Anais do III WENDEQ - Trabalho Completo
III Web Encontro Nacional de Engenharia Química
Evento Online - 17 e 21 de julho de 2023

FOTOCATALISADORES TERNÁRIOS APLICADOS À FOTORREDUÇÃO CATALÍTICA DO CO_2

A. C. M. Barbosa[1], C. Grego[1], L. Z. Fogaça[1], L. G. Sakaguti[1], M. H. N. O. Scaliante[1], J. C. M. Vicentini[1]

[1]Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Brasil (anamiranda2014119@gmail.com)

O presente trabalho aborda a síntese de fotocatalisadores ternários utilizando a peneira MCM-41 como suporte para os metais TiO_2 e cocatalisadores. Dentre os cocatalisadores estudados estão o cobre, cobalto, níquel e prata. Os fotocatalisadores foram caracterizados por DRX, análise textural e fotoacústica. De acordo com os resultados o material com cobre obteve melhores resultados em rendimento dos produtos de fotorredução do CO_2 devido ao menor valor de bandgap observado.

Palavras-chave: Fotossíntese Artificial; Peneira Molecular; Fotocatálise Heterogênea; Reator de Quartzo

INTRODUÇÃO

Com o aumento do consumo de combustíveis fósseis houve uma maior geração dos gases do efeito estufa, que comprometem a camada de ozônio, assim como prejudica a saúde e o bem-estar das pessoas e afetando, principalmente, todo o meio ambiente.

A captura, estocagem, uso e/ou reuso do CO_2 (CCUS) vem se destacando muito recentemente (Gupta et al, 2016). A fotoconversão catalítica do CO_2 à produtos de alto valor agregado é uma técnica que pode colaborar com a redução dos níveis de redução do gás carbônico da atmosfera (Inoue, 1979). Os principais produtos desta reação, também denominada de fotossíntese artificial, são o CO, CH_4 e o H_2, além de muitos outros hidrocarbonetos que também podem ser obtidos na fase líquida (Inoue, 1979). O H_2, entretanto, é um produto da reação de fotólise da água, que é uma reação competitiva à de fotorredução do CO_2, isso porque ambas reações acontecem com a presença da água, por ser a molécula doadora do elemento hidrogênio para formação dos hidrocarbonetos (Abdullah et al., 2015).

Uma das dificuldades dessa reação acontecer naturalmente, um processo que somente as plantas conseguem fazer, é a forte estabilidade da molécula do gás carbônico (Wang, C.-C. et al., 2015). Para tal, é necessário do emprego de fotocatalisadores, que auxiliem na maior absorção de energia e na adsorção do CO_2, que são as etapas iniciais de qualquer processo fotocatalítico. O catalisador mais estudado é o TiO_2, que quando dopado com algum cocatalisador, que possibilite uma absorção maior do espectro eletromagnético, resulta em um forte material para ser aplicado à reação em estudo. Estes cocatalisadores são metais como platina, prata, que são os mais onerosos, ou aqueles que estão sendo mais foco da pesquisa, por serem mais acessíveis, o cobre, níquel, cobalto (Cao e Yu, 2016).

O suporte de um fotocatalisador pode apresentar funções muitos atrativas para o procedimento, como facilitar a remoção do fotocatalisador do meio reacional e aumentar a adsorção do gás reagente (CO_2) (Liu, Y. et al., 2019). A MCM-41 é uma peneira molecular que apresenta boa área específica, é de síntese rápida, porém, a adsorção do CO_2 nela é pouco favorecida (Kresge et al., 2004). Por isso, neste estudo o foco não será na adsorção do gás carbônico e sim na evolução do metal cocatalisador.

O objetivo deste trabalho é avaliar o metal cocatalisador (Cu, Co, Ag e Ni) imobilizados em MCM-41 para aplicação na reação de fotorredução catalítica do CO_2 na obtenção dos produtos H_2, CO e CH_4.

