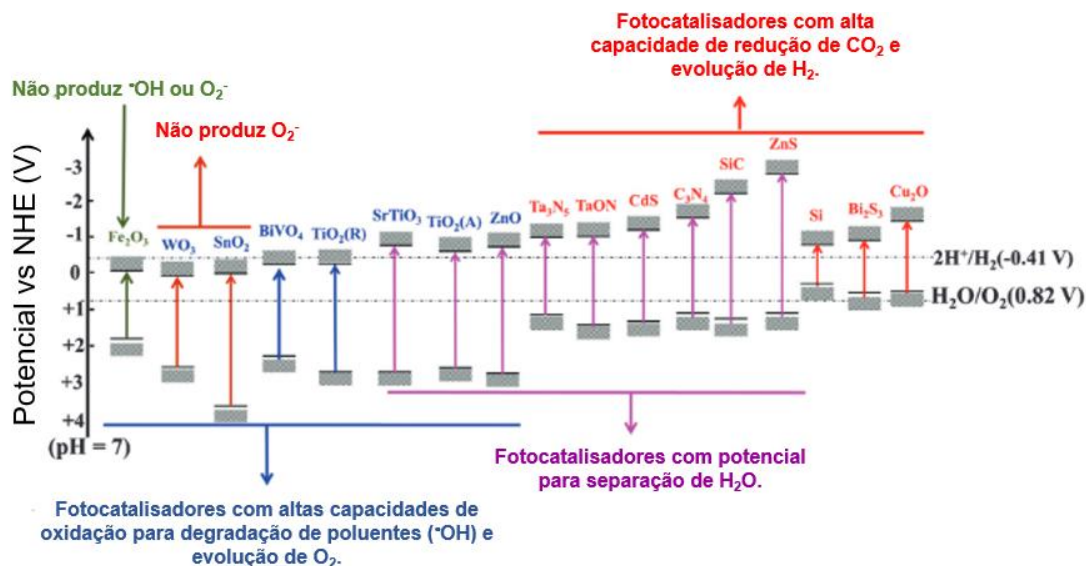
Reação	E ⁰ (V) vs NHE em pH = 0
H₂	
$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_{2(g)}$	0,000
O₂ e Espécies Reativas de Oxigênio	
$O_{2(g)} + e^- \rightarrow O_2^{\bullet-}(aq)$	-0,330
$O_{2(g)} + H^+ + e^- \rightarrow HO_2^{\bullet}(aq)$	-0,046
$HO_2^-(aq) + H_2O + e^- \rightarrow HO^{\bullet} + 2OH^-$	0,184
$4OH^- + 4h^+ \rightarrow O_{2(g)} + 2H_2O(aq)$	0,401
$2H_2O(aq) + 4h^+ \rightarrow O_{2(g)} + 4H^+$	1,229
$OH^- + h^+ \rightarrow HO^{\bullet}$	2,690

Fonte: Adaptado de Li, Yu e Jiang (2020).

Bandas de condução mais negativas em semicondutores são mais favoráveis a reações de redução, enquanto bandas de valência mais positivas são mais favoráveis a

redações de oxidação. A posição das bandas de alguns semicondutores é apresentada na Figura 3.

Figura 3 – Posições de bandas de semicondutores típicos (Potencial vs NHE, em pH = 7,0).



Fonte: Adaptado de Li; Yu; Jaroniec, 2016.

Catalisadores cujas bandas de valência apresentam potencial mais positivo são potencialmente adequados para degradação de compostos orgânicos. BiVO₄, TiO₂, SrTiO₃ e ZnO são adequados para geração de espécies reativas de O₂, como HO• e O₂•⁻.

Os semicondutores com bandas de condução de potencial mais negativo são mais adequados para promover as reações de redução. ZnS, SiC, g-C₃N₄, Cu₂O são típicos fotocatalisadores utilizados para evolução de H₂ e redução de CO₂. TiO₂ é um material adequado para ambos os processos redox, no entanto, rutila é potencialmente mais adequado para reações oxidativas enquanto a anatase para redutoras.

De modo geral, catalisadores com CV muito positivas e CC muito negativas apresentam alta energia de band-gap, o que limita sua atividade sob luz visível. Propriedades termodinâmicas não são os fatores limitantes da eficiência fotocatalítica, há a influência da capacidade de adsorção, morfologia superficial/interfacial, cristalinidade e composição (LI; YU; JARONIEC, 2016).

Reações não espontâneas como a evolução de H₂ tendem a gerar acúmulo de cargas sobre a superfície de fotocatalisadores, o que acelera a recombinação dos pares. Outro efeito é a instabilidade do catalisador devido a sua fotocorrosão, que diminui sua atividade. Para aumentar a separação de cargas e a eficiência fotocatalítica, a presença de

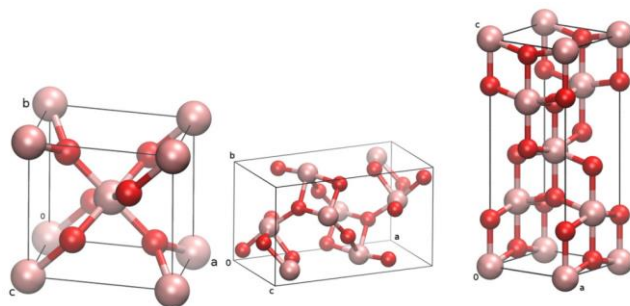
um co-catalisador é requerida que age como armadilha de elétrons, reduzindo a taxa de recombinação dos pares, aumento a fotoestabilidade, área superficial e sítios ativos (TAHIR, 2019; ZHONG et al., 2021).

3.3 Catalisadores de TiO₂ e cocatalisadores metálicos.

A fotocatalise heterogênea é uma tecnologia ascendente atraente para tratamento de efluentes devido a sua alta eficiência para degradação de poluentes orgânicos em sistemas aquáticos onde destaca-se a ampla utilização do dióxido de titânio (TiO₂). O TiO₂ é um semicondutor de ampla disponibilidade e sua aplicação se estende a diversos segmentos da indústria, como pigmentos de tintas, cosméticos, pilhas, aplicações fotovoltaicas e processos fotocatalíticos, onde destaca-se pela sua eficiência e estabilidade (GONZÁLEZ-BURCIAGA et al., 2020; REGHUNATH; PINHEIRO; KR, 2021).

O TiO₂ se apresenta em três diferentes fases cristalinas: rutila (tetragonal), anatase (tetragonal) e brookita (ortorrômbica). Esta última é de natureza metaestável e de difícil síntese com elevada pureza. As diferentes fases de TiO₂ apresentam distintos níveis de energias (anatase – 3,2 eV, rutila – 3,0 eV e brookita – 3,3 eV) que apresentam atividade restrita ao espectro UV (BAKBOLAT et al., 2020).

Figura 4 – Esquema de células de TiO₂ em quatro fases cristalinas rutila, brookita e anatase.



Fonte: Moellmann et al. (2012).

As características físico-químicas do material geralmente são apontadas como os principais fatores responsáveis por sua atividade catalítica, como morfologia, tamanho de partícula, energia de band-gap e porosidade. No entanto, as diferentes fases cristalinas que compõe o material também contribuem para sua eficiência. A combinação das fases estáveis de TiO₂ (anatase e rutila) é conhecida como um importante fator de desempenho na atividade fotocatalítica, a separação de cargas devido ao contato eficiente entre as

diferentes fases é apontada como justificativa (LIU et al., 2021b). Outros autores apontam a diferença dos níveis de energia das camadas de condução (KHO et al., 2010). Apesar do efeito sinérgico, as reações ocorrem principalmente nos sítios da fase anatase (SU et al., 2011).

Tipicamente, sob irradiação com energia adequada, os elétrons excitados de TiO₂ podem promover a produção de H₂. No entanto, a simples combinação de fases não é suficiente para uma atividade eficiente do catalisador e, portanto, a modificação do TiO₂ com espécies químicas que auxiliem a separação de cargas é um tópico relevante na fotocatalise (FAN et al., 2011).

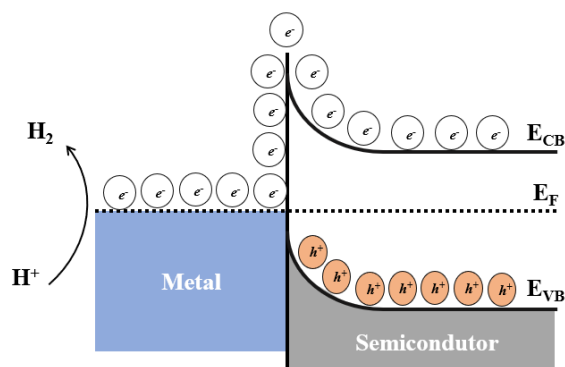
O emprego de co-catalisadores é a técnica comumente utilizada, com destaque para a dopagem com metais (Pt, Ru, Au, Ni, Ag e Cu), dopagem com nitrogênio, a heterojunção com semicondutores tipo g-C₃N₄, SnO₂ e CdS e a sensibilização com corantes, tal como a cianina e seus derivados (ALMAZROAI et al., 2022; ANSARI et al., 2016).

Dopagens metálicas em TiO₂ têm demonstrado capacidade superior em promover a produção fotocatalítica de H₂. Metais atuam eficientemente na separação de cargas e criação de sítios ativos. A atividade do cocatalisador sobre TiO₂ depende principalmente do tamanho das partículas metálicas depositadas no semicondutor, do seu grau de dispersão e do grau de interação do metal e semicondutor (SUI et al., 2017; XIA et al., 2022).

Sob contato adequado, a barreira Schottky (Figura 5) retém os elétrons excitados da camada de valência devido a interação semicondutor – metal. O mecanismo se baseia no dobramento das bandas com mudança na energia do semicondutor devido à presença de um campo elétrico com a transferência de carga entre o metal e o semicondutor. Como os níveis de Fermi dos metais são geralmente mais baixos e suas funções de trabalho são elevadas, a transferência de elétrons ocorre de maneira efetiva do TiO₂ ao metal, o que reduz a recombinação de pares eletrônicos (e^-/h^+) (KUMARAVEL et al., 2019).

Zhu et al. (2019) reportam o Cu como um eficiente cocatalisador para evolução de H₂, com produção de cerca de 6.046 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, superior em vinte três vezes a produção de TiO₂. O aumento significativo da produção de H₂ é atribuído à formação de barreira de Schottky.

Figura 5 – Esquemática de barreira de Schottky.



E_{CB} = Energia da camada de condução, E_{VB} = energia da camada de valência e E_F = Energia de Fermi.
Fonte: Adaptado de Kumaravel *et al.* (2019).

Clique ou toque aqui para inserir o texto. Hou et al. (2016) descrevem uma contribuição significativa da heterojunção ternária de TiO_2 , CuO e Cu , que aumentaram de maneira eficiente a produção de H_2 quando comparado ao TiO_2 , de $243,2 \mu\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$, para cerca de $851,3 \mu\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$.

De maneira semelhante, Qiu et al., (2022) utilizando um componente ternário de Cu , CuO e TiO_2 foram capazes de obter uma produção de H_2 de cerca de $12.000 \mu\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$, quantidade quatro vezes superior a TiO_2 .

Lou et al. (2018) relatam o Cu como importante elemento na atividade fotocatalítica de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$. Os autores reportam que apenas Cu_2O apresenta atividade sob luz visível, com baixa performance na evolução de H_2 de cerca de $8 \mu\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$. No entanto, há significativo aumento da produção de H_2 ($189 \mu\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$) devido ao efeito da dopagem do catalisador com Cu como eficiente sítio catalítico para promoção de H_2 .

3.4 Glicerol como agente de sacrifício.

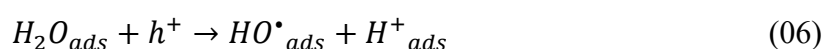
O glicerol é um componente de ampla aplicação em setores da indústria como a de alimentos, farmacêutico, cosmético e têxtil. A sua versatilidade o torna um importante material para a conversão de componentes de alto valor agregado, como os acetais, dihidroxiacetona, ácido láctico, etileno glicol e hidrogênio (CAZUMBÁ et al., 2022; KAUR et al., 2020; LIMA et al., 2022).

No entanto, com o aumento da atividade das biorefinarias, a produção de glicerol aumentou significativamente cujos efeitos econômicos o tornaram menos atrativo. A composição de cerca de 10% do biodiesel produzido o torna um rejeito com potencial nocivo ao meio ambiente (ALMEIDA; FÁVARO; QUIRINO, 2012; CHILAKAMARRY

et al., 2021). O glicerol cru obtido da esterificação inclui uma parcela significativa, de 2 a 30% de impurezas, como metanol, sais orgânicos e inorgânicos, sabões e glicerídeos (VIVEK et al., 2017).

Desenvolver novas rotas de aproveitamento da biomassa reduz o estresse sobre o ambiente, aumenta a produtividade e possibilita o desenvolvimento de um novo mercado consumidor para os subprodutos das biorefinarias.

A taxa de evolução de H₂ por separação da água é extremamente lenta (Equações 6 a 8), o que torna o processo pouco eficiente. Em contrapartida, o uso de agentes de sacrifício para aumentar a produção fotocatalítica de H₂ é um artifício comumente utilizado.



Os agentes de sacrifício são espécies químicas facilmente oxidáveis que atuam como doadores de elétrons nas bandas de valência, alterando a cinética de recombinação de e^-/h^+ e aumentando a atividade fotocatalítica nas reações de geração de H₂. Metanol, trietanolamina e glicerol são doadores de elétrons usualmente empregados (CHUNG et al., 2020; KOZLOVA et al., 2021; SHIMOYAMA et al., 2021; TAHIR, 2019; ZHOU et al., 2018b).

A ausência de agentes redutores geralmente tende a aumentar a produção de espécies radicalares como na Equação 6. Desse modo, um dos fatores mais importantes na escolha dos agentes de sacrifício deriva de seu potencial de oxidação/redução. Os potenciais redox das espécies doadoras são, por natureza química, mais negativos que as camadas de condução dos catalisadores e mais positivos que as camadas de valência, o que garante o consumo das lacunas e redução da taxa de recombinação eletrônica (WANG et al., 2017).

Yang et al. (2009) avaliaram a atividade de CuFe₂O₄ como catalisador para evolução fotocatalítica de H₂ utilizando ácido oxálico como agente de sacrifício. Testes iniciais realizados sem o ácido oxálico não apresentaram qualquer evolução de H₂, no entanto, em função da concentração de ácido oxálico a produção de H₂ aumentou significativamente, indicando que o composto age de maneira eficiente na reação fotocatalítica.

Liu et al. (2021a) estudaram a evolução de H₂ por fotocatalise com catalisadores de Au/TiO₂ e concluíram que o efeito da adição de um doador de elétrons foi responsável pelo aumento da produção de H₂ em 60%. O metanol utilizado como agente redutor agiu eficientemente na captura de h^+ , reduzindo a taxa de recombinação de pares eletrônicos. Shen e Henderson, (2011) relatam que h^+ tendem a ser facilmente capturados por grupos metoxilas adsorvidos na superfície de TiO₂ e não por moléculas de metanol. Isso decorre devido a coadsorção de espécies de oxigênio que incitam a clivagem de O–H da molécula de metanol.

Zhu et al., (2019) ainda reportam que a eficiência de evolução fotocatalítica de H₂ não depende apenas do potencial redox do reagente de sacrifício, mas da natureza do fotocatalisador e sua interação com o grupo químico do doador de elétrons e do estágio da reação.

O glicerol é um dos compostos mais utilizados como agente de sacrifício devido a sua baixa toxicidade, custo reduzido e relativa abundância derivada de biorefinarias (ANITHA; KAMARUDIN; KOFLI, 2016). Como um poliálcool, ele é capaz de formar adsorção bi ou tridentadas sobre a superfície do catalisador e capturar h^+ pelas espécies de oxigênio na interface sólido – líquido. Além de promover a evolução de hidrogênio, o glicerol é um excelente candidato para reações seletivas para obtenção de produtos de alto valor agregado, como a dihidroxiacetona, gliceraldeído, ácido glicólico, glicolaldeído e propileno glicol (MASLOVA et al., 2021; PANAGIOTOPOULOU; KARAMEROU; KONNDARIDES, 2013).

Em contrapartida ao processo de divisão fotocatalítica da água, o glicerol atua como um eficiente doador de elétrons, o que favorece a evolução de H₂. Apesar da reação produzir os íons hidrônio necessários para a produção fotocatalítica de hidrogênio, o emprego de agentes de sacrifício que apresentam em sua estrutura α -H é extremamente eficaz para aumentar a evolução de H₂.

Chen et al. (2015) estudaram a produção fotocatalítica em catalisadores de TiO₂ e Au e foi observada uma relação significativa entre a produção de H₂ e a quantidade de hidrogênios alfa. Os resultados ainda confirmam que grupos –OH da molécula desempenham o papel crucial na adsorção sobre TiO₂, o que sugere um efeito significativo da polaridade da solução e da superfície do catalisador. Isso explica por que o glicerol apresenta uma excelente performance na produção fotocatalítica de H₂. A interação entre os pares isolados do grupo –OH do glicerol e os orbitais *3d* desocupados de Ti é uma das principais interações que garante essa eficiência.

Yang, Chang e Idriss, (2006) propuseram que a etapa limitante da produção de H₂ decorre da dissociação de H dos grupos hidroxilas em uma interação ácido-base com os átomos de oxigênio de TiO₂. O mecanismo de oxidação inicia pela dissociação de prótons seguida pela interação mono ou bidentadas do oxigênio (com orbitais vazios 3d de Ti), o que garante contato eficiente da molécula para captura das lacunas oxidantes.

Gu et al. (2011) propuseram mecanismo semelhante para a adsorção de 2-propanol em TiO₂ e relataram mecanismos de adsorção da forma dissociada da molécula e a interação não dissociada com vacâncias de oxigênio de TiO₂. No entanto, Di Valentin e Fittipaldi (2013) relataram que a oxidação iniciada pela dissociação de prótons ocorre por um menor custo energético quando comparada a do glicerol não dissociado.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

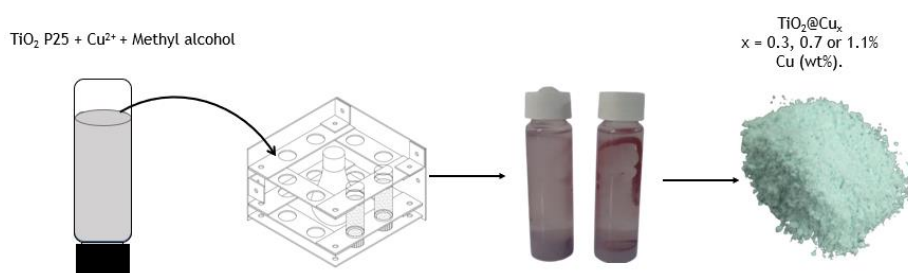
4.1 Reagentes

Álcool metílico PA e glicerina PA foram fornecidos pela Êxodo Científica. Cu(NO₃)₂.3H₂O, H₂SO₄ e NaOH foram adquiridos da Dinâmica Ltda e usados sem qualquer processo adicional de purificação. AEROXIDE® TiO₂ Degussa P25 foi gentilmente fornecido pela Evonik.

