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

PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL PARA OTIMIZAÇÃO DAS PORCENTAGENS DOS METAIS COBRE E TITÂNIO IMPREGNADOS EM MCM-41 PARA APLICAÇÃO NA FOTORREDUÇÃO CATALÍTICA DO CO_2

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

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

Este trabalho avalia a porcentagem ideal de TiO_2 e Cobre que devem ser impregnados na MCM-41 com o objetivo de obter de resposta o maior rendimento possível para os produtos da fotorredução do CO_2. Um planejamento rotacional com triplicata no ponto central foi conduzido. Os fotocatalisadores sintetizados foram caracterizados por DRX e espectroscopia de fotoacústica. A análise indicou que o porcentual de cobre possibilita a redução do *bandgap* e o seu ótimo favorece a obtenção de CH_4 e CO.

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

INTRODUÇÃO

A fotorredução catalítica do CO_2 é um processo que auxilia na redução dos níveis de gás carbônico da atmosfera. Esse processo é fundamentado pela absorção de fótons por um fotocatalisador que, previamente, terá adsorvido a molécula de CO_2 e H_2O, para então quebrá-las e reagrupa-las em novas moléculas, que são os produtos da respectiva reação, o gás hidrogênio, metano, monóxido de carbono, bem como produtos líquidos como metanol, etanol, ácido fórmico, dentre outros (Wang, C.-C. et al., 2015; Inoue, 1979).

A maior fonte de estudos deste processo concentra-se na escolha do catalisador que melhor responderá à obtenção destes produtos. Algumas dificuldades da reação devem ser superadas por estes materiais, tais como a forte estabilidade da molécula do CO_2 (Wang, C.-C. et al., 2015), a baixa absorção de fótons pelo catalisador, baixa capacidade de separação das cargas no catalisador e alta taxa de recombinação eletrônica (Tan et al., 2015), o pouco conhecimento sobre as reações competitivas de fotorredução catalítica do CO_2 e de fotólise da água (Pastrana-Martínez et al., 2016).

Muitos materiais são estudos como fotocatalisadores para esta reação em específico, e a composição de cada componente em um material influencia bastante nas propriedades deste material. O TiO_2 é um dos metais mais empregados em reações fotocatalítica, porém apresenta alto valor de *bandgap*, inviabilizando sua aplicação com fontes de radiação próxima do visível, além de ser de difícil separação do meio reacional, por formar uma suspensão (Galli et al, 2017). Para isto, o cocatalisador metálico de cobre surge como alternativa mais viável para reduzir a energia do *bandgap* do material (Low et al, 2017), e a MCM-41, uma peneira molecular, surge para imobilizar estes metais e facilitar sua remoção após a reação (Vicentini et al, 2018; Jia et al, 2019).

O objetivo deste trabalho, é, portanto, avaliar a composição do fotocatalisador quanto as porcentagens de TiO_2 e cobre imobilizadas em MCM-41. Essa avaliação será feita por um planejamento experimental rotacional com triplicata no ponto central.

MATERIAL E MÉTODOS

Material

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) ($Cu(NO_3)_2.3H_2O$, 99-104%, Sigma Aldrich, CAS N°: 13778-31-9), 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).

Planejamento Experimental

Para esta pesquisa foram explorados os percentuais de metais cobre e titânio óxidos no fotocatalisador, a ser impregnado em MCM-41, de modo a encontrar

uma composição no qual resulte a melhor eficiência fotocatalítica, seja na obtenção dos produtos e nas propriedades destes materiais que possibilitem maior conversão em produtos.

A exploração da composição do melhor fotocatalisador foi realizada por meio de um planejamento rotacional com triplicata no ponto central composto por duas variáveis, a porcentagem de TiO_2 como 'x1' e a porcentagem do metal (cobre) como 'x2', totalizando 11 testes, 9 composições de fotocatalisadores (Tabela 1).

Tabela 1. Planejamento Experimental Rotacional.

Fotocatalisador	%TiO_2(x_1)	%Me(x_2)
1	9[a] (-1)[b]	0,4[a] (-1)[b]
2	31 (+1)	0,4 (-1)
3	9 (-1)	1,6 (+1)
4	31 (+1)	1,6 (+1)
5	35 (+1,41)	1 (0)
6	5 (-1,41)	1 (0)
7	20 (0)	0,1 (-1,41)
8	20 (0)	1,9 (+1,41)
9a	20 (0)	1 (0)
9b	20 (0)	1 (0)
9c	20 (0)	1 (0)

[a] Variável física ou real; [b] Variável codificada

A faixa de concentrações para TiO_2 e para o metal cobre foi selecionada com base em referencial bibliográfico, com o objetivo de demonstrar o efeito da quantidade de cocatalisador e fase ativa TiO_2, ambos impregnados em MCM-41 (Fernandes et al., 2018; Zhao et al., 2018). Os valores físicos (Tabela 1) foram determinados utilizando as variáveis codificadas na faixa pré-determinada para x1 e x2 de acordo com a Equação 1.

$$\frac{x-x_{min}}{x_{max}-x_{min}} = \frac{z-z_{min}}{z_{max}-z_{min}} \textbf{ (1)}$$

Em que 'x' é a variável física, ou real, em porcentagem, 'x_{max}' é o limite superior da variável física, 'x_{min}' é o limite inferior da variável física, 'z' é a variável codificada, 'z_{min}' e 'z_{max}' são os limites inferior e superior da variável codificada, respectivamente.

O modelo utilizado foi o da equação 2, que envolvem 1 termo independente, 2 termos lineares, 2 termos quadráticos e 1 de interação, na ordem.

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_1^2 + \beta_4 x_2^2 + \beta_5 x_1 x_2 \textbf{ (2)}$$

Sendo βi os coeficientes de cada termo do modelo proposto.

Os dados foram analisados em ambiente R e desse ambiente se obteve (i) os efeitos e os erros associados ao modelo de regressão ajustado, (ii) os gráficos de contorno, de modo a (iii) avaliar o maior rendimento dos três produtos e (iv) maior seletividade dos produtos CO e CH_4 perante o H_2, delimitando a competitividade das reações de hidrólise fotocatalítica da água e fotorredução catalítica do CO_2 e (v) a avaliar a composição do fotocatalisador de modo a tornar absorção luminosa o mais próximo do visível (menor valor de *bandgap*).

Síntese MCM-41

A síntese da peneira molecular MCM-41 foi realizada conforme metodologia adaptada de Caps e Tsang (2003) e Jia et al. (2019). Foi adicionado a um volume de 120 mL de água desionizada uma quantia de 2.4 g de CTAB e posto sob agitação por 5 min até completa solubilização do polímero. Em seguida foi acrescentado 8 mL de hidróxido de amônio e agitado por mais 10 min para logo ser adicionado10 mL de TEOS gota-a-gota, por meio de uma pipeta de Pasteur, e agitado por mais 1 h. A solução foi filtrada, seca a 100 C por 12 h e calcinado a 550 °C por 5 h (1 °C/min)

Síntese dos Fotocatalisadores

Para a incorporação de TiO_2 na MCM-41 foi utilizado o método de impregnação com refluxo do solvente (Fernandes et al., 2018). O volume de isopropóxido de titânio (IV) foi aferido de modo a totalizar as porcentagens do referido metal indicadas na Tabela 1 e adicionado junto a 70 mL de álcool isopropílico e posto sobre refluxo, junto a MCM-41 (Dp < 0.35 mm), por 1 h. Após evaporação parcial do álcool, o material foi retirado e seco a 100 °C por 12 h e calcinado a 500 °C por 3 h (10 ºC/min).

A adição de cobre foi realizada utilizando a metodologia clássica de impregnação úmida com excesso de solvente. Foi adicionado a um balão de fundo redondo, contendo o material preparado no parágrafo anterior e 70 mL de água deionizada, e o nitrato de cobre de maneira que ao fim da síntese contenham as porcentagens indicadas na Tabela 1.

Após rotaevaporação com refluxo a 80 °C o material foi seco por 12 h a 100 °C e calcinado a 500 °C por 5 h (5 °C/min) (Fernandes et al., 2018). Na etapa 1 os catalisadores foram nomeados de acordo com a porcentagem de cada metal impregnado (%Cu/%Ti/MCM-41)

Caracterização dos Fotocatalisadores

Os fotocatalisadores preparados foram submetidos a análise de DRX para determinação dos padrões cristalográficos e identificação das fases presentes. A referida análise foi conduzida em 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). Os mesmos também foram submetidos a análise de Espectroscopia de Fotoacústica para a determinação da energia de *bandgap* dos materiais. A referida análise foi realizada no departamento de física (DFI/UEM) na frequência de 21 Hz na faixa de 200 a 800 nm de comprimento de onda.

Reação Fotocatalítica

O sistema reacional, na Figura 1, compreende um reator cilíndrico de vidro quartzo de 108,8 mL acoplado a um conjunto de 3 lâmpadas UV-C de 18 W, modelo HSN L (Osram) dispostas em um arco refratário de alumínio anodizado externo ao reator (Vicentini, J.C.M et al, 2021).



Figura 1. Foto real do reator de quartzo e seu arranjo reacional. Fonte: Vicentini, J.C.M et al (2021).

Os catalisadores foram dispersos em 30 mL de solução aquosa de etanol (10%), agente de sacrifício em excesso (Fernandes et al., 2018; Liu, Y. et al., 2019), na concentração de 1 g/L (Dp < 0,35 mm). O meio reacional foi previamente purgado com CO_2 por 20 min para a remoção do oxigênio e em seguida pressurizado a 1 bar. O reator foi mantido a temperatura de 25 ºC, com auxílio de ar-condicionado a 18 °C, durante o período de 6 h de reação. A reação ocorreu em batelada e a obtenção dos produtos de reação foi mensurada por meio de alíquotas de 1 mL retiradas em intervalos regulares de 1 h (microsseringa Gastight, volume 2,5 mL, agulha removível de dimensões 51 mm x 0,72 mm e calibre 22), utilizando um cromatógrafo a gás modelo Trace GC e coluna capilar CarboxenTM 1000 com detector de condutividade térmica (TCD).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na análise de DRX de alto ângulo para os fotocatalisadores do planejamento indicados na Tabela 1 (Figura 2) foram identificados picos referentes a fase anatase do TiO_2 e o pico relacionado à fase amorfa da MCM-41, porém, nenhum pico pertencente a quaisquer estados de oxidação do cobre foi identificado. Isso porque 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; Singhal et al., 2016). Para os difratogramas dos catalisadores, o que os diferencia são as intensidades dos picos, que apresentam variações à medida que a composição do TiO_2 é alterada. Com isto é certificado que a síntese dos fotocatalisadores ocorreu como esperado.

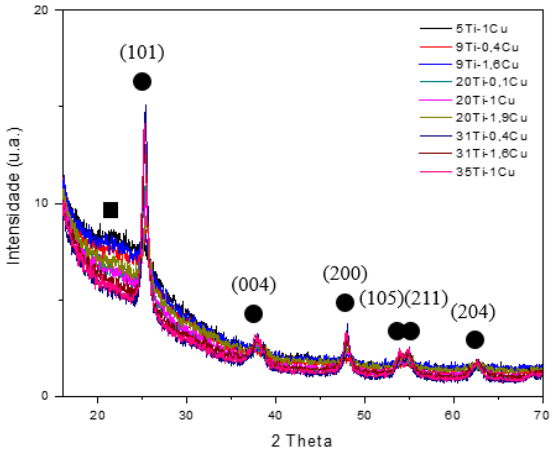

Figura 2. DRX de alto ângulo para os fotocatalisadores do planejamento experimental

Legenda: (■) sílica amorfa; (●) fase anatase do TiO_2.