MATERIAL E MÉTODOS

Materiais

Isopropóxido de titânio IV ($Ti[OCH(CH_3)_2]_4$, 97%, Sigma-Aldrich, CAS N° 546-68-9), hidróxido de amônio (NH_4OH, 28-30%, Anidrol, CAS N° 1336-21-6), brometo de cetrimônio (CTAB, $CH_3(CH_2)_{15}N(Br)(CH_3)_3$, min. 99%, Sigma-Aldrich, CAS N° 57-09-0), tetraetoxissilano (TEOS, $Si(OC_2H_5)_4$, 98%, Sigma-Aldrich, CAS N° 78-10-4), nitrato de cobre (II) ($Cu(NO_3)_2$.3H2O, 99-104%, Sigma Aldrich, CAS N°: 13778-31-9), nitrato de cobalto (II) ($Co(NO_3)_2$.6H2O, min. 98%, Dinâmica, CAS N°: 10026-22-9), nitrato de prata ($AgNO_3$, min. 99%, Sigma-Aldrich, CAS N°. 7761-88-8), nitrato de níquel ($Ni(NO_3)_2.6H_2O$, 98-102%, Dinâmica, CAS

N°: 13478-00-7), álcool isopropílico (C_3H_7OH, min.99.5%, Synth, CAS N° 67-63-0), álcool etílico (CH_3CH_2OH, min. 99.5%, Synth, CAS N° 64-17-5) e gás CO_2 (Pureza > 99.99%, 4.8, Messer).

Síntese MCM-41

A síntese do material poroso MCM-41 foi realizada seguindo um método adaptado das técnicas descritas por Caps e Tsang (2003) e Jia et al. (2019). Inicialmente, uma quantidade de 2,4 g de CTAB foi adicionada à 120 mL de água desionizada e agitada por 5 minutos até que o polímero estivesse completamente dissolvido. Em seguida, foram adicionados 8 mL de hidróxido de amônio e agitados por mais 10 minutos. A solução foi então gotejada com 10 mL de TEOS usando uma pipeta de Pasteur e agitada por mais 1 hora. Após isso, a solução foi filtrada, seca a uma temperatura de 100 °C por 12 horas e calcinada a 550 °C por 5 horas, com uma taxa de aquecimento de 1 °C/minuto.

Síntese fotocatalisadores

Para incorporar TiO_2 na MCM-41, utilizou-se o método de impregnação com refluxo do solvente, conforme descrito por Fernandes et al. (2018). O volume de isopropóxido de titânio (IV) foi ajustado para alcançar 20% (m/m) e adicionado a 70 mL de álcool isopropílico. Essa solução foi submetida ao refluxo juntamente com a MCM-41 (com diâmetro de poro menor que 0,35 mm) por 1 hora. Após uma evaporação parcial do álcool, o material foi removido, seco a 100 °C por 12 horas e calcinado a 500 °C por 3 horas (com uma taxa de aquecimento de 10 °C/minuto). O catalisador resultante foi denominado Ti/MCM-41.

A adição de cocatalisadores foi realizada usando o método clássico de impregnação úmida com excesso de solvente. O Ti/MCM-41 (com diâmetro de poro menor que 0,35 mm) foi colocado em um balão de fundo redondo juntamente com 70 mL de água desionizada, e o sal metálico precursor foi adicionado para atingir uma concentração final de 1% (m/m) do metal desejado no catalisador final. Em seguida, o sistema foi submetido a rotaevaporação com refluxo a 80 °C. O material resultante foi seco a 100 °C por 12 horas e calcinado a 500 °C por 5 horas (com uma taxa de aquecimento de 5 °C/minuto) (Fernandes et al., 2018). Na primeira etapa, os catalisadores foram nomeados de acordo com o metal dopado: AgTi/MCM-41, CoTi/MCM-41, CuTi/MCM-41 e NiTi/MCM-41.

Caracterizações

Os fotocatalisadores preparados foram submetidas as seguintes técnicas de caracterização:

Difração de Raios X (DRX), que foram realizadas num difratômetro Shimadzu LabX 6000 utilizando-se uma radiação CuKα. As medições foram determinadas com uma voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA utilizando-se um tubo de Cu, com uma taxa de 2 ° min-1, tempo de aquisição de 1 s e intervalo $5 \leq º\ 2\theta \leq 90$. A análise foi realizada no Laboratório de Adsorção e Troca Iônica (DEQ/UEM).

Análise Textural, em que a área específica e o volume de poros foram determinados pela análise de fisissorção de nitrogênio (Linde, pureza > 99.999%) a 77 K e pressões de 1.2 × 10-3 a 0.092 MPa utilizando o analisador Micromeritics ASAP 2020. Anteriormente à análise, a amostra foi desgaseificada a 1.3 × 10-4 MPa e 300 °C, taxa de aquecimento de 10 °C min-1, por 3 h. A área específica foi determinada utilizando a equação de B.E.T. (Brunauer, Emmett e Teller, 1938) e o volume de poros foi calculado utilizando a adsorção de ponto único a P/P0 = 1. A análise foi realizada no Laboratório de Adsorção e Troca Iônica (DEQ/UEM).