4.2 Síntese dos Catalisadores

A dopagem de Cu foi realizada a partir de adsorção de íons Cu²⁺ sobre 500 mg de TiO₂ dispersos em 25 mL de metanol, que atuou como redutor das lacunas oxidativas, auxiliando na deposição de Cu. O tempo de contato foi mantido em 2 h sob agitação a 160 rpm, seguida por fotodeposição a partir de irradiação com lâmpada de xenônio de 300 W durante 3h. Por fim, o sólido foi submetido a lavagem, centrifugação e secagem a 80°C por 24h (Figura 6). O material obtido foi denominado genericamente de TiO₂@Cu_x (onde x = 0,3, 0,7 ou 1,1% m/m).

Figura 6 – Catalisadores TiO₂@Cu sintetizados por fotodeposição metálica.



Fonte: Autor (2024).

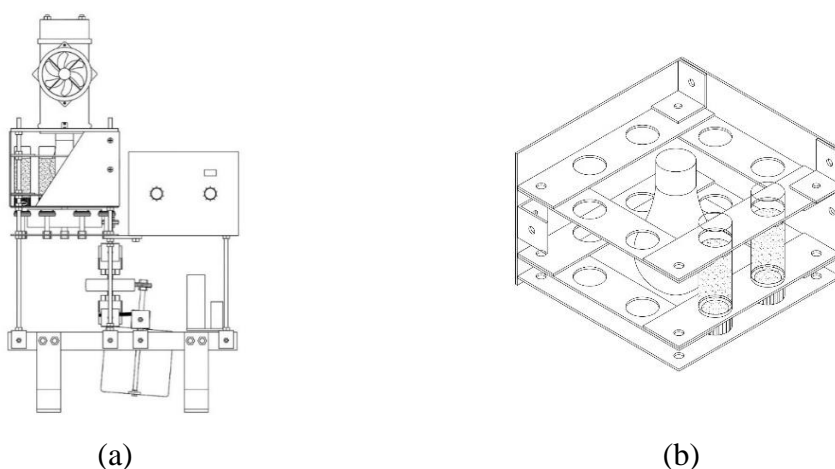
4.3 Caracterização de catalisadores

A análise de microscopia eletrônica de varredura (SEM/MEV) foi realizada em equipamento FEG Quanta 450 com EDS/EBDS operando a 10 kV e $2,27 \times 10^{-7}$ Pa. As medidas de difração de raios-X foram realizadas em difratômetro (DRX) PANalytical Xpert Pro MPD em intervalo angular (2θ) de $10 - 90^\circ$ com $\text{Cu K}\alpha$, 40 kV e 45 mA. A caracterização textural dos materiais sintetizados foi feita por medidas de área superficial específica e porosidade, realizadas a partir de experimentos de adsorção/dessorção de N_2 a 77K, em um equipamento Autosorb iQ3 (Quantachrome Instruments). As amostras foram previamente degaseificadas sob pressão reduzida a 200°C por 2h. Os modelos de BET (Brunauer – Emmet – Teller) e BJH (Barret – Joyner – Halenda) foram usados para interpretação dos dados. O espectro de reflectância difusa dos fotocatalisadores de $\text{TiO}_2@\text{Cu}$ foi obtido em espectrofotômetro Thermo Evolution 300 com varredura espectral de 220 a 800 nm. A determinação do band-gap dos materiais foi definida empregando-se uma equação matemática (Kubelka – Munk).

4.4 Estudos fotocatalíticos e análise de H_2

As reações de otimização da evolução de H_2 foram conduzidas em reator fotocatalítico de múltiplas reações simultâneas (Figura 7), patente BR 1020210170980, durante 3h. O volume das soluções foi mantido em 25 mL, a temperatura empregada foi de 40°C , resultante da lâmpada de xenônio 300 W acoplada ao reator MRS. O pH adequado das soluções de cada experimento foi ajustado por soluções aquosas de H_2SO_4 e NaOH 0,01 M.

Figura 7 – Reator de múltiplas reações simultâneas (MRS). (a) Reator MRS e (b) Compartimento reacional.

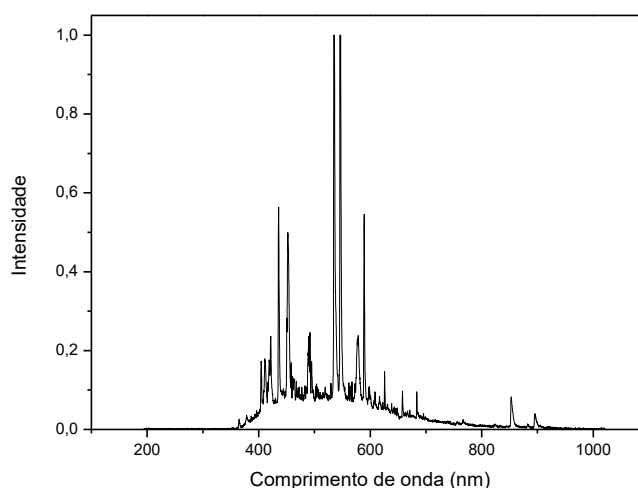


Fonte: Adaptado de Silva (2022).

O H₂ produzido nos testes de otimização foi quantificado em cromatógrafo gasoso (CG) Trace 1310 (Thermo Scientific) equipado com coluna Carboxen 1010 PLOT e detector de condutividade térmica (TCD). O tempo de corrida foi mantido em 8 min com fluxo constante de gás de arraste de N₂ a 3,5 mL.min⁻¹, fluxo do gás de referência de 1,0 mL.min⁻¹ e polaridade negativa. A temperatura do injetor foi mantida em 200°C e a temperatura do forno em 50°C. O detector foi mantido a 230°C e o filamento a 380°C.

Os comprimentos de onda emitidos pela lâmpada de xenônio 300 W foram avaliados por espectrômetro CCS200 (200 – 1000 nm) fornecido pela ThorLabs. A intensidade do intervalo de ondas é medida em amplitude de 0 a 1.

Figura 8 – Espectro de lâmpada de xenônio (300 W) utilizadas em reações fotocatalíticas de produção de H₂.



Fonte: Autor (2024).

O espectro obtido demonstra maiores intensidades em 431, 448, 534, 547 e 589 nm. A irradiação de luz UV (< 400 nm) apresenta baixa intensidade. O espectro ainda demonstra que há irradiação na região próxima do infravermelho 856 e 895 nm.

Para os estudos de otimização do sistema foi empregado um planejamento fatorial fracionado de três níveis e quatro fatores. As variáveis definidas foram o percentual de cobre (*A*), concentração inicial de glicerol (*B*), pH inicial (*C*) e dosagem de catalisador (*D*), e estão destacadas na Tabela 3. A taxa de H₂ foi definida como reposta experimental (r_{H_2} , $\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$).

A Tabela 3 apresenta o domínio experimental das variáveis definidas para o estudo de otimização de evolução de H₂ sobre catalisador TiO₂@Cu, enquanto o conjunto de ensaios executados para a otimização estão descritos na Tabela 4.

Tabela 3 – Domínio de variáveis independentes para a evolução de H₂ na reforma fotocatalítica do glicerol sobre catalisador de TiO₂@Cu.

Fator	Variáveis	Níveis		
		-1	0	+1
<i>A</i>	Cu% (m/m)	0,3	0,7	1,1
<i>B</i>	Gli. (%)	2	10	18
<i>C</i>	pH	5	7	9
<i>D</i>	Cat. (g.L ⁻¹)	1	2	3

Fonte: Autor (2024). Massa catalisador = 25, 50 e 75 mg.

O planejamento adotado foi realizado em 27 experimentos no reator de múltiplas reações simultâneas. As reações foram conduzidas em duplicata, conforme a Tabela 4.

Tabela 4 – Codificação de experimentos para estudo de evolução de H₂ via reforma do glicerol usando TiO₂@Cu como catalisador.

Teste	Variáveis Independentes			
	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>
27	+1	+1	+1	-1
18	0	+1	+1	0
10	0	-1	-1	+1
19	+1	-1	-1	0
17	0	+1	0	+1
8	-1	+1	0	-1
20	+1	-1	0	-1
16	0	+1	-1	-1
14	0	0	0	-1
26	+1	+1	0	0
15	0	0	+1	+1
2	-1	-1	0	+1
25	+1	+1	-1	+1
13	0	0	-1	0
24	+1	0	+1	0
12	0	-1	+1	-1
3	-1	-1	+1	0
11	0	-1	0	0
4	-1	0	-1	+1
7	-1	+1	-1	0
21	+1	-1	+1	+1
5	-1	0	0	0
22	+1	0	-1	-1
1	-1	-1	-1	-1
23	+1	0	0	+1
6	-1	0	+1	-1
9	-1	+1	+1	+1

Fonte: Autor (2024).

Para interpretações estatísticas dos dados foram empregados os softwares Statistica (Statsoft, Inc., version 12) e Minitab (Minitab Inc., version 17) com as variáveis codificadas.

A resposta experimental foi ajustada para um modelo empírico de segunda ordem (Equação 9).

$$Y = \beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_j x_j + \sum_{j=1}^k \beta_{jj} x_j^2 + \sum \sum_{i < j}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (09)$$

Onde: Y é a variável dependente (r_{H2} , $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$), β_0 é o intercepto do modelo de regressão, β_j , β_{jj} e β_{ij} são, respectivamente, os coeficientes linear, quadrático e de interação entre as variáveis independentes do modelo; k é o número de variáveis independentes e ε é o erro experimental ou ruído da resposta.

O ajuste do modelo foi avaliado pelos coeficientes de determinação (R^2) (Equação 10) e coeficiente de determinação ajustada (R^2_{adjusted}) (Equação 11).

$$R^2 = \frac{SS_{reg}}{SS_{tot}} = 1 - \frac{SS_{res}}{SS_{tot}} \quad (10)$$

$$R^2_{adj} = 1 - \frac{SS_{res}/(n-k)}{SS_{tot}/(n-1)} \quad (11)$$

Onde: n é o número de observações e k o número de variáveis ou preditores, SS_{reg} é a soma dos quadrados do modelo de regressão matemático, SS_{res} é a soma do quadrado dos resíduos.

A otimização da resposta e validação do modelo foram realizadas a partir da análise de subconjuntos de modelos de regressão, cujos preditores gerassem uma resposta dentro de um intervalo satisfatório de variabilidade (R^2_{adj}). A escolha do menor subconjunto foi baseada em critérios específicos:

- Maiores coeficientes de determinação (R^2) e ajustado (R^2_{adj}),
- Menor C_p de Mallow;
- Menor erro quadrático médio ($MSE = \sqrt{\frac{\text{Erro}}{df}}$)
- O modelo empírico final deve apresentar um p -valor significativo para o intervalo de confiança de 95%.

O C_p de Mallow é uma medida de qualidade de ajuste frequentemente utilizado para avaliar a regressão linear de um modelo a partir da seleção do melhor subconjunto de variáveis.

O coeficiente C_p de Mallow é determinado segundo a Equação 12.

$$C_p = \frac{SS_{tot}}{MSE_0} - n + 2k \quad (12)$$

Onde: SS_{tot} é a soma total dos quadrados, MSE_0 é o erro quadrático médio do modelo sem restrição (completo), n o número de experimentos e k o total de preditores do modelo de regressão, incluindo a constante β_0 .

4.5 Estudo cinético de evolução de H₂

O estudo cinético de evolução de H₂ foi realizado em diferentes temperaturas (20, 40, 60, 70 e 80 °C). As condições reacionais foram baseadas nos resultados de otimização escolhidas para a função de desejabilidade do estudo estatístico de variáveis. A avaliação da cinética de evolução de H₂ foi realizada com lâmpada xenônio de 300 W em um período de 3h. As alíquotas foram analisadas a cada 15 min.

As reações de produção de H₂ foram realizadas em sistema adaptado com kitassato de 250 mL. O sistema consiste em um reator de vidro com agitação a 160 rpm para dispersão do catalisador, béquer com agitador na água de aquecimento e bomba para circulação de água. Para a temperatura de 20°C o béquer foi substituído por um banho de gelo. As temperaturas foram controladas com auxílio de termômetro.

A quantificação de H₂ no estudo cinético e CO₂ foi realizada por micro CG 490 (Agilent Technology) e detector TCD com polaridade negativa. O equipamento é equipado com coluna Pora PlotU (10 m) e N₂ como gás de arraste. O tempo de corrida foi mantido a 1 minuto em pressão constante de 10,0 psi e coluna em temperatura de 50°C. A quantificação dos analitos foi realizada por injeção automática com tempo de injeção de 20 ms sob temperatura de 70°C.

4.6 Produtos de oxidação do glicerol

A identificação e quantificação dos coprodutos foi realizada com auxílio de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) com equipamento Shimadzu (Modelo LC – 2050C 3D) e coluna Rezex ROA-Organic Acid H⁺ (8%). A fase móvel consistia na mistura (70:30) de solução de H₂SO₄ (0,5 mM) e acetonitrila. O fluxo da fase móvel foi mantido a 0,4 mL.min⁻¹ e temperatura do forno a 40°C com tempo de corrida de 30 minutos. A identificação dos produtos de oxidação do glicerol foi realizada a 210 nm. Suas quantificações foram feitas com auxílio de curva de calibração.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

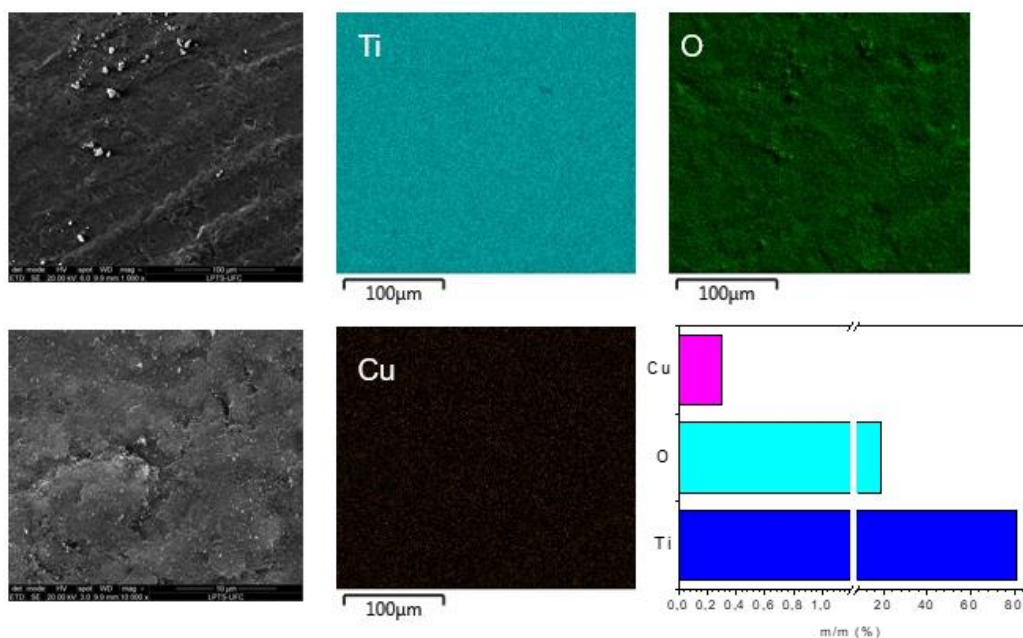
5.1 Caracterização de catalisadores

Nesta seção são discutidos os resultados das caracterizações para os catalisadores sintetizados. Primeiramente são discutidos os resultados de microscopia eletrônica de varredura com percentual de Cu nos catalisadores, seguidas pela análise de difração de raios-X e características texturais dos materiais sintetizados. O tópico seguinte consta a descrição das características espectrais dos materiais e relacionam o efeito do teor de metal encontrado e a sua interação com a radiação eletromagnética.

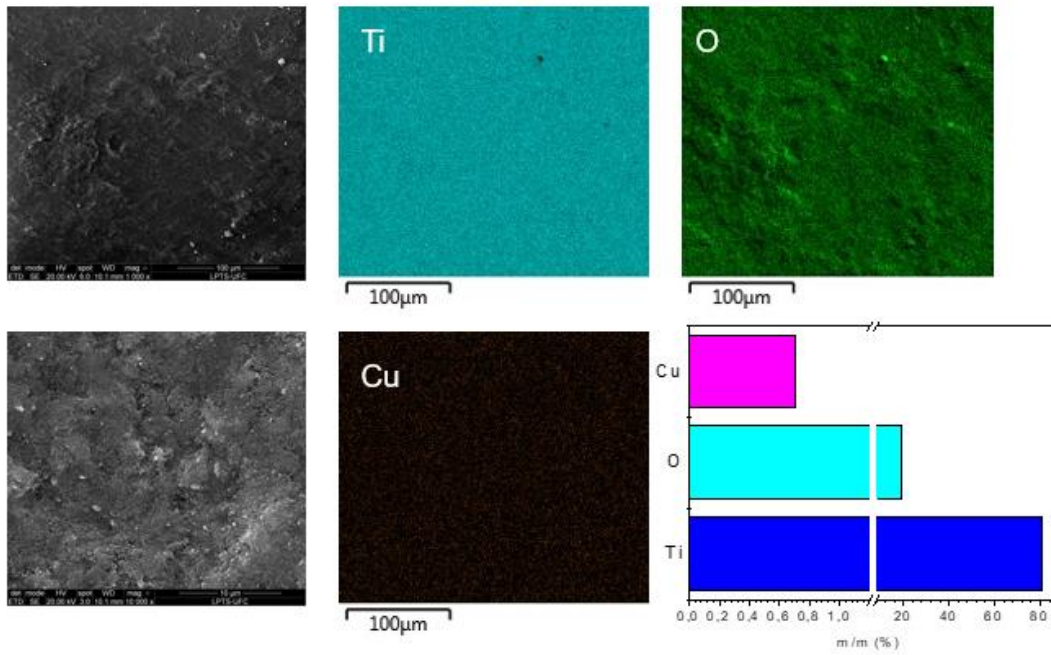
5.1.1 SEM/EDS.

Os resultados de microscopia eletrônica de varredura (Fig. 9) não demonstraram qualquer alteração morfológica relevante com a presença de Cu sobre a superfície de TiO_2 ou indícios de formação microestrutural do metal. Os resultados de mapeamento elemental por energia dispersiva de raios-X (EDS) ainda demonstram que o método de síntese adotado garantiu elevada distribuição de Cu sobre a superfície de TiO_2 .

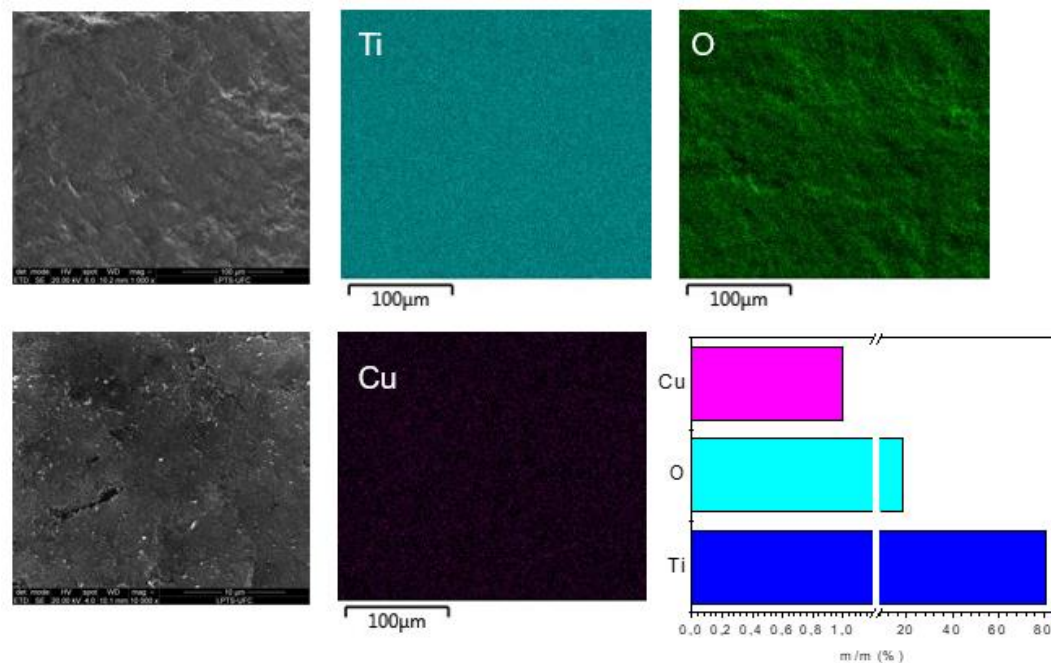
Figura 9 – Resultados de SEM/EDS para catalisadores de (a) $\text{TiO}_2@Cu_{0,3}$, (b) $\text{TiO}_2@Cu_{0,7}$ e (c) $\text{TiO}_2@Cu_{1,1}$.



(a)



(b)



(c)

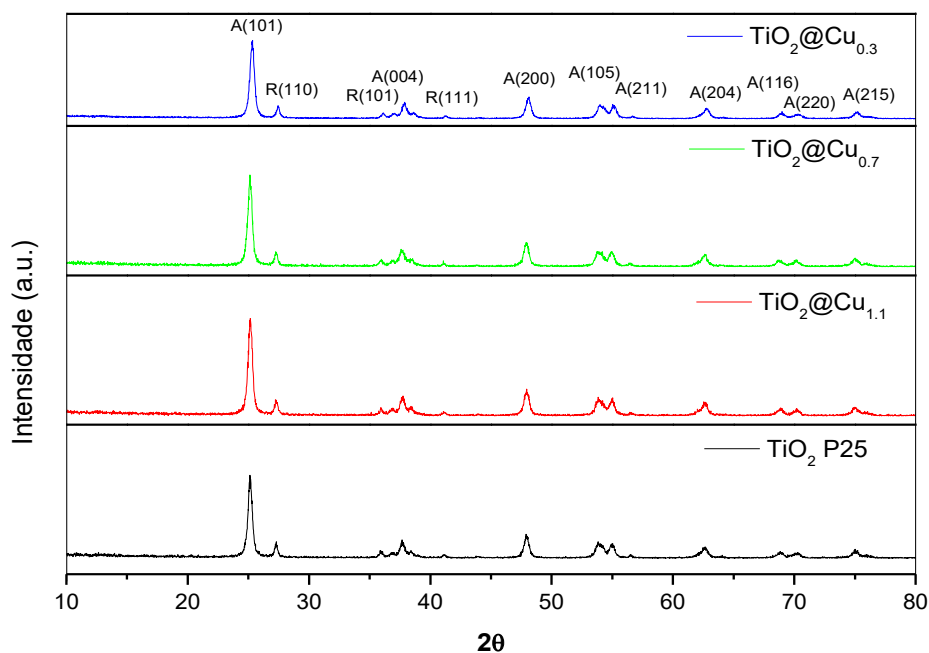
Fonte: Autor (2024).

Um fator relevante a ser destacado foi a confirmação de uma completa deposição das espécies de Cu sobre TiO_2 para os catalisadores de Cu: 0,30 e 0,70%. E apesar de não haver completa deposição do Cu para a síntese de $\text{TiO}_2@\text{Cu}_{1,1}$, a composição ainda é bastante satisfatória, com percentual de Cu de 1,0% (Fig. 9c).

5.1.2 DRX

Os padrões de difração de TiO_2 P25 e $\text{TiO}_2@Cu$ são exibidos na Figura 10. Devido à baixa concentração de cobre adotada na dopagem do TiO_2 , os perfis característicos das fases anatase e rutila (LEONG et al., 2014; LIANG et al., 2013) foram identificados sem qualquer pico associado à presença de Cu.

Figura 10 – Padrões de difração de raios-x para catalisadores $\text{TiO}_2@Cu$.



Fonte: Autor (2024).

A partir dos espectros de DRX, foram definidos os tamanhos médios de cristais das diferentes amostras que foram calculados a partir da equação de Scherrer utilizando a largura à meia altura (FWHM) e posição dos picos (Tabela 5).

Os resultados do espectro indicam uma configuração cristalina do TiO_2 P25 consistente com a proporção esperada entre as fases rutila e anatase (30:70), com seus picos característicos de maior relevância em $2\theta = 25,2^\circ$ (101) e $27,1^\circ$ (110), respectivamente. Com a presença de Cu não houve alterações na composição nano estruturada de TiO_2 (Tabela 5). Os resultados não indicam ocupação da rede cristalina de TiO_2 pelo Cu, e sugere uma deposição superficial.

Tabela 5 – Tamanho médio de cristais e percentual de anatase de catalisadores.

Catalisador	Tamanho médio (nm)		Anatase%
	Anatase (A)	Rutilo (R)	
TiO ₂	32,70	38,60	71,8
TiO ₂ @Cu _{0,3}	29,96	36,22	71,2
TiO ₂ @Cu _{0,7}	32,39	41,44	70,0
TiO ₂ @Cu _{1,1}	33,07	35,55	73,6

Fonte: Autor (2024).

5.1.3 Análise textural.

Os catalisadores TiO₂@Cu foram caracterizados quanto a suas características texturais por área superficial, distribuição de diâmetro de poros e volume de poros

A Tabela 6 apresenta os parâmetros texturais estimados a partir do método de Barret, Joyner e Halenda (BJH).

Tabela 6 – Caracterização BET para catalisadores de TiO₂@Cu.

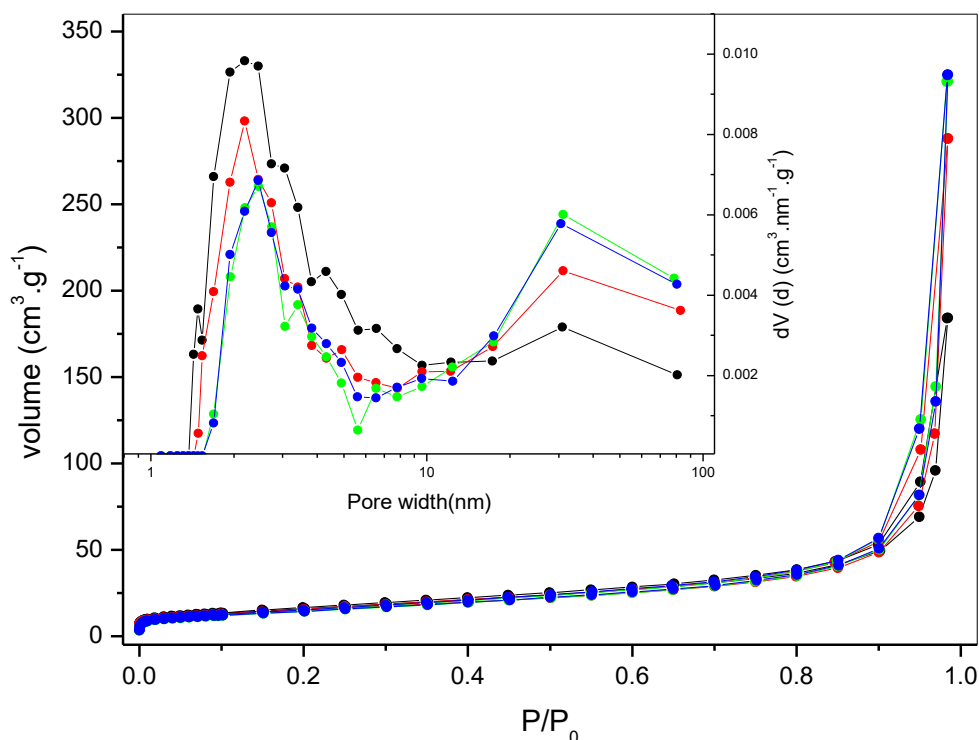
Fotocatalisador	Área superficial (m ² .g ⁻¹)	Diâmetro de poro (nm)	Volume de poro (cm ³ .g ⁻¹)
TiO ₂	63,4	2,19	0,286
TiO ₂ @Cu _{0,30}	62,3	2,19	0,448
TiO ₂ @Cu _{0,70}	61,4	2,46	0,500
TiO ₂ @Cu _{1,1}	60,4	2,45	0,506

Fonte: Autor (2024).

As isotermas de adsorção–dessorção de N₂ das amostras de TiO₂@Cu são mostradas na Figura 11. Todos os catalisadores sintetizados apresentam isotermas do tipo IV com histerese H3 em uma faixa de pressão relativa de 0,4 a 1,0; típicas de sólidos mesoporosos. As áreas superficiais dos catalisadores dopados foram inferiores à determinada para TiO₂ (Tabela 6) e pode indicar o bloqueio de poros por Cu. Em todos os perfis de distribuição é observado que o diâmetro médio de poros varia de 2,19 a 2,45 nm. Este aumento pode estar relacionado a formação de nanoaglomerados decorrentes do aumento concentração de Cu na suspensão de TiO₂. À medida que Cu é reduzido na superfície de TiO₂, a taxa da reação fotocatalítica aumenta com deposição preferencial sobre as partículas já existentes no semicondutor devido as forças de atração na superfície, sendo essa contribuição muito significativa quando metanol é usado como doador de

elétrons. Segundo Ferrah e; Tieu (2020), este fenômeno tende a favorecer a formação de poros maiores por cristalitos amorfos sobre os poros já existentes. A mudança textural de TiO_2 ainda pode ser decorrente da formação de hidróxidos do metal, fenômeno já relatado na literatura para a fotodeposição (LIN et al., 2017).

Figura 11 – Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 e distribuição de diâmetro de poros do TiO_2 (preto) e $\text{TiO}_2@Cu$: 0,3% (vermelho), 0,7% (verde) e 1,1% (azul).

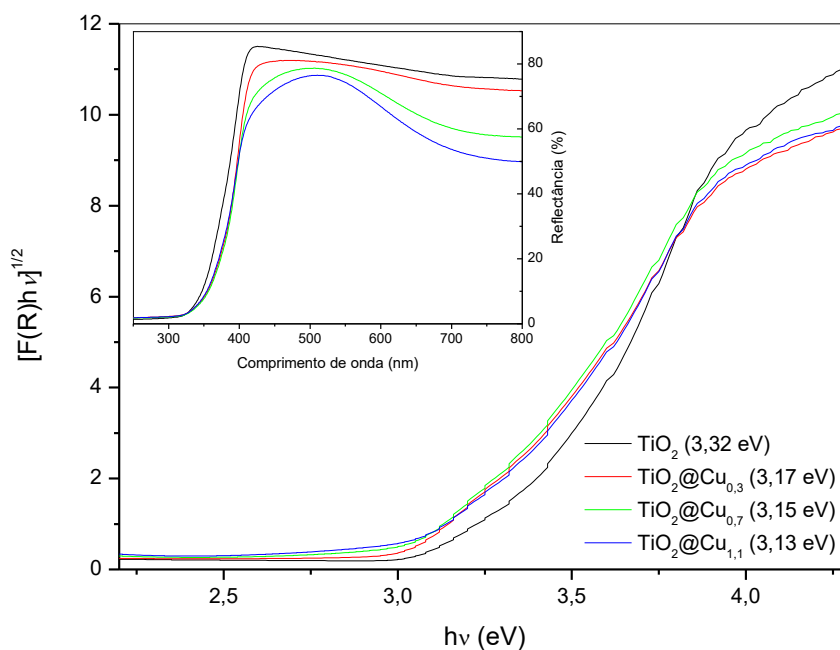


Fonte: Autor (2024).

5.1.4 Reflectância difusa

A Figura 12 apresenta os espectros de reflectância difusa dos catalisadores $\text{TiO}_2@Cu$. A dopagem com Cu resulta em uma mudança das características espectroscópicas com redução da reflectância e absorção de luz em um maior intervalo do espectro eletromagnético. A borda de absorção de TiO_2 se encontra em 374 nm, dentro do espectro UV. A dopagem de TiO_2 com Cu altera as bordas de absorção, que se encontram próximas do espectro visível: em 391, 393 e 396 nm para percentuais do metal em 0,3; 0,7 e 1,1%, respectivamente.

Figura 12 – Reflectância difusa e energia de band-gap para os catalisadores sintetizados.



Fonte: Autor (2024).

É importante destacar que os catalisadores $\text{TiO}_2@\text{Cu}_{0,7}$ e $\text{TiO}_2@\text{Cu}_{1,1}$ apresentam uma absorção na região da luz visível entre 550 e 800 nm, característico do Cu, já relatado na literatura (IRIE et al., 2008; TREJO-TZAB et al., 2012). A faixa de absorção corresponde a presença de Cu^{2+} na região superior a 600 nm (TAN et al., 2013). A coloração característica apresentada no $\text{TiO}_2@\text{Cu}_{1,1}$ oferece indícios de uma composição superficial de óxidos de Cu^{2+} devido ao contato com o ar (TORRES et al., 2022). Ambos os efeitos não são notados em $\text{TiO}_2@\text{Cu}_{0,3}$ possivelmente devido à baixa dosagem do metal.

A função matemática de Kubelka-Munk $[F(R)]$ permite a obtenção do valor da band-gap de um semiconductor através dos dados espectrais de reflectância do material. A função está apresentada na Equação 13 a seguir:

$$F(R) = \frac{(1-R)^{1/2}}{2R} \quad (13)$$

Onde: $F(R)$ é a função de Kubelka–Munk e R a reflectância.

Usando a relação $[F(R)hv]^{1/2}$ vs hv é possível determinar ainda a energia de transição, ou *band-gap*, do material, sendo h a constante de Planck e ν a frequência da radiação. A partir da extrapolação da tangente ao eixo hv a energia de transição dos catalisadores é facilmente calculada.

Na Figura 12, o valor do band-gap de TiO₂ é de 3,32 eV; valor próximo ao encontrado na literatura para o TiO₂ (HAMEED et al., 2022), o qual correspondente a transferência de carga do estado *2p* da camada de valência nos ânions óxidos para o estado *3d* dos orbitais dos cátions Ti⁴⁺ (RAVICHANDRAN et al., 2009). Os catalisadores dopados com Cu apresentaram *band-gap* inferiores ao TiO₂, com valores de 3,17 eV, 3,15 eV e 3,13 eV, para as amostras de TiO₂@Cu_{0,3}; TiO₂@Cu_{0,7} e TiO₂@Cu_{1,1} respectivamente, o que demonstra uma maior absorção nas proximidades do espectro visível.

5.2 Estudos de evolução do H₂

5.2.1 Efeitos das variáveis

O design fatorial fracionado de quatro fatores em três níveis com os valores experimentais, bem como os resultados de produção de H₂ são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Respostas do planejamento experimental para evolução de H₂ sobre TiO₂@Cu via reforma do glicerol. Volume da solução de glicerol = 25 mL, tempo de reação = 3 h, radiação = 300 W.

Teste	Fatores Independentes				r _{H2} (μmol.g ⁻¹ .h ⁻¹)	Volume (mL)
	A (Cu%, m/m)	B (Glicerol, % m/v)	C (pH)	D (Catalisador, g/L)		
1	0,3	2,0	5,0	1,0	1.154,8	2,11
2	0,3	2,0	7,0	3,0	688,8	3,78
3	0,3	2,0	9,0	2,0	796,8	2,92
4	0,3	10,0	5,0	3,0	842,7	4,60
5	0,3	10,0	7,0	2,0	1.057,0	3,88
6	0,3	10,0	9,0	1,0	2.102,5	3,90
7	0,3	18,0	5,0	2,0	1.118,8	4,14
8	0,3	18,0	7,0	1,0	2.386,6	4,31
9	0,3	18,0	9,0	3,0	1.160,0	6,37
10	0,7	2,0	5,0	3,0	1.333,2	7,34
11	0,7	2,0	7,0	2,0	1.975,1	7,23
12	0,7	2,0	9,0	1,0	3.345,4	6,01
13	0,7	10,0	5,0	2,0	2.072,6	7,65
14	0,7	10,0	7,0	1,0	3.992,8	7,26
15	0,7	10,0	9,0	3,0	1.537,7	8,43
16	0,7	18,0	5,0	1,0	2.678,1	4,93
17	0,7	18,0	7,0	3,0	1.197,9	6,59
18	0,7	18,0	9,0	2,0	1.948,2	7,09
19	1,1	2,0	5,0	2,0	1.286,4	4,74
20	1,1	2,0	7,0	1,0	2.793,4	5,04
21	1,1	2,0	9,0	3,0	1.087,9	5,95
22	1,1	10,0	5,0	1,0	3.133,5	5,63
23	1,1	10,0	7,0	3,0	895,1	4,94
24	1,1	10,0	9,0	2,0	2.077,5	7,56
25	1,1	18,0	5,0	3,0	1.105,7	6,06
26	1,1	18,0	7,0	2,0	1.748,5	6,37
27	1,1	18,0	9,0	1,0	3.499,2	6,36

Fonte: Autor (2024).

Preliminarmente é observado que a produção fotocatalítica de H₂ sofre efeito significativo da dosagem de TiO₂@Cu, bem como da dopagem de Cu e um efeito modesto da concentração de glicerol. Os dados obtidos de produção de H₂ foram ajustados em um modelo quadrático, cujas significância e adequação foram avaliadas por ANOVA (Tabela 8). O valor de *F* igual a 14,75 demonstra que o modelo é significativo. O valor do teste *F* (128,20) para a concentração de catalisador demonstra que é o fator mais influente sobre a produção de H₂. A dopagem de Cu também se apresenta como um fator influente com testes *F* cujos valores são 23,20 e 22,5 para os parâmetros linear e quadrático, respectivamente. Adicionalmente, o *p*-valor é um parâmetro que reforça a ideia de relevância, sendo obtidos valores < 0,05 para as variáveis supracitadas, indicando significância na faixa de 95% para o modelo (ZHU et al., 2011).

Tabela 8 – ANOVA do planejamento fatorial completo para a evolução de H₂ sobre TiO₂@Cu.

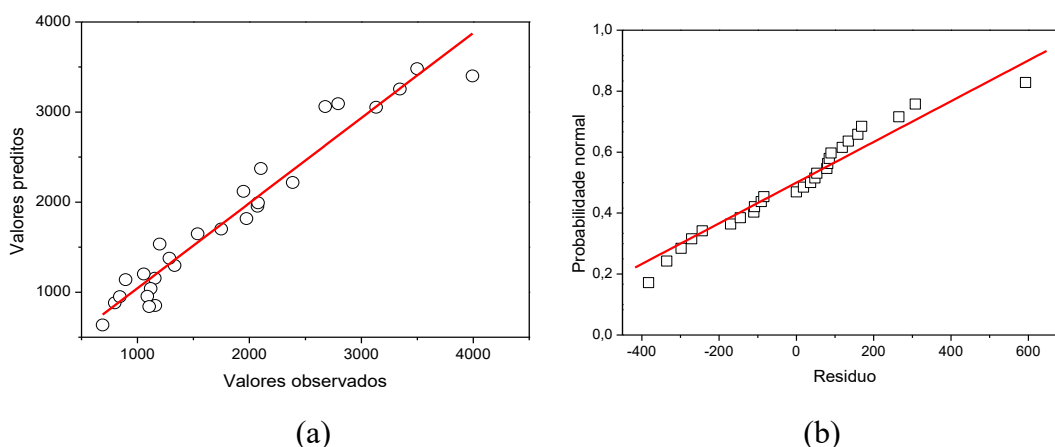
Fator	SS	df	MS	<i>F</i>	<i>p</i>
Modelo	20863480	14	1490249	14,75	0,00
A	2218440	1	2218440	22,05	0,00
A²	2334043	1	2334043	23,19	0,00
B	315009	1	315009	3,13	0,10
B²	314087	1	314087	3,12	0,10
C	444761	1	444761	4,42	0,05
C²	26215	1	26215	0,26	0,61
D	12898683	1	12898683	128,20	0,00
D²	849583	1	849583	8,44	0,01
AB	129823	1	129823	1,29	0,27
AC	98	1	98	0,01	0,97
AD	981321	1	981321	9,75	0,00
BC	31691	1	31691	0,31	0,58
BD	66921	1	66921	0,66	0,43
CD	252803	1	252803	2,51	0,14
Erro	1207314	12	100610		
Total SS	21976268	26			
R²	0,9450				
R²_{adj}	0,8809				

Fonte: Autor (2024).

O ajuste do modelo aos dados obtidos para a produção de H₂ por catalisadores de TiO₂@Cu pode ser reforçado pelo coeficiente de determinação ($R^2 = 0,946$), onde há um indicativo de que as respostas previstas pelo modelo estão em ressonância com as respostas experimentais. A probabilidade normal de resíduos corrobora o ajuste dos dados experimentais ao modelo.

A Figura 13a destaca o ajuste das respostas previstas e observadas, com evidente baixa dispersão dos dados. A distribuição normal dos resíduos na Figura 13b evidencia esse ajuste pela organização dos dados nas proximidades da linha de tendência e confirma a adequação do modelo aos dados obtidos (ABU AMR; AZIZ; BASHIR, 2016; PENG et al., 2020).

Figura 13 – Gráficos do modelo completo do estudo fatorial da evolução de H₂ sobre TiO₂@Cu a partir da reforma fotocatalítica do glicerol. (a) Valores previstos e observados e (b) Probabilidade normal de resíduos.



Fonte: Autor (2024).

O modelo quadrático para a otimização da evolução fotocatalítica de H₂ sobre catalisador TiO₂@Cu em reator de múltiplas reações simultâneas (MRS) está apresentado na Equação 14.

$$r_{H_2} = 2176,96 + 351,06A - 623,70A^2 + 132,29B - 228,80B^2 + 157,20C - 66,10C^2 - 846,52D + 376,30D^2 - 107,42AB - 2,94AC - 295,34AD - 53,07BC - 77,13BD - 149,90CD \quad (14)$$

Onde: A é o percentual de Cu, B é a concentração de glicerol, C é o pH inicial e D é a dosagem de catalisador.

A adição de preditores tende a aumentar o valor do coeficiente de determinação (R^2) de maneira muito otimista, então é preferível avaliar a qualidade de um modelo a partir do coeficiente de determinação ajustado (R^2_{aju}). O valor de 0,883 do coeficiente ajustado do modelo para produção de H_2 é capaz de explicar a variabilidade da resposta em 88,30%. Se os coeficientes são muito distintos é compreendido que preditores pouco significativos estejam presentes e, portanto, a análise de subconjunto de modelos pode melhorar o ajuste de dados ao modelo de regressão (CARLEY; KAMNEVA; REMINGA, 2004; SINIKSARAN, 2008).

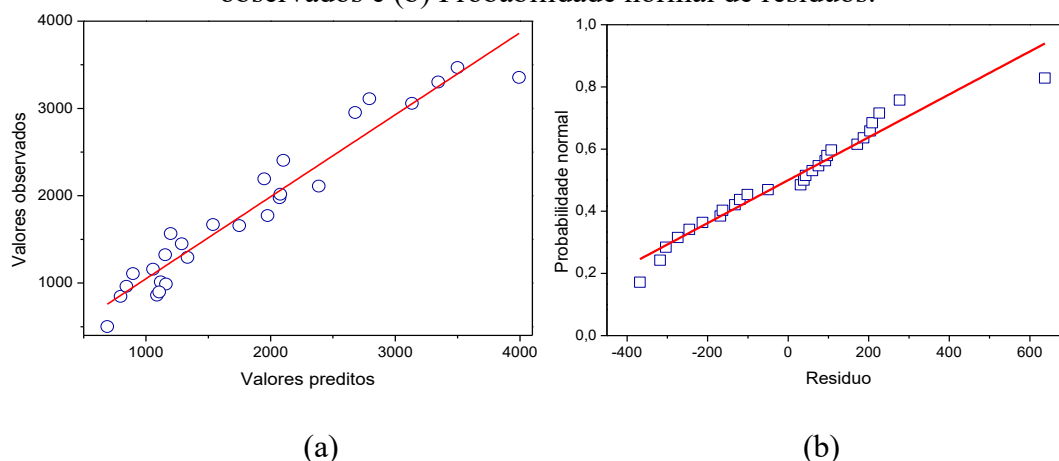
Uma menor variabilidade é desejável de modo que o modelo não superestime ou subestime os efeitos das variáveis. A avaliação de subconjuntos de modelos se baseia na determinação das variáveis x_i que podem descrever a resposta e o faz considerando todas as combinações possíveis das variáveis independentes. A determinação de um ajuste mais adequado dos dados a um modelo é preferível uma vez que isso pode gerar melhores acurácia e interpretação dos dados.

A variabilidade do modelo está relacionada a linearidade das respostas previstas e observadas e, portanto, no viés dos mínimos quadrados dos preditores. Se $n \gg k$ os mínimos quadrados apresentam baixa variância e, portanto, bons resultados em testes experimentais. No entanto, se n não for tão maior que k pode haver uma grande variabilidade, resultando em sobre ajuste e predições pobres em observações futuras. Eliminar certos preditores geralmente pode reduzir a variância e aumentar a acurácia na previsão de respostas para observações (JAMES et al., 2022).

Heidari et al. (2021) estimam que uma diferença pouco significativa entre os valores dos coeficientes de determinação determinam a qualidade do ajuste de um modelo. Os resultados dos coeficientes nesta otimização apresentam uma diferença pouco significativa de 0,0641, no entanto, a partir de um *stepwise* um modelo de dez preditores foi determinado visando aumento do coeficiente de determinação.

A análise de subconjuntos de funções empíricas foi realizada com o auxílio do software *Minitab* (v. 17). Os critérios escolhidos para o modelo de produção de H_2 foram: significância para um intervalo de confiança de 95%, os maiores coeficientes de determinação (R^2 e R^2 ajustado), menores C_p de Mallow e erro quadrático médio. Os resultados dos subconjuntos de modelos são apresentados no Apêndice A. Considerando estes critérios, foi gerado um modelo de 10 preditores com R^2 e R^2_{aju} de 0,9392 e 0,9013, respectivamente, C_p de Mallow de 8,3 e erro quadrático médio de 288,9. Os perfis de valores preditos e observados e de distribuição normal dos resíduos padronizados para o modelo otimizado de evolução fotocatalítica de H_2 estão apresentados na Figura 14.

Figura 14 – Gráficos de modelo otimizado do estudo fatorial de evolução de H₂ sobre TiO₂@Cu a partir da reforma fotocatalítica do glicerol: (a) Valores preditos e observados e (b) Probabilidade normal de resíduos.



Fonte: Autor (2024).

A Figura 14a mostra a distribuição das respostas previstas e observadas a partir do modelo empírico otimizado e apresenta baixa variância. O valor do coeficiente de determinação de 0,9392 (R^2) corrobora esse ajuste. Comparativamente ao modelo completo, houve uma redução do valor de R^2 , no entanto, o modelo otimizado ainda apresenta uma variabilidade das respostas para produção de H₂ de cerca de 94%. Por outro lado, o R^2 ajustado foi de 0,9013, superior ao encontrado no modelo completo. A probabilidade normal de resíduos para o modelo otimizado é destacada na Figura 14b e como pode ser observado há uma distribuição normal de resíduos dada a quase linearidade dos pontos. Como destacado por Kadier et al. (2022) os resíduos das somas dos quadrados desempenham o papel de validar o ajuste dos dados ao modelo.

A adequação do modelo também pode ser confirmada pelo teste ANOVA cujos resultados são apresentados na Tabela 9. O valor do teste F de 24,73 confirma que os preditores escolhidos são satisfatórios para avaliar a evolução de H₂ e é corroborado pelo teste p .

Tabela 9 – ANOVA do modelo empírico otimizado para a evolução de H₂ sobre TiO₂@Cu.

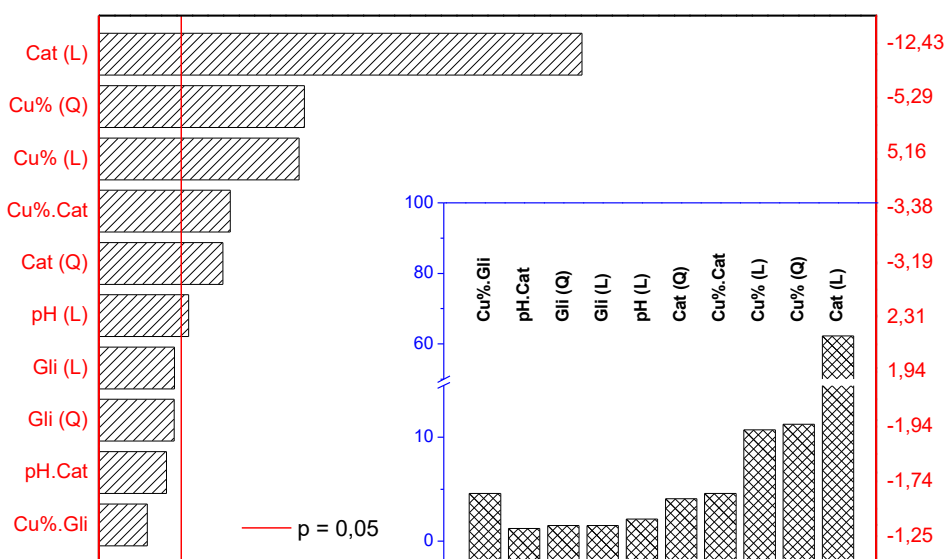
Fator	SS	df	MS	F	p	
Modelo	20738554	10	2073855	24,73	0,00	
A	2218440	1	2218440	26,60	0,00	
A²	2334043	1	2334043	27,97	0,00	
B	315009	1	315009	3,77	0,07	
B²	314087	1	314087	3,76	0,07	
C	444761	1	444761	5,33	0,03	
D	12898683	1	12898683	154,55	0,00	
D²	849583	1	849583	10,18	0,01	SS: sum of squares, df: degrees of freedom,
AB	129823	1	129823	1,56	0,23	freedom,
AD	954802	1	954802	11,44	0,00	MS: mean square, <i>F</i> :
CD	252803	1	252803	3,03	0,10	<i>F</i> -test, <i>p</i> :
Error	1335345	16	83459			<i>p</i> -value.
Total SS	21976268	26				Fonte:
R²	0,940					Autor
R²_{Adj}	0,901					(2024).

O modelo empírico para as variáveis: percentual de Cu (*A*), concentração de glicerol (*B*), pH inicial (*C*) e dosagem de TiO₂@Cu (*D*) está apresentado na Equação 15.

$$r_{H_2} = 2133 + 351,1A - 623,7A^2 + 132,3B - 228,8B^2 + 157,2C - 846,5D + 376,3D^2 - 107,4AB - 282,1AD - 150CD \quad (15)$$

A Figura 15 mostra a contribuição das variáveis dependentes sobre a resposta. Como já relatado, a dosagem de catalisador (*D*) ainda é o parâmetro mais influente sobre a produção de H₂, porém nessa configuração outros parâmetros significativos foram originados. O gráfico de Pareto auxilia na análise da contribuição dos parâmetros sobre a resposta investigada e facilita na interpretação dos dados da ANOVA.

Figura 15 – Gráfico de Pareto para os efeitos significativos ($p < 0,05$) do modelo otimizado.



Fonte: Autor (2024).

A Figura 15 ainda apresenta em base percentual o efeito das variáveis significativas do modelo otimizado sobre a evolução de H_2 (resposta experimental). As variáveis linear e quadrática da dosagem de catalisador podem alterar a produção de H_2 em cerca de 66,4%. A forma linear individualmente apresenta um caráter negativo de -12,43, cujo efeito pode reduzir a produção de H_2 em cerca de 62,3%. Compreende-se que, matematicamente, há um valor em D a partir do qual o fator quadrático supera o efeito linear e das interações, o que resultaria no aumento mais significativo da produção de H_2 , entretanto isso ocorre além dos níveis da dosagem de catalisador adotados no planejamento. Assim, apesar do modelo prever um efeito positivo, existe a limitação física das condições operacionais adotadas.

A variável A demonstra um efeito positivo (5,16) sobre a produção de H_2 com contribuição de cerca de 10,7% para a resposta experimental. Já o resultado de A^2 (-5,29) indica que a dosagem de Cu sobre TiO_2 tende a um ponto de máximo, a partir do qual pode haver uma redução da resposta experimental de até 11,3%. Particularmente para o pH (C), a variável tornou-se significante no modelo otimizado. Isso pode ter ocorrido devido à redução da variância não explicada pelas variáveis removidas como verificado por Elliot Gargano; Timmermann, (2015). O pH tem efeito positivo sobre a produção de H_2 que implica em leve aumento da resposta experimental em cerca de 2,15%.

Quando os efeitos de uma variável sobre a resposta de um experimento são diferentes em níveis diferentes de outra variável é dito que essas variáveis interagem. Os

parâmetros (β_i) de todas as interações são negativos, o que implica numa resposta oposta à mudança de uma das variáveis. Dentre as interações do modelo otimizado (Equação 15) somente a interação de Cu% e catalisador. (AD) apresenta grau de significância dentro do intervalo de confiança de 95%. Comparativamente aos parâmetros dos efeitos principais, as interações entre variáveis do modelo não são tão influentes sobre a produção de H_2 , onde AD reduz a resposta experimental em 4,61%.

5.2.2 Superfícies de resposta

A interação entre dopagem de Cu e dosagem de $TiO_2@Cu$ é mostrada na Figura 16. Os resultados mostram que a interação entre os fatores alcança um melhor resultado nos intervalos de Cu% de 0,7 a 1,1 e dosagem de catalisador na região de $1,0\text{ g.L}^{-1}$.

É percebido que o aumento percentual de Cu impacta positivamente na produção fotocatalítica de H_2 , onde r_{H_2} vai de 2.300 a $3.200\ \mu\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ quando o percentual de Cu é elevado de 0,3 a 1,1%. Na superfície de contorno há um ponto ótimo da resposta no intervalo de 0,70 – 1,0% de Cu, com resposta de $3.500\ \mu\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$. Os resultados confirmam que o aumento de Cu eleva a disponibilidade de sítios para evolução de H_2 (REDDY et al., 2018; SONG et al., 2019).

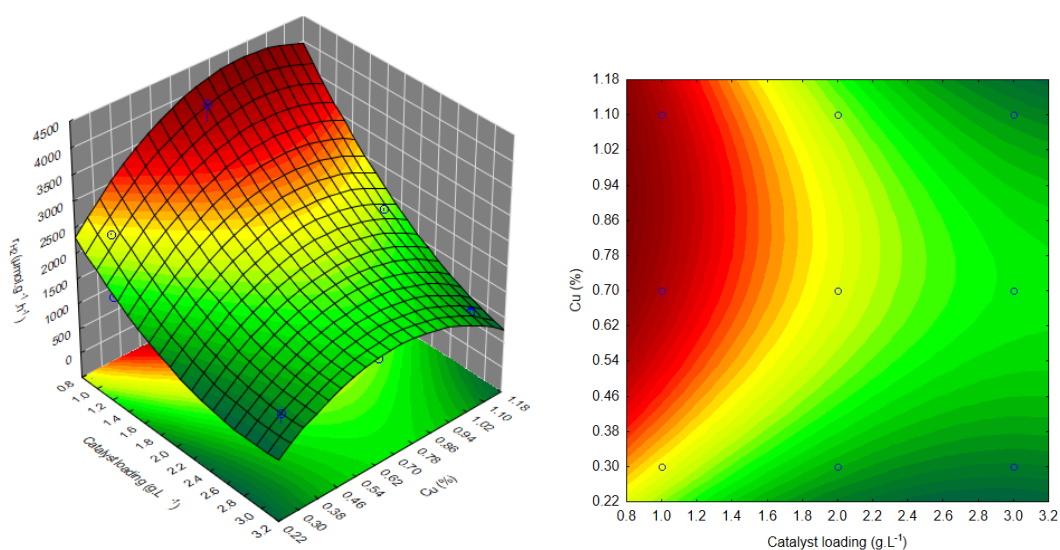
O valor de r_{H_2} não tem crescimento significativo com a mudança da dosagem de Cu de 0,7% (3.663) para 1,1% (3.673), e de acordo com os resultados estatístico e de efeitos do termo quadrático da concentração de Cu (A^2), o aumento do percentual de Cu tende a uma inflexão na superfície e redução da resposta quando sua concentração for superior a 1,1%. Esta redução de atividade pode ser atribuída à composição superficial do catalisador com proeminente efeito de íons de Cu^{2+} pelo aumento da dosagem do metal (PENG et al., 2018), como levantado a partir da análise de DRS (LIN et al., 2017).

A relevância da presença de Cu sobre o catalisador se torna evidente quando se toma como referência a atividade do TiO_2 isolado, o qual levou a uma produção de $460\ \mu\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ (pH: 9.0 e glicerol: 10%).

Outro fator importante é o crescimento de partículas de Cu durante o processo fotocatalítico. A dissolução de Cu promovida pela radiação cria um estado de equilíbrio adsorção/dessorção de Cu^{2+} sobre TiO_2 , sua subsequente foto redução a Cu^0 no meio aquoso acidificado pode aumentar o seu tamanho (CLARIZIA et al., 2023), conforme relatado por Rajesh et al. (2016) que descreve o papel da acidez no aumento de partículas de Cu, que por sua vez reduz a produção de H_2 (GUO et al., 2019; MAJEED et al., 2017).

A dosagem de Cu limitada a 1,1% não deve contribuir efetivamente ao impedimento da absorção de luz por TiO₂ e, portanto, os sítios de recombinação e a camada superficial de Cu²⁺ devem ser os fatores mais influentes sobre a resposta. Este nível de concentração adotado semelhante ao que é comumente empregado na literatura. Alguns trabalhos, no entanto, citam que a dopagem de cobre no TiO₂ assume valor ótimo em cerca de 0,50% (m/m) (BERNAREGGI et al., 2017; BOWKER et al., 2014; JUNG et al., 2014).

Figura 16 – Superfície de Resposta para r_{H2} em função da dosagem de catalisador e percentual de Cu (pH: 9.0 e concentração de glicerol: 10%).



Fonte: Autor (2024).

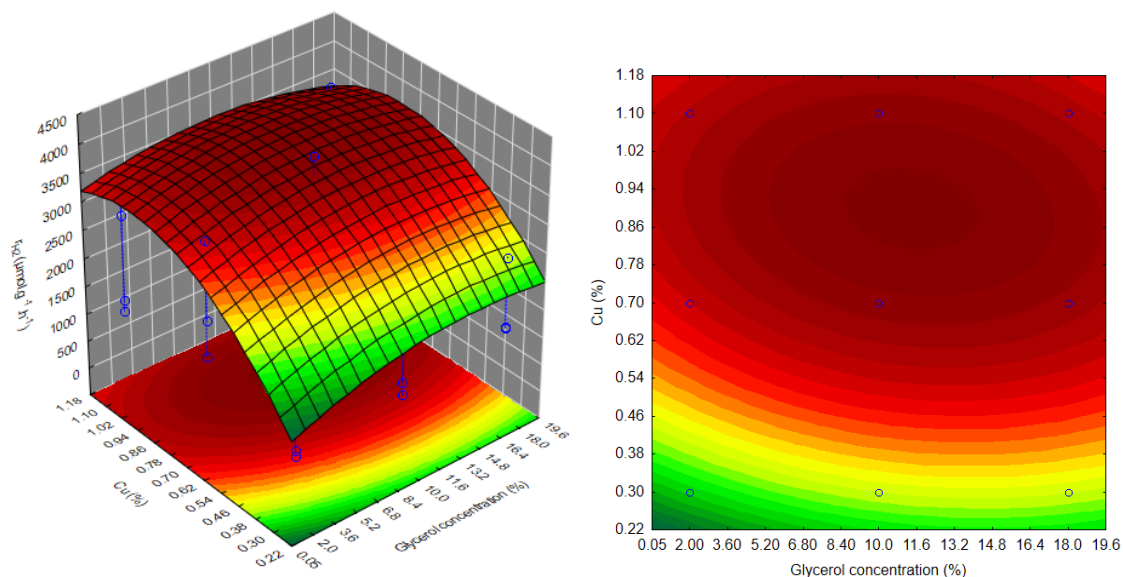
A Figura 16 também demonstra o relevante efeito da dosagem de catalisador sobre a produção de H₂, com um máximo de produção de hidrogênio em 1,0 g.L⁻¹, sendo a principal influência sobre a resposta (r_{H2}). A redução de r_{H2} com o aumento da dosagem de catalisador pode ser atribuída ao aumento da turbidez do meio reacional, contribuindo com o espalhamento da luz. A maior concentração de TiO₂@Cu ainda eleva a aglomeração de partículas, as quais impedem a absorção de fótons e a uma pobre separação de cargas, afetando o rendimento da reação fotocatalítica (MUNUSAMY; CHIN; KHAN, 2022; ZOU et al., 2014).

A Fig. 17 mostra a interação entre a concentração de glicerol e dosagem de Cu na produção de H₂. O perfil confirma a pouca relevância que a concentração de glicerol assume no desempenho fotocatalítico nos níveis adotados, considerando-se a reduzida variação de produção de H₂ mesmo com o incremento da concentração de glicerol,

corroborando com o perfil praticamente horizontal do gráfico de contorno. O perfil do reagente de sacrifício da Figura 17 demonstra uma concentração ótima de glicerol em 10%, semelhante ao já relatado por outros estudos (MARTÍN-GÓMEZ et al., 2023; TAHIR; TAHIR, 2020). Chen et al. (2020) descrevem a influência da saturação do catalisador pelo glicerol em concentração superior a 50% (aproximadamente 39,68% m/v), o que reduziu a mobilidade dos produtos e reagentes sobre a superfície do catalisador e alterou o processo de transferência de massa no fluido.

Em decorrência da contínua irradiação, o número de pares e^-/h^+ aumenta e os elétrons excitados atuam nos sítios superficiais de Cu^{2+} que são reduzidos a Cu^0 , enquanto as lacunas são capturadas pelo glicerol, fenômeno já relatado por Clarizia et al. (2023). O Cu então atua como um sítio de escoamento para evolução de H_2 . Sob contato eficiente com o semiconductor, os elétrons excitados em TiO_2 fluem ao Cu depositado e sua superior função de trabalho ($\theta = 4,65$ eV) comparada a TiO_2 ($\theta = 4,2$ eV) impedem a recombinação dos pares eletrônicos, que aumenta satisfatoriamente a taxa de evolução de H_2 (GUPTA et al., 2016; REDDY et al., 2017; SANGPOUR; HASHEMI; MOSHFEGH, 2010).

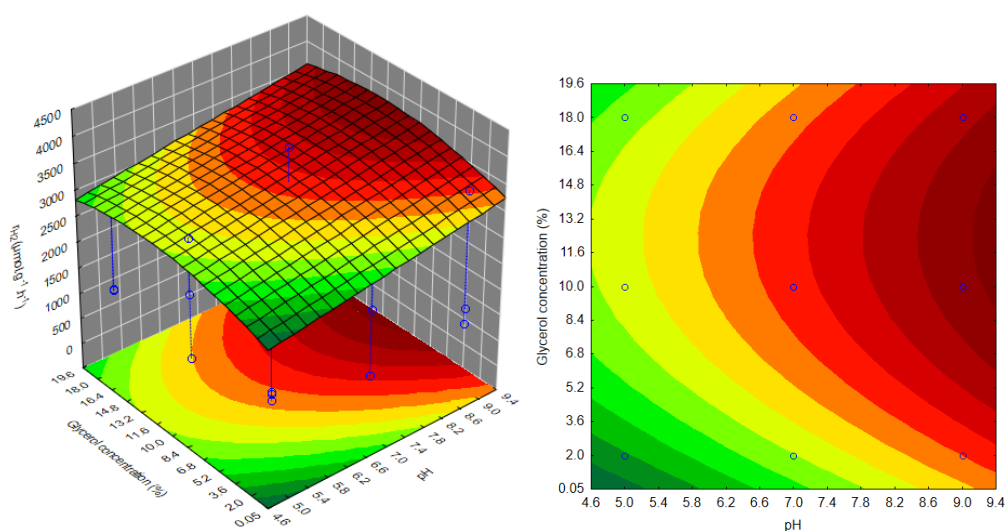
Figura 17 – Superfície de Resposta para r_{H_2} em função da concentração glicerol e percentual de Cu (pH: 9,0 e dosagem de catalisador: 1,0 g.L⁻¹).



Fonte: Autor (2024).

Não foi possível investigar qual o nível de contribuição de H_2 produzido pela oxidação do glicerol ou separação da água, no entanto, a atividade dos catalisadores apenas em H_2O ($83 \mu mol.g^{-1}.h^{-1}$) é inferior à reação na presença do agente de sacrifício.

Figura 18 – Superfície de Resposta para r_{H_2} em função da concentração glicerol e pH (Cu: 0,7% e dosagem de catalisador: 1,0 g.L⁻¹).



Fonte: Autor (2024).

A Figura 18 destaca o perfil de r_{H_2} em função da concentração de glicerol e pH. Uma vez que os sítios de Cu^{2+} são reduzidos, a adsorção deve ocorrer majoritariamente pelos grupos $-OH$ da superfície do catalisador. Neste estudo o pH 9,0 garante a presença de grupos hidroxila suficientes para a efetiva interação do agente de sacrifício e do catalisador $TiO_2@Cu$, aumentando r_{H_2} (KORMANN; BAHNEMANN; HOFFMANN, 1991; VAIANO et al., 2018). Karimi Estahbanati et al. (2019) relataram efeito semelhante utilizando TiO_2/Pt , onde há um aumento da produção de H_2 em pH 8,0 devido a eficiente adsorção do glicerol no catalisador. Em pH inferior a formação de $TiOH_2^+$ foi favorecida, reduzindo a eficiência fotocatalítica de produção de H_2 .

O resultado superior de r_{H_2} demonstrado para o catalisador em pH 9,0 parece dar suporte ao que foi proposto por Gu et al. (2011), onde há uma interação inicial dos grupos hidroxila do glicerol e $Ti-OH$, seguida por uma posterior dissociação do álcool e quimissorção do alcóxido (CHEN et al., 2015), indicando que a formação do alcóxido é um etapa crítica para a evolução de H_2 (DI VALENTIN; FITTIPALDI, 2013).

5.2.3 Desejabilidade e validação do modelo matemático

A função de desejabilidade foi proposta a partir do modelo otimizado para avaliar a produção de H_2 . O objetivo foi combinar níveis desejados para obtenção de um ponto ótimo da resposta experimental. Baseando-se nos resultados obtidos para as superfícies de contorno, os níveis das variáveis foram definidos de acordo com os dados apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 – Níveis de variáveis para otimização de r_{H_2} .

Parâmetro de otimização	Nível de variável	r_{H_2}	
		previsto	experimental
Cu (%)	0,7	3.663	3.847
Concentração de glicerol (%)	10,0		
pH	9,0		
Dosagem de catalisador (g.L⁻¹)	1,0		

Fonte: Autor (2024).

A partir dos resultados obtidos nas superfícies de resposta, a função de desejabilidade foi ajustada a um coeficiente de 0,90, correspondente a um ponto ótimo prevista pelo modelo de $3.663 \mu\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$. A resposta obtida foi de $3.847 \mu\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$, cujo erro de foi considerado satisfatório dentro do nível de significância de 5.0% para a análise de variância assumido para este trabalho.

A literatura aponta trabalhos desenvolvidos utilizando espécies de Cu como dopante ao TiO_2 na produção de H_2 a partir do glicerol. A comparação entre o resultado de otimização e dos materiais de diferentes composições é apresentada na Tabela 11. As diferenças podem surgir principalmente das condições reacionais e reator empregado, da fonte luminosa utilizada e do método de síntese.

Este trabalho demonstrou que a simples combinação de TiO_2 com baixo teor de Cu foi capaz de aumentar significativamente a produção de H_2 , demonstrando que o $\text{TiO}_2@\text{Cu}$ é promissor como catalisador para produção fotocatalítica de H_2 . Apesar dos valores de r_{H_2} obtidos estarem em consonância com a literatura, mais estudos serão desenvolvidos em prol de aumentar a eficiência do catalisador na produção fotocatalítica de H_2 para fins de escalabilidade do processo.

Tabela 11 – Resultados comparativos dos experimentos de produção fotocatalítica de H₂ deste trabalho e catalisadores de composição semelhante.

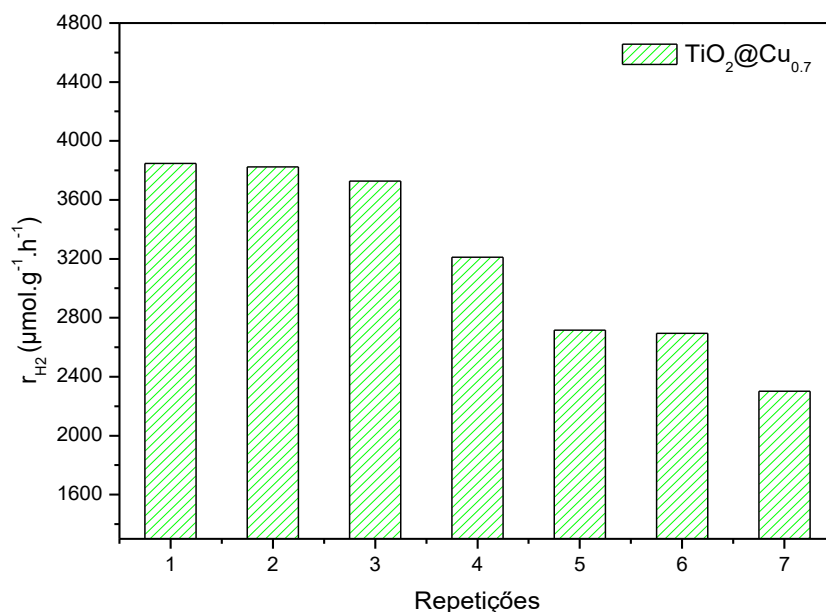
Catalisador	Síntese	Cu (wt%)	Reagente sacrifício	%	Fonte de luz	r _{H2}	Ref.
TiO ₂ /CuO _x	NaBH ₄ /calcinação	5,0	Glicerol	2.8	Vis UV	600 2.400	(KURENKO VA et al., 2022)
TiO ₂ /Cu	Redução H ₂	1,25	Glicerol	16	UV	20.500	(CHEN et al., 2020)
TiO ₂ /Cu ₂ O	Micro-ondas	2,20	Glicerol	4.0	Haleto (UV) 400 W	195	(SEGOVIA-GUZMÁN et al., 2020)
TiO ₂ /CuO _x	Redução NaBH ₄	1,0	Glicerol	0.55	Led 30 W	550	(KOZLOVA et al., 2021)
TiO ₂ /Cu	Deposição/calcinação	1,0	Glicerol	20.0	Xe 300 W	344	(ÖZDEMIR; YILDIRIM, 2023)
TiO ₂ @Cu	Fotodeposição.	0,7	Glicerol	10.0	Xe 300 W	3.847	Este trabalho

Fonte: Autor (2024).

6 TESTE DE ESTABILIDADE.

A partir dos resultados de otimização, o catalisador TiO₂@Cu_{0,7} foi utilizado em sete aplicações consecutivas sob a mesma solução de glicerol (Figura 19). Ao fim de cada ciclo, o pH foi reajustado a 9,0. O catalisador demonstrou estabilidade satisfatória durante três ciclos consecutivos. A primeira aplicação demonstrou uma evolução de H₂ de 3.847 μmol.g⁻¹.h⁻¹, com uma redução significativa em seu quinto ciclo (Figura 20). Ao fim da sétima aplicação a resposta obtida foi 40% inferior ao r_{H2} inicial, com valor de 2.302 μmol.g⁻¹.h⁻¹. é razoável assumir que a redução de H₂ é devido a foto oxidação de Cu. Durante as reações, uma intensa redução de pH foi observada (9,0 a 3,6), que poderiam indicar a formação de ácidos orgânicos como coprodutos de oxidação do glicerol, no entanto a análise por cromatografia não indicou a presença de ácidos orgânicos no método utilizado. Testes paralelos foram conduzidos sem o ajuste do pH a 9,0 e a eficiência do catalisador foi reduzida em 50% já no segundo ciclo de reuso.

Figura 19 – Avaliação de estabilidade da evolução de H₂ sobre TiO₂@Cu_{0,7}.



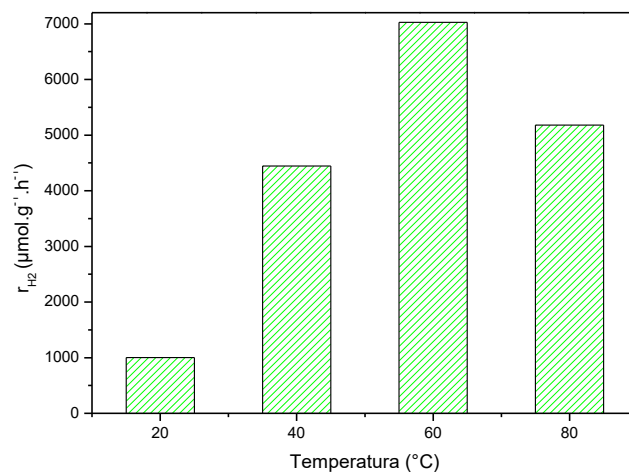
Fonte: Autor (2024).

7 EFEITO DE TEMPERATURA E CINÉTICA DE EVOLUÇÃO DE H₂.

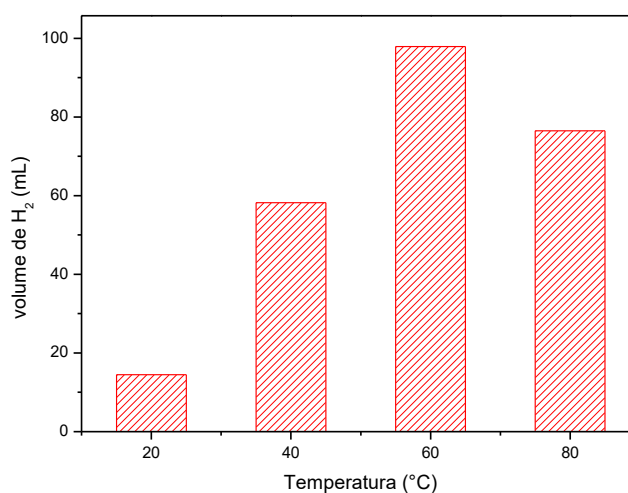
As reações fotocatalíticas de evolução de H₂ foram avaliadas em função da temperatura, sendo a lâmpada de xenônio a fonte de calor. A temperatura foi mantida no nível desejado com auxílio de um cooler termostatizado. Poucos estudos foram desenvolvidos para avaliar o efeito da temperatura sobre a produção de H₂, dentre os quais não foi possível identificar qualquer estudo utilizando Cu como cocatalisador.

Primariamente, as reações foram conduzidas sob temperaturas de 20, 40, 60 e 80°C por 3h. Sob 20°C foi observada a menor produção de H₂ dentre as temperaturas empregadas, com cerca de 1.003 μmol.g⁻¹.h⁻¹. Em 40°C a taxa de produção de H₂ aumentou consideravelmente, com produção de 4.444 μmol.g⁻¹.h⁻¹. Já a 60°C a produção foi de cerca de 7.027 μmol.g⁻¹.h⁻¹ em 3h de reação. A mudança na temperatura dentro desse intervalo demonstra um efeito positivo e significativo sobre a produção fotocatalítica de H₂.

Figura 20 – (a) Taxa de geração e (b) volume de H₂ em função da temperatura (°C).



(a)



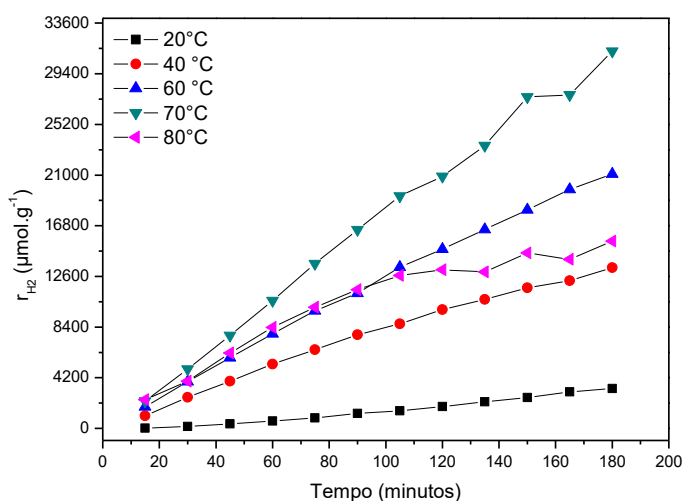
(b)

Fonte: Autor (2024).