Na Tabela 2 foram alocados os valores de energia de *bandgap* obtidas pela espectroscopia de fotoacústica para os fotocatalisadores do planejamento. É observado que o metal cobre exerce grande efeito na redução do valor do *bandgap* (Eg), assim como pode ser observado nos espectros da Figura 3, em que a

absorção ocorre a menores valores de energia de *bandgap*, o que indica maiores valores de comprimento de onda, como pode ser observado pela equação de energia de Planck (3).

$$E_g = \frac{hc}{\lambda} \quad \textbf{(3)}$$

Em que na equação 3 "h" é a constante de Planck, "c" a velocidade da luz e "ʎ" o comprimento de onda.

Tabela 2. Energia de bandgap para os catalisadores do planejamento experimental

Códigos	TiO_2 (%)	Cu (%)	*Bandgap* (eV)
5Ti-1Cu	5	1	3,23
9Ti-0,4Cu	9	0,4	3,12
9Ti-1,6Cu	9	1,6	2,71
20Ti-0,1Cu	20	0,1	3,15
20Ti-1Cu	20	1	2,95
20Ti-1Cu	20	1	2,93
20Ti-1Cu	20	1	2,97
20Ti-1,9Cu	20	1,9	2,90
31Ti-0,4Cu	31	0,4	2,97
31Ti-1,6Cu	31	1,6	2,86
35Ti-1Cu	35	1	2,85

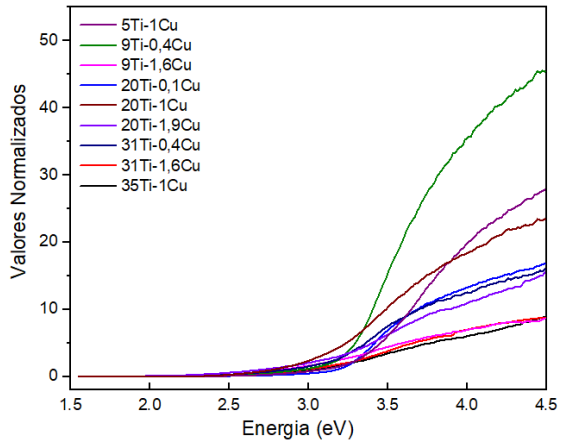

Figura 3. Espectros de fotoacústica para os catalisadores do planejamento.

Os valores obtidos foram analisados estatisticamente no ambiente R conforme modelo quadrático apresentado na seção de Material e Métodos e os resultados foram alocados na Tabela 3 abaixo.

Tabela 3. Ajuste do modelo quadrático para os valores de energia de bandgap.

Bandgap	Coeficiente (β_i)[a]	Erro padrão	Pr>|t|
Intercepto	2,950000	0,067318	1,168e-07***
x_1	0,067175	0,041224	0,16413
x_2	-0,109194	0,041224	0,04549*
x_1:x_2	0,075000	0,058299	0,25462
x_1^2	0,015625	0,049066	0,76302
x_2^2	0,008125	0,049066	0,87496
R^2 = 0,6957			

'***' (99,9% de confiança); '*' (90% de confiança)

É observado que para os valores de *bandgap* como resposta têm-se um modelo pouco ajustado, com aproximadamente 70% da variação dos dados sendo explicado pelo modelo (R^2), sendo o restante pertencente aos resíduos, em quase toda integridade devido a erros de ajuste. É interessante destacar que o termo x2, referente a porcentagem de cobre, foi demarcado como significativo para 90% de significância.

Na Figura 4 foi plotado um gráfico de contorno, porcentagem de cobre em função da porcentagem de TiO_2, em que pode-se observar uma tendência da composição do catalisador no qual se pode obter o menor valor de *bandgap*, ou seja, o catalisador que melhor responderá frente a uma absorção de comprimentos de onda na região próximo ao visível, é o de composição -1,41 e 1,41, em variáveis codificadas, ou 5% TiO_2 e 1,9% Cu, em variáveis reais ou físicas, com um valor de *bandgap* de 2,60 eV, nos limites inferior e superior para x1 e x2, respectivamente. Esta informação indica que o metal cobre é o responsável pela redução do *bandgap*.

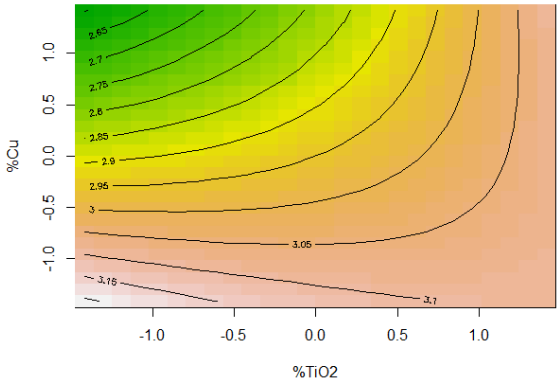

Figura 4. Superfície de resposta para os valores de energia de *bandgap*.

Para cada reação e para cada produto de reação (H_2, CO e CH_4) foram plotados os gráficos de produção, µmol(produto)/gcat, por tempo em minutos, para em seguida, com ajuste de uma cinética de ordem zero, foram estimados os valores das velocidades específicas (k, $\mu mol.g^{-1}.min^{-1}$). Estes valores foram alocados na Tabela 4.

Tabela 4. Velocidades específicas para uma cinética de ordem zero para as reações com os fotocatalisadores do planejamento experimental para cada produto de reação.

Códigos	H_2 µmol.g^{-1}.min^{-1}	CO µmol.g^{-1}.min^{-1}	CH_4 µmol.g^{-1}.min^{-1}
5Ti-1Cu	0,300	0,0334	0,0505
9Ti-0,4Cu	0,511	0,0265	0,0577
9Ti-1,6Cu	1,745	0,0711	0,1515
20Ti-0,1Cu	0,286	0,0138	0,0335
20Ti-1Cu	0,334	0,0293	0,0480
20Ti-1,9Cu	0,563	0,0497	0,0742
31Ti-0,4Cu	0,721	0,0681	0,0249
31Ti-1,6Cu	1,211	0,0336	0,1015
35Ti-1Cu	1,283	0,0333	0,0911

A partir dos dados da Tabela 4 pode-se avaliar o planejamento experimental no ambiente R.

Para o produto H_2, os valores estimados para os efeitos lineares, quadráticos e de interação não são significativos de acordo com a Tabela 5, o que justifica também o elevado erro padrão associado ao efeito, que está da mesma ordem de grandeza, quando não superior, ao próprio efeito estimado. Para este modelo, 60,7% da variabilidade dos dados é explicado pela regressão, o restante é explicado pelos resíduos, em que maior parte é devido ao erro de ajuste.

Tabela 5. Ajuste do modelo quadrático para o rendimento em H_2.

H_2	Coeficiente (β_i)	Erro padrão	Pr>|t|
Intercepto	0,33357	0,25505	0,2478
x_1	0,13309	0,15618	0,4331
x_2	0,26446	0,15618	0,1512
x_1:x_2	-0,18613	0,22088	0,4379
x_1^2	0,33862	0,18590	0,1281
x_2^2	0,15522	0,18590	0,4418
R^2 = 0,6069			

A partir da Figura 5 verifica-se que uma maior produção de hidrogênio pode ser obtida nas regiões mais extremidades da superfície. Com maior certeza, a composição possuindo - 1,41 e 1,41 em valores codificados ou 5% TiO_2 e 1,9% Cu em valores físicos resultaria na maior taxa de obtenção de hidrogênio molecular. Pela mesma figura, ainda há a presença de uma região de mínimo, na qual a taxa de produção de hidrogênio é a menor possível (14,7% de TiO_2 e 0,4% Cu).

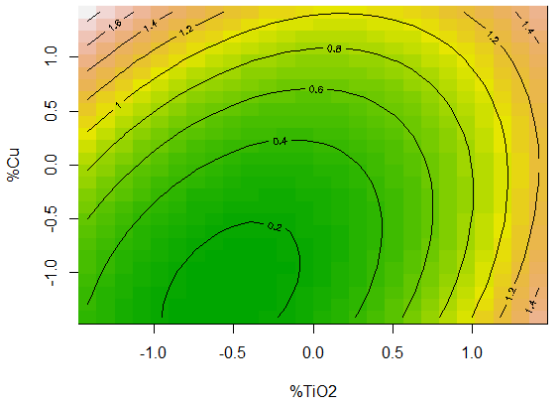

Figura 5. Superfície de resposta para o rendimento em H_2.

Para o produto monóxido de carbono, obteve-se a Tabela 6 com os coeficientes para o modelo quadrático proposto. Na tabela 6 é observado uma significância de 95% para alguns efeitos, indicando uma interação entre os fatores, ou seja, entre as

porcentagens de cobre e titânio. Diferente do observado nas respostas para o hidrogênio, os erros associados às respostas para o rendimento em CO são menores, o que justifica o maior R^2 obtido, em que aproximadamente 73% da variabilidade dos dados são atendidas pelo modelo. Os 27% restantes são correspondidos pelos resíduos.

Tabela 6. Ajuste do modelo quadrático para o rendimento em CO.

CO	Coeficiente (β_i)	Erro padrão	Pr>|t|
Intercepto	0,02933333	0,00764114	0,01214*
x_1	0,00049482	0,00467922	0,91989
x_2	0,00760878	0,00467922	0,16486
x_1:x_2	-0,01977500	0,00661742	0,03051*
x_1^2	0,00632708	0,0056939	0,30744
x_2^2	0,00552708	0,00556939	0,36657
R^2 = 0,7275			
'*' 0,05 (95% de confiança)			

Na Figura 6 encontra-se as linhas de contorno para o monóxido de contorno. A partir dela é possível localizar uma região na qual a taxa de obtenção de CO seja a maior possível, esta região é em -1,41 e 1,41, em variáveis codificadas, ou 5% TiO_2 e 1,9% Cu em variáveis físicas.

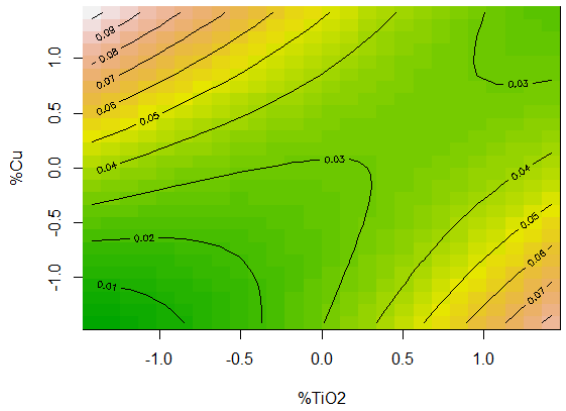

Figura 6. Superfície de resposta para o rendimento em CO.

O rendimento para o gás metano é o último produto no qual se foi avaliado quantitativamente e estatisticamente. Na Tabela 7 encontram-se os coeficientes para o modelo quadrático proposto. Assim como os produtos de reação anteriores, um fraco ajuste foi obtido, com apenas 62% da variabilidade das respostas sendo amparadas pelo modelo obtido. Assim como na análise estatística para o monóxido de carbono, a %Cu no catalisador mostrou-se significativa em até 90%.

Tabela 7. Ajuste do modelo quadrático para o rendimento de CH_4.

CH_4	Coeficiente (β_i)	Erro padrão	Pr>|t|
Intercepto	0,0480000	0,0182778	0,04675*
x_1	-0,0031729	0,0111928	0,788818
x_2	0,0284948	0,0111928	0,05153•
x_1:x_2	-0,0043000	0,0158290	0,79675
x_1^2	0,0167937	0,0133221	0,26308
x_2^2	0,0083188	0,0133221	0,55973
R^2 = 0,6239			
'*' 0,05 (95% de confiança), '•' 0,1 (90% de confiança)			

Na Figura 7 tem-se o gráfico de superfície para o rendimento em gás metano. Nele, é observado que uma maior taxa de produção de CH_4 é direcionada para as extremidades da figura. A composição de catalisador na qual a maior taxa de CH_4 pode ser obtida é em -1,41 e 1,41, em variáveis codificadas ou 5% TiO_2 e 1,9% Cu, em variáveis físicas. Novamente, uma região de mínimo é observada, na qual a taxa de obtenção de gás metano é a menor possível, e esta ocorre quando o limite inferior da porcentagem de cobre é aplicado, indicando que a deficiência deste metal na composição do catalisador pode acusar um material de baixa atividade na reação de fotorredução catalítica do CO_2 para obtenção de CH_4.

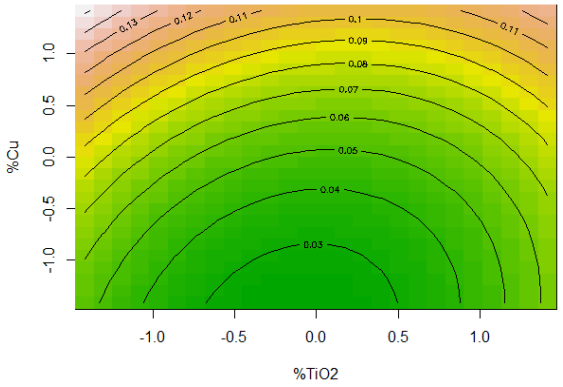

Figura 7. Superfície de resposta para o rendimento em CH_4.

A partir do conhecimento prévio de que as reações de fotorredução catalítica do CO_2 e da reação de fotólise catalítica da água são competitivas, têm-se a necessidade de encontrar uma composição de catalisador no qual a maior obtenção dos produtos de reação oriundos da fotorredução catalítica do CO_2. seja obtida. Visto isso, foi investigado uma nova variável que representasse a seletividade da reação, ou seja, a razão entre os produtos da reação de fotossíntese artificial (CO e CH_4) pelo produto da fotólise catalítica da água (H_2) e os coeficientes deste para o modelo quadrático são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Ajuste do modelo quadrático para a razão $(CO+CH_4)/H_2$.

$(CO+CH_4/H_2)$	Coeficiente (β)	Erro padrão	Pr>|t|
Intercepto	0,2323992	0,0323857	0,0008176*
x_1	-0,0387268	0,0198321	0,1082907
x_2	0,0028193	0,0198321	0,8925039
x_1:x_2	0,0049574	0,0280468	0,8666370
x_1^2	-0,0363913	0,0236049	0,1837883
x_2^2	-0,0341520	0,0236049	0,2075925
R^2: 0,5942			
'*' 0,05 (95% de confiança)			

Pela Tabela 8 é observado que não houve significância em nenhum dos termos do modelo proposto, visto que apenas 60% da variabilidade dos dados são justificados pela regressão e os erros são da mesma ordem de grandeza dos próprios efeitos. E bem como as análises estatísticas anteriores, a maior parte dos resíduos é justificada pela falta de ajuste do modelo.

Na Figura 8 foi plotado o gráfico de superfície para a relação acima proposta. Nele, a composição do catalisador no qual a razão entre os produtos da fotorredução catalítica do CO_2 pelo produto da reação da fotólise da água seja maior é em -0,5 e 0,005, em variáveis codificadas, ou 14,7% TiO_2 e 1% Cu, em variáveis físicas, com uma razão entre os produtos de 0,24.

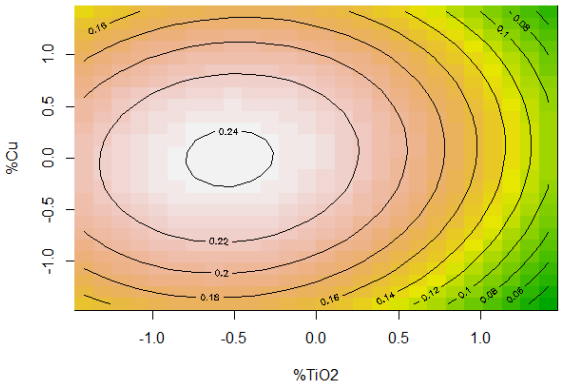

Figura 8. Superfície de resposta para a relação entre os rendimentos $(CO+CH_4)/H_2$.

CONCLUSÃO

A síntese dos fotocatalisadores com base no planejamento experimental ocorreu satisfatoriamente, com os principais picos da fase anatase do TiO_2 identificados pela análise de DRX. Pelo planejamento experimental analisado no ambiente R foi possível concluir que, embora tenha tido pouco ajuste para todas os parâmetros avaliados (*bandgap* e produção de H_2, CO e CH_4), ou seja, os coeficientes $\beta_i$dos modelos obtidos não são confiáveis, valores ótimos podem ser encontrados na extremidade dos fatores analisados. Para o *bandgap*, o menor valor seria encontrado com uma composição de fotocatalisador de 5%TiO_2 e 1,9% Cu, com um *bandgap* de 2,6 eV, possibilitando maior espectro de absorção da lâmpada. Para os produtos da fotorredução do CO_2, CO e CH_4, também foi observado que uma composição de 5%TiO_2 e 1,9%Cu obteriam os maiores rendimentos nestes produtos, diferente do produto concorrente, da fotólise da água, o H_2, que necessitaria de uma composição de 14,7%TiO_2 e 0,4%Cu. A seletividade dos produtos da fotorredução do CO_2 pelo da fotólise da água indica que seria necessário 14%TiO_2 e 1%Cu.

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

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.

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.

GALLI, F.; COMPAGNONI, M.; VITALI, D.; PIROLA, C.; BIANCHI, C. L.; VILLA, A.; PRATI, L.; ROSSETTI, I. CO2 photoreduction at high pressure to both gas and liquid products over titanium dioxide. Applied Catalysis B: Environmental, v. 200, p. 386–391, 2017.

INOUE, T.; FUJISHIMA, A.; KONISH, S.; HONDA, K. Photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powders. Nature, v. 277, 1979.

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.

LIU, Y.; REN, H.; LV, H.; GONG, Z.; CAO, Y. An insight into the trifunctional roles of Cu2(OH)2CO3 cocatalyst in boosting the photocatalytic H2 evolution activity over Zn0.5Cd0.5S nanoparticles. Applied Surface Science, v. 484, n. January, p. 1061–1069, 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.

PASTRANA-MARTÍNEZ, L. M.; SILVA, A. M. T.; FONSECA, N. N. C.; VAZ, J. R.; FIGUEIREDO, J. L.; FARIA, J. L. Photocatalytic Reduction of CO2 with Water into Methanol and Ethanol Using Graphene Derivative–TiO2 Composites: Effect of pH and Copper(I) Oxide. Topics in Catalysis, v. 59, n. 15–16, p. 1279–1291, 2016.

PASTRANA-MARTÍNEZ, L. M.; SILVA, A. M. T.; FONSECA, N. N. C.; VAZ, J. R.; FIGUEIREDO, J. L.; FARIA, J. L. Photocatalytic Reduction of CO2 with Water into Methanol and Ethanol Using Graphene Derivative–TiO2 Composites: Effect of pH and Copper(I) Oxide. Topics in Catalysis, v. 59, n. 15–16, p. 1279–1291, 2016.

SINGHAL, N.; ALI, A.; VORONTSOV, A.; PENDEM, C.; KUMAR, U. Efficient approach for simultaneous CO and H 2 production via photoreduction of CO 2 with water over copper nanoparticles loaded TiO 2. Applied Catalysis A: General, v. 523, p. 107–117, 2016.

TAN, L. L.; ONG, W. J.; CHAI, S. P.; MOHAMED, A. R. Noble metal modified reduced graphene oxide/TiO2 ternary nanostructures for efficient visible-light-driven photoreduction of carbon dioxide into methane. Applied Catalysis B: Environmental, v. 166–167, p. 251–259, 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.

ZHAO, Y.; WEI, Y.; WU, X.; ZHENG, H.; ZHAO, Z.; LIU, J.; LI, J. Graphene-wrapped Pt/TiO2 photocatalysts with enhanced photogenerated charges separation and reactant adsorption for high selective photoreduction of CO2 to CH4. Applied Catalysis B: Environmental, v. 226, n. December 2017, p. 360–372, 2018.