Espectroscopia de Fotoacústica que foi conduzida no modulo experimental localizado no Departamento de Física (DFI-UEM) na frequência de 21 Hz na faixa de 200 a 800 nm de comprimento de onda.

Reações fotocatalíticas

Foi desenvolvido um sistema reacional para este estudo, conforme ilustrado na Figura 1. O sistema consiste em um reator cilíndrico de vidro quartzo com capacidade de aproximadamente 110 mL, que é acoplado a um conjunto de 3 lâmpadas UV-C de 18 W, do modelo HSN L (Osram). Essas lâmpadas são dispostas em um arco refratário de alumínio anodizado posicionado externamente ao reator. A fase líquida utilizada foi de 30 mL (Vicenitni, J.C.M et al, 2021).

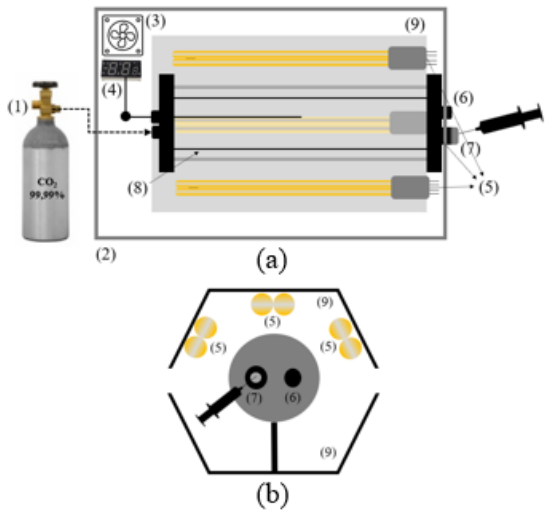

Figura 1. Esquema do reator de quartzo. Fonte: Vicentini, J.C.M et al (2021).

O fotocatalisador foi disperso em uma solução aquosa de etanol (10%) para agir como solução de sacrifício (Fernandes et al., 2018; Liu, Y. et al., 2019). A concentração utilizada do fotocatalisador foi de 1 g/L. O meio reacional foi purgado com CO_2 por 20 minutos para remover o oxigênio e, em seguida pressurizado a 1 bar. O reator foi mantido a uma temperatura de 25 °C durante um período de reação de 6 horas. A reação foi realizada em batelada e a obtenção dos produtos de reação foi medida através de alíquotas de 1 mL retiradas em intervalos regulares de 1 hora, utilizando uma microsseringa Gastight de 2,5 mL. A análise dos produtos foi realizada usando um cromatógrafo a gás do modelo Trace GC com uma coluna capilar CarboxenTM 1000 e detector de condutividade térmica (TCD).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

No DRX de alto ângulo (Figura 2) foram observados picos da fase anatase do TiO_2 presente em todos os catalisadores imobilizados, como em 2θ = 25° (101), 33° (004), 48° (200), 54° (105), 55° (211), 63° (204), 68,8° (116), 70,3° (220), 75,1° (215). Não houve a presença de nenhum pico referente a outra forma do TiO_2 (Nguyen et al., 2019). Após a imobilização dos cocatalisadores nenhum pico referente a eles foi observado e nenhuma alteração nos picos já existentes foram observados, visto que os metais estavam em uma proporção bem pequena ou bem dispersos na superfície do catalisador, sem a formação de clusters metálicos que podem servir de centros de recombinação eletrônica, quando aplicados à testes fotocatalíticos (Chen, W. et al., 2019).

Em 2θ = 22° tem presença de sílica amorfa, característica de espectro de alto ângulo para MCM-41, visto que a MCM-41 não é cristalina a nível atômico, e reflexões muito fracas ou nenhuma, em alto ângulo, são esperadas, pelo fato de que as características estruturais têm muito pouca influência em ângulos mais altos (Nejat et al., 2019; Shu et al., 2019).

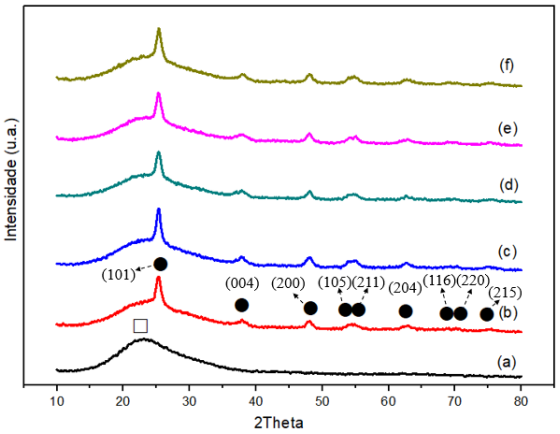

Figura 2. Difração de Raios X em alto Ângulo. (a) MCM-41; (b) Ti/MCM-41; (c) CuTi/MCM-41; (d) CoTi/MCM-41; (e) NiTi/MCM-41 e (f) AgTi/MCM-41. Legenda: (●) fase anatase do TiO_2 e (□) sílica amorfa da MCM-41. Fonte: Vicentini, J.C.M et al (2021)

A Tabela 1 expressa os parâmetros texturais e energia. A área específica da MCM-41 pura foi de 1275 m²/g, próximo ao valor encontrado por Cakiryilmaz et al. (2019). De acordo com a Tabela 1 de análise textural foi possível visualizar uma diminuição da área específica dos catalisadores e do volume médio dos poros causado pela obstrução dos poros após a impregnação metálica, tornando os poros menos acessíveis (Nejat et al., 2019).

Diferente da área específica, o diâmetro médio de poros aumentou após a imobilização dos metais, provocado pela obstrução dos poros menores e aumentando o diâmetro médio da partícula (Vicentini et al., 2018). O tamanho médio de poro foi maior para o catalisador Ag-Ti/MCM-41, o que sugere que houve formação de de cristalitos de óxidos metálicos de Cu, Ni e Co, com elevada dispersão (não observados no DRX), mas que contribuem para uma

maior obstrução dos poros comparados à prata. Além disso, a prata foi o metal mais estável dos estudados, o que também sugere que o cocatalisador estava na forma metálica (Ag^0), enquanto os demais metais podem ser que estejam na forma de óxidos metálicos, o que é coerente com a redução da área específica.

A adição dos metais possibilitou a redução da energia de bandgap (Tabela 1) para todos os catalisadores, quando comparados com Ti/MCM-41, que apresentou uma absorção em um comprimento de onda próximo ao da fase anatase do titânio (Chen, W. et al., 2019). A redução do valor da energia de bandgap ocorreu devido à formação de níveis doadores de elétron abaixo da banda de condução do TiO_2, que são provocados pelas vacâncias de oxigênio formadas após a impregnação metálica, como observado pelo FTIR (Figura 3). Este é o motivo pelo qual é possível obter uma nova região de absorção de fótons em um nível intermediário de energia, próximo ao visível (Malika et al., 2016). O deslocamento do comprimento de onda foi mais evidente no catalisador impregnado com cobre devido a sua melhor capacidade na separação das cargas (Low, Cheng e Yu, 2017).

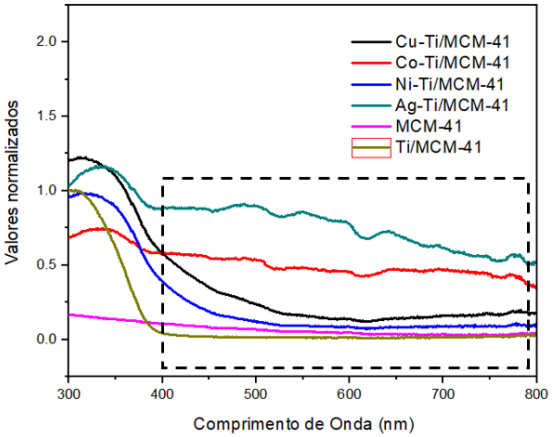

Figura 3. Espectros de fotoacústica dos fotocatalisadores. Fonte: Vicentini, J.C.M et al (2021).

Tabela 1. Parâmetros texturais e energia de bandgap fotocatalisadores.

Catalisador	B.E.T. (m^2/g)	Vp^a (cm^3/g)	Dp^b (nm)	*Bandgap* (eV)
MCM-41	1275	0,631	1,98	4,37
Ti/MCM-41	871	0,570	2,62	3,18
CuTi/MCM-41	859	0,537	2,50	2,88
CoTi/MCM-41	832	0,490	2,35	3,11
NiTi/MCM-41	910	0,552	2,43	3,14
AgTi/MCM-41	1077	0,700	2,60	3,07

Legenda: [a] Volume de poro; [b] diâmetro de poro. Fonte: Vicentini, J.C.M et al (2021)

Indicar de forma objetiva as principais conclusões obtidas pelo trabalho e que estejam em acordo com os objetivos declarados na Introdução. Não repita resultados já apresentados na sessão anterior.

Por favor, para evitar a devolução por motivos de formatação, solicitamos que sejam respeitadas as normas de formatação aqui descritas. Antes de submeter a versão em PDF, solicitamos encarecidamente que o arquivo em PDF seja conferido.

Observando as Figuras 4 e 6, verifica-se que o emprego de qualquer um dos fotocatalisadores ternários aumentou a produção de H_2, CO e CH_4. Ao utilizar os metais como agente dopante, estes agiram como aprisionadores de elétrons, o que reduziu a probabilidade da recombinação elétron-lacuna e consequentemente, melhorou o rendimento do processo (Fajrina e Tahir, 2019).

A melhor atividade para todos os produtos de reação foi obtida utilizando o catalisador CuTi/MCM-41, ou seja, com o metal cobre agindo como cocatalisador,

assim como observado também por Ghosh et al. (2018). As nanopartículas de cobre apresentam, no limite da faixa de valores observados, maior separação de cargas frente aos demais cocatalisadores empregados, e desta forma tende a formar a junção Schottcky, que incita a migração dos elétrons do TiO_2 para o cocatalisador, e as lacunas no fotocatalisador permanecem inalteradas, retardando, desta forma, a recombinação eletrônica (Bednarczyk, Stelmachowski e Gmurek, 2019). Além disto, a obtenção dos produtos de reação está diretamente relacionada ao valor do bandgap, quanto menor, maior absorção do espectro eletromagnético da lâmpada e assim maior rendimento dos produtos da reação de fotossíntese artificial (Tabela 1). O catalisador CuTi/MCM-41 possui o menor valor de bandgap (2,88 eV) o que o favoreceu na maior absorção de comprimentos de onda próximos ao espectro do visível.

CONCLUSÃO

De acordo com os resultados e discussões, os fotocatalisadores foram sintetizados adequadamente, com os picos característicos da fase amorfa da peneira e da fase anatase do TiO_2, não sendo identificado a fase rutila, dado que para as condições de calcinação é o que se esperava. Foi obtido uma área específica de 1275 m^2/g para a peneira molecular pura, que após o procedimento de impregnação houve uma redução significativa, devido ao recobrimento com os metais. A espectroscopia de fotoacústica forneceu informações importantes para serem analisadas junto aos resultados de fotorredução catalítica do CO_2, indicando que o fotocatalisador CuTi-MCM-41 obteve os maiores valores de produção para H_2, CO e CH_4, isso pois seu bandgap foi o menor de todos, apenas 2,88 eV, favorecendo maior absorção do espectro da lâmpada, resultando em uma maior conversão do CO_2 nos produtos desejados.

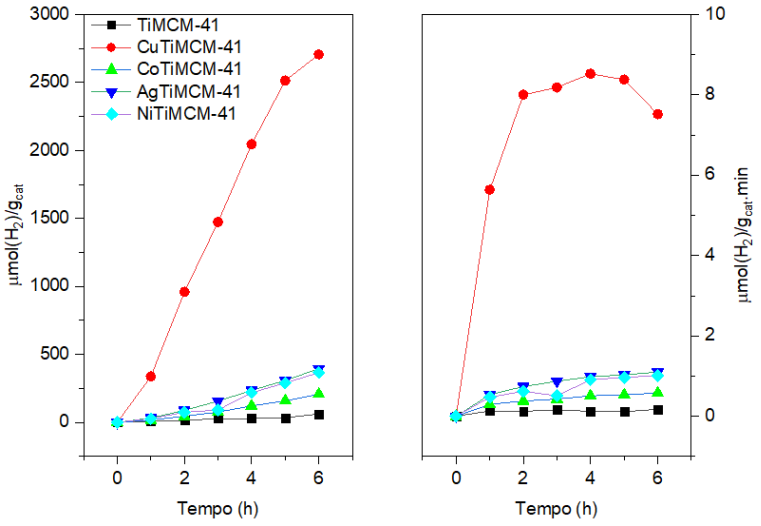

Figura 4. Produção e taxa de produção de H_2 aplicando catalisadores.

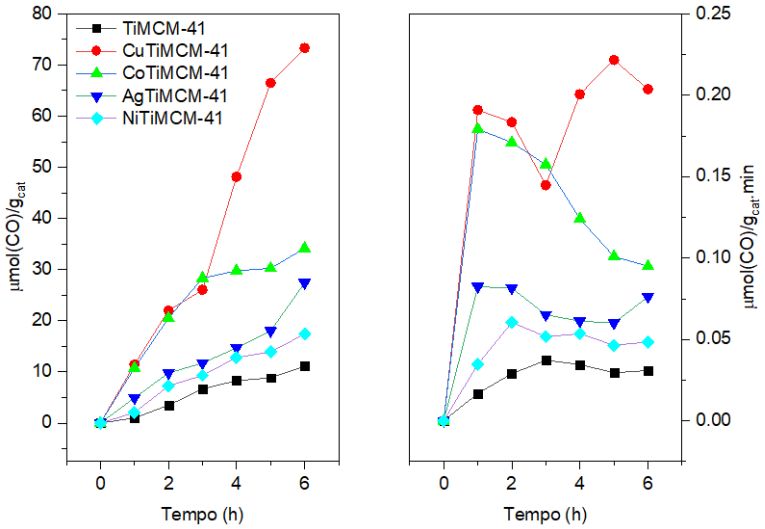

Figura 5. Produção e taxa de produção de CO aplicando catalisadores.

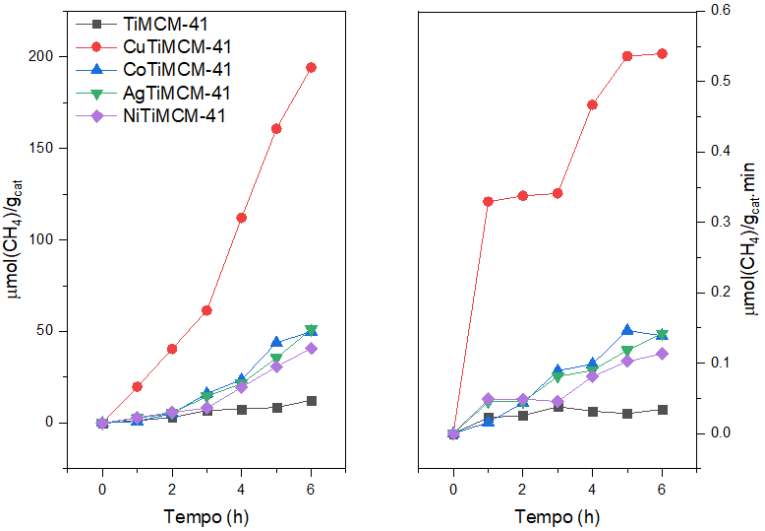

Figura 6. Produção e taxa de produção de CH_4 aplicando catalisadores.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao Departamento de Engenharia. Química pelo suporte dos laboratórios, bem como aos técnicos e engenheiros responsáveis pelo bem funcionamento dos laboratórios e salas de balança.

REFERÊNCIAS

ABDULLAH, H.; KHAN, M. R.; PUDUKUDY, M.; YAAKOB, Z.; ISMAIL, N. A. CeO2-TiO2 as a visible light active catalyst for the photoreduction of CO2 to methanol. Journal of Rare Earths, v. 33, n. 11, p. 1155–1161, 2015. KRESGE, C. T.; VARTULI, J. C.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E. The discovery of ExxonMobil's M41S family of mesoporous molecular sieves. v. 08801, p. 53–72, 2004.

BEDNARCZYK, K.; STELMACHOWSKI, M.; GMUREK, M. The influence of process parameters on photocatalytic hydrogen production. Environmental Progress & Sustainable Energy, v. 38, n. 2, p. 680–687, 5 mar. 2019.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. Journal of the American Chemical Society, v. 60, n. 1, p. 309–319, 1938.

CAKIRYILMAZ, N.; ARBAG, H.; OKTAR, N.; DOGU, G.; DOGU, T. Catalytic performances of Ni and Cu

impregnated MCM-41 and Zr-MCM-41 for hydrogen production through steam reforming of acetic acid. Catalysis Today, v. 323, n. June 2018, p. 191–199, 2019.

CAO, S.; YU, J. Carbon-based H2-production photocatalytic materials. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, v. 27, n. 2010, p. 72–99, jun. 2016

CAPS, V.; TSANG, S. C. Heterogenisation of Os species on MCM-41 structure for epoxidation of trans-stilbene. Applied Catalysis A: General, v. 248, n. 1–2, p. 19–31, 2003.

CHEN, W.; LIU, M.; WANG, Y.; GAO, L.; DANG, H.; MAO, L. Non-noble metal Co as active sites on TiO 2 nanorod for promoting photocatalytic H 2 production. Materials Research Bulletin, v. 116, n. December 2018, p. 16–21, 2019.

FAJRINA, N.; TAHIR, M. A critical review in strategies to improve photocatalytic water splitting towards hydrogen production. International Journal of Hydrogen Energy, v. 44, n. 2, p. 540–577, jan. 2019.

FERNANDES, N. R. C.; OLSEN SCALIANTE, M. H. N.; YASSUE-CORDEIRO, P. H.; SCHWAAB, M.; BARBOSA-COUTINHO, E.; ENZWEILER, H. Evaluation of Pd-TiO 2 /ZSM-5 catalysts composition effects on hydrogen production by photocatalytic water splitting. International Journal of Hydrogen Energy, v. 43, n. 13, p. 6515–6525, 2018.

GHOSH, P.; CHELLI, V. R.; GIRI, A. S.; GOLDER, A. K. Steroid glycosides as potential analytes for Cu-doping on TiO 2 for photocatalytic water treatment. Environmental Progress & Sustainable Energy, v. 37, n. 6, p. 1973–1981, nov. 2018.

GUPTA, A. Climate Change and Kyoto Protocol: An Overview. [s.l.] Elsevier Inc., 2016.

JIA, W.; LIU, T.; LI, Q.; YANG, J. Highly efficient photocatalytic reduction of CO2 on surface-modified Ti-MCM-41 zeolite. Catalysis Today, v. 335, n. November 2018, p. 221–227, set. 2019.

LOW, J.; CHENG, B.; YU, J. Surface modification and enhanced photocatalytic CO 2 reduction performance of TiO 2 : a review. Applied Surface Science, v. 392, p. 658–686, 2017.

MALIKA, M.; RAO, C. V.; DAS, R. K.; GIRI, A. S.; GOLDER, A. K. Evaluation of bimetal doped TiO 2 in dye fragmentation and its comparison to mono-metal doped and bare catalysts. Applied Surface Science, v. 368, n. 3, p. 316–324, 2016.

NEJAT, T.; JALALINEZHAD, P.; HORMOZI, F.; BAHRAMI, Z. Hydrogen production from steam reforming of ethanol over Ni-Co bimetallic catalysts and MCM-41 as support. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, v. 97, p. 216–226, 2019.

NGUYEN, N. T.; OZKAN, S.; HEJAZI, S.; DENISOV, N.; TOMANEC, O.; ZBORIL, R.; SCHMUKI, P. Providing significantly enhanced photocatalytic H2 generation using porous PtPdAg alloy nanoparticles on spaced TiO2 nanotubes. International Journal of Hydrogen Energy, v. 44, n. 41, p. 22962–22971, ago. 2019.

SHU, Y.; SHAO, Y.; WEI, X.; WANG, X.; SUN, Q.; ZHANG, Q.; LI, L. Synthesis and characterization of Ni-MCM-41 for methyl blue adsorptionMicroporous and Mesoporous Materials, 2015.

Vicentini, J. C. M., Manieri, R., Subtil, G. W., de Oliveira Tavares, F., de Oliveira, D. M., Yassue‐Cordeiro, P. H., ... & de Souza, M. (2021). Photocatalytic water splitting with noble‐metal free cocatalysts for a comprehensive study of two nonidentical photoreactors designs. Environmental Progress & Sustainable Energy, 40(3), e13557.

VICENTINI, J. C. M.; MEDEIROS, G. B.; WATANABE, M. C. C.; PICCOLI, K. R.; CAMILO, F. C.; SCALIANTE, M. H. N. O. Synergistic effect between oxides semiconductors and zeolites on photobleaching of RB250 textile dye. Acta Scientiarum - Technology, v. 40, p. 1–8, 2018.

WANG, C.-C.; ZHANG, Y.; LI, J.; WANG, P. Photocatalytic CO2 reduction in metal–organic frameworks: A mini review. Journal of Molecular Structure, v. 1083, p. 127–136, mar. 2015.