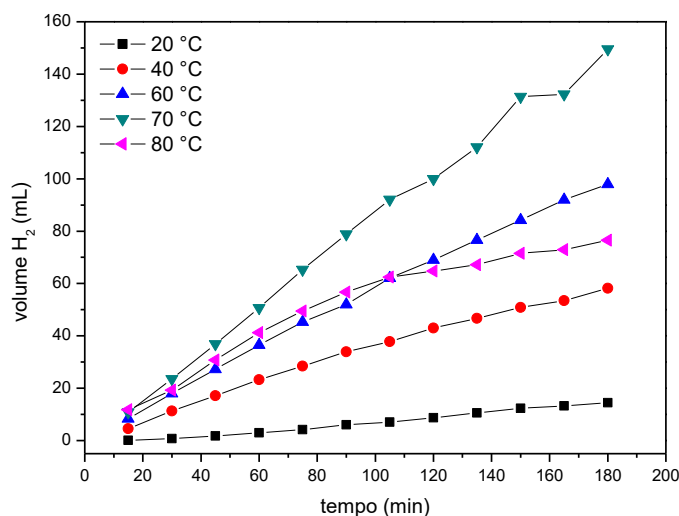
Os resultados apresentados na Figura 20 sugerem que a atividade fotocatalítica de TiO₂@Cu é aumentada pela variação da temperatura no intervalo de 20 a 60°C. Esse efeito é esperado para TiO₂ e decorre da redução da sua resistência elétrica (SINGH; SHARMA, 2022; YANG et al., 2022) que favorece a oxidação do glicerol e produção de H₂. O aumento de r_{H₂}, e os posteriores resultados da atividade de TiO₂ nas mesmas condições, indicam que o Cu também é um componente chave na produção de H₂ com a variação da temperatura. Baseado nos resultados de reflectância difusa e na baixa amplitude de radiação UV emitida pela lâmpada xênon, o Cu contribuiria com a maior captura da luz visível, e atuando em certa extensão na região próxima ao infravermelho.

Apesar do efeito positivo discutido, o aumento da temperatura para 80°C foi acompanhada da redução de r_{H_2} , com valor de $5.180 \mu\text{mol.g}^{-1}\text{h}^{-1}$. Este fato sugere uma limitação da mudança desta variável sobre a atividade do catalisador. Os trabalhos disponíveis não relatam efeito negativo da temperatura sobre TiO_2 , apesar de não apresentarem resultados para temperaturas superiores a 70°C (LI et al., 2020; MATSUOKA; IDE; OGAWA, 2014; VELÁZQUEZ et al., 2017). A resposta obtida indica, no entanto, que a redução da atividade do catalisador decorra da mudança de atividade do cocatalisador. As mudanças dos perfis de evolução de H_2 são demonstrados pelos resultados cinéticos apresentados na Figura 21.

Figura 21 – Perfis de (a) taxa instantânea de evolução de H_2 ($\mu\text{mol.g}^{-1}$) e volume de H_2 (mL) produzido para o catalisador $\text{TiO}_2@\text{Cu}_{0,7}$



(a)



(b)

Fonte: Autor (2024).

A 20°C o valor inicial de r_{H_2} (em 15 min) é de 93 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, comparativamente, a 40°C a r_{H_2} inicial é 4.151 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$. O sistema a 60 °C apresentou resultado de cerca de 7.190 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, que corresponde a aproximadamente 77 vezes a taxa inicial da evolução de H_2 a 20 °C. Os valores iniciais de r_{H_2} obtidos dão suporte ao efeito positivo proeminente da temperatura na separação dos pares e^-/h^+ como relatado por Hu et al. (2022). O subsequente aumento da temperatura a 80°C não resultou no crescimento exponencial de r_{H_2} conforme observado para o intervalo de 20 – 60°C. A resposta de r_{H_2} inicial obtida foi de cerca de 9.545 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, mas com um declínio expressivo durante a reação, diferentemente do perfil de relativa estabilidade encontrado às demais temperaturas reacionais.

O catalisador $\text{TiO}_2@\text{Cu}_{0,7}$ apresenta melhor resultado para r_{H_2} com valor de 10.421 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ a 70 °C com estabilidade de geração de H_2 muito satisfatória. Como destacado anteriormente, a desidrogenação das moléculas de glicerol é a principal rota de geração de H_2 e o aumento significativo de r_{H_2} inicial com a variação da temperatura ocorre devido a rápida oxidação desse substrato (MASLOVA et al., 2021b).

Sob essas condições, $\text{TiO}_2@\text{Cu}$ apresenta eficiência na geração de H_2 comparável ou superiores à de catalisadores compostos por metais nobres de alta performance, como Pt e Au. Os resultados obtidos são um indicativo do potencial do catalisador na aplicação dos processos fotocatalíticos. A Tabela 12 destaca alguns dos trabalhos que utilizam metais nobres para a produção de H_2 .

Tabela 12 – Resultados comparativos dos experimentos de produção fotocatalítica de H_2 deste trabalho e catalisadores de Pt e Au.

Catalisador	Temperatura (°C)	Reagente sacrifício (% m/v)	Fonte de luz	r_{H_2} ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)	Ref.
TiO_2/Pt (0,5%)	25	Trietanolamina (10%)	Xe 300W	42.900	(XUE et al., 2023)
TiO_2/Au (5%)	40	Metanol (5%)	Xe 300 W	80	(GUAN et al., 2023)
TiO_2/Au (1%)	10	Metanol (20%)	Xe 300 W	8.770	(YU et al., 2023)
TiO_2/Pt (0,3%)	40	Glicerol (10%)	Xe 300 W	8.600	(OLIVEIRA et al., 2023)
$\text{TiO}_2@\text{Cu}$ (0,7%)	70	Glicerol (10%)	Xe 300 W	10.421	Este trabalho

Fonte: Autor (2024).

A redução substancial de r_{H_2} a 80°C pode ser justificada pela baixa interação do substrato-catalisador, como descrito por Preis et al. (2005). Os autores destacam que a mudança da temperatura aumenta a foto oxidação do substrato, porém há predominante redução de sua adsorção.

Como relatado por Li et al., (2021), o aumento da temperatura, além de um ponto ótimo, reduz a mobilidade dos elétrons, ocasionado pelo aumento da intensidade vibracional do metal. Isso induz a uma queda da performance do catalisador para produção de H_2 , além do efeito de aglomeração de partículas no intervalo 25 – 65°C. Já segundo Jiménez (2019), o aumento de partícula resultante da variação da temperatura causa o desvio para o vermelho (*red shift*), que altera as bandas de absorção experimentado pelo catalisador, para o Cu localizado em cerca de 550 nm, que por fim reduz sua atividade fotocatalítica.

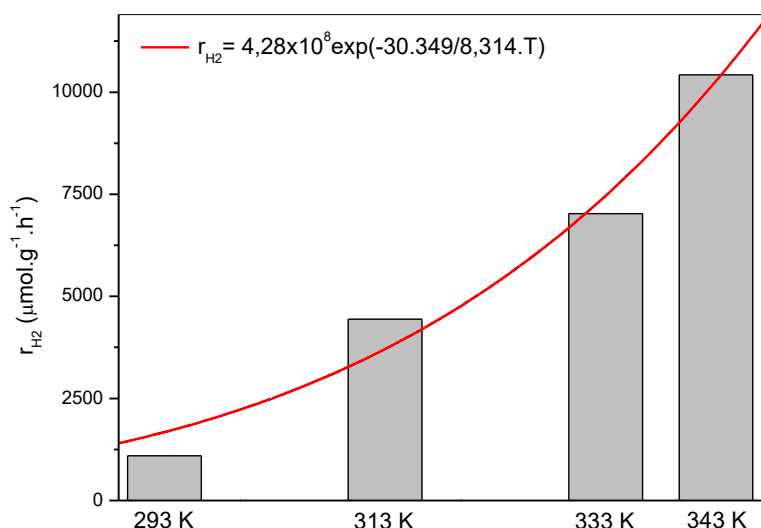
O estudo cinético sob diferentes temperaturas permitiu o levantamento da energia de ativação para produção de H_2 a partir da reforma fotocatalítica do glicerol empregando o $TiO_2@Cu_{0,7}$ como catalisador. As taxas reacionais (r_{H_2}) encontradas em suas respectivas temperaturas foram avaliadas com a equação de Arrhenius (equação 16).

$$r_{H_2} = Ae^{\left(\frac{-Ea}{RT}\right)} \quad (16)$$

Em que r_{H_2} é a taxa reacional de evolução de hidrogênio ($\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$), A é o fator de frequência (pré-exponencial), Ea é a energia de ativação (J/mol), R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) e T a temperatura absoluta (K).

Os dados cinéticos em função da temperatura foram bem ajustados à equação de Arrhenius, ($R^2 = 0,9771$), permitindo encontrar uma energia de ativação correspondente a 30,35 kJ/mol. Apesar de utilizarem metanol como agente de sacrifício, Highfield et al., (2009) e Velázquez et al., (2017), determinaram valores de energia de ativação semelhantes, de 40 e 23,3 kJ.mol⁻¹, respectivamente. De modo geral, o processo apresenta baixa energia de ativação no intervalo de temperatura de 20 a 70°C. O perfil da energia de ativação é apresentado na Figura 22.

Figura 22 – Efeito da temperatura na taxa reacional de evolução de hidrogênio (r_{H_2}).



Fonte: Autor (2024).

8 PRODUTOS DE OXIDAÇÃO DO GLICEROL.

Os resultados demonstram que processo oxidativo do glicerol sobre $\text{TiO}_2@\text{Cu}$ ocorre inicialmente pela desidrogenação de hidrogênios alfa. Foram identificados coprodutos formados na reação do glicerol com $\text{TiO}_2@\text{Cu}_{0,7}$ ($1,0 \text{ g.L}^{-1}$, 10% de glicerol e pH 9,0). Dentre eles, três principais compostos foram identificados: formaldeído, gliceraldeído e dihidroxiacetona. A concentração obtida dos compostos nas temperaturas de 40 e 70°C são mostradas na Tabela 13.

Tabela 13 – Produtos de oxidação do glicerol identificados e quantificados.

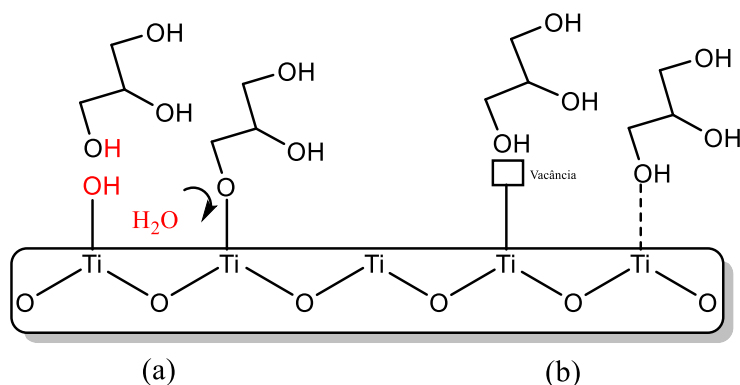
Coproductos identificados	Concentração de coprodutos (mg.L^{-1})	
	40°C	70°C
Formaldeído	6.155	16.903
Gliceraldeído	11,4	38,2
Dihidroxiacetona	9,8	56,6
r_{CO_2} ($\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$)	158,2	171,5

Fonte: Autor (2024).

O mecanismo de adsorção primariamente definido por Fu et al. (2011) sugere que a formação de alcóxido (Fig. 23a) é uma etapa importante para a adsorção do substrato sobre TiO_2 . Os resultados discutidos anteriormente dão suporte a proposta dos autores. Apesar da formação de vacâncias de oxigênio seja provável, as condições reacionais e de

síntese dos catalisadores não dão suporte para a formação relevante de vacâncias para a adsorção do glicerol por essa via (Figura 23b).

Figura 23 – Mecanismo de adsorção de glicerol em TiO₂.

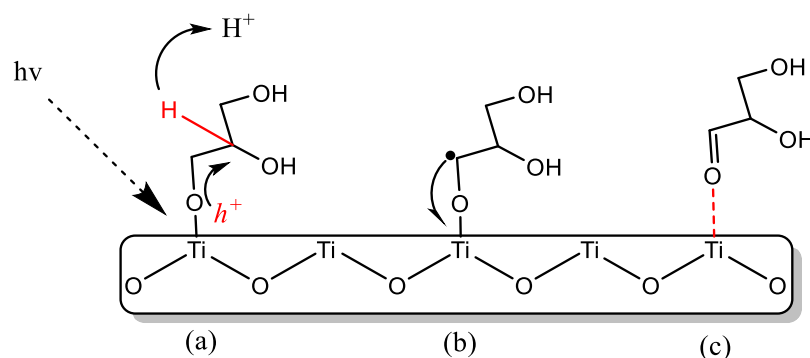


Fonte: Adaptado de Fu *et al.* (2011).

Uma vez que a etapa de quimissorção ocorre e a reação fotocatalítica é iniciada, a oxidação do glicerol ocorre principalmente pela desidrogenação da molécula. Em meio inerte (N₂), as principais espécies oxidantes durante a reação são as lacunas presentes na camada de valência do catalisador fotoexcitado (na ausência de O₂ não há formação de O₂^{•-}).

A partir do mecanismo de oxidação fotocatalítica de álcoois de Gu *et al.* (2011), uma proposição adaptada foi elaborada para a oxidação do glicerol na produção de H₂. A primeira etapa de oxidação inicia primariamente pela dissociação do hidrogênio no grupo -OH com adsorção do alcóxido. A oxidação do hidrogênio alfa ocorre posteriormente na superfície do catalisador pela atividade de h^+ . Gu *et al.* (2011) sugere que as lacunas preferencialmente irão atacar o átomo de carbono através da ligação covalente formada (Ti-O-C), por onde a lacuna fortemente oxidante reage na molécula quebrando a ligação C-H (alfa) e formando um radical cetil (24a). O carbono com a ligação incompleta doa o elétron ao TiO₂ devido a menor energia da camada de condução do semicondutor (24b). A formação da ligação -C=O ocorre para saturação do carbono na molécula (24c).

Figura 24 – Mecanismo de oxidação de glicerol em TiO₂.



Fonte: Adaptado de Gu et al. (2011).

A presença de gliceraldeído e dihidroxiacetona demonstra não haver posição preferencial para adsorção da molécula sobre o catalisador. A quimissorção do substrato a TiO₂ se manterá até a completa desprotonação dos hidrogênios alfa presentes nas moléculas de gliceraldeído e dihidroxiacetona, o que é corroborada pela maior concentração de formaldeído dentre os coprodutos identificados (PANAGIOTOPOULOU; KARAMEROU; KONARIDES, 2013).

Uma reação secundária de oxidação de gliceraldeído resultante da clivagem de ligações C–C resultaria na formação de formaldeído e etilenoglicol. No entanto, este não foi identificado nos cromatogramas. Apesar de ser um agente de sacrifício citado na literatura como um componente ativo para produção de H₂ (LI et al., 2017; XIA et al., 2020), não foi identificada a presença de produtos de oxidação do etileno glicol que dêem suporte a sua formação durante o processo reacional.

As espécies oxidantes de h^+ atuam principalmente nas moléculas sobre a superfície do catalisador, contrário aos radicais $\cdot\text{OH}$ que podem ser difundidos no meio aquoso. Apesar de ter sido possível detectar a produção de H₂ apenas da água, a clivagem da molécula para produção de radicais $\cdot\text{OH}$ não contribuiu de forma significativa para a oxidação dos coprodutos nessas condições reacionais, dada a não detecção de ácidos carboxílicos. Isso indica que a ausência de sítios de adsorção polares (-OH) nas moléculas reduz a adsorção dos coprodutos sobre o catalisador, bem como impossibilita a completa mineralização desses coprodutos pelas espécies oxidantes de h^+ , o que é corroborada pela baixa taxa de produção de CO₂ encontrada ($r_{\text{CO}_2} = 158,2$ e $171,5 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) nessas condições reacionais.

CONCLUSÃO

A aplicação do método de fotodeposição escolhida para dopagem de TiO₂ com Cu mostrou-se satisfatória de acordo com análise química e avaliação do desempenho fotocatalítico via planejamento experimental. As análises por adsorção/dessorção de N₂ demonstraram que a dopagem de Cu nos níveis de concentração praticados não influenciou significativamente as características texturais de TiO₂, com perfil de histerese semelhante ao semicondutor sem a dopagem com metal. De modo geral, a deposição de Cu ocorreu preferencialmente sobre os poros de TiO₂.

O principal efeito de Cu sobre o catalisador, ocorreu principalmente pela alteração das características espectrais de TiO₂, onde a principal característica relevante observada é a de redução do band-gap do catalisador com o aumento da dosagem de Cu e aumento de sua atividade na região do visível. No entanto, o resultado representa principalmente um efeito significativo da presença superficial de óxidos metálicos e o aumento da concentração de Cu não implicou em aumento significativo da atividade do catalisador. No entanto, as mudanças físico-químicas observadas durante a reação para os íons do metal exigem mais observações para a proposição de conclusões relevantes sobre a atividade do metal sobre a taxa de geração de H₂.

A análise de variância (ANOVA) destaca que o percentual de Cu e a dosagem do catalisador são as variáveis mais significantes sobre o modelo teórico de produção de H₂ proposto, com essa última tendo efeito sobre a resposta em cerca de 60%. O ajuste satisfatório dos dados teóricos e os resultados obtidos de redução de 50% da atividade do catalisador sob condição de reuso, demonstram que o modelo é confiável para explicar a variabilidade do sistema em 94,50% apenas dentro do intervalo definido para as variáveis.

De modo geral, a proposição de subconjuntos matemáticos reduziu a complexidade do modelo completo como observado pelo coeficiente de determinação ajustado ($R^2 = 0,9013$), também corroborado pelo resultado de probabilidade normal de resíduos. O ajuste do modelo induziu a interpretações mais confiáveis sobre a resposta avaliada.

A partir dos resultados de otimização, o emprego de sistema de temperatura variável garantiu um aumento significativo de r_{H2} onde foi observado um significativo aumento da atividade do catalisador de 3.847 a 40°C a 10.421 em 70°C. O crescimento da resposta demonstra que o método simples resultou em uma contribuição relevante para aplicação de metais menos nobres para produções mais eficientes de produção fotocatalítica de H₂. No entanto, é de extrema importância avaliar as possíveis interações

da temperatura com as demais variáveis utilizadas. E apesar de representar um efeito relevante, estudos mais detalhados serão encorajados para avaliar se há efeitos negativos da temperatura sob as características físico-químicas do catalisador e promover formas eficientes de síntese desses materiais, além da metodologia de fotodeposição empregada.

Em suma, a atividade do Cu como dopante mostrou-se satisfatória quando comparada a TiO₂ e apresentou resultados promissores quando comparados aos resultados disponíveis na literatura, principalmente no que diz respeito a quantidade de Cu e a sua atividade frente a Pt e Au no processo termo fotocatalítico. No entanto, mais estudos deverão ser conduzidos no âmbito de avaliar outros fatores relevantes para o campo das energias renováveis, como sua aplicação sob luz solar e aplicação apenas em água.

REFERÊNCIAS

- ABE, J. O. et al. **Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation. International Journal of Hydrogen Energy**, 2019.
- ABU AMR, S. S.; AZIZ, H. A.; BASHIR, M. J. K. Application of Response Surface Methodology (RSM) for Optimization of Semi-Aerobic Landfill Leachate Treatment Using Ozone. **Sewage and Landfill Leachate: Assessment and Remediation of Environmental Hazards**, v. 4, n. 3, p. 225–246, 1 jan. 2016.
- ABUTALIB, M. M. et al. Fe₃O₄/Co₃O₄-TiO₂ S-scheme photocatalyst for degradation of organic pollutants and H₂ production under natural sunlight. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 20, p. 1043–1056, set. 2022.
- ACAR, C.; DINCER, I.; ZAMFIRESCU, C. **A review on selected heterogeneous photocatalysts for hydrogen production. International Journal of Energy Research**, 2014.
- AGÊNCIA INTERNACIONAL DE ENERGIA. **Global Hydrogen Review 2021**. Disponível em: <<https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2021>>. Acesso em 20 jun. 2022.
- AGÊNCIA INTERNACIONAL DE ENERGIA. **Hydrogen**. Disponível em: <<https://www.iea.org/reports/hydrogen>>. Acesso em 10 abr. 2023.
- ALMAZROAI, L. et al. Photocatalytic hydrogen evolution over cyanine-sensitized Ag/TiO₂. **RSC Advances**, v. 12, n. 25, 2022.
- ALMEIDA, J. R. M.; FÁVARO, L. C. L.; QUIRINO, B. F. Biodiesel biorefinery: Opportunities and challenges for microbial production of fuels and chemicals from glycerol waste. **Biotechnology for Biofuels**, v. 5, n. 1, p. 1–16, 18 jul. 2012.
- ANITHA, M.; KAMARUDIN, S. K.; KOFLI, N. T. The potential of glycerol as a value-added commodity. **Chemical Engineering Journal**, v. 295, p. 119–130, jul. 2016.
- ANSARI, S. A. et al. **Nitrogen-doped titanium dioxide (N-doped TiO₂) for visible light photocatalysis. New Journal of Chemistry**, 2016.
- ASIRI, A. M. et al. Solid-state synthesis of CdFe₂O₄ binary catalyst for potential application in renewable hydrogen fuel generation. **Scientific Reports 2022 12:1**, v. 12, n. 1, p. 1–10, 31 jan. 2022.
- AVILÉS-GARCÍA, O. et al. Photo-Oxidation of Glycerol Catalyzed by Cu/TiO₂. **Catalysts**, v. 12, n. 8, p. 835, 29 jul. 2022.

- BAKBOLAT, B. et al. **Recent developments of TiO₂-based photocatalysis in the hydrogen evolution and photodegradation: A review.** *Nanomaterials*, 2020.
- BENCK, J. D. et al. **Catalyzing the hydrogen evolution reaction (HER) with molybdenum sulfide nanomaterials.** *ACS Catalysis*, 2014.
- BERNAREGGI, M. et al. Flame-Made Cu/TiO₂ and Cu-Pt/TiO₂ Photocatalysts for Hydrogen Production. *Catalysts*, v. 7, n. 10, p. 301, 16 out. 2017.
- BOWKER, M. et al. Hydrogen production by photoreforming of biofuels using Au, Pd and Au–Pd/TiO₂ photocatalysts. *Journal of Catalysis*, v. 310, p. 10–15, fev. 2014.
- BRAUNS, J.; TUREK, T. **Alkaline water electrolysis powered by renewable energy: A review.** *Processes*, 2020.
- CARLEY, K. M.; KAMNEVA, N. Y.; REMINGA, J. **Response Surface Methodology 1 CASOS Technical Report.** [s.l: s.n.]. Disponível em: <<http://www.casos.cs.cmu.>>.
- CAZUMBÁ, A. et al. Evaluation of production processes of glycerol acetals using process intensification by flow chemistry. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, v. 177, p. 108997, 1 jul. 2022.
- CHAUDRY, S.; BAHRI, P. A.; MOHEIMANI, N. R. Pathways of processing of wet microalgae for liquid fuel production: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 52, p. 1240–1250, dez. 2015.
- CHEN, W.-F.; MUCKERMAN, J. T.; FUJITA, E. Recent developments in transition metal carbides and nitrides as hydrogen evolution electrocatalysts. *Chemical Communications*, v. 49, n. 79, p. 8896, 2013.
- CHEN, W.-T. et al. Effect of TiO₂ polymorph and alcohol sacrificial agent on the activity of Au/TiO₂ photocatalysts for H₂ production in alcohol–water mixtures. *Journal of Catalysis*, v. 329, p. 499–513, set. 2015.
- CHEN, W.-T. et al. Effect of alcohol sacrificial agent on the performance of Cu/TiO₂ photocatalysts for UV-driven hydrogen production. *Applied Catalysis A: General*, v. 602, p. 117703, jul. 2020.
- CHILAKAMARRY, C. R. et al. Technological perspectives for utilisation of waste glycerol for the production of biofuels: A review. *Environmental Technology & Innovation*, v. 24, p. 101902, 1 nov. 2021.
- CHUNG, Y. H. et al. **Photocatalytic hydrogen production by photo-reforming of methanol with one-pot synthesized Pt-containing TiO₂ photocatalysts.** *Catalysis Today*, 2020.
- CLARIZIA, L. et al. In situ photodeposited nanoCu on TiO₂ as a catalyst for hydrogen production under UV/visible radiation. *Applied Catalysis A: General*, v. 518, p. 142–149, maio 2016.
- CLARIZIA, L. et al. Effect of Synthesis Method on Reaction Mechanism for Hydrogen Evolution over Cu_xO_y/TiO₂ Photocatalysts: A Kinetic Analysis. *International Journal of Molecular Sciences*, v. 24, n. 3, p. 2004, 19 jan. 2023.
- DI VALENTIN, C.; FITTIPALDI, D. Hole Scavenging by Organic Adsorbates on the TiO₂ Surface: A DFT Model Study. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, v. 4, n. 11, p. 1901–1906, 6 jun. 2013.
- ELLIOTT, G.; GARGANO, A.; TIMMERMANN, A. Complete subset regressions with large-dimensional sets of predictors. *Journal of Economic Dynamics and Control*, v. 54, p. 86–110, maio 2015.
- FAJRINA, N.; TAHIR, M. **A critical review in strategies to improve photocatalytic water splitting towards hydrogen production.** *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019.
- FAN, W. et al. Nanocomposites of TiO₂ and reduced graphene oxide as efficient photocatalysts for hydrogen evolution. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 115, n. 21, 2011.

- FERRAH, D.; TIEU, P. Controllable Growth of Copper on TiO₂ Nanoparticles by Photodeposition Based on Coupled Effects of Solution Viscosity and Photoreduction Rate for Catalysis-Related Applications. **ACS Applied Nano Materials**, v. 3, n. 6, p. 5855–5861, 26 jun. 2020.
- FERRAZ DE ANDRADE SANTOS, J. A. et al. Combining wind and solar energy sources: Potential for hybrid power generation in Brazil. **Utilities Policy**, v. 67, p. 101084, dez. 2020.
- FU, X. et al. Photocatalytic reforming of C3-polyols for H₂ production. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 106, n. 3–4, p. 681–688, ago. 2011.
- FU, Y.; LI, J.; LI, J. Metal/Semiconductor Nanocomposites for Photocatalysis: Fundamentals, Structures, Applications and Properties. **Nanomaterials**, v. 9, n. 3, p. 359, 4 mar. 2019.
- GAHLEITNER, G. **Hydrogen from renewable electricity: An international review of power-to-gas pilot plants for stationary applications. International Journal of Hydrogen Energy**, 2013.
- GOMEZ VIDALES, A.; OMANOVIC, S. Evaluation of nickel-molybdenum-oxides as cathodes for hydrogen evolution by water electrolysis in acidic, alkaline, and neutral media. **Electrochimica Acta**, v. 262, 2018.
- GONZÁLEZ-BURCIAGA, L. A. et al. Characterization and Comparative Performance of TiO₂ Photocatalysts on 6-Mercaptopurine Degradation by Solar Heterogeneous Photocatalysis. **Catalysts**, v. 10, n. 1, p. 118, 14 jan. 2020.
- GU, Q. et al. Photocatalytic reforming of C3-polyols for H₂ production. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 106, n. 3–4, p. 689–696, ago. 2011.
- GUAN, M. et al. Selective adsorption of cysteamine molecules on Au/TiO₂ boosts visible light-driven photocatalytic hydrogen evolution. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 633, p. 1033–1041, 1 mar. 2023.
- GUO, Q. et al. Fundamentals of TiO₂ Photocatalysis: Concepts, Mechanisms, and Challenges. **Advanced Materials**, v. 31, n. 50, p. 1901997, 18 dez. 2019.
- GUPTA, B. et al. TiO₂ modification by gold (Au) for photocatalytic hydrogen (H₂) production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 58, p. 1366–1375, maio 2016.
- HAMEED, T. A. et al. Optimization, structural, optical and magnetic properties of TiO₂/CoFe₂O₄ nanocomposites. **Ceramics International**, v. 48, n. 14, p. 20418–20425, jul. 2022.
- HEIDARI, M. et al. Degradation of diazinon from aqueous solutions by electro-Fenton process: effect of operating parameters, intermediate identification, degradation pathway, and optimization using response surface methodology (RSM). **Separation Science and Technology**, v. 56, n. 13, p. 2287–2299, 2 set. 2021.
- HIGHFIELD, J. G. et al. Mechanistic investigations of photo-driven processes over TiO₂ by in-situ DRIFTS-MS: Part 1. Platinization and methanol reforming. **Energy & Environmental Science**, v. 2, n. 9, p. 991–1002, 20 ago. 2009.
- HOU, H. et al. Highly Efficient Photocatalytic Hydrogen Evolution in Ternary Hybrid TiO₂/CuO/Cu Thoroughly Mesoporous Nanofibers. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 8, n. 31, p. 20128–20137, 10 ago. 2016.
- HU, S. et al. Significantly enhanced photothermal catalytic hydrogen evolution over Cu₂O-rGO/TiO₂ composite with full spectrum solar light. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 608, p. 2058–2065, fev. 2022.
- HUANG, G. et al. Ionomer Optimization for Water Uptake and Swelling in Anion Exchange Membrane Electrolyzer: Hydrogen Evolution Electrode. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 168, n. 2, p. 024503, 1 fev. 2021.
- HUANG, W. et al. Efficient photocatalytic hydrogen evolution over Cu₃Mo₂O₉/TiO₂ p-n heterojunction. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 904, p. 164089, maio 2022.

- HUGHES, J. P. et al. **Polymer electrolyte electrolysis: A review of the activity and stability of non-precious metal hydrogen evolution reaction and oxygen evolution reaction catalysts.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2021.
- IRIE, H. et al. Efficient visible light-sensitive photocatalysts: Grafting Cu(II) ions onto TiO₂ and WO₃ photocatalysts. *Chemical Physics Letters*, v. 457, n. 1–3, p. 202–205, maio 2008.
- JAMES, G. et al. An introduction to statistical learning with applications in R. **Statistical Theory and Related Fields**, v. 6, n. 1, p. 87–87, 2 jan. 2022.
- JIANG, G. et al. Cu-clusters nodes of 2D metal-organic frameworks as a cost-effective noble-metal-free cocatalyst with high atom-utilization efficiency for efficient photocatalytic hydrogen evolution. *Chinese Chemical Letters*, v. 33, n. 6, p. 3049–3052, jun. 2022.
- JIMÉNEZ, J. A. Thermal effects on the surface plasmon resonance of Cu nanoparticles in phosphate glass: impact on Cu⁺ luminescence. *Nanoscale Advances*, v. 1, n. 5, p. 1826–1832, 2019.
- JOHNSSON, F.; KJÄRSTAD, J.; ROOTZÉN, J. The threat to climate change mitigation posed by the abundance of fossil fuels. *Climate Policy*, v. 19, n. 2, p. 258–274, 7 fev. 2019.
- JUNG, M. et al. CuO x dispersion and reducibility on TiO₂ and its impact on photocatalytic hydrogen evolution. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 39, n. 24, p. 12499–12506, ago. 2014.
- KADIER, A. et al. Performance optimization of microbial electrolysis cell (MEC) for palm oil mill effluent (POME) wastewater treatment and sustainable Bio-H₂ production using response surface methodology (RSM). *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 47, n. 34, p. 15464–15479, abr. 2022.
- KAKOULAKI, G. et al. Green hydrogen in Europe – A regional assessment: Substituting existing production with electrolysis powered by renewables. *Energy Conversion and Management*, v. 228, p. 113649, jan. 2021.
- 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, dez. 2019.
- 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, out. 2021.
- KAUR, J. et al. Valorisation of crude glycerol to value-added products: Perspectives of process technology, economics and environmental issues. *Biotechnology Reports*, v. 27, p. e00487, 1 set. 2020.
- KHO, Y. K. et al. Photocatalytic H₂ Evolution over TiO₂ Nanoparticles. The Synergistic Effect of Anatase and Rutile. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 114, n. 6, p. 2821–2829, 18 fev. 2010.
- KORMANN, C.; BAHNEMANN, D. W.; HOFFMANN, M. R. Photolysis of chloroform and other organic molecules in aqueous titanium dioxide suspensions. *Environmental Science & Technology*, v. 25, n. 3, p. 494–500, 1 mar. 1991.
- KOZLOVA, E. A. et al. Comparative study of photoreforming of glycerol on Pt/TiO₂ and CuOx/TiO₂ photocatalysts under UV light. *Materials Letters*, v. 283, p. 128901, 15 jan. 2021.
- KUMARAVEL, V. et al. Photocatalytic hydrogen production using metal doped TiO₂: A review of recent advances. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 244, p. 1021–1064, maio 2019.
- KURENKOVA, A. YU. et al. Copper-Modified Titania-Based Photocatalysts for the Efficient Hydrogen Production under UV and Visible Light from Aqueous Solutions of Glycerol. *Nanomaterials*, v. 12, n. 18, p. 3106, 7 set. 2022.
- LEONG, K. H. et al. Synthesis of surface plasmon resonance (SPR) triggered Ag/TiO₂ photocatalyst for degradation of endocrine disturbing compounds. *Applied Surface Science*, v. 319, p. 128–135, nov. 2014.

- LETTIERI, S. et al. Charge Carrier Processes and Optical Properties in TiO₂ and TiO₂-Based Heterojunction Photocatalysts: A Review. **Materials**, v. 14, n. 7, p. 1645, 27 mar. 2021.
- LI, F. et al. Hydrogen evolution from aqueous-phase photocatalytic reforming of ethylene glycol over Pt/TiO₂ catalysts: Role of Pt and product distribution. **Applied Surface Science**, v. 391, p. 251–258, jan. 2017.
- LI, X. et al. Synergy of NiO quantum dots and temperature on enhanced photocatalytic and thermophoto hydrogen evolution. **Chemical Engineering Journal**, v. 390, p. 124634, jun. 2020.
- 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**, 2016.
- LI, X.; YU, J.; JIANG, C. Principle and surface science of photocatalysis. Em: **Interface Science and Technology**. [s.l: s.n.]. v. 31.
- LIANG, R. et al. Enhanced degradation of persistent pharmaceuticals found in wastewater treatment effluents using TiO₂ nanobelt photocatalysts. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 15, n. 10, p. 1990, 20 out. 2013.
- LIMA, P. J. M. et al. An overview on the conversion of glycerol to value-added industrial products via chemical and biochemical routes. **Biotechnology and Applied Biochemistry**, v. 69, n. 6, p. 2794–2818, 1 dez. 2022.
- LIN, Y. et al. In-situ photo-deposition CuO₁- cluster on TiO₂ for enhanced photocatalytic H₂-production activity. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 31, p. 19942–19950, ago. 2017.
- LIU, R. et al. Enhancing hydrogen evolution of water splitting under solar spectra using Au/TiO₂ heterojunction photocatalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 56, p. 28462–28473, 13 ago. 2021a.
- LIU, Y. et al. Engineering of anatase/rutile TiO₂ heterophase junction via in-situ phase transformation for enhanced photocatalytic hydrogen evolution. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 599, p. 795–804, out. 2021b.
- LOU, Y. et al. A Stable Plasmonic Cu@Cu₂O/ZnO Heterojunction for Enhanced Photocatalytic Hydrogen Generation. **ChemSusChem**, v. 11, n. 9, p. 1505–1511, 9 maio 2018.
- MAJEED, I. et al. Titania supported MOF-199 derived Cu–Cu₂O nanoparticles: highly efficient non-noble metal photocatalysts for hydrogen production from alcohol–water mixtures. **Catalysis Science & Technology**, v. 7, n. 3, p. 677–686, 2017.
- MARTÍN-GÓMEZ, J. et al. Synthesis of Fe-TiO₂ and Cu-TiO₂ Based Materials by Olive Leaves Biotemplating—Application to Hydrogen Production from Glycerol Photoreforming. **Nanomaterials**, v. 13, n. 4, p. 664, 8 fev. 2023.
- MASLOVA, V. et al. Solar-driven valorization of glycerol towards production of chemicals and hydrogen. **Catalysis Today**, v. 380, 2021a.
- 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. 2021b.
- MATSUOKA, M.; IDE, Y.; OGAWA, M. Temperature-dependent photocatalytic hydrogen evolution activity from water on a dye-sensitized layered titanate. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 8, p. 3520, 2014.
- MOELLMANN, J. et al. A DFT-D study of structural and energetic properties of TiO₂ modifications. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 24, n. 42, p. 424206, 24 out. 2012.

- MUNUSAMY, T. D.; CHIN, S. Y.; KHAN, MD. M. R. Optimization of process parameters for photoreforming of hydrogen evolution via response surface methodology (RSM): A study using Carbon@exfoliated g-C₃N₄. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 177, p. 513–525, jan. 2022.
- MUSCETTA, M. et al. Hydrogen production upon UV-light irradiation of Cu/TiO₂ photocatalyst in the presence of alkanol-amines. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 51, p. 26701–26715, out. 2020.
- OLIVEIRA, M. M. R. DE et al. Construction of photocatalytic plates for hydrogen production from photoreforming of glycerol. **International Journal of Hydrogen Energy**, abr. 2023.
- ÖZDEMİR, P.; YILDIRIM, R. Photocatalytic glycerol reforming on Pt, Au and Cu supported by reduced TiO₂ under visible light irradiation. **International Journal of Hydrogen Energy**, maio 2023.
- PANAGIOTOPOULOU, P.; KARAMEROU, E. E.; KONDAKIDES, D. I. Kinetics and mechanism of glycerol photo-oxidation and photo-reforming reactions in aqueous TiO₂ and Pt/TiO₂ suspensions. **Catalysis Today**, v. 209, p. 91–98, 15 jun. 2013.
- PAYORMHORM, J.; IDEM, R. Synthesis of C-doped TiO₂ by sol-microwave method for photocatalytic conversion of glycerol to value-added chemicals under visible light. **Applied Catalysis A: General**, v. 590, p. 117362, jan. 2020.
- PENG, C. et al. High efficiency photocatalytic hydrogen production over ternary Cu/TiO₂@Ti₃C₂T_x enabled by low-work-function 2D titanium carbide. **Nano Energy**, v. 53, p. 97–107, nov. 2018.
- PENG, Y. et al. Potential application of Response Surface Methodology (RSM) for the prediction and optimization of thermal conductivity of aqueous CuO (II) nanofluid: A statistical approach and experimental validation. **Physica A: Statistical Mechanics and its Applications**, v. 554, p. 124353, 15 set. 2020.
- POLLAP, A. et al. Promising photocatalysts based on nanoshaped TiO₂ - rGO composite doped with metals (Pt and Cu) for hydrogen photoproduction. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 6, p. 108877, dez. 2022.
- PREIS, S. et al. The dependence on temperature of gas-phase photocatalytic oxidation of methyl tert-butyl ether and tert-butyl alcohol. **Catalysis Today**, v. 101, n. 3–4, p. 353–358, abr. 2005.
- QIU, P. et al. Integrated p-n/Schottky junctions for efficient photocatalytic hydrogen evolution upon Cu@TiO₂-Cu₂O ternary hybrids with steering charge transfer. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 622, p. 924–937, 15 set. 2022.
- RAHMAN, M. Z.; KIBRIA, M. G.; MULLINS, C. B. **Metal-free photocatalysts for hydrogen evolution**. **Chemical Society Reviews**, 2020.
- RAJESH, K. M. et al. Synthesis of copper nanoparticles and role of pH on particle size control. **Materials Today: Proceedings**, v. 3, n. 6, p. 1985–1991, 2016.
- RAVICHANDRAN, L. et al. Photovalorisation of pentafluorobenzoic acid with platinum doped TiO₂. **Journal of Hazardous Materials**, v. 167, n. 1–3, p. 763–769, 15 ago. 2009.
- REDDY, N. L. et al. Multifunctional Cu/Ag quantum dots on TiO₂ nanotubes as highly efficient photocatalysts for enhanced solar hydrogen evolution. **Journal of Catalysis**, v. 350, p. 226–239, jun. 2017.
- REDDY, N. L. et al. CuO Quantum Dots Decorated TiO₂ Nanocomposite Photocatalyst for Stable Hydrogen Generation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 57, n. 2, p. 568–577, 17 jan. 2018.
- REGHUNATH, S.; PINHEIRO, D.; KR, S. D. A review of hierarchical nanostructures of TiO₂: Advances and applications. **Applied Surface Science Advances**, v. 3, p. 100063, 1 mar. 2021.
- SADIK-ZADA, E. R. Political economy of green hydrogen rollout: A global perspective. **Sustainability (Switzerland)**, v. 13, n. 23, 2021.

- SANGPOUR, P.; HASHEMI, F.; MOSHFEGH, A. Z. Photoenhanced Degradation of Methylene Blue on Cosputtered M:TiO₂ (M = Au, Ag, Cu) Nanocomposite Systems: A Comparative Study. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 33, p. 13955–13961, 26 ago. 2010.
- SCHENCKERY, M. et al. **Adaptive Policy to leverage hydrogen in the energy transition.**
- SEGOVIA-GUZMÁN, M. O. et al. Green Cu₂O/TiO₂ heterojunction for glycerol photoreforming. **Catalysis Today**, v. 349, p. 88–97, jun. 2020.
- SERPONE, N. Photocatalysis. Em: **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**. [s.l.] Wiley, 2000.
- SHEN, L. et al. Hierarchical WMoC nano array with optimal crystal facet as a non-noble metal cathode for proton exchange membrane water electrolyser. **Journal of Power Sources**, v. 538, 2022.
- SHEN, M.; HENDERSON, M. A. Identification of the active species in photochemical hole scavenging reactions of methanol on TiO₂. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 2, n. 21, p. 2707–2710, 3 nov. 2011.
- SHIMOYAMA, Y. et al. RuO₂Nanoparticle-Embedded Graphitic Carbon Nitride for Efficient Photocatalytic H₂Evolution. **ACS Applied Nano Materials**, v. 4, n. 11, p. 11700–11708, 26 nov. 2021.
- SIAH, W. R. et al. Masking effect of copper oxides photodeposited on titanium dioxide: exploring UV, visible, and solar light activity. **Catalysis Science & Technology**, v. 6, n. 13, p. 5079–5087, 2016.
- SILVA, A. M. P. **Reatores fotocatalíticos de múltiplas reações simultâneas: Estudo das variáveis operacionais na produção de hidrogênio (H₂).** Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental e Sanitária) – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, p.77, 2022.
- SILVA, A. M. P.; Salgado, B. C. B.; Lopes, J. Q.; Silva, A. C. S. S.; Pascoal, C. V. P. REATOR FOTOCATALÍTICO DE MÚLTIPLAS REAÇÕES SIMULTÂNEAS. Depositante: Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará. BR n. 102021017098-A2. Depósito: 28 ago. 2021.
- SINGH, S.; SHARMA, S. Temperature dependent selective detection of ethanol and methanol using MoS₂/TiO₂ composite. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 350, p. 130798, 1 jan. 2022.
- SINIKSARAN, E. A geometric interpretation of Mallows' Cp statistic and an alternative plot in variable selection. **Computational Statistics & Data Analysis**, v. 52, n. 7, p. 3459–3467, 15 mar. 2008.
- SONG, L. et al. WO₃ cocatalyst improves hydrogen evolution capacity of ZnCdS under visible light irradiation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 31, p. 16327–16335, jun. 2019.
- SU, R. et al. How the Anatase-to-Rutile Ratio Influences the Photoreactivity of TiO₂. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 49, p. 24287–24292, 15 dez. 2011.
- SUI, Y. et al. Atomically dispersed Pt on specific TiO₂ facets for photocatalytic H₂ evolution. **Journal of Catalysis**, v. 353, 2017.
- SURESH C. AMETA; RAKSHIT AMETA. **Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment**. [s.l.] Elsevier, 2018.
- TAHIR, B.; TAHIR, M. Morphological effect of 1D/1D In₂O₃/TiO₂ NRs/NWs heterojunction photo-embedded with Cu-NPs for enhanced photocatalytic H₂ evolution under visible light. **Applied Surface Science**, v. 506, p. 145034, mar. 2020.
- TAHIR, M. La-modified TiO₂/carbon nanotubes assembly nanocomposite for efficient photocatalytic hydrogen evolution from glycerol-water mixture. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 7, 2019.
- TAN, Z. Y. et al. Nanostructured Cu/ZnO Coupled Composites: Toward Tunable Cu Nanoparticle Sizes and Plasmon Absorption. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 20, p. 10780–10787, 23 maio 2013.

THEERTHAGIRI, J. et al. **Fundamental aspects and recent advances in transition metal nitrides as electrocatalysts for hydrogen evolution reaction: A review.** *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2020.

TORRES, J. A. et al. Role of Cu₀-TiO₂ interaction in catalyst stability in CO₂ photoreduction process. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 10, n. 2, p. 107291, abr. 2022.

TREJO-TZAB, R. et al. N-doped TiO₂ P25/Cu powder obtained using nitrogen (N₂) gas plasma. *Catalysis Today*, v. 193, n. 1, p. 179–185, out. 2012.

VAIANO, V. et al. Photocatalytic H₂ production from glycerol aqueous solutions over fluorinated Pt-TiO₂ with high {001} facet exposure. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 365, p. 52–59, out. 2018.

VAN DER SPEK, M. et al. Perspective on the hydrogen economy as a pathway to reach net-zero CO₂ emissions in Europe. *Energy & Environmental Science*, v. 15, n. 3, p. 1034–1077, 2022.

VELÁZQUEZ, J. J. et al. Effect of reaction temperature and sacrificial agent on the photocatalytic H₂-production of Pt-TiO₂. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 721, p. 405–410, out. 2017.

VILLA, K. et al. **Heterogeneous photocatalytic hydrogen generation in a solar pilot plant.** *International Journal of Hydrogen Energy. Anais...*2013.

VIVEK, N. et al. Recent advances in the production of value added chemicals and lipids utilizing biodiesel industry generated crude glycerol as a substrate – Metabolic aspects, challenges and possibilities: An overview. *Bioresource Technology*, v. 239, p. 507–517, 1 set. 2017.

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.

WU, H. et al. **Non-noble Metal Electrocatalysts for the Hydrogen Evolution Reaction in Water Electrolysis.** *Electrochemical Energy Reviews*, 2021.

XIA, B. et al. Photocatalysts for Hydrogen Evolution Coupled with Production of Value-Added Chemicals. *Small Methods*, v. 4, n. 7, 11 jul. 2020.

XIA, C. et al. Emerging cocatalysts in TiO₂-based photocatalysts for light-driven catalytic hydrogen evolution: Progress and perspectives. *Fuel*, v. 307, 1 jan. 2022.

XUE, Z. et al. Understanding the injection process of hydrogen on Pt₁-TiO₂ surface for photocatalytic hydrogen evolution. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 325, p. 122303, 15 maio 2023.

YANG, H. et al. Photocatalytic activity evaluation of tetragonal CuFe₂O₄ nanoparticles for the H₂ evolution under visible light irradiation. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 476, n. 1–2, p. 715–719, maio 2009.

YANG, H. A short review on heterojunction photocatalysts: Carrier transfer behavior and photocatalytic mechanisms. *Materials Research Bulletin*, v. 142, p. 111406, out. 2021.

YANG, H. et al. Amorphous TiO₂ beats P25 in visible light photo-catalytic performance due to both total-internal-reflection boosted solar photothermal conversion and negative temperature coefficient of the forbidden bandwidth. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 310, p. 121299, 5 ago. 2022.

YANG, Y.; CHANG, C.; IDRIS, H. Photo-catalytic production of hydrogen from ethanol over M/TiO₂ catalysts (M=Pd, Pt or Rh). *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 67, n. 3–4, p. 217–222, 5 out. 2006.

YU, H. et al. Construction of rutile/anatase TiO₂ homojunction and metal-support interaction in Au/TiO₂ for visible photocatalytic water splitting and degradation of methylene blue. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 48, n. 3, p. 975–990, 8 jan. 2023.

YU, J. et al. Glyceraldehyde production by photocatalytic oxidation of glycerol on WO₃-based materials. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 299, p. 120616, dez. 2021.

ZHONG, W. et al. Novel amorphous NiCuS_x H₂-evolution cocatalyst: Optimizing surface hydrogen desorption for efficient photocatalytic activity. **Chemical Engineering Journal**, v. 419, p. 129652, 1 set. 2021.

ZHOU, H. et al. Water splitting by electrolysis at high current densities under 1.6 volts. **Energy and Environmental Science**, v. 11, n. 10, 2018a.

ZHOU, H. et al. Fabrication of CdS/Ni–Fe LDH heterostructure for improved photocatalytic hydrogen evolution from aqueous methanol solution. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 31, 2018b.

ZHU, J. et al. Promoting solar-to-hydrogen evolution on Schottky interface with mesoporous TiO₂-Cu hybrid nanostructures. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 545, p. 116–127, jun. 2019.

ZHU, X. et al. Optimization of Fenton and electro-Fenton oxidation of biologically treated coking wastewater using response surface methodology. **Separation and Purification Technology**, v. 81, n. 3, p. 444–450, out. 2011.

ZOU, Y. et al. TiO₂ nanosheets loaded with Cu: A low-cost efficient photocatalytic system for hydrogen evolution from water. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 28, p. 15403–15410, set. 2014.

Apêndice A

Tabela 14 – Subconjuntos de variáveis do modelo de produção fotocatalítica de H₂ determinados por software Minitab.

Nº Variáveis	R ²	R ² _{ajust}	R ² _(pred)	Cp de Mallows	MSE	Variáveis												
						A	B	C	D	A ²	B ²	C ²	D ²	AB	BC	AC	AD	BD
1	58,7	57	51,4	67,2	602,6					x								
1	10,6	7	0	172,2	886,4						x							
2	69,3	66,8	61,3	46,0	530,1					x	x							
2	68,8	66,2	60,4	47,2	534,6	x					x							
3	79,4	76,7	71,1	26,0	443,6	x				x	x							
3	73,7	70,2	63,1	38,5	501,7					x	x							x
4	83,8	80,8	75,1	18,5	402,9	x				x	x							x
4	83,3	80,2	74,8	19,5	408,7	x				x	x			x				
5	87,6	84,7	79,2	12,0	359,9	x				x	x			x				x
5	85,8	82,4	76,7	16,1	385,8	x				x	x							x
6	89,6	86,5	81,3	9,6	337,3	x				x	x			x				x
6	89,1	85,8	80,2	10,9	346,8	x	x			x	x			x				x
7	91,1	87,8	82,9	8,5	321,3	x	x	x	x	x	x			x				x

Fonte: Autor (2024).

Apêndice B

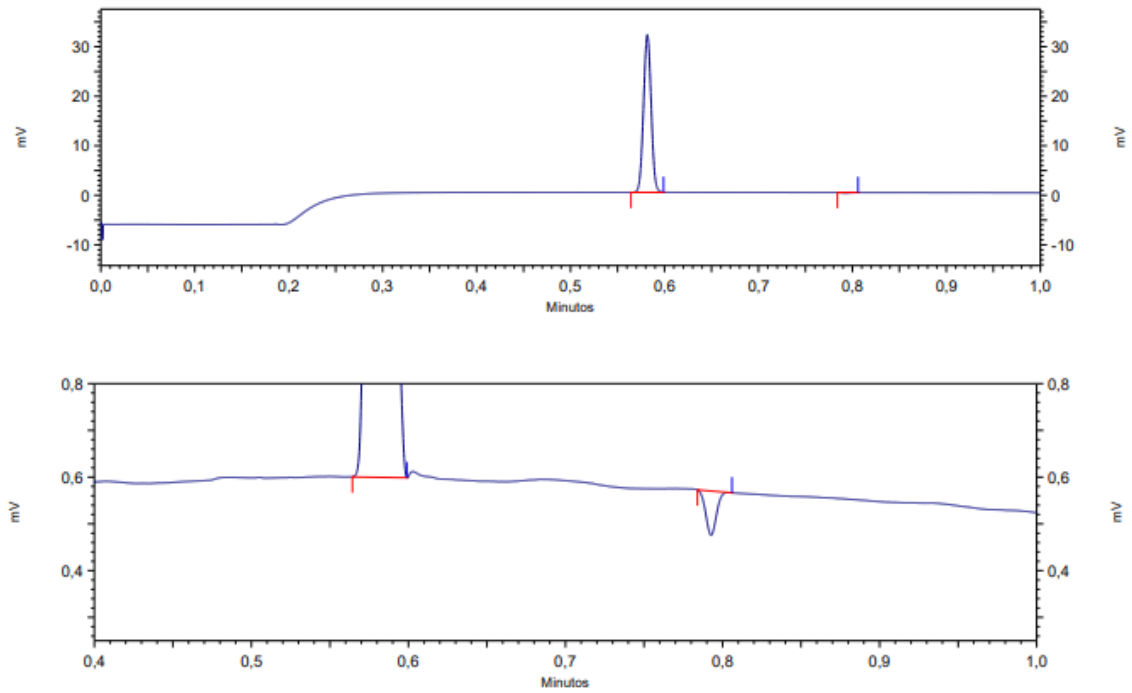
Tabela 15 – Subconjuntos de variáveis do modelo de produção fotocatalítica de H₂ determinados por software Minitab.

Nº Variáveis	R ²	R ² _{ajust}	R ² _(pred)	Cp de Mallows	MSE	Variáveis														
						A	B	C	D	A ²	B ²	C ²	D ²	AB	BC	AC	AD	BD	CD	
7	91,1	87,8	81,9	8,5	321,3	x		x	x	x	x							x		
8	92,5	89,2	83,7	7,4	302,5	x	x	x	x	x	x							x		
8	91,9	88,3	83,2	8,7	314,4	x	x	x	x	x								x	x	
9	93,3	89,8	83,5	7,6	293,6	x	x	x	x	x	x							x	x	
9	92,8	89	81,7	8,7	304,6	x	x	x	x	x	x							x	x	
10	93,9	90,1	83,6	8,3	288,9	x	x	x	x	x	x							x	x	
10	93,7	89,7	80,8	8,9	295,3	x	x	x	x	x	x							x	x	x
11	94,2	90	81,2	9,6	290,4	x	x	x	x	x	x							x	x	x
11	94,1	89,7	82,4	10,0	294,8	x	x	x	x	x	x							x	x	x
12	94,4	89,6	78,6	11,3	296,8	x	x	x	x	x	x							x	x	x
12	94,4	89,5	77,9	11,3	297,5	x	x	x	x	x	x							x	x	x
13	94,5	89	74,6	13,0	304,8	x	x	x	x	x	x							x	x	x
13	94,4	88,8	68,7	13,3	308,0	x	x	x	x	x	x							x	x	x
14	94,5	88,1	*	15	317,2	x	x	x	x	x	x							x	x	x

Fonte: Autor (2024).

Apêndice C

Figura 25 – Cromatogramas de evolução de H₂ e CO₂ por CG (a) 40 e (b) 70 °C.



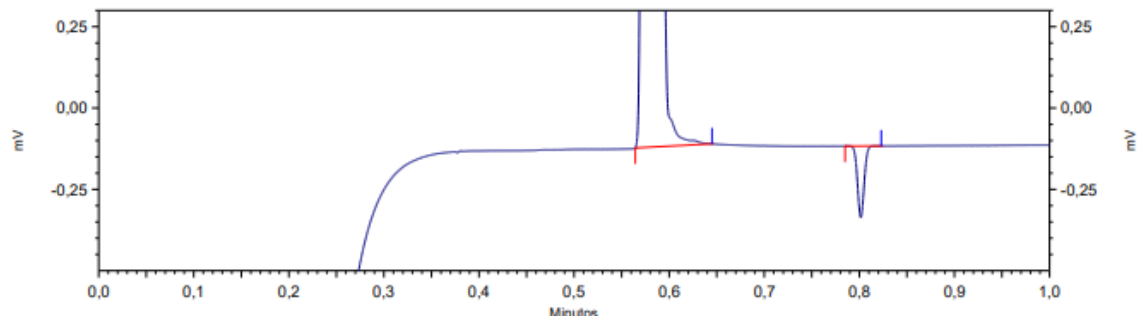
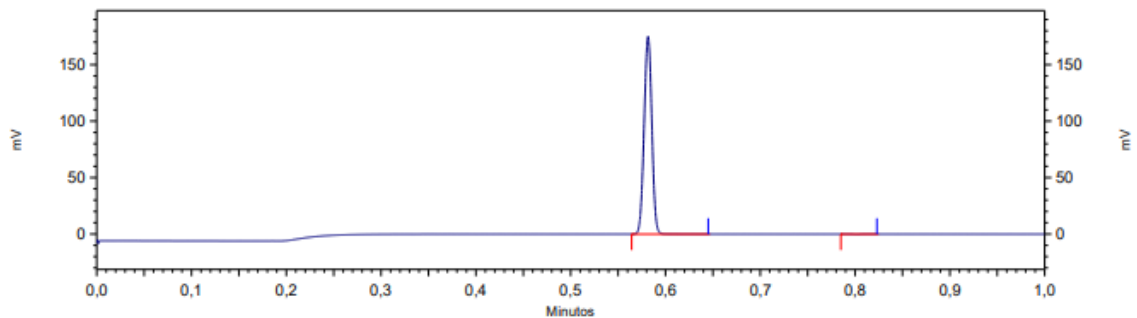
Resultados Channel
1, 10m PPU Heated
Inj, Backflush, U.M.

PK #	Name	Retention Time	Area
1		0,58	1801466
2		0,80	4250

Totais			1805716
--------	--	--	---------

Fonte: Autor (2024.) Peak 1: Hidrogênio (H₂). Peak 2: Gás carbônico (CO₂).

(a)



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

Pk #	Name	Retention Time	Area
1		0,58	9943339
2		0,79	10286
Totais			9953625

Fonte: Autor (2024.) Peak 1: Hidrogênio (H₂). Peak 2: Gás carbônico (CO₂).

(b)