

 M 2020

U. PORTO
FEUP FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

PRODUÇÃO FOTOCATALÍTICA DE HIDROGÉNIO A PARTIR DE GLICEROL

MARIA LUÍSA TORRES VIEIRA DE CASTRO
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA
À FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO EM
ENGENHARIA QUÍMICA

Mestrado Integrado em Engenharia Química

***Produção Fotocatalítica de Hidrogénio a partir
de Glicerol***

Dissertação de Mestrado

de

Maria Luísa Torres Vieira de Castro

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente, Biotecnologia e Energia



Orientador na FEUP: **Dr. Miguel Angel Soria**

Co-orientadores: **Prof. Luís Miguel Madeira**

Dr. Carmen Deus Rodrigues



outubro de 2020

Agradecimentos

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer ao meu orientador, Dr. Miguel Angel Soria, pelo convite e confiança de que teria o perfil desejado para a realização desta dissertação.

Ao meu orientador, Dr. Miguel Angel Soria, ao meu co-orientador, Professor Luís Miguel Madeira, e à minha co-orientadora, Dr. Carmen Deus Rodrigues, agradeço pela permanente disponibilidade, orientação científica, ajuda, que se revelaram fundamentais na execução desta tese. Agradeço ainda pela compreensão e sábios conselhos que me ajudaram imenso nos momentos mais difíceis e de indecisão.

À equipa de laboratório agradeço pela boa disposição, amabilidade e amizade com que me receberam. Para além de momentos de boa disposição, senti um apoio incondicional da vossa parte, pelo que não posso deixar de mencionar o Emanuel, Catarina, Joana, Cláudio, Bruno e Salomé.

Aos que durante estes cinco anos foram fundamentais nos bons e maus momentos, desde horas de estudo, noites, desabafos, alegrias, tristezas agradeço por tudo o que vivemos juntos e pelos anos incríveis que vivi e vivo ao vosso lado. Não posso deixar de mencionar a gémea, Catarina, o melhor drinho, Sandy, a minha bestie, Maria Beatriz, a maior das surpresas, Sophie e o pseudo, Zé.

Ao meu namorado, Diogo, agradeço, por ser um apoio incansável, pela paciência, por me saber ouvir e por essencialmente, me fazer feliz.

Por último, mas não menos importante, à minha família, e especialmente, à minha mãe e ao meu pai o maior dos agradecimentos por acreditarem sempre em mim e nas minhas escolhas. À minha mãe agradeço por ter conseguido sempre ultrapassar as dificuldades da vida e me ter mostrado sempre o melhor caminho a seguir. Orgulho-me muito da Mulher que és. Obrigada pela boa educação que me proporcionaste, que certamente, faz de mim quem sou hoje. Esta dissertação é dedicada ao meu pai, que apesar de não poder estar presente fisicamente é a maior das minhas forças e a minha inspiração. Os valores, a garra, a atitude foram passadas por ti e sei que onde estejas ficarás muito orgulhoso do meu percurso, que é o que eu mais desejo, poder orgulhar-te.

Este trabalho foi financiado pelo Financiamento Base - UIDB/00511/2020 da Unidade de Investigação - Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente, Biotecnologia e Energia - LEPABE - financiada por fundos nacionais através da FCT/MCTES (PIDDAC) e pelo projeto NORTE-01-0247-FEDER-39789, cofinanciado pelo Programa Operacional Regional do Norte (NORTE 2020), através do Portugal 2020 e do Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER).

Resumo

Neste estudo avaliou-se a possibilidade de produzir hidrogênio “verde”, através da valorização energética de compostos oxigenados derivados de biomassa, nomeadamente glicerol (um subproduto da produção de biodiesel).

Iniciou-se este trabalho pela preparação dos catalisadores utilizados durante o processo fotocatalítico. Metais como o Ni e Au foram suportados no semicondutor TiO_2 pelo método de impregnação seca e deposição-precipitação, respetivamente, os quais foram posteriormente caracterizados pelo método do Ponto de Carga Zero (PZC).

Numa primeira fase avaliou-se a importância da utilização do catalisador no processo fotocatalítico através de um ensaio na qual este se manteve ausente, utilizando como condições experimentais uma solução de glicerol a 5% (v/v), pH inicial da solução igual a 7 a 50 °C e uma lâmpada de mercúrio de média pressão 150 W (TQ150), a qual emite radiação na faixa de 200-600 nm (Ultravioleta/Visível). Os resultados obtidos confirmaram que na ausência de fotocatalisador não se verificou produção de H_2 . Investigou-se e avaliou-se ainda a modificação do TiO_2 com os metais de Ni e Au, tendo-se verificado que o $\text{Au}(2\%)/\text{TiO}_2$ é o mais eficaz no que diz respeito à produção de H_2 .

Posteriormente, e com o objetivo de identificar quais as condições operatórias ótimas na produção fotocatalítica de H_2 a partir de glicerol, utilizou-se uma concentração de 5%(v/v) deste reagente, e avaliou-se a influência de fatores como a dosagem de catalisador (na gama 0,5-1,0 g L^{-1}), temperatura da reação (30-70 °C) e pH inicial da solução (4-10) ao longo de 3 h. Concluiu-se que a maior taxa de produção de H_2 , 55008 $\mu\text{mol g}^{-1}\text{h}^{-1}$, foi alcançada com 0,75 g L^{-1} de $\text{Au}(2\%)/\text{TiO}_2$, pH inicial igual a 7, temperatura de 70 °C e na presença de radiação UV/Vis com uma intensidade de 500 W m^{-2} .

Paralelamente, conduziu-se um ensaio, utilizando as condições ótimas de operação, com o objetivo de avaliação de qual o tipo de radiação, UV/Vis (200-600 nm) ou maioritariamente Visível (320-600 nm), teria um melhor desempenho fotocatalítico, utilizando como catalisadores o $\text{Au}(2\%)/\text{TiO}_2$ e TiO_2 e intensidade da lâmpada de 449 W m^{-2} ; verificou-se que a incidência dos dois tipos de radiação (UV/Vis) na solução de glicerol resultou num aumento significativo de produção de H_2 quando o $\text{Au}(2\%)/\text{TiO}_2$ é o catalisador estudado, enquanto que no caso do TiO_2 esse aumento é pouco significativo.

O efeito da adição de reagentes sacrificiais à solução foi igualmente investigado, utilizando as melhores condições encontradas; o ensaio conduzido na ausência de glicerol resultou numa taxa máxima de 3178 $\mu\text{mol g}^{-1}\text{h}^{-1}$ de H_2 aos 45 minutos de radiação, enquanto a sua adição à solução conduziu a uma taxa de produção máxima de 55008 $\mu\text{mol g}^{-1}\text{h}^{-1}$ de H_2 aos 20 minutos de reação.

Por fim, foi conduzido um ensaio de longa duração (30h), igualmente sob condições ótimas, onde para além do H₂, 646557 μmol g⁻¹, se verificou a presença de produtos como o CO₂ e CO.

Palavras Chave (Tema): Hidrogénio, Glicerol, Biodiesel, Fotocatálise, TiO₂

Abstract

In this study, the possibility to combine the “green” hydrogen production, with the simultaneous energetic valorization of biomass-derived oxygenated compounds, namely glycerol (a by-product of biodiesel production) was evaluated.

The work started with the synthesis of catalysts used during the photocatalysis process. Metals like Ni and Au were loaded into the semiconductor, TiO₂, by incipient wetness impregnation and deposition-precipitation methods, respectively, which were later characterized by technique of Point Of Zero Charge (PZC).

In a first stage, the importance of the catalyst on the photocatalytic process was evaluated through an experiment in which the catalyst was absent, with 5% (v/v) of glycerol, initial pH value of 7 at 50 °C and the medium pressure 150 W Hg lamp (TQ150), which emits radiation in a range of 200-600 nm (Ultraviolet/Visible). The obtained results confirmed that in its absence there was no hydrogen production. The efficiency of the modification with metals like Ni and Au was also investigated and evaluated, being verified that Au(2%)/TiO₂ is the most effective catalyst with regard to H₂ production.

Later, and with the aim of finding optimum operating conditions of photocatalytic H₂ production by glycerol, it was used a reagent concentration of 5%(v/v) and the influence of variables such as catalyst dose (in the range of 0.5-1 g L⁻¹), temperature of reaction (30-70 °C) and initial pH value of the solution (4-10), over 3 h of radiation was investigated. It was concluded that the maximum rate of H₂ production at 70 °C, a Au(2%)/TiO₂ dose of 0.75 g L⁻¹ and a solution pH value of 3 was 55008 μmol g⁻¹h⁻¹ over UV/Vis radiation with a lamp intensity of 500 W m⁻².

At the same time, an experiment was performed using the optimal operating conditions to evaluate which type of radiation, UV/Vis (200-600 nm) or mostly Visible radiation (320-600 nm) would have a better photocatalytic activity efficiency, using Au(2%)/TiO₂ and TiO₂ as catalysts with a lamp intensity of 449 W m⁻²; it was observed that the incidence of both types of radiation (UV/Vis) in the glycerol solution results in an enhancement on the production of H₂ when the evaluated catalyst was Au(2%)/TiO₂, whereas in the case of TiO₂ the difference is much less than the referred last experience.

The effect of addition of sacrificial agents to the solution was also studied; the experiment that was carried out in the absence of glycerol resulted in the maximum production rate of 3178 μmol g⁻¹h⁻¹ H₂ after 45 minutes, while the addition of glycerol into the solution led to a maximum hydrogen production rate of 55008 μmol g⁻¹h⁻¹ after 20 minutes of reaction.

Finally, a long term experiment was conducted (over ca. 30 h), also under the optimal conditions. After 30 h it was observed in addition to H₂ formation, with a production of 64655747 μmol g⁻¹, products like CO₂ and CO.

Keywords (Subject): Hydrogen, Glycerol, Biodiesel, Photocatalysis, TiO₂

Declaração

Declara, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

Assinar e datar

Maria Luísa Torres Vieira de Castro
29/10/2020

Índice

1	Introdução.....	1
1.1	Hidrogénio.....	1
1.2	Aplicações do Hidrogénio.....	3
1.3	Objetivos do trabalho	5
1.4	Organização da Tese	6
2	Contexto e Estado da Arte	8
2.1	Produção de hidrogénio utilizando a biomassa como matéria-prima	8
2.1.1	Fotocatálise.....	10
2.1.2	Semicondutores	11
2.1.2.1	TiO ₂	14
2.1.2.2	Modificação do TiO ₂ com metais	15
2.1.2.3	Adição de Reagentes de Sacrifício.....	16
2.2	Glicerol.....	19
2.3	Produção fotocatalítica de H ₂ utilizando compostos oxigenados de biomassa ...	21
3	Materiais e Métodos	25
3.1	Catalisadores.....	25
3.1.1	Preparação de catalisadores	25
3.1.2	Método de impregnação seca	25
3.1.3	Método Deposição-Precipitação.....	26
3.2	Compostos Oxigenados derivados de Biomassa	26
3.2.1	Glicerol.....	26
3.3	Métodos Analíticos para Caracterização do Catalisador	26
3.3.1	Ponto de Carga Zero (PZC)	26
3.4	Quantificação do H ₂ , CO ₂ e CO	27
3.5	Instalação Experimental	28
3.6	Procedimento Experimental	28

4	Resultados e Discussão.....	30
4.1	Otimização de Variáveis que influenciam a Eficiência do Processo de Produção Fotocatalítica de H₂ a partir do glicerol	30
4.1.1	Natureza do Catalisador	30
4.1.2	Dose de Catalisador.....	32
4.1.3	Temperatura.....	34
4.1.4	pH	35
4.1.5	Tamanho de Catalisador	38
4.1.6	Tipo de radiação	39
4.1.7	Influência da adição de reagentes sacrificiais	40
4.1.8	Teste de longa duração	41
5	Conclusões	43
6	Avaliação do trabalho realizado.....	45
6.1	Objetivos Realizados	45
6.2	Sugestões para trabalho futuro	45
6.3	Apreciação Final	46
7	Referências	47
	Anexo A - Caracterização do Catalisador.....	51
	Anexo B - Retas de Calibração	53
	Anexo C - Espectro da lâmpada e Transmitância dos tubos de quartzo e vidro	55
	Anexo D - Cromatograma correspondente ao ensaio obtido nas condições ótimas de produção de H₂.....	57
	Anexo E - Relação entre a intensidade de radiação e a concentração de corante Solophenyl BLE.....	59
	Anexo F - Espectro de Absorção UV/Vis do TiO₂, Au/TiO₂ e Ni/TiO₂.....	60

Lista de Figuras

Figura 1- Recursos utilizados nos processos de produção de H_2 (adaptado de [2])	2
Figura 2- Consumo global de energia primária por fonte energética desde 1990 até 2017 (adaptado de [1]).	3
Figura 3- Perspetiva sobre o consumo mundial de H_2 , de acordo com o mercado (adaptado de [7]).	4
Figura 4 - Processos de produção de hidrogénio que utilizam compostos de biomassa como matéria-prima, incluindo: (i) gaseificação direta; (ii) percursos indiretos baseado em processos de reforma de compostos oxigenados (adaptado de [9])	8
Figura 5 - Esquema representativo da partícula de um semiconductor (adaptado de [11]).	12
Figura 6 - Posições de banda de vários semicondutores em contacto com soluções aquosas de pH 1 e respetivas energias de band gap. A escala de energia é indicada em eletrões-volt usando o eléctrodo normal de Hidrogénio (NHE) (adaptado de [15]).	13
Figura 7 - Estrutura cristalina de (a) anatase; (b) rutilo; (c) broquite (adaptado de [14]).	14
Figura 8 - Mecanismo esquemático da redução da band gap do semiconductor modificado (adaptado de [14]).	15
Figura 9 - Representação esquemática de reações fotocatalíticas: (i e ii) - decomposição fotocatalítica da água; (ii e iv) - foto-oxidação da biomassa; (i e iv) - foto-reformação da biomassa (adaptado de [32]).	18
Figura 10 - Reação global da produção de biodiesel (ésteres metílicos) (adaptado de [40]).	19
Figura 11 - Distribuição do consumo do glicerol (adptado de [39])	20
Figura 12 - Evolução mundial da produção de Biodiesel entre 2001 e 2011 (adaptado de [40]).	21
Figura 13 - Instalação experimental.	28
Figura 14 -Produção de hidrogénio sob diversos catalisadores TiO_2 ; Ni/TiO_2 ; Au/TiO_2 : a) Evolução ao longo do tempo; b) Após 3h de radiação. $[glicerol]= 5\%$ (v/v), $V_{solução}=0,3$ L, $pH_{inicial}=7$; $T=50^\circ C$; $[Catalisador] = 1,0$ g L^{-1} , $I = 500$ W m^{-2} , $d_p=100-200$ μm .	31
Figura 15 - Produção de hidrogénio sob diferentes dosagens de catalisador $Au(2\%)/TiO_2$: a) Evolução ao longo do tempo; b) Após 3h de radiação. $[glicerol]= 5\%$ (v/v), $V_{solução}=0,3$ L, $pH_{inicial}=7$, $T=50$ $^\circ C$, $I=500$ W m^{-2} , $d_p=100-200$ μm .	33
Figura 16 - Produção de hidrogénio sob diversos valores de temperatura: a) Evolução ao longo do tempo e b) Após 3h de radiação. $[glicerol]=5\%$ (v/v), $V_{solução}=0,3$ L, $pH_{inicial}=7$, $[Au(2\%)/TiO_2]=0,75$ g L^{-1} , $I=500$ W m^{-2} , $d_p=100-200$ μm .	34

Figura 17 - Produção de hidrogénio sob diversos valores de pH): a) Evolução ao longo do tempo; b) Após 3h de radiação. [glicerol]=5% (v/v), $V_{solução}=0,3$ L, $T=70$ °C, $[Au(2\%)/TiO_2]=0,75$ g L ⁻¹ , $I=500$ W m ⁻² , $d_p=100-200$ µm. _____	36
Figura 18 - Produção de hidrogénio sob catalisadores de Au(2%)/TiO ₂ de diferentes dimensões: a) Evolução ao longo do tempo; b) Após 3h de radiação. [glicerol]=5% (v/v), $V_{solução}=0,3$ L, $pH_{inicial}=7$, $T=70$ °C, $[Au(2\%)/TiO_2] = 0,75$ g L ⁻¹ , $I=500$ W m ⁻² . _____	38
Figura 19 - Produção de hidrogénio sob diversos tipos de radiação: a) Evolução ao longo do tempo; b) Após 3h de radiação. [glicerol]= 5% (v/v), $V_{solução}=0,3$ L, $pH=7$, $T=70$ °C, $[Au(2\%)/TiO_2]=0,75$ g L ⁻¹ , $I=449$ W m ⁻² , $d_p<100$ µm. _____	40
Figura 20 - Efeito da adição de agente sacrificial na produção de hidrogénio: a) Evolução ao longo do tempo; b) Após 3h de radiação. [glicerol]=5% (v/v); $V_{solução}=0,3$ L; $pH_{inicial}=7$; $T=70$ °C; $[Au(2\%)/TiO_2]=0,75$ g L ⁻¹ , $I=500$ W m ⁻² , $d_p=100-200$ µm. _____	41
Figura 21 - Produção de hidrogénio, dióxido e monóxido de carbono sob condições ótimas num ensaio de longa duração: a) Evolução ao longo do tempo; b) Após 30 h de radiação. [glicerol]=5% (v/v), $V_{solução}=0,3$ L, $pH_{inicial}=7$; $T=70$ °C; $[Au(2\%)/TiO_2]=0,75$ g L ⁻¹ , $I=500$ W m ⁻² ; $d_p<100$ µm. _____	42
Anexo A _____	51
Figura A.1 - Determinação do pH _{pzc} do Au(2%)/TiO ₂ _____	51
Figura A.2 - Determinação do pH _{pzc} do Ni(10%)/TiO ₂ _____	52
Figura A.3 - Determinação do pH _{pzc} do TiO ₂ _____	52
Anexo B _____	53
Figura B.1 - Reta de Calibração correspondente ao H ₂ _____	53
Figura B.2 - Reta de Calibração correspondente ao N ₂ _____	54
Anexo C _____	55
Figura C.1 - Espectro da lâmpada TQ 150 Hg _____	55
Figura C.2 - Transmitância dos tubo de quartzo e vidro, Duran 50 _____	56
Anexo D _____	57
Figura D.1 - Cromatograma obtido no ensaio correspondente à utilização das condições ótimas antes do início da reação (aos 15 minutos de borbulhamento de N ₂ a 25 ml min ⁻¹) _____	57
Figura D.2 - Cromatograma obtido no ensaio correspondente à utilização das condições ótimas ao tempo de reação de 3h _____	58
Anexo E _____	59
Figura E.1 - Variação da intensidade de luz com a concentração do corante Solophenyl Green BLE 155% (adptado de [64]) _____	59
Anexo F _____	60

Figura F.1 - Espectro de Absorção do Dióxido de Titânio (P25) e o catalisador de 2%Au/P25 (adaptado de [52]) _____ 60

Figura F.2 - Espectro de Absorção do Ni/TiO₂ para diferentes teores de Ni suportado (adaptado de [51]) _____ 61

Lista de Tabelas

<i>Tabela 1 - Produção fotocatalítica de H₂ utilizando compostos e/ou derivados de biomassa</i>	23
<i>Tabela 2 - Características referentes ao TiO₂ Aeroxide P25 (Acros Organics) (adaptado de [47])</i>	25
<i>Tabela 3 - Condições do cromatógrafo utilizado na deteção do hidrogénio</i>	27
<i>Tabela 4 - Valores de pH_{iniciais} e pH_{finais} correspondentes aos ensaios de otimização da variável de pH</i>	37
Anexo B	53
<i>Tabela B.1 - Valores de Caudais e respetivas composições de H₂ e N₂, expressas em percentagem</i>	53
<i>Tabela B.2 - Retas de Calibração correspondentes ao H₂, N₂, CO₂ e CO</i>	54

Notação e Glossário

S_{BET}	Área superficial	m^2g^{-1}
E_{g}	Energia de <i>band gap</i>	eV
I	Intensidade de radiação emitida pela lâmpada	W m^{-2}
d_{p}	Tamanho do catalisador	μm
r_{H_2}	Taxa de produção de hidrogénio	$\mu\text{mol g}^{-1}\text{h}^{-1}$
E^0	Potencial de oxidação/redução	V

Letras gregas

Λ	Comprimento de onda	nm
Φ	Função de trabalho	eV

Lista de Siglas

ARLA	Águas Residuais de Lagares de Azeite
BV	Banda de Valência
BC	Banda de Condução
PZC	Ponto de Carga Zero
UV	Ultravioleta
Vis	Visível

1 Introdução

Atualmente, 82% da energia global consumida provém de combustíveis fósseis, 5% da energia nuclear e apenas 13% é proveniente de energias renováveis [1].

Nos últimos anos, o aumento significativo da população tem levado ao crescente consumo mundial de energia, pelo que o rápido esgotamento das reservas fósseis, aliados aos severos danos ambientais provenientes da excessiva utilização das mesmas, nomeadamente o aumento das emissões de gases de estufa e, conseqüentemente o aquecimento global, têm preocupado a humanidade.

Assim, torna-se crucial a exploração de fontes alternativas renováveis e mais sustentáveis de energia, que consigam substituir as reservas fósseis de forma parcial, ou idealmente, na sua totalidade. É neste cenário que o hidrogénio toma importância, uma vez que é considerado um vetor energético viável como fonte de energia limpa e elemento central na descarbonização, o qual pode ser utilizado em inúmeras aplicações.

1.1 Hidrogénio

O hidrogénio é um dos elementos mais abundantes no planeta Terra, no entanto é raramente encontrado na sua forma pura. Isto é, a produção do mesmo requer a sua extração a partir de outros compostos, o que obviamente exige o consumo de energia. Aliás, o hidrogénio pode ser produzido ou extraído utilizando qualquer fonte de energia primária (ver Figura 1), seja esta renovável ou não renovável, sendo a grande diversidade de recursos e métodos que poderão ser empregues na sua produção uma das razões pela qual este é um promissor vetor energético [2].

Não obstante, apesar da elevada quantidade de técnicas e recursos com potencialidade na sua produção, cerca do 96% do hidrogénio produzido deriva das reservas fósseis como o gás natural, essencialmente através do processo de reforma catalítica do gás natural (maioritariamente constituído por metano), seguida do petróleo e carvão, enquanto apenas 4% é obtido através de fontes renováveis, essencialmente pelo processo de eletrólise da água [3].

Com vista à substituição dessas mesmas reservas não renováveis, pelos motivos já mencionados, isto é, elevadas quantidades de CO₂ (de origem fóssil) libertadas e esgotamento desses mesmos recursos, o hidrogénio pode ser igualmente produzido através de fontes primárias mais sustentáveis, como é o caso da energia eólica, energia solar (utilizados no processo de eletrólise na produção de eletricidade), algas verdes e biomassa.

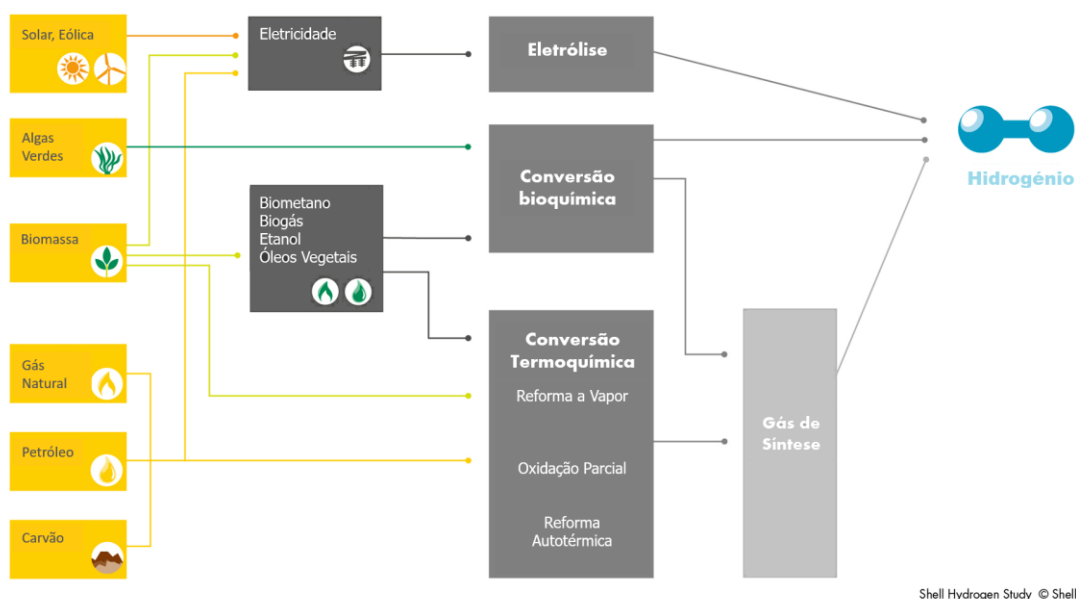


Figura 1- Recursos utilizados nos processos de produção de H₂ (adaptado de [2])

É de realçar que a utilização de compostos de biomassa (e derivados) na produção de hidrogénio se tem revelado bastante interessante, uma vez que a sua reciclagem acoplada à produção de energia limpa constitui uma medida promissora e atrativa a nível ambiental e energético, possuindo as seguintes vantagens: independência de importações de petróleo, baixo custo, elevada disponibilidade e a redução de cerca de 30% do balanço de dióxido de carbono, uma vez que quando esta é gaseificada, o CO₂ libertado é absorvido pela atmosfera e fixado pelas plantas em crescimento, pelo processo de fotossíntese [4, 5].

Tal como é possível verificar pela Figura 2, a utilização da biomassa como fonte renovável no consumo de energia é relativamente pequena quando comparada, por exemplo, com o petróleo, o que deve ser drasticamente modificado na tentativa de contrariar o elevado uso de combustíveis fósseis e solucionar os problemas aliados a estes.

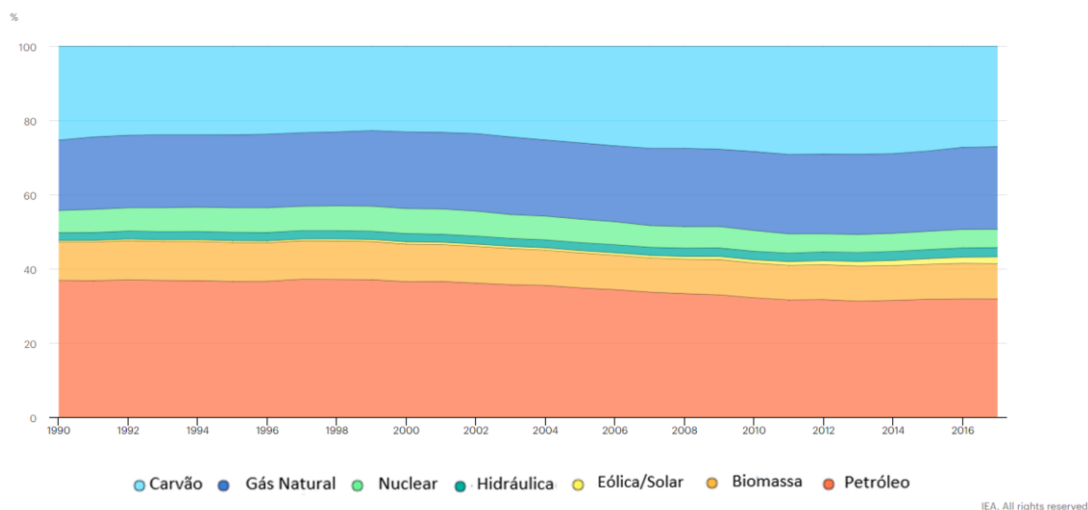


Figura 2- Consumo global de energia primária por fonte energética desde 1990 até 2017 (adaptado de[1]).

Para além do hidrogénio constituir um promissor vetor energético, por exemplo, ao nível da mobilidade, é utilizado em outras inúmeras aplicações, mencionadas de seguida.

1.2 Aplicações do Hidrogénio

O hidrogénio é um composto versátil, e como tal, as suas aplicações são as mais variadas, podendo estas ser agrupadas em duas grandes categorias: vetor energético e matéria-prima [2].

Relativamente ao campo energético, a grande parte do hidrogénio produzido é utilizado por células de combustível. Estas consistem num equipamento eletroquímico que combina o hidrogénio e oxigénio com a finalidade de produção de eletricidade, tendo apenas como produto secundário de reação a água e simultânea libertação de calor. A eletricidade produzida pode ser aproveitada na coprodução de calor, útil para residências domésticas ou edifícios no geral, ou então pelos carros elétricos, que possuem algumas vantagens relativamente a veículos que utilizam combustíveis fósseis, nomeadamente a ausência de emissões de poluentes gasosos tais como o CO₂, CO e NO_x, e a maior eficiência das células de combustível comparativamente a motores de combustão interna. Para além de ser um combustível menos poluente e com efeitos menos nefastos para o meio ambiente, o hidrogénio tem um elevado conteúdo energético (122 kJ/g), que é cerca de 2,5 vezes superior ao de hidrocarbonetos utilizados como combustível [6].

Em termos da sua aplicabilidade como reagente, é de salientar que o hidrogénio é utilizado em diversos processos industriais como matéria-prima. Primeiramente, é de notar em termos quantitativos a sua utilização na indústria da refinação, que utiliza cerca de 26,4

milhões de toneladas de hidrogénio por ano [7]. Nesta área, o hidrogénio é essencialmente utilizado no processo de transformação de petróleo bruto em combustíveis refinados, tais como gasolina e gasóleo e ainda na remoção dos seus contaminantes, como por exemplo, o enxofre.

A segunda maior utilização industrial do hidrogénio insere-se na indústria de fertilizantes, mais especificamente na produção de amoníaco, que possui um consumo de 22,8 milhões de toneladas de H_2 por ano [7]. Em menor quantidade, podem referir-se outras aplicações como é a produção de metanol, a indústria metalúrgica (onde atua como agente redutor atuando no processo de produção de aço), a indústria do vidro, a indústria alimentar (na hidrogenação de ácidos gordos e óleos vegetais) e a indústria eletrónica (utilizado como gás de proteção e de transporte, em processos de deposição, limpeza, processos de redução, etc.), os quais representam em conjunto cerca de 18% das utilidades do hidrogénio [7]. Por fim, pode salientar-se que este é, ainda, utilizado como matéria-prima na produção de novos combustíveis tais como os combustíveis sintéticos e biocombustíveis.

Em suma, o reconhecimento da importância do hidrogénio reside no facto, de entre outros fatores, ser um portador de energia com elevada densidade energética, poder armazenar energia renovável e possibilitar o surgimento de outros combustíveis de base renovável, contribuindo dessa forma para a neutralidade carbónica. Pelas vantagens mencionadas, o consumo global de hidrogénio tem previsto um aumento significativo, tal como apresentado na Figura 3, no qual o mercado de mobilidade (combustível) deve ser salientado, assim como em processos de biomassa para líquidos (BTL).

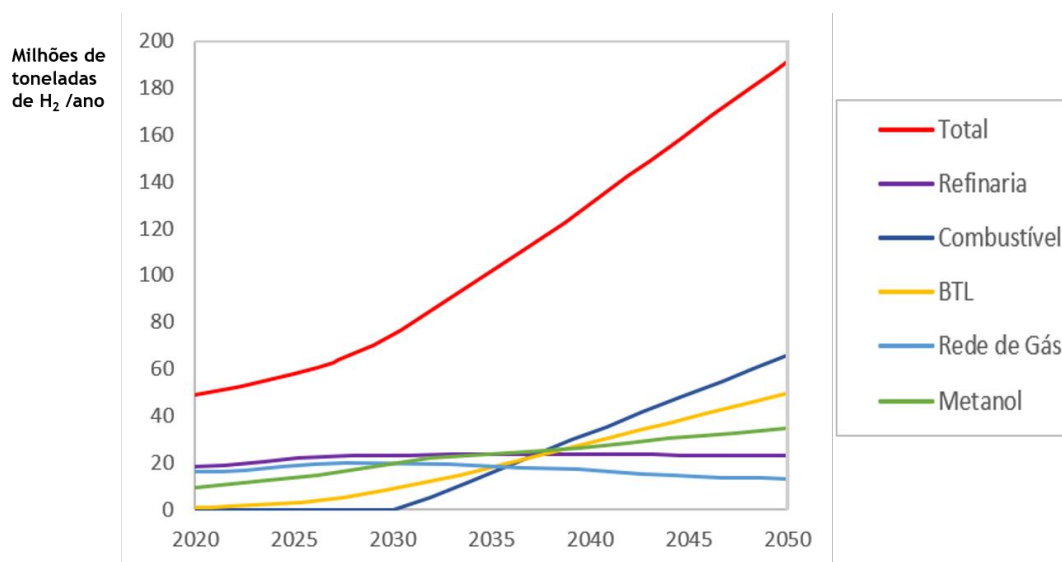


Figura 3- Perspetiva sobre o consumo mundial de H_2 , de acordo com o mercado (adaptado de [7]).

Na mesma perspetiva, o departamento de energia dos EUA publicou um estudo no qual está previsto que o hidrogénio, em 2050, represente mais de 10% do fluxo de energia total,

comparados aos 2% atualmente verificado [7]. Também em Portugal, a Estratégia Nacional para o Hidrogénio, aprovada a 30 de Julho de 2020 na Conferência de imprensa do Conselho de Ministros, prevê um investimento de sete mil milhões de euros e pretende que o hidrogénio represente 5% no consumo final de energia em 2030 [8]. O governo acredita que a transição para um novo modelo de consumo energético é o ambiente natural para o desenvolvimento de novos modelos de negócio, mais sustentáveis, mais resilientes e alinhados com os objetivos de longo prazo, nomeadamente quanto ao seu impacto no caminho para a neutralidade carbónica.

Por todas estas razões, torna-se cada vez mais crucial a busca incessante de métodos e matérias primas renováveis que possibilitem a produção de hidrogénio “verde”, uma vez que os métodos a nível industrial existentes provêm maioritariamente de combustíveis fósseis e estes acarretam problemas ambientais que se pretendem eliminar.

É nesse contexto que a biomassa surge como um importante recurso renovável na produção do vetor energético do futuro. Os critérios a ter em conta na escolha do tipo de resíduo e/ou composto derivado de biomassa a ser usado na produção de hidrogénio são a disponibilidade, custo, teor em termos de matéria orgânica e biodegradabilidade, o que leva a crer que o glicerol poderá constituir uma matéria-prima com bastante potencial cuja utilização acarretará vantagens simultâneas: produção de energia limpa e valorização energética de um produto obtido em excesso no mercado. Na presente dissertação, a valorização energética do glicerol é realizada através do processo de fotocatalise, uma vez que este respeita igualmente o foco da procura de métodos que viabilizem a produção de hidrogénio de uma forma sustentável.

1.3 Objetivos do trabalho

A realização do presente trabalho tem como objetivo primordial a produção de hidrogénio “verde” através da valorização energética do glicerol pelo processo de fotocatalise heterogénea.

O glicerol é um subproduto de baixo custo gerado na produção de biodiesel, cuja produção está a aumentar significativamente ao longo dos anos derivado do crescente interesse na utilização de biocombustíveis. Devido à inexistência de um mercado capaz de consumir a superprodução do glicerol, este é geralmente direcionado para fileiras de resíduos onde, frequentemente, sofre combustão. Como oportunidade de valorização do glicerol surge a sua utilização como matéria prima na produção de H₂.

Assim, com o trabalho aqui proposto dois objetivos são atingidos em simultâneo, isto é, diminuição do impacto ambiental gerado pela descarga do glicerol como resíduo (e conseqüente valorização do biodiesel) e a produção de energia limpa, na forma de hidrogénio. Para além

disso, a valorização energética acoplada à produção de H₂ dar-se-á por um processo bastante mais sustentável do que os maioritariamente existentes até aos dias de hoje, a fotocatalise, a qual se baseia numa aplicação da radiação solar ou utilização de radiação artificial e requer menores quantidades de energia, uma vez que se dá à temperatura ambiente e pressão atmosférica.

A produção de hidrogénio combinada com a valorização de compostos oxigenados derivados de biomassa, como o glicerol, integra, pois, os princípios de desenvolvimento sustentável, numa clara aproximação às chamadas "tecnologias verdes".

1.4 Organização da Tese

Esta dissertação, realizada em ambiente académico, está dividida em seis capítulos principais, nomeadamente Introdução, Estado da Arte, Materiais e Métodos, Resultados e Discussão, Conclusões e Avaliação do Trabalho Realizado.

A Introdução está dividida em várias subsecções onde se fala do hidrogénio como importante fonte de energia limpa, a necessidade de contornar a dependência de reservas fósseis utilizadas na sua produção e as suas inúmeras aplicações em diversas áreas. Conclui-se que a utilização de recursos renováveis, tais como biomassa, devem ser utilizados na produção de H₂, com vista à solução de problemas ambientais existentes. Termina-se com o tópico de objetivos do trabalho realizado.

O Estado da Arte incide nos métodos existentes na produção de hidrogénio e dá-se ênfase às tecnologias que inserem as fontes renováveis como fonte primária, nomeadamente os compostos oxigenados de biomassa através do processo de fotocatalise heterogénea, a qual é descrita com algum detalhe. De seguida aborda-se a temática dos catalisadores mais utilizados neste processo, e destaca-se o papel do TiO₂ como catalisador mais empregado. Termina-se com a matéria prima utilizada na dissertação em questão, o glicerol, assim como a referência de estudos publicados na literatura que têm por base o mesmo tipo de processo na produção de hidrogénio.

No terceiro capítulo, Materiais e Métodos, apresentam-se todos os reagentes, métodos analíticos (métodos de preparação e caracterização de catalisadores) e procedimentos experimentais realizados para o desenvolvimento desta dissertação.

Relativamente ao quarto capítulo, Resultados e Discussão, apresentam-se os resultados obtidos relativos à avaliação da influência das variáveis processuais na produção de Hidrogénio a partir de glicerol e respetiva discussão dos mesmos.

O quinto capítulo inclui todas as conclusões alcançadas através da presente dissertação.

Por fim, a Avaliação do Trabalho Realizado engloba os objetivos alcançados. Para além disso, dão-se algumas propostas para o desenvolvimento do trabalho no futuro e faz-se uma apreciação final do trabalho realizado.

2 Contexto e Estado da Arte

O maior obstáculo à utilização de hidrogénio é a sua indisponibilidade na natureza como elemento puro e a necessidade de encontrar métodos de produção a baixo custo e que sejam sustentáveis a nível ambiental.

Nesse cenário inclui-se a utilização de biomassa, resíduos ou derivados, como recurso de produção de hidrogénio, sendo imperativo a utilização de métodos de produção sustentáveis. Neste contexto, surge a fotocatalise heterogénea como método promissor na produção de hidrogénio “verde”, baseado, particularmente, na aplicação de radiação solar ou luz artificial.

2.1 Produção de hidrogénio utilizando a biomassa como matéria-prima

O hidrogénio pode ser obtido através da biomassa através de diferentes processos químicos (ver Figura 4), o qual pode ser dividido em duas categorias de classes: i) gaseificação direta e ii) transformação indireta de biomassa noutros produtos químicos, com posterior reformação.

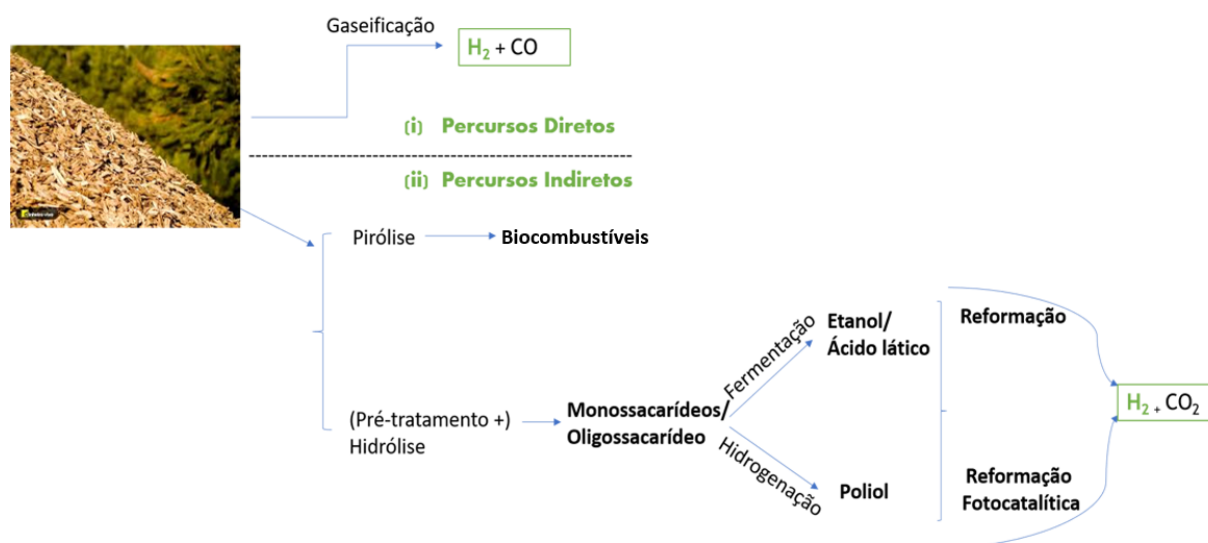


Figura 4 - Processos de produção de hidrogénio que utilizam compostos de biomassa como matéria-prima, incluindo: (i) gaseificação direta; (ii) percursos indiretos baseado em processos de reforma de compostos oxigenados (adaptado de [9])

A gaseificação direta da biomassa produz maioritariamente H_2 e CO e quantidades variáveis de produtos como CO_2 , CH_4 , e outras substâncias gasosas e sólidas (como o carvão),

podendo ocorrer na presença de vapor ou oxigénio a temperaturas elevadas (750-1000 °C). Relativamente à estratégia indireta, esta pode ser levada a cabo por inúmeros percursos, isto é, o primeiro passo consiste na pirólise ou hidrólise, nos quais os biopolímeros de elevado peso molecular (celulose, hemicelulose e lignina) são decompostos em compostos oxigenados monoméricos ou oligoméricos. Numa segunda etapa, estes compostos são submetidos a um processo de reformação, seja ela a vapor ou fotocatalítica, resultando numa corrente de gás rica em H₂ e CO₂.

No caso do processo de pirólise com posterior reformação dos biocombustíveis na presença de vapor, este dá-se a elevadas temperaturas, cerca de 850 °C, e na presença de catalisadores como o Níquel ou metais nobres. Por outro lado, pode dar-se na presença de água na forma líquida, e este processo é operado a condições menos extremas, requerendo temperaturas de cerca de 250-350 °C. No entanto, ambos os processos possuem algumas desvantagens, como é o caso da formação de depósitos carbónicos a qual tem como consequência a desativação do catalisador, a produção de elevadas quantidades de CO ou a pirólise de sacarídeos, mesmo antes do contato com o leito do catalisador.

Outro processo indireto de produção de H₂ que utiliza a biomassa como matéria-prima é o processo de reformação de compostos oxigenados derivados da hidrólise e/ou pré-tratamento de lignina e sucessivas transformações, onde o uso adequado de determinados catalisadores como Pt, Pd ou Ni, preferivelmente suportados em Al₂O₃ pode garantir uma maior seletividade do processo e, portanto, uma maior produção de hidrogénio e menor quantidade de alcanos formados. A hidrólise opera a temperaturas de 100-250 °C, o qual constitui uma vantagem relativamente à pirólise e à gaseificação.

Ainda assim, processos termocatalíticos requerem elevadas quantidades de energia, pelo que o processo de reformação fotocatalítica de compostos oxigenados surge como método bastante promissor e inovador, uma vez que opera tipicamente a temperaturas ambiente e pressão atmosférica. Este emprega o processo de fotocatalise (geralmente, fotocatalise heterogénea), a qual se classifica como mais sustentável a nível económico e ambiental [10].

A fotocatalise heterogénea tem a sua origem na década de setenta quando pesquisas em células fotoeletroquímicas começaram a ser desenvolvidas com o objetivo de produção de combustíveis a partir de materiais baratos, visando a conversão da energia solar em energia química [11]. Esta tecnologia é de seguida, descrita com mais detalhe.

2.1.1 Fotocatálise

O termo fotocatalise sugere a combinação de duas palavras: luz e catalisador, tendo este último como função alterar (entenda-se aumentar) a velocidade da reação química [12]. Fotocatálise é, portanto, o processo que inclui a reação química provocada pela absorção de fótons de luz de comprimento de onda variável (ultravioleta, visível ou infravermelha) por um catalisador, também denominado como fotocatalisador.

As reações fotocatalíticas podem ser classificadas em duas categorias, segundo a fase na qual se encontra os catalisadores:

1. **Fotocatálise homogénea** - quando o catalisador se encontra na mesma fase que a solução ou mistura reacional. Os catalisadores mais utilizados neste tipo de reações são maioritariamente metais de transição, como o ferro, cobre entre outros.
2. **Fotocatálise heterogénea** - quando o catalisador e o reagente se encontram em fases distintas. Normalmente, neste tipo de processo, o catalisador é sólido ou encontra-se suportado numa matriz sólida. Exemplos de catalisadores utilizados são TiO_2 , Cds, ZnO, WO_3 , ZnS, FeO_3 , Au- TiO_2 , Pt- TiO_2 , entre outros [12].

Do ponto de vista do meio reacional, a fotocatalise heterogénea pode ocorrer em meio gasoso, em fase líquida puramente orgânica ou em soluções aquosas; no presente estudo, as soluções a oxidar tratam-se de soluções aquosas de compostos oxigenados derivados de biomassa (glicerol). Independentemente da natureza do meio em que ocorre o processo, algumas etapas são fundamentais para o sistema catalisador/meio de contacto. Assim, o processo pode resumir-se em cinco passos independentes [13]:

- 1- Transferência dos reagentes da fase fluida (gás ou líquido) para a superfície do catalisador;
- 2- Adsorção dos reagentes à superfície do catalisador;
- 3- Reação na fase adsorvida sob radiação;
- 4- Dessorção dos produtos;
- 5- Remoção dos produtos da região de interface.

Relativamente aos materiais que podem servir como catalisadores deste tipo de processo, deve primeiro abordar-se a classificação dos diferentes tipos de materiais existentes, isto é, pode distinguir-se três categorias de classes de materiais de acordo com o valor de energia da *band gap* característica, ou seja, a diferença entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC), também conhecida como zona proibida do catalisador, nomeadamente:

- Metais ou Condutores : $E_g < 1,0$ eV
- Semicondutores : $E_g < 1,5-3,0$ eV
- Isolantes : $E_g > 5,0$ eV

Os catalisadores envolvidos no processo de fotocatalise classificam-se, frequentemente, como semicondutores, uma vez que ao contrário dos condutores que contêm estados eletrónicos contínuos, os semicondutores possuem uma região na qual os níveis de energia não estão disponíveis, *band gap*, e em oposição aos isolantes, os semicondutores possuem uma diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução pequena, necessária para absorver radiação próxima da região visível do espectro eletromagnético. Por conseguinte, alguns semicondutores são capazes de catalisar, na presença de luz, a mineralização completa de muitos poluentes orgânicos [12].

2.1.2 Semicondutores

Um semicondutor é caracterizado por bandas de valência (BV) completamente preenchidas e bandas de condução (BC) vazias, sendo capazes de gerar eletricidade mesmo em condições ambiente e na presença de radiação, agindo como fotocatalisadores [12]. Uma representação esquemática da partícula do semicondutor, pela absorção de radiação, é apresentada na Figura 5.

O mecanismo de reações fotocatalíticas em semicondutores, inicia-se pela absorção de fótons com energia igual ou superior à energia de *band gap* (E_g) resultando na excitação de um elétron da banda de valência (BV), e promovendo a sua transferência para a banda de condução (BC) onde se dá a formação simultânea de uma lacuna na banda de valência. Forma-se assim um par elétron - lacuna. As lacunas (h_{BV}^+) situadas na banda de valência são oxidantes fortes (+1.0 a 3.5 V vs NHE (Eléctrodo Normal de hidrogénio)), enquanto que os elétrões (e_{BC}^-) que foram promovidos á banda de condução são bons redutores (+0.5 a -1.5 V vs NHE) [14].

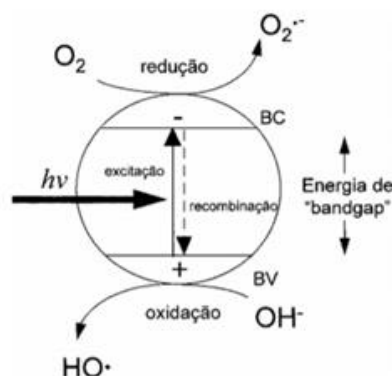
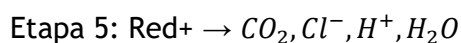
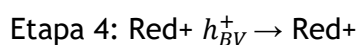
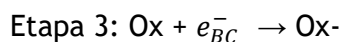
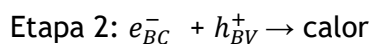
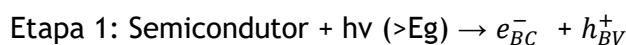


Figura 5 - Esquema representativo da partícula de um semicondutor (adaptado de [11]).

Devido às suas estruturas eletrônicas, os semicondutores podem agir como mediadores em processos de Oxidação-Redução, de acordo com o seguinte mecanismo geral [15]:



A primeira etapa corresponde, portanto, à formação do par elétron-lacuna quando da absorção de radiação pelo semicondutor, tal como descrito anteriormente. Estas espécies altamente reativas participam nas reações de oxidação-redução na superfície do semicondutor (Etapa 3 e 4), na qual a ausência das espécies oxidantes (receptores de elétrons) e redutoras (doadores de elétrons) adequadas, tem como consequência a rápida recombinação das mesmas, correspondendo à dissipação de energia fotoelétrica na forma de calor (Etapa 2), em tempos muito curtos (cerca de alguns nanossegundos). Em oposição, a transferência interfacial de cargas é bastante mais duradoura (na escala dos milissegundos), pelo que, a eficiência da atividade fotocatalítica verificada nos semicondutores é largamente dependente da competição entre a transferência de cargas à superfície e a recombinação do par elétron-lacuna, correspondendo a uma menor produtividade do processo caso haja dissipação de energia, ou por outras palavras, recombinação das espécies geradas. Ambas as espécies (oxidadas e reduzidas) são adsorvidas na superfície do semicondutor, o que resultará na formação de radicais. Estes radicais instáveis compreendem maioritariamente quatro dominantes espécies reativas de oxigénio, incluindo o radical superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$), radicais hidroxilo (HO^\bullet), o dióxigénio singleto ($^1\text{O}_2$) e peróxido de hidrogénio (H_2O_2). Se, por outro lado, uma espécie adequada está

disponível para captar o eletrão ou preencher a lacuna, o efeito de recombinação de carga é minimizado e, finalmente, produtos de mineralização (Etapa 5) podem ser formados por processos fotocatalíticos ou térmicos.

Relativamente à escolha do semicondutor a utilizar no processo de fotocatalise, esta é uma etapa preponderante. Primeiramente, deve referir-se um dos requisitos que se baseia em duas premissas:

- A Banda de Condução (BC) do semicondutor possui um potencial de redução inferior ao potencial da espécie que se pretende reduzir.
- A Banda de Valência (BV) do semicondutor possui um potencial de oxidação superior ao potencial de oxidação da espécie a oxidar.

Adicionalmente, a largura do espaço entre as bandas de condução e valência, energia de *band gap*, está relacionada com a medida da força das ligações químicas no semicondutor [16]. A Figura 6 apresenta as energias de *band gap* de alguns semicondutores em contacto com uma solução aquosa de pH igual a 1 [15].

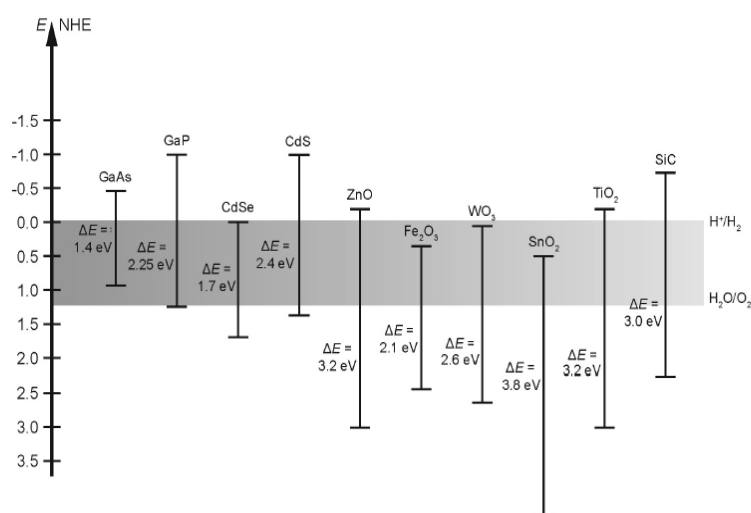


Figura 6 - Posições de banda de vários semicondutores em contacto com soluções aquosas de pH 1 e respectivas energias de band gap. A escala de energia é indicada em eletrões-volt usando o eléctrodo normal de Hidrogénio (NHE)(adaptado de [15]).

Semicondutores como TiO_2 , CdS, ZnO podem agir como sensibilizadores em processos de oxidação e redução mediados por radiação devido à sua estrutura eletrónica e são, frequentemente, utilizados em várias reações fotoquímicas de interesse ambiental. No entanto, a combinação de atividade e estabilidade não é muitas vezes satisfeita, como por exemplo, o semicondutor CdS que apesar de absorver radiação até 510 nm sofre corrosão sob radiação, gerando Cd^{2+} e enxofre, inviabilizando assim a sua utilização em processos de descontaminação

[17]. No que diz respeito ao ZnO, apesar de ter posições limite de banda muito semelhantes às do TiO₂, sofre igualmente corrosão por oxidação, resultando na formação de Zn(OH)₂ na superfície das partículas de óxido de zinco e o aparecimento de Zn²⁺ em solução, o qual é responsável pela inativação do catalisador [18].

É neste contexto que o semiconductor mais utilizado na fotocatalise heterogénea é o dióxido de titânio, TiO₂, devido às suas características como estabilidade química/inércia, abundância, baixo custo e estabilidade contra a foto-corrosão. Para além disso, não apresenta toxicidade sendo considerado sustentável a nível ambiental [19].

2.1.2.1 TiO₂

O TiO₂ existe em três diferentes formas cristalinas: anatase, rutilo e broquite (ver Figura 7). Estas diferenças estruturais resultam em densidades e estruturas de bandas eletrónicas variadas [20]. No entanto, aquela que apresenta uma melhor atividade fotocatalítica e desempenho corresponde à fase anatase [21, 22], apresentando uma energia de *band gap* de 3,2 eV (dependente da forma cristalina do TiO₂).

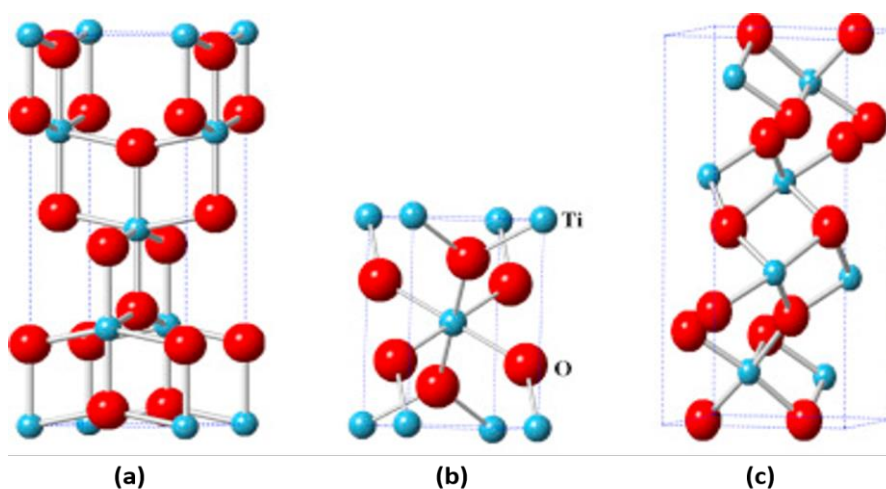


Figura 7 - Estrutura cristalina de (a) anatase; (b) rutilo; (c) broquite (adaptado de [14]).

O TiO₂ é um catalisador bastante utilizado no processo de decomposição fotocatalítica da água e conseqüente produção de hidrogénio. Porém, apesar de todas as qualidades e benefícios da utilização do TiO₂ neste processo, este apresenta igualmente algumas desvantagens [19]:

1. A elevada velocidade de recombinação do par e_{BC}^-/h_{BV}^+ ;
2. A inabilidade do uso de radiação visível, uma vez que o TiO₂ absorve comprimentos de onda ideais inferiores a 387 nm [23], correspondente à energia de *band gap* igual a 3,2 eV; esta está associada a uma pequena percentagem do espectro solar (4-5%),

principalmente à região ultravioleta, enquanto que cerca de 40% do espectro eletromagnético (radiação visível ($400 < \lambda < 700$ nm)) [24], não pode ser utilizado.

3. A rápida reação inversa de formação de H_2O através de H_2 e O_2 ;

Várias medidas têm vindo a ser utilizadas com vista à expansão da atividade do TiO_2 na região visível e suprimimento das reações inversas indesejadas associadas ao processo de decomposição fotocatalítica da água, nomeadamente, a recombinação do par elétron-lacuna e ainda a reação que dá origem à formação de moléculas de água; nestas incluem-se a modificação do TiO_2 com metais nobres, dopagem com iões (aniões ou catiões), a combinação com outros semicondutores, a sensibilização com corantes, e ainda, a adição de reagentes sacrificiais à solução.

De entre as várias medidas utilizadas, a modificação do TiO_2 com metais e a adição de reagentes sacrificiais à solução são duas medidas que têm ganho bastante relevância nas últimas décadas e constituem as medidas adotadas no presente estudo. Nas próximas secções, as mesmas serão aprofundadas com mais detalhe.

2.1.2.2 Modificação do TiO_2 com metais

A captura dos eletrões gerados, durante o processo fotocatalítico, por metais é responsável por diminuir substancialmente a velocidade de recombinação dos pares elétron-lacuna e facilitar a transferência de cargas na superfície do suporte, para além de reduzir a energia de *band gap*, que terá, por consequência, um aumento da velocidade de absorção de luz (ver Figura 8).

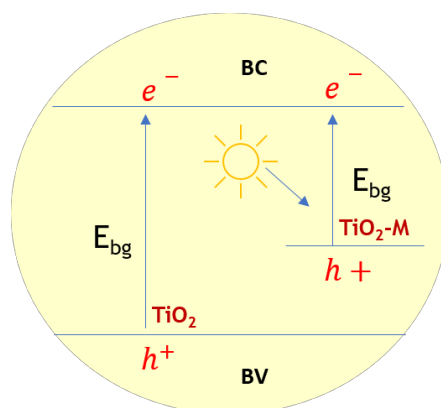


Figura 8 - Mecanismo esquemático da redução da *band gap* do semicondutor modificado (adaptado de [14]).

Posto isto, a deposição das substâncias metálicas no dióxido de titânio é de grande interesse e são várias as publicações sobre o tema, as quais têm como principal objetivo

aprimorar o conhecimento do comportamento dos mesmos neste tipo de processos. Pode referenciar-se a modificação do suporte por nanopartículas metálicas como: Au [25], Ag [26], e Pt [27]. Para além disso, metais de transição como o Ni e o Cu são potenciais candidatos neste processo de modificação do TiO₂ com metais. Contudo, verifica-se que a produção de H₂ sofre um aumento significativo apenas no caso de metais nobres como Pt, Pd, Au e Rh ao longo do seu processo de redução [28]. Por outro lado, a redução de prótons em H₂ dá-se com maior facilidade na superfície do metal nobre, a qual é mais eficiente comparativamente à superfície do semicondutor, devido ao menor potencial requerido para a transferência de eletrões.

Recentemente, Zhang et al.[29], sugeriram mecanismos que poderão explicar o aumento da eficiência fotocatalítica quando o dióxido de titânio é modificado com metais nobres sob radiação visível. A modificação do catalisador com metais nobres pode promover a atividade dos semicondutores através do efeito de ressonância plasmónica, isto é, a coleção de eletrões de condução na superfície do metal induzidos pela radiação visível, a qual está associada a um aumento considerável do campo elétrico. O efeito de ressonância plasmónica depende da forma e tamanho das nanopartículas metálicas, da sua distância relativa à radiação e ainda de propriedade dielétricas do meio [30], o que poderá aumentar a eficiência fotocatalítica sob radiação visível, através de um mecanismo que não é ainda totalmente elucidativo.

Em particular, foi investigada a deposição de nanopartículas de Au em TiO₂ relativamente à produção de hidrogénio e oxigénio e verificou-se que o ouro terá funções distintas sob diferentes tipos de radiação. Sob radiação UV, as nanopartículas de Au captam os eletrões gerados pela absorção de radiação no semicondutor, inibindo, dessa forma, a recombinação das espécies geradas. Entretanto, sob radiação visível o Au absorve a maior parte da radiação, produzindo um efeito de ressonância plasmónica, o que resulta num maior número de eletrões gerados, transferindo-os de seguida para a banda de condução do TiO₂.

2.1.2.3 Adição de Reagentes de Sacrifício

No processo fotocatalítico de produção de hidrogénio, os reagentes sacrificiais agem como doadores de eletrões e são facilmente oxidados em progressivos compostos de menor peso molecular e, eventualmente, CO₂. Isto resulta num acréscimo significativo da velocidade de produção de H₂ em relação ao processo de decomposição fotocatalítica da água, o que pode ser atribuído à rápida remoção de lacunas/oxidantes e ainda ao suprimento das reações inversas que decrescem significativamente o rendimento do processo, especialmente a recombinação do par e_{BC}^-/h_{BV}^+ [31].

Compostos oxigenados derivados de biomassa, como o glicerol, etanol, metanol, etilenoglicol, como se poderá ver na secção 2.3, entre outros, são bastante utilizados como reagentes sacrificiais em processos fotocatalíticos de produção de H_2 , o que se revela vantajoso e promissor, uma vez que torna possível a produção de hidrogénio verde através de uma fonte primária como a biomassa, a qual é uma fonte renovável e um precursor de carbono neutro.

O processo fotocatalítico de produção de hidrogénio que utiliza como agentes sacrificiais compostos oxigenados derivados de biomassa, resulta da combinação da decomposição fotocatalítica da água com a reação de foto-oxidação de compostos orgânicos (biomassa) e é frequentemente conhecido como processo de reformação fotocatalítica de compostos orgânicos (biomassa) [9].

Relativamente à decomposição fotocatalítica da água, os recetores de eletrões correspondem aos iões H^+ , enquanto as moléculas de água ou aniões hidroxilo representam as espécies doadoras de eletrões, de acordo com as reações descritas seguidamente:



De uma forma geral, o processo de decomposição fotocatalítica da água, na presença de TiO_2 , traduz-se na reação descrita na equação 4.



Assim, a produção de hidrogénio e oxigénio a partir da decomposição direta de moléculas de água, tem lugar em condições anaeróbias e é conseguida pela produção de eletrões e lacunas, através da energia fornecida que é suficiente para reduzir os protões, H^+ , em H_2 [$E_{CB} < E^0(H_2/H^+)$] e oxidar H_2O em O_2 [$E_{BV} > E^0(O_2/H_2O)$].

Por outro lado, a foto-oxidação dos compostos orgânicos dá-se em condições aeróbicas, onde se dá a formação de radicais hidroxilo (HO^*), uma das espécies com elevado potencial de oxidação ($E^0=2,7$ V) e muito eficiente na degradação de compostos orgânicos [32], pela oxidação de moléculas de água pelas lacunas catiónicas geradas (equação 5). Para além da formação dos radicais hidroxilo, outras espécies reativas de oxigénio como peróxido, H_2O_2 , e superóxidos, como o anião superóxido ($O_2^{\bullet-}$), podem ser formadas pela redução de moléculas de O_2 , tal como apresentado nas equações 6 e 7. Adicionalmente, devido aos potenciais de redução do par eletrão-lacuna, o H_2O_2 pode ser produzido por outra via (equação 8), o qual pode contribuir igualmente na degradação de matéria orgânica, correspondendo a um agente secundário de oxidação ($E^0=1,77$ V) [33].



O processo de reformação fotocatalítica de soluções aquosas de compostos orgânicos combina os dois últimos processos e, portanto, dá-se em condições anaeróbias, resultando na oxidação do substrato orgânico pelos oxidantes gerados, representado pelas equações 9-11. A Figura 9 representa o processo descrito sob a ação de um catalisador Pt suportado em TiO_2 , na qual o agente sacrificial é a biomassa.

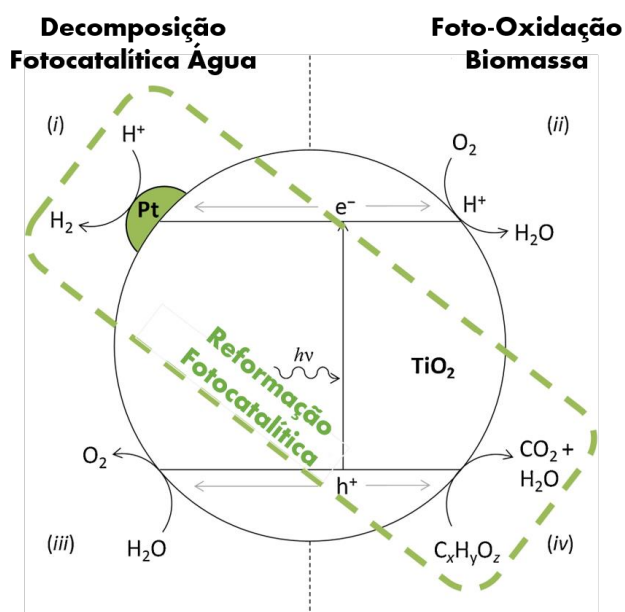


Figura 9 - Representação esquemática de reações fotocatalíticas: (i e ii) - decomposição fotocatalítica da água; (ii e iv) - foto-oxidação da biomassa; (i e iv) - foto-reformação da biomassa (adaptado de [33]).

De facto, é de notar que os processos de reformação fotocatalítica, associam-se a uma maior velocidade de produção de hidrogénio quando comparada á obtida na ausência do reagente sacrificial (decomposição fotocatalítica da água), devido á maior facilidade de oxidação de compostos orgânicos comparativamente às moléculas de água (menor potencial de

oxidação), o que resulta numa velocidade de remoção de lacunas superior e consequente diminuição da possibilidade de recombinação das espécies geradas. Para além disso, a formação de H_2 e CO_2 , em vez da mistura de H_2 e O_2 , suprime as reações inversas indesejadas entre estes últimos que resultam na formação de água, e que inevitavelmente reduzem a eficiência da produção fotocatalítica de hidrogénio.

Por outro lado, devido á elevada adsorção das espécies de oxigénio no caso do processo de decomposição fotocatalítica da água, a superfície do catalisador poderá sofrer envenenamento após poucos ciclos [28], o que pode ser evitado pela adição de reagentes de sacrifício, resultando no aumento do tempo de vida do catalisador.

Na presente dissertação, o reagente de sacrifício escolhido é o glicerol, pelos motivos que serão, de seguida, mencionados.

2.2 Glicerol

O glicerol pode ser produzido através de diferentes processos, nomeadamente, pela síntese de propileno, hidrólise de óleos vegetais e ainda pela transesterificação de óleos, na qual a produção de biodiesel está incluída [34].

Relativamente á produção de biodiesel, este é produzido a partir de óleos vegetais (triglicerídeos) através de uma reação de transesterificação com o metanol (o qual pode ser substituído por outro álcool como etanol, propanol, butanol ou álcool amílico) [35], através de um catalisador (hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio)[36]. Este processo gera o glicerol como sub-produto, conforme representado na Figura 10, onde, cerca de 100 kg de glicerol é produzido por cada tonelada de biodiesel [37].

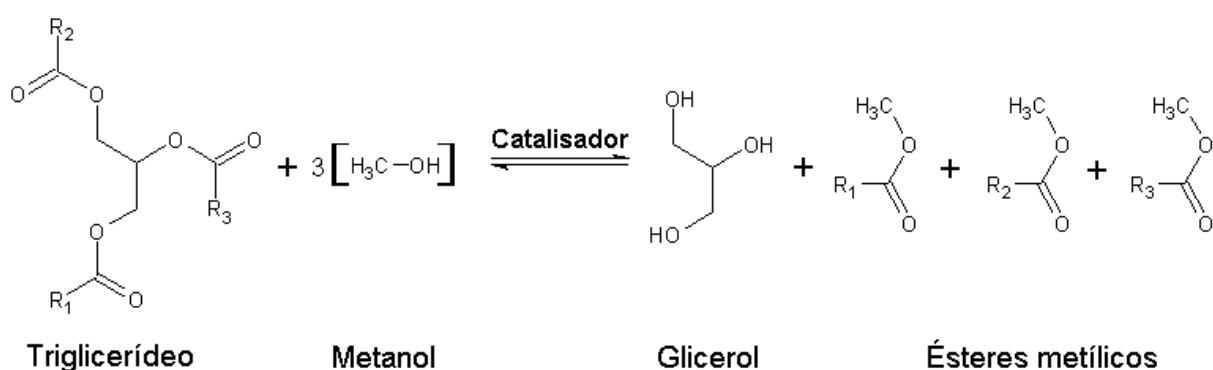


Figura 10 - Reação global da produção de biodiesel (ésteres metílicos) (adaptado de [38]).

O glicerol, também conhecido como propano-1,2,3-triol, é um produto químico com mais de 1500 aplicações diretas, especialmente na indústria farmacêutica e cosmética. É também utilizado frequentemente como humectante ou como solvente na indústria alimentar,

em produtos de cuidado pessoal e como amaciador em resinas e plásticos [39-41]. A Figura 11 representa as aplicações do poliálcool mencionado, e a sua respetiva distribuição por setor de atividade.

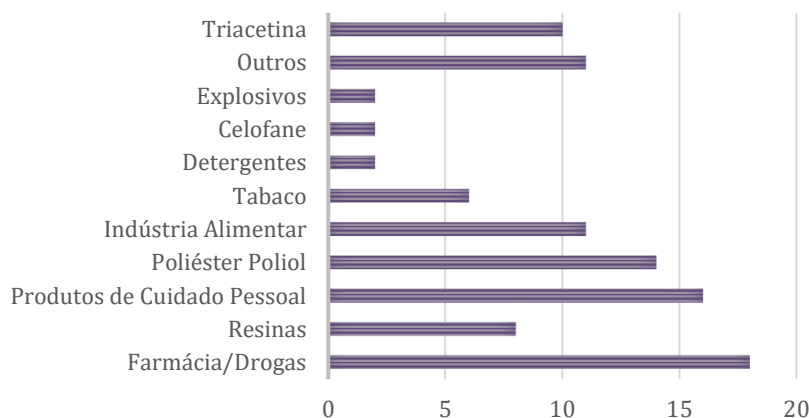


Figura 11 - Distribuição do consumo do glicerol (adptado de [41]).

Apesar das mais variadíssimas aplicações do glicerol, o glicerol bruto obtido pela reação de produção de biodiesel não pode ser usado em alimentos, produtos de higiene pessoal ou produtos farmacêuticos, que constituem quase 50% das aplicações atuais de glicerol, a menos que seja realizada uma etapa de purificação, pois o processo convencional de produção de biodiesel contém aproximadamente 80% em peso de glicerol, mas também uma mistura de água, sais inorgânicos, metanol, ácidos gordos livres e inorgânicos e compostos orgânicos [35, 39]. A etapa de purificação consiste em processos de destilação sob vácuo ou permuta iónica, não sendo uma opção viável devido à inexistência de um mercado capaz de consumir a superprodução maciça [35], resultando no direcionamento do glicerol não destilado para as fileiras de resíduo, onde geralmente é feita a sua combustão [39].

Por outro lado, a produção mundial de biodiesel tem vindo a aumentar, tal como é apresentado na Figura 12.

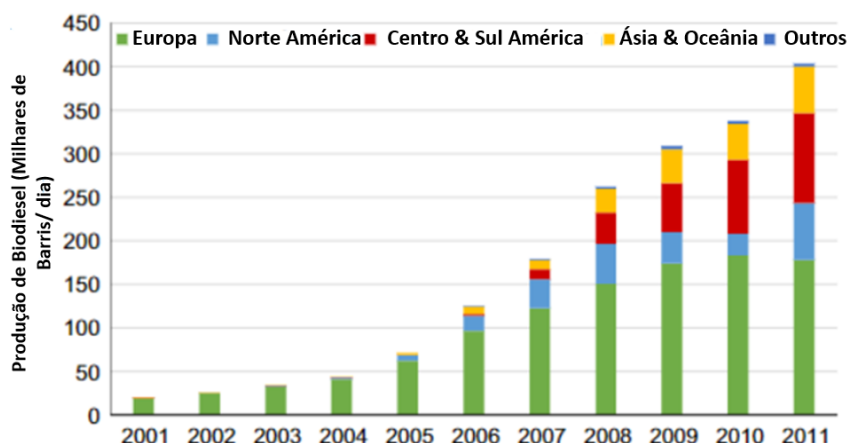


Figura 12 - Evolução mundial da produção de Biodiesel entre 2001 e 2011 (adaptado de [38]).

O aumento significativo da produção de biodiesel tem sido acompanhado com um decréscimo da sua competitividade em termos de custo. Neste sentido, uma das maneiras de valorizar a produção de biodiesel (diminuir o seu custo de produção) será a valorização do glicerol através da produção de produtos de alto valor agregado, tal como o hidrogénio.

De entre os vários métodos possíveis na conversão do glicerol em H_2 , a utilização do glicerol como reagente de sacrifício na produção fotocatalítica de hidrogénio revela-se bastante disruptiva e mais sustentável relativamente a métodos como processos de reforma termocatalítica, os quais operam em condições energéticas extremas [42]. A reação de reforma fotocatalítica de glicerol pode ser descrita pela equação 12 [9].



2.3 Produção fotocatalítica de H_2 utilizando compostos oxigenados de biomassa

Na literatura são propostos alguns estudos relativos à valorização energética de compostos oxigenados derivados de biomassa, como é o caso de glicerol, etanol, metanol e etilenoglicol com o objetivo de produção fotocatalítica de hidrogénio.

Na Tabela 1, são apresentadas as condições ótimas encontradas nalguns estudos reportados na literatura, onde dependendo do objetivo do estudo e reagente utilizado, as variáveis estudadas incluem o tempo de radiação incidente, pH, dose de catalisador, assim como o metal suportado em TiO_2 e o respetivo efeito na taxa de produção de hidrogénio.

De facto, tal como é possível ver pela Tabela, reagentes sacrificiais como o metanol, etanol e etilenoglicol podem ser aplicados na produção fotocatalítica de H_2 . Não obstante, estes

são compostos cujo custo é elevado, e não constituem necessidade de reciclagem. Neste sentido, a degradação fotocatalítica de compostos orgânicos como o glicerol e simultânea produção de hidrogénio, manifesta-se um método mais atrativo e inovador.

Tabela 1 - Produção fotocatalítica de H₂ utilizando compostos e/ou derivados de biomassa

Objetivo de estudo	Reagente Sacrificial	T /°C	Tempo de reação / h	pH	Dose Catalisador e metal suportado	Irradiação	Produção de H ₂ / $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$	Ref
Estudo da eficiência do catalisador Au/TiO ₂ (0,1 g L ⁻¹ a 0,3 g L ⁻¹) e simultânea produção de H ₂ sob radiação solar simulada em escala de planta piloto.	Glicerol (0,05 M, 0,36% (v/v))	n.d.	5	3	0,2 g L ⁻¹ Au (0,5% (m/m))/TiO ₂	Coletor Solar (CPC) (305-550 nm)	5500	[43]
Produção fotocatalítica de H ₂ a partir de uma solução aquosa de glicerol. Comparação de eficiência em termos de co-catalisadores e respetivo teor no suporte (0,5, 1,5 ou 3% (m/m))	Glicerol (1,3 M, 10% (v/v))	n.d.	16	n.d.	1 g L ⁻¹ TiO ₂ 1 g L ⁻¹ Au (3% (m/m) /TiO ₂ 1 g L ⁻¹ Pt (3% (m/m) /TiO ₂ 1 g L ⁻¹ Pd (0,5% (m/m) /TiO ₂	Lâmpada de média pressão Hg (P=125 W, Intensidade= $1,2 \times 10^{-5}$ Einstein s ⁻¹)	381,7 23282 16794 6489	[44]
Produção fotocatalítica de H ₂ a partir de glicerol e água. Estudo de variáveis envolvidas no processo: concentração de glicerol, pH	Glicerol (2 M, 16% (v/v))	50	8h	6,6	1,67g L ⁻¹ NiO(2% (m/m))/TiO ₂	Lâmpada de alta pressão Hg (Ushio USH-500 Sc; P= 500 W)	1200	[45]

e ainda a quantidade de NiO dispersa em TiO₂.								
	Metanol(10 % (v/v))	40	n.d	n.d	Cu ₂ O(2,5%)/TiO ₂	Lâmpada de Arco de Xe (P = 500 W)	2448,35	[46]
Comparação de substratos na eficiência de produção de H₂: Glicerol, etanol, metanol, etilenoglicol	Glicerol(10% (v/v))						2048	
	Etilenoglicol(10%(v/v))						2048	
	Etanol(10% (v/v))						1490	
Produção fotocatalítica de H₂ a partir de soluções aquosas de glicerol sobre Pt-TiO₂ fluorado	Glicerol (5% (m/m))	n.d.	4 h	7	1,5 g L ⁻¹ TiO ₂ -PtFAC(I) Pt(0,6%) F(4,85%)	Quatro Lâmpadas UV (P= 8 W cada; Emite principalmente um pico a 365 nm)	2166,7	[47]

n.d· Não determinado no referido estudo

3 Materiais e Métodos

3.1 Catalisadores

No presente trabalho experimental, dois metais (Ni e Au) foram suportados em dióxido de titânio, Aeroxide P25 (Acros Organics). Este último é constituído por 87,6% de anatase e 12,4% de rutilo; algumas das suas características podem ser visualizadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Características referentes ao TiO₂ Aeroxide P25 (Acros Organics) (adaptado de [48])

Catalisador	S _{BET} /m ² g ⁻¹	Vporos / cm ³ g ⁻¹	E _g / eV	λ/nm
TiO ₂ -P25	54,69	0,2635	3,10	376

O Ni foi suportado no dióxido de titânio pelo método de Impregnação seca, enquanto que a modificação com Au ocorreu pelo método de deposição-precipitação, de seguida descritos.

3.1.1 Preparação de catalisadores

3.1.2 Método de impregnação seca

O Catalisador de Ni (10% (m/m)) suportado em TiO₂ foi preparado da seguinte forma:

1. Dissolveu-se o precursor, cerca de 1,38 g de Ni(NO₃)₂·6H₂O (Alfa Aesar), em 3 ml de água destilada, quantidade suficiente para que a solução impregnada possa ser transferida para os poros do suporte através de forças capilares [49].
2. Pesou-se 5 g de TiO₂, previamente seco a 110 °C durante 24 h, e dissolveu-se na solução aquosa de Ni(NO₃)₂·6H₂O anteriormente preparada, formando-se dessa forma uma pasta.
3. De seguida, procedeu-se à sua secagem a 110 °C durante toda a noite com o propósito de remoção do solvente (água).
4. Por fim, a amostra foi calcinada a 450 °C (rampa de Temperatura de 5 °C/min) durante 3h.

Como resultado final, o catalisador com cerca de 10% (m/m) de Ni (valor teórico) em TiO₂ foi denominado como Ni(10%)/TiO₂ ao longo do texto.

3.1.3 Método Deposição-Precipitação

O Au foi incorporado no TiO₂, pelo método de deposição-precipitação, resultando num teor teórico de 2% (m/m).

O procedimento foi realizado da seguinte maneira:

1. Pesou-se cerca de 1,8 g de TiO₂, previamente seco na estufa durante 24 h a 110 °C, e adicionou-se a um gobelé com água destilada em agitação contínua, durante 30 minutos. Paralelamente, preparou-se uma solução aquosa $4,2 \times 10^{-3}$ M de H₂AuCl₄·3H₂O (Alfa Aesar).
2. De seguida é adicionada na solução aquosa que contém o suporte (TiO₂), a solução de ouro anteriormente preparada, controlando automaticamente o pH, que se deve manter constante e de valor igual a 8 ($\pm 0,1$) com uma solução de NaOH 0,1 M, deixando-se em agitação contínua a 60 °C cerca de 12h.
3. O sólido obtido é lavado com abundante água destilada a 50 °C e filtrado, de forma a removerem-se os iões de cloro e sódio contidos na solução.
4. Por fim, o material é seco a 60 °C durante toda a noite.

Como resultado final, o catalisador com cerca de 2 % (m/m) de Au (valor teórico) em TiO₂ foi denominado como Au(2%)/TiO₂ ao longo do texto.

3.2 Compostos Oxigenados derivados de Biomassa

3.2.1 Glicerol

A solução de glicerol (Sigma-Aldrich) utilizada durante os ensaios de fotocatalise possui a concentração de 5%(v/v), sendo esta selecionada uma vez que segundo estudos publicados, acima deste valor a eficiência de produção fotocatalítica de H₂ não é significativamente alterada [47].

3.3 Métodos Analíticos para Caracterização do Catalisador

Os catalisadores preparados foram caracterizados pelo método do ponto de carga zero, conforme descrito de seguida.

3.3.1 Ponto de Carga Zero (PZC)

O ponto de carga zero é uma característica dos óxidos metálicos (hidróxidos) e de fundamental importância na ciência das suas superfícies. É um conceito relacionado com o fenómeno de adsorção e descreve a condição na qual a densidade de carga elétrica na superfície é zero [50].

O pH_{pzc} foi determinado pela mistura de 0,02 g de catalisador com 20 ml de solução de NaCl 0,1 M (Sigma-Aldrich), em 5 balões de erlenmeyer. O valor do pH de cada amostra foi

ajustado numa gama de 4 a 8, utilizando uma solução de NaOH 0,1 M (Sigma-Aldrich) e HCl 0,1 M (Sigma-Aldrich). Simultaneamente preparam-se 5 balões de erlenmeyer com NaCl (0,1 M) na ausência de catalisador, e ajustou-se o pH na mesma gama de valores (4 a 8). As soluções foram deixadas num agitador cerca de 24 h.

O pH das soluções foi medido após 24 h, sendo que o pH inicial corresponde ao pH medido das soluções que contêm apenas NaCl (brancos), enquanto que o pH final consiste no pH medido das soluções que contêm NaCl e catalisador. O pH_{pzc} representa o ponto no qual o $pH_{inicial}$ é igual ao pH_{final} . Pode ver-se os resultados obtidos no Anexo A.

3.4 Quantificação do H₂, CO₂ e CO

A concentração de H₂ produzido por fotocatalise foi avaliada através de um cromatógrafo gasoso da Agilent (modelo 7820A), cujas condições de quantificação e identificação do H₂ se encontram reunidas na Tabela 4. O gás de arraste utilizado é o Árgon (5 ml min⁻¹), uma vez que tem uma condutividade bastante diferente do H₂.

Tabela 3 - Condições do cromatógrafo utilizado na deteção do hidrogénio

<i>Gás de arraste</i>	<i>Árgon</i>
<i>Detetor</i>	<i>Condutividade térmica (TCD)</i>
<i>Temperatura do injetor</i>	<i>250 °C</i>
<i>Temperatura do forno da coluna</i>	<i>40 °C</i>
<i>Temperatura do detetor</i>	<i>250 °C</i>
<i>Tipo de injeção</i>	<i>Seringa (Hamilton) para gases (0,1 ml)</i>
<i>Tempo de corrida</i>	<i>4 min</i>

No ensaio correspondente ao teste de longa duração, formaram-se como produtos H₂, CO₂ e CO, os quais foram detetados por outro cromatógrafo da mesma marca e modelo (Agilent modelo 7820A), equipado com um detetor de condutividade térmica (TCD), um detetor de ionização de chama (FID) e uma válvula para a introdução automatizada de amostra. Inclui ainda um metanizador que converte o CO e CO₂ em CH₄, sem alteração do tempo de retenção. O CO e CO₂ foram detetados pelo detetor de ionização de chama (FID), nas mesmas condições enunciadas para o H₂, em que o tipo de injeção não é manual.

De forma a quantificar os produtos obtidos (H₂, CO e CO₂) a partir das áreas dos picos obtidos pelos cromatogramas acima descritos, determinaram-se as retas de calibração

correspondentes a cada produto, tal como descrito no Anexo B. A área do pico de N_2 serve como referência, uma vez que este é borbulhado na solução 45 minutos antes da reação ter o seu início de forma a remover o oxigénio dissolvido, pelo que também é obtida uma reta de calibração para este composto.

3.5 Instalação Experimental

Na degradação dos compostos orgânicos foi utilizada uma unidade fotocatalítica. A instalação (Figura 13), é constituída por um fotoreator de vidro de 1 L agitado através de uma placa magnética de agitação externa (FALC) e uma barra magnética de forma a obter a agitação constante de 200 rpm. O fotoreator contém um tubo de quartzo colocado axialmente onde é imersa a lâmpada de mercúrio de média pressão (TQ150). Esta emite uma radiação policromática na faixa de comprimento de onda de 200 a 600 nm, tal como se pode ver pelo espectro da respetiva lâmpada no Anexo C, com uma potência de 150 W (correspondente a uma intensidade máxima de 500 W m^{-2}).

O tubo de quartzo é equipado com uma camisa de recirculação de água, encontrando-se conectado a um banho termostático (Huber, Polystat CC1) de forma a ser possível manter constante a temperatura durante a reação.

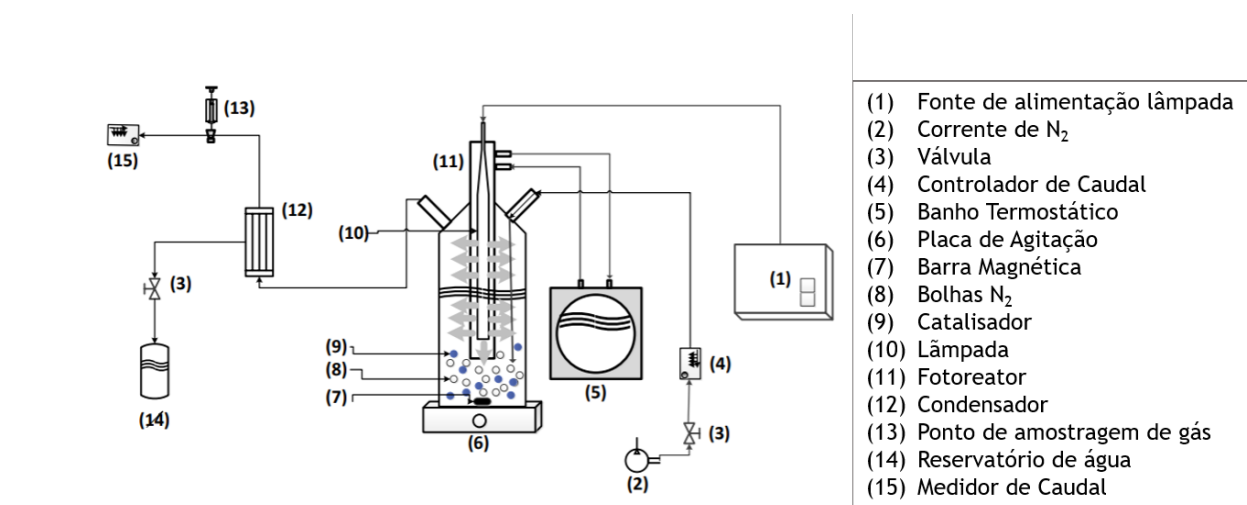


Figura 13 - Instalação experimental.

3.6 Procedimento Experimental

Em cada experiência são utilizados 300 ml de solução de glicerol a 5% (v/v) com ajuste prévio do pH através do uso de H_2SO_4 0,5 M (Fluka) e NaOH 1 M (Sigma-Aldrich). A leitura do pH dá-se antes e depois do término da reação, e os valores obtidos são apresentados na Secção 4.1.4 referentes aos ensaios de otimização da variável pH.

De seguida, a solução que contém o composto orgânico, glicerol, é adicionada ao fotoreator com posterior adição do catalisador.

Antes do início de cada reação é fundamental borbulhar uma corrente de azoto, de forma a remover o oxigénio existente e dissolvido na solução, durante cerca de 30 minutos (até não ser observado pico correspondente ao oxigénio no cromatograma obtido pelo GC) a um caudal alimentado de $150 \text{ mL}_{\text{N}}\text{min}^{-1}$ de N_2 e posteriormente durante 15 minutos a um caudal de $25 \text{ mL}_{\text{N}}\text{min}^{-1}$, à mesma pressão e temperatura, de forma a obter áreas de referência correspondente ao N_2 obtido pelo cromatógrafo (ver exemplo no anexo D), correspondente a um total de borbulhamento de 45 minutos. Finalmente, a reação tem o seu começo a partir do momento em que a solução é irradiada através da lâmpada acima mencionada.

Ao longo da reação, em períodos pré-estabelecidos (inicialmente de 5 em 5 minutos e quando a produção de H_2 estabiliza, de 10 em 10 minutos), foram recolhidas amostras da corrente gasosa à saída do reator através de uma seringa (Hamilton) apropriada para gases, a qual tem um volume de 0,1 ml, e recorreu-se ao cromatógrafo para obter as áreas dos picos correspondentes aos produtos da reação e N_2 .

É de notar, ainda, que nas experiências cujo objetivo foi avaliar o efeito do tipo de radiação e a sua eficácia no processo fotocatalítico, utilizou-se um tubo de vidro que filtra parte da radiação ultravioleta quando o tipo de radiação a ser avaliada é maioritariamente do tipo visível (320-600 nm), enquanto nos ensaios nos quais o tipo de radiação que deveria incidir na solução é do tipo UV/Vis (200-600 nm) se utilizou um tubo de quartzo. Como a transmitância dos dois tubos é diferente (ver Anexo C), no caso da radiação UV/Vis a emissão da radiação é efetuada a uma maior intensidade ($I=500 \text{ W m}^{-2}$) comparativamente às experiências conduzidas pelo tubo de vidro ($I=449 \text{ W m}^{-2}$), pelo que quando se utilizou o tubo de quartzo, foi adicionado um corante Solophenyl BLE com uma concentração de 44 mg L^{-1} ao banho termostático (ver no anexo E a relação entre a intensidade de radiação e a concentração de corante), com vista à diminuição da intensidade ($I= 449 \text{ W m}^{-2}$), para que os resultados possam ser viavelmente comparados.

4 Resultados e Discussão

4.1 Otimização de Variáveis que influenciam a Eficiência do Processo de Produção Fotocatalítica de H₂ a partir do glicerol

Com vista à produção de hidrogénio pelo processo fotocatalítico utilizando soluções aquosas de compostos oxigenados de biomassa como reagentes sacrificiais, nomeadamente o glicerol, realizou-se a otimização das variáveis que poderão ter a maior influência no processo fotocatalítico. Essas variáveis incluem: natureza e dose do catalisador, temperatura, pH inicial, tamanho do catalisador e tipo de radiação. Foi igualmente conduzido um ensaio com vista à avaliação do efeito da adição do reagente sacrificial. Por fim, levou-se a cabo um ensaio de longa duração, durante 30h.

A quantificação de hidrogénio e outros produtos produzidos ao longo da reação é expresso em $\mu\text{mol g}^{-1}\text{h}^{-1}$, para efeitos de comparação com outros artigos publicados na literatura, e que no fundo representa o caudal molar que em cada instante sai do reator, por massa de catalisador utilizado. Por integração da curva correspondente à evolução do H₂ e outros produtos, é possível obter a produção em $\mu\text{mol g}^{-1}$.

4.1.1 Natureza do Catalisador

No processo fotocatalítico, o catalisador assume um papel de total importância, uma vez que é este que ao absorver radiação é capaz de gerar as espécies (eletrão/lacuna) responsáveis pelas reações de oxidação-redução que ocorrem no processo.

Conforme mencionado anteriormente, a lâmpada utilizada neste trabalho emite radiação numa gama de comprimentos de onda correspondentes às regiões UV/Vis (200-600 nm). Já é sabido que o dióxido de titânio apresenta algumas limitações, nomeadamente, a inabilidade do uso de radiação visível, devido à sua elevada energia *de band gap*. Por essa razão, e tendo como principal objetivo a maximização da produção de hidrogénio, optou-se por modificar o semicondutor com metais como o Ni e Au.

A seleção do Ni deve-se ao facto de este ser um metal de transição, já relatado como eficiente na produção fotocatalítica de H₂. Para além disso, é uma opção mais económica e abundante do que outros metais já estudados para a produção fotocatalítica de hidrogénio a partir de soluções de glicerol [51]. Quanto ao Au, este revela-se na literatura como um dos metais nobres mais reativos, o que se pode dever a dois motivos: i) é capaz de captar os eletrões da banda de condução evitando assim a sua recombinação no próprio semicondutor TiO₂; e ii) é um metal capaz de absorver radiação visível, produzindo um efeito de ressonância plasmónica

de superfície, o qual resulta num aumento da formação de eletrões conduzindo a um aumento da produção de H_2 [43].

É de notar, primeiramente, que foi realizada um ensaio sem a utilização do catalisador nas mesmas condições dos restantes, onde se verificou que a taxa de produção de hidrogénio se manteve nula ao longo de 1,5 h, permitindo concluir o papel vital do catalisador para a atividade fotocatalítica.

A Figura 14 representa a dependência entre a taxa de produção de H_2 obtida e o tipo de catalisador utilizado, utilizando uma solução de 5%(v/v) de glicerol, sendo os dados apresentados ao longo do tempo e no total de 3 h de radiação.

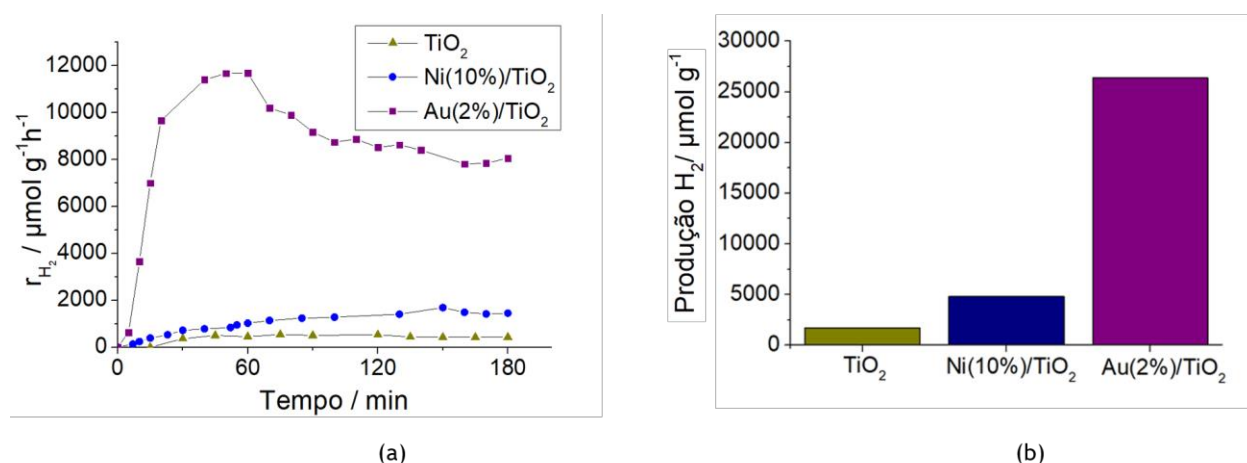


Figura 14 -Produção de hidrogénio sob diversos catalisadores TiO_2 ; Ni/TiO_2 ; Au/TiO_2 : a) Evolução ao longo do tempo; b) No total de 3h de radiação. [glicerol]= 5% (v/v), $V_{solução}=0,3$ L $pH_{inicial}=7$; $T=50^\circ\text{C}$; [Catalisador] = $1,0$ g L^{-1} , $I = 500$ W m^{-2} , $d_p=100-200$ μm .

Da Figura 14 (a) observa-se que a taxa de produção de H_2 , na presença do catalisador $Au(2\%)/TiO_2$, atinge um pico máximo aos 60 minutos, e de seguida decresce até cerca de 8061 $\mu\text{mol g}^{-1}\text{h}^{-1}$ (no instante 3h), enquanto que quando os catalisadores selecionados se tratam do $Ni(10\%)/TiO_2$ e TiO_2 , o comportamento de evolução de H_2 é distinto, uma vez que às 3h não se verificou ainda um decréscimo da taxa de H_2 , o que significa que a velocidade de formação de H_2 é significativamente superior no caso do $Au(2\%)/TiO_2$. Para além disso, após 3h de radiação, pela Figura 14 (b), é possível constatar que a produção global de produção de H_2 quando o processo foi catalisado apenas com TiO_2 se revela bastante inferior, 1711 $\mu\text{mol g}^{-1}$, comparativamente ao obtido quando o Ni ou o Au são suportados no semiconductor, 4808 e 26387 $\mu\text{mol g}^{-1}$, respetivamente, comprovando, dessa forma, que a modificação do TiO_2 com metais resulta no aumento da produtividade da produção fotocatalítica de H_2 .

Por outro lado, pode concluir-se que a maior produção global de H₂ obtida é alcançada quando se utiliza o Au(2%)/TiO₂ como catalisador. Esta diferença de produção fotocatalítica de H₂ obtida pelos diferentes metais suportados em TiO₂ pode dever-se ao facto de o potencial de redução do Au ser mais próximo do potencial de redução da Banda de Valência do TiO₂ ($E^0_{Ni} = -0,257$ V; $E^0_{Au} = 1,002$ V; $E^0_{TiO_2} = 2,91$ V), tendo como resultado uma maior reatividade por parte deste último e um consequente aumento da eficiência fotocatalítica [28]. Para além disso, pode visualizar-se pelo espectro de absorção do catalisador de Ni suportado em TiO₂ (ver Anexo F), retirado de um estudo publicado na literatura, na qual a maior absorção de radiação observada é correspondente a teores de Ni de 3,5 %(m/m), cuja energia de *band gap* é de cerca de 2,95 eV [52], associada a comprimentos de onda ideais inferiores a 420 nm. Já a energia de *band gap* do Au suportado no TiO₂ a cerca de 2 %(m/m) (também retirado da literatura) é de cerca de 2,76 eV [53], o que o aproxima mais de comprimentos de onda ideais correspondentes à radiação visível, cerca de 450 nm. Aliás, pela visualização dos dois espectros de absorção, verifica-se que a absorvância do Ni(3,5%)/TiO₂ é menor do que o catalisador de Au(2%)/P25, principalmente na região do visível. Claro que todas estas afirmações são apenas suposições porque de facto não se conhece a verdadeira energia de *band gap* dos dois catalisadores estudados, para além do facto de o teor de Ni relatado na literatura ser distinto do utilizado no presente estudo. Por outro lado, outros fatores podem influenciar o rendimento do processo, nomeadamente, o tamanho e dispersão das partículas metálicas no semiconductor.

Ainda assim e embora o uso de Au possua limitações de cariz económico, os ótimos resultados observados encorajam a sua utilização. Assim sendo, seleccionou-se este catalisador para a otimização das restantes variáveis processuais com o objetivo de maximizar a produção de H₂.

4.1.2 Dose de Catalisador

A otimização da quantidade de catalisador foi obtida sob as mesmas condições de radiação (UV/Vis), uma solução de 5% (v/v) de glicerol a um pH inicial igual a 7 à temperatura de 50 °C. Realizaram-se ensaios para o melhor catalisador encontrado anteriormente, Au(2%)/TiO₂, num intervalo de dosagem entre 0,5 g L⁻¹ e 1 g L⁻¹.

A Figura 15 representa a taxa de produção de H₂ obtida para as diferentes quantidades de catalisador ao longo do tempo de reação e no total de 3 h de radiação.

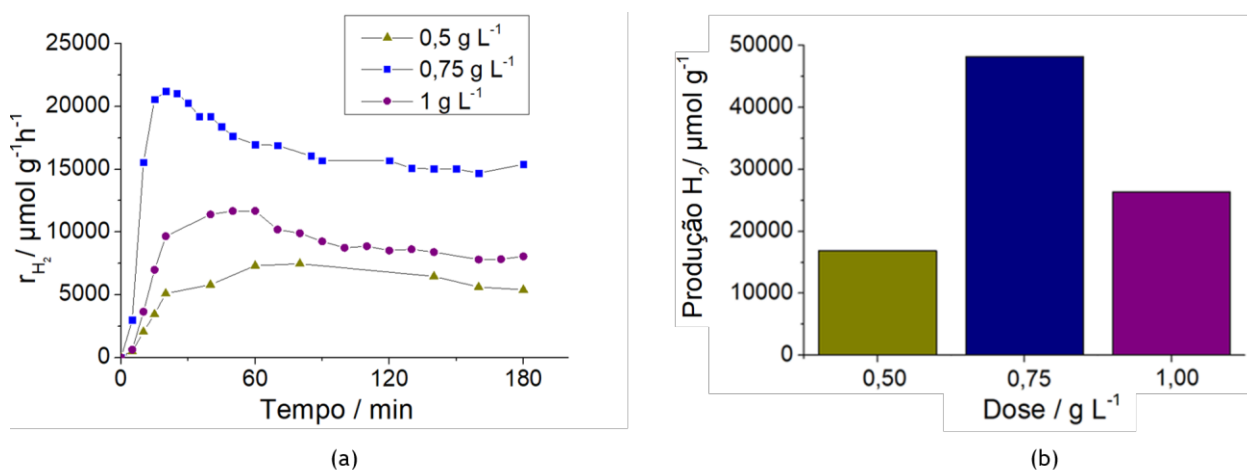


Figura 15 - Produção de hidrogénio sob diferentes dosagens de catalisador Au(2%)/TiO₂: a) Evolução ao longo do tempo; b) No total de 3h de radiação. [glicerol]= 5% (v/v), $V_{\text{solução}}=0,3 \text{ L}$, $\text{pH}_{\text{inicial}}=7$, $T=50 \text{ }^\circ\text{C}$, $I=500 \text{ W m}^{-2}$, $d_p=100\text{-}200 \text{ }\mu\text{m}$.

Primeiramente, pode observar-se que o comportamento de evolução de H₂ verificada pela utilização de 0,75 g L⁻¹ de catalisador é distinto e significativamente superior, quando comparado ao obtido com doses correspondentes a 0,5 e 1,0 g L⁻¹.

Adicionalmente, verifica-se que após 3 h de radiação e utilizando uma concentração de de 0,75 g L⁻¹ é possível obter uma maior produção de H₂, cerca de 48219 $\mu\text{mol g}^{-1}$, comparativamente à obtida empregando uma dosagem de 0,5 g L⁻¹, 16870 $\mu\text{mol g}^{-1}$, observando-se assim um aumento na quantidade de H₂ produzido com o aumento da massa de catalisador utilizada. No entanto, ao incrementar a quantidade de catalisador desde 0,75 g L⁻¹ para um valor de 1 g L⁻¹, verifica-se que a quantidade de H₂ produzida diminui substancialmente para 26387 $\mu\text{mol g}^{-1}$, concluindo-se que a quantidade de catalisador que conduz a uma maior eficácia da atividade fotocatalítica é de 0,75 g L⁻¹.

Comprova-se, portanto, que o aumento da quantidade de catalisador não é acompanhado necessariamente por um melhor desempenho fotocatalítico, o que se traduz num comportamento típico de sistemas fotocatalíticos heterogéneos; isto é, o efeito de uma maior concentração de catalisador poderia ser entendida como uma área de superfície de catalisador mais elevada e, portanto, mais disponível para a absorção de luz e adsorção de reagentes. Contudo, acima de uma determinada quantidade de catalisador, vários efeitos poderão ser motivo da ausência de proporcionalidade entre a massa de catalisador e a eficiência do processo, ou mesmo diminuição desta última. Entre tais fatores estão a maior turbidez da solução que pode inibir a penetração da radiação no reator [54]; o aumento de agregação das partículas resultando na diminuição da área superficial de centros ativos do catalisador e; o

facto de ocorrer o aumento do espalhamento de luz (efeito de *scattering*), o que impede a passagem de radiação para o interior da solução [55].

Neste sentido, prosseguiu-se o estudo de otimização de variáveis, utilizando a quantidade de catalisador que obteve melhores resultados, a qual corresponde a $0,75 \text{ g L}^{-1}$.

4.1.3 Temperatura

Devido à ativação fotónica, os sistemas fotocatalíticos não exigem grandes quantidades de energia, uma vez que operam a temperaturas relativamente baixas e próximas da temperatura ambiente, quando comparados, por exemplo, com os processos de reformação a vapor ($500\text{-}800 \text{ }^\circ\text{C}$). A temperatura ótima em processos fotocatalíticos encontra-se geralmente entre o valor de 20 e $80 \text{ }^\circ\text{C}$ [13].

Por estas razões, esta última variável foi investigada num intervalo de valores entre $30\text{-}70 \text{ }^\circ\text{C}$ mantendo a concentração de glicerol, $5\%(\text{v/v})$, e o pH inicial da solução igual a 7 . A Figura 16 representa a taxa de produção de H_2 ao longo e após 3h de reação para as três temperaturas consideradas, 30 , 50 e $70 \text{ }^\circ\text{C}$.

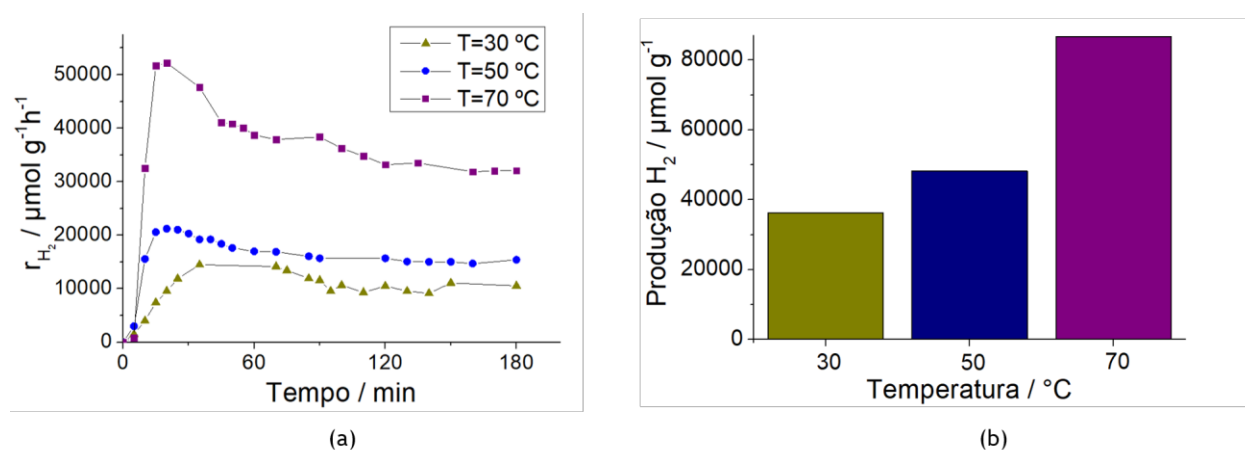


Figura 16 - Produção de hidrogénio sob diversos valores de temperatura: a) Evolução ao longo do tempo e b) No total de 3h de radiação. $[\text{glicerol}] = 5\% (\text{v/v})$, $V_{\text{solução}} = 0,3 \text{ L}$, $\text{pH}_{\text{inicial}} = 7$, $[\text{Au}(2\%)/\text{TiO}_2] = 0,75 \text{ g L}^{-1}$, $I = 500 \text{ W m}^{-2}$, $d_p = 100\text{-}200 \text{ }\mu\text{m}$.

Da análise da evolução da produção de H_2 ao longo do tempo, verifica-se que uma maior temperatura da solução leva a um aumento da taxa instantânea de produção de hidrogénio. Adicionalmente, verifica-se que a taxa máxima de produção de hidrogénio se dá mais rapidamente quando temperaturas mais elevadas são seleccionadas, isto é, a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ a taxa máxima obtida é de cerca de $55008 \mu\text{mol g}^{-1}\text{h}^{-1}$, e a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ é de $21217 \mu\text{mol g}^{-1}\text{h}^{-1}$, ocorrendo aos 20 minutos para as duas temperaturas consideradas, enquanto que à temperatura de $30 \text{ }^\circ\text{C}$, o pico máximo diminui para $14487 \mu\text{mol g}^{-1}\text{h}^{-1}$, dando-se aos 35 minutos de reação.

Também pela integração da curva de evolução pode ver-se que no total de 3 h de radiação se observa um aumento da quantidade global de hidrogénio produzido com o aumento da temperatura, resultado que se deve, entre outras razões, à cinética da reação, uma vez que esta acompanha o aumento desta variável [56]. Estudos relatam que a cinética da reação de processos fotocatalíticos heterogêneos pode ser explicada pelo mecanismo de Langmuir-Hinselwood, traduzido na seguinte equação:

$$r = \frac{kKC}{1+KC} \quad (13)$$

onde k é a constante cinética da reação ($k = k_0 \exp(-\frac{E_a}{RT})$); K é a constante de equilíbrio de adsorção e C é a concentração instantânea. Os resultados observados estão, portanto, relacionados com o aumento de k com T .

Por outro lado, a dependência entre a velocidade de reação e a temperatura de solução não pode estar relacionada com etapas da reação dependentes da presença de radiação, uma vez que a energia de *band gap* do Au(2%)/TiO₂ ($E_g = 2,76$ eV [53]) é demasiado elevada para que a excitação térmica seja significativa no intervalo de temperaturas investigado. Dessa forma, pode inferir-se que as diferenças obtidas relativas à produção de H₂ sob as diferentes temperaturas dever-se-ão a etapas da reação sob ausência de luz. Estas incluem o equilíbrio das reações de adsorção/dessorção de reagentes e produtos e ainda as reações térmicas catalíticas que ocorrem à superfície do catalisador ou na superfície das partículas metálicas de Au, como a oxidação do glicerol e intermediários da reação pelos oxidantes gerados adsorvidos na superfície do metal. Ou seja, um aumento de temperatura poderá resultar em maiores velocidades de reação entre as espécies oxidantes geradas (lacunas ou oxidantes intermediários) e o agente sacrificial, correspondendo a uma maior produção de H₂ [57].

4.1.4 pH inicial

O pH da solução aquosa é um parâmetro importante na degradação fotocatalítica de compostos orgânicos, uma vez que o seu valor pode afetar as propriedades do catalisador incluindo a carga das partículas do mesmo, o tamanho das partículas agregadas e as posições das bandas de condução e de valência em relação aos pares oxidação-redução na solução [58]. Adicionalmente, a carga das moléculas orgânicas presentes na solução e concentração de radicais hidroxilo podem ser, igualmente, influenciados pelo valor desta variável [59].

Dessa forma, torna-se essencial avaliar a dependência entre o pH inicial da solução e a produção fotocatalítica de hidrogénio, pelo que, se levou a cabo ensaios utilizando as condições anteriormente referidas à melhor temperatura testada, 70 °C, num intervalo de valores de pH entre 4-10. A Figura 17 representa a taxa de produção de H₂ em função do tempo de radiação para os diferentes valores de pH estudados e no total de 3h.

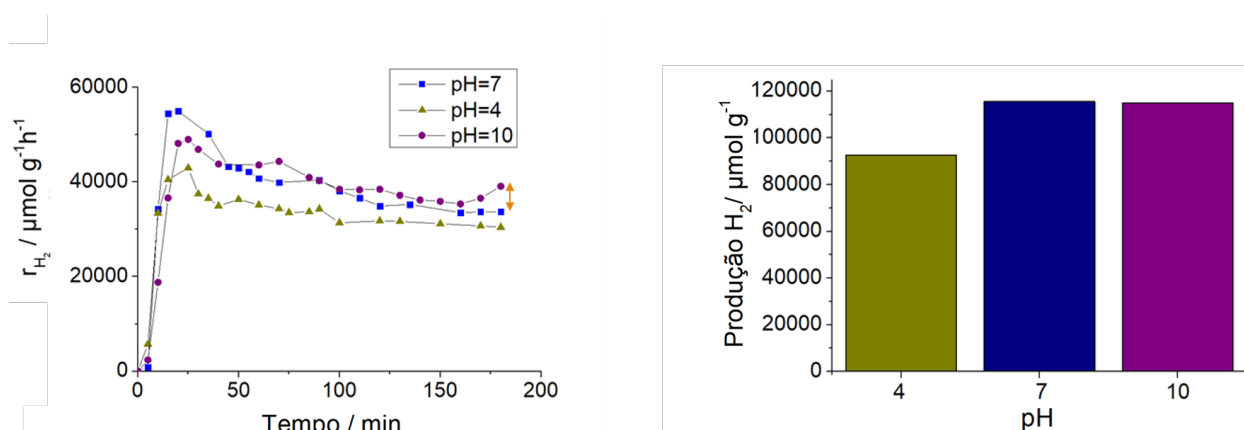


Figura 17 - Produção de hidrogénio sob diversos valores de pH): a) Evolução ao longo do tempo; b) No total de 3h de radiação. $[\text{glicerol}] = 5\%$ (v/v), $V_{\text{solução}} = 0,3 \text{ L}$, $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{Au}(2\%)/\text{TiO}_2] = 0,75 \text{ g L}^{-1}$, $I = 500 \text{ W m}^{-2}$, $d_p = 100\text{-}200 \text{ }\mu\text{m}$.

A evolução da taxa de produção de H_2 ao longo do tempo revela que a máxima produção de H_2 , $55008 \text{ }\mu\text{mol g}^{-1}\text{h}^{-1}$, ocorre aos 20 minutos de reação para uma solução cujo pH inicial é igual a 7, o qual é superior ao valor máximo encontrado na literatura, $23282 \text{ }\mu\text{mol g}^{-1}\text{h}^{-1}$, utilizando condições mais ou menos próximas e um catalisador de $\text{Au}(3\%)/\text{TiO}_2$ [44], tal como se pode ver na Tabela 1.

Ainda na Figura 17 (a) pode ver-se que a solução cujo pH inicial é 4, resulta numa taxa máxima de H_2 de $42992 \text{ }\mu\text{mol g}^{-1}\text{h}^{-1}$ obtida aos 25 minutos. Já quanto às curvas de evolução de H_2 referentes às soluções de pH inicial de 7 e 10, é de notar que estas são mais semelhantes, podendo referir-se que no final da reação se verifica uma taxa de produção de H_2 ligeiramente superior para o pH inicial igual a 10 (Figura 17 (a)). No entanto, a taxa máxima instantânea de produção de H_2 correspondente à solução básica, cerca de $49020 \text{ }\mu\text{mol g}^{-1}\text{h}^{-1}$, é inferior à obtida pela solução neutra.

Desta forma, pode concluir-se que a solução de pH inicial igual a 7 conduz à taxa máxima de produção de H_2 , valor de pH este que é próximo do valor do ponto de carga zero, pH_{pzc} , do $\text{Au}(2\%)/\text{TiO}_2$, determinado experimentalmente (no anexo A), 6,62 [60]. O pH_{pzc} determina a carga elétrica da superfície do catalisador, isto é, para valores inferiores ao pH_{pzc} , a superfície do catalisador é carregada positivamente, enquanto que para valores mais elevados, a superfície deste é carregada negativamente [59].

Por estas razões, pode concluir-se que uma solução cujo pH inicial é igual a 7 é correspondente a uma superfície do catalisador carregada negativamente. Por outro lado, o glicerol possui um valor de pK_a de 14,4 [61], pelo que a solução é igualmente negativamente carregada. Dessa forma seria expectável que pH's inferiores a 7 (soluções ácidas) tornassem favorável o processo, devido a uma maior atração entre cargas opostas. No entanto deve

considerar-se a variação do pH que ocorre ao longo da reação. Na Tabela 4 é apresentada a variação do pH que ocorre ao longo do processo fotocatalítico para os vários valores de pH estudados.

Tabela 4 - Valores de pH_{iniciais} e pH _{finais} correspondentes aos ensaios de otimização da variável de pH

pH _{inicial}	pH _{final}	Produção H ₂ / μmol g ⁻¹
4	3,26	92546
7	2,98	115538
10	2,94	114938

Pode verificar-se pela análise da tabela, que é observada uma maior variação do valor de pH para valores de pH inicial de 7 e 10, as quais apresentam um valor de pH final muito semelhante, correspondendo a taxas de produções de hidrogénio, ao fim de 3 h, praticamente iguais. Aliás, o pH final da solução correspondente ao pH inicial de 10 corresponde a um valor ligeiramente inferior comparativamente ao pH final da solução de valor inicial igual a 7, o que poderá servir como motivo para explicar a maior taxa de produção de H₂ observada ao fim de 3h, que corresponde á solução inicialmente básica (Figura 17 (a)).

Dessa forma, conclui-se que valores de pH correspondentes a soluções ácidas favorecem a produção de H₂, uma vez que há uma maior atração entre a superfície do catalisador e as moléculas de glicerol. No entanto, ao ter em conta a variação do pH, verifica-se que soluções inicialmente neutras e básicas experimentam uma maior variação do valor de pH e contribuem para uma maior adsorção das moléculas de glicerol e conseqüente aumento da eficiência da atividade fotocatalítica. Adicionalmente, assume-se que a quantidade de radicais hidroxilo, responsáveis pela adsorção do glicerol, é máxima para esses valores de pH inicial [47].

Para além de uma maior variação do pH experimentado para valores de pH inicial de 7 e 10, soluções ácidas (pH inicial) são caracterizadas por uma maior aglomeração de partículas do catalisador, o que reduz a absorção de radiação. Adicionalmente, é relatado na literatura que, em condições ácidas, a reação fotocatalítica pode não ser completa e outros produtos, para além de H₂ e CO₂, podem estar presentes na superfície do catalisador ou na solução no final da reação [47].

Pode concluir-se, portanto, que no caso de estudo em questão, as soluções neutras/básicas (pH inicial) favorecem a produção de H₂, o que está de acordo com resultados obtidos publicados na literatura relativos ao estudo da produção fotocatalítica de H₂ utilizando

uma solução de glicerol e o catalisador de Pt/TiO₂ [62]. O valor de pH inicial selecionado para a otimização de outras variáveis é, então, igual a 7.

4.1.5 Tamanho de Catalisador

É sabido que o tamanho de partículas do catalisador é um fator que influencia a eficiência da atividade fotocatalítica. Deste modo, realizaram-se dois ensaios, utilizando as melhores condições até então encontradas (pH inicial igual a 7, dosagem de catalisador de 0,75 g L⁻¹ e temperatura de 70 °C) onde os catalisadores utilizados contêm tamanhos distintos, menor do que 100 µm e entre 100-200 µm. A Figura 18 representa a taxa de produção de H₂ ao longo do tempo e no total de 3 h de radiação para os dois tamanhos de catalisador distintos.

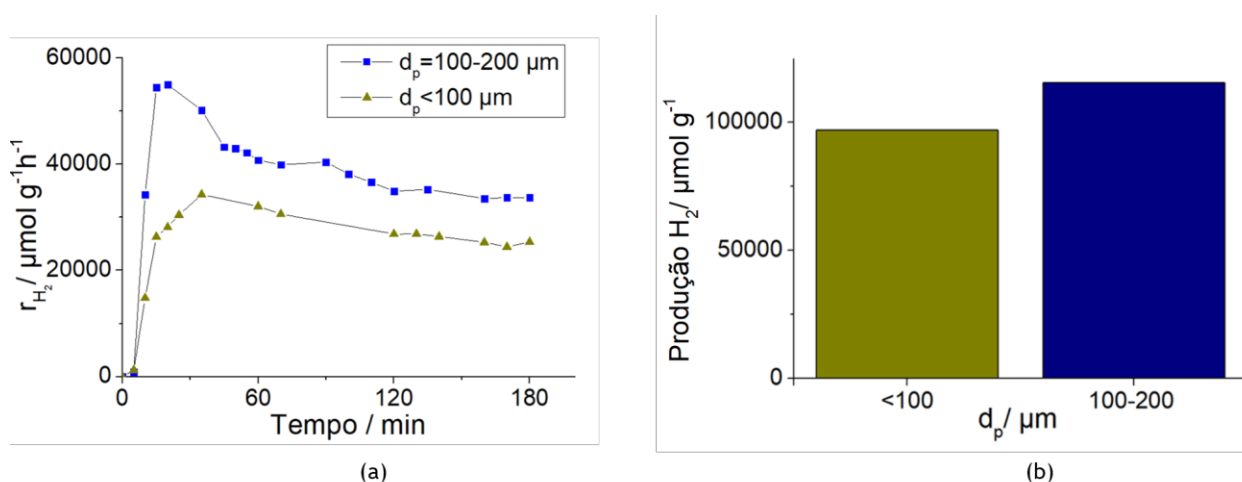


Figura 18 - Produção de hidrogénio sob catalisadores de Au(2%)/TiO₂ de diferentes dimensões: a) Evolução ao longo do tempo; b) No total de 3h de radiação. [glicerol]=5% (v/v), $V_{\text{solução}}=0,3 \text{ L}$, $\text{pH}_{\text{inicial}}=7$, $T=70 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{Au}(2\%)/\text{TiO}_2] = 0,75 \text{ g L}^{-1}$, $I=500 \text{ W m}^{-2}$.

Pela análise da Figura 18, verifica-se que quanto maior é o tamanho das partículas do catalisador, maior é a sua atividade fotocatalítica, traduzindo-se numa maior taxa de produção de H₂. Assim, utilizando as mesmas condições, o catalisador de maior tamanho (na ordem de 100-200 µm) atinge uma taxa de produção de H₂ de 55008 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ ao fim de 20 minutos, enquanto que o catalisador de dimensões inferiores (<100 µm) alcança 38909 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ de H₂, aos 35 minutos de reação.

Também ao fim de 3 h pode ver-se que a eficiência do processo fotocatalítico e consequente produção de H₂ obtida é influenciada positivamente pelo catalisador de dimensões maiores, 115539 $\mu\text{mol g}^{-1}$, ao invés do catalisador com dimensões mais reduzidas, 97088 $\mu\text{mol g}^{-1}$. Isto pode ser consequência de sob a mesma velocidade de agitação, o catalisador de menor dimensão apresentar uma maior agregação e possível afastamento da lâmpada, o que pode levar a uma menor absorção de radiação. Para além disso, outro fator que deve ter sido em conta é o facto de o catalisador após a sua preparação ter sofrido um processo de moagem.

Algo plausível e que estaria de acordo com os resultados obtidos seria a perda de algumas propriedades ou mesmo a modificação da estrutura eletrónica, o que poderá levar a uma área superficial inferior, comprometendo, dessa forma, a eficácia do processo fotocatalítico. Tais afirmações são apenas suposições, e que por motivos de falta de tempo não tornaram possível a verificação do motivo concreto, pelo que se sugere em trabalhos futuros, medir a turvação e/ou realizar caracterização dos catalisadores por técnicas tais como Microscopia Eletrónica de Transmissão (TEM) e/ou Método BET, por exemplo, para que as conclusões possam ser mais viáveis.

4.1.6 Tipo de radiação

O tipo de radiação que é utilizado é um dos fatores com maior ênfase no processo fotocatalítico, influenciando de maneira significativa o comportamento do catalisador. De forma a comprovar qual o tipo de radiação, Visível ou UV/Vis, terá maior impacto no processo e absorção pelos catalisadores, Au(2%)/TiO₂ e TiO₂, realizaram-se ensaios onde parte da radiação UV foi filtrada usando um tubo de vidro por forma a que incida na solução maioritariamente radiação visível (conforme se verifica no espectro da transmitância do tubo de vidro no anexo D). É de notar ainda que os ensaios foram conduzidos no mesmo tipo de condições, ou seja, à mesma intensidade, conforme mencionado na secção 3.6.

A Figura 19 representa a dependência entre o tipo de radiação transmitida, na qual a radiação designada de visível corresponde a comprimentos de onda no intervalo de 320-600 nm, enquanto a presença dos dois tipos de radiação (UV/Vis) coincide com a gama de 200-600 nm, e a produção de H₂ obtido ao longo da reação e a quantidade global produzida após as 3h, para os diferentes tipos de catalisador, nomeadamente, o TiO₂ e Au(2%)/TiO₂,

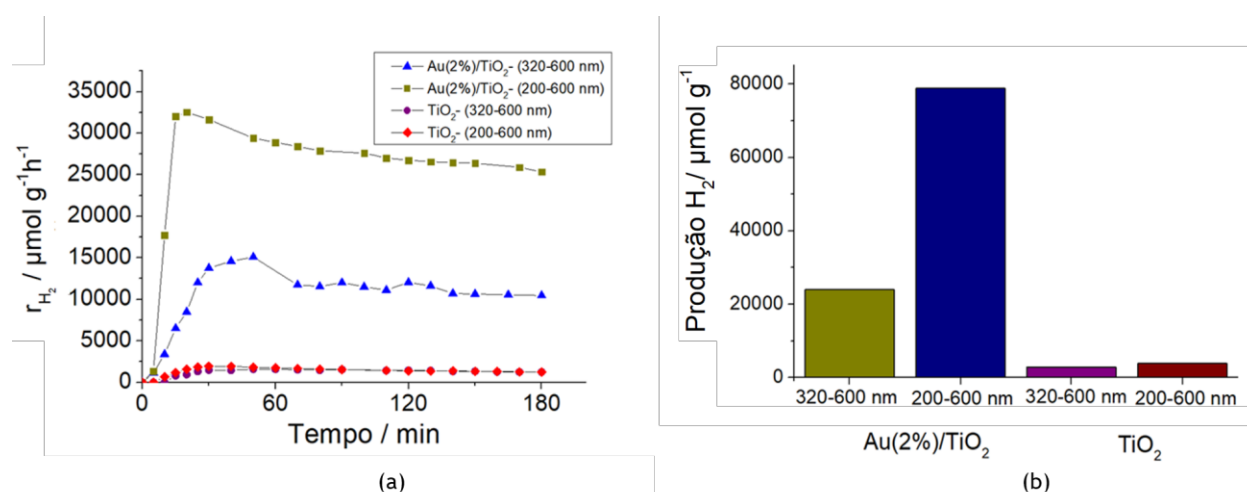


Figura 19 - Produção de hidrogénio sob diversos tipos de radiação: a) Evolução ao longo do tempo; b) No total de 3h de radiação. [glicerol]= 5% (v/v), $V_{\text{solução}}=0,3$ L, pH=7, T=70 °C, $[Au(2\%)/TiO_2]=0,75$ g L⁻¹, $I=449$ W m⁻², $d_p < 100$ µm.

Primeiramente, tal como era expectável, pode observar-se a diferença significativa obtida entre a máxima produção de H₂ obtida pelo catalisador de Au(2%)/TiO₂ quando a radiação transmitida é do tipo UV/Vis (200-600 nm), atingindo 32098 µmol g⁻¹ h⁻¹ aos 20 minutos de reação, ou apenas do tipo Visível (320-600 nm), taxa máxima de 15085 µmol g⁻¹ h⁻¹ aos 50 minutos. Isto acontece porque, tal como mencionado na secção 2.1.2.2, o Au absorve os dois tipos de radiação e possui distintas “funções” sob os distintos tipos de radiação referidos. Adicionalmente, pode ver-se pelo espectro de absorção correspondente a um estudo na literatura [53] (ver anexo F) que o catalisador em questão apresenta uma energia de *band gap* de 2,76 eV, correspondente à absorção a comprimentos de onda ideais inferiores a 450 nm e, portanto, maioritariamente radiação UV. Não obstante continua a absorver radiação na zona do espectro correspondente à radiação visível (400-700 nm) apresentando um pico de maior absorção a um comprimento de onda de cerca de 570 nm.

Relativamente ao TiO₂, verifica-se igualmente uma diferença, ainda que muito pouca significativa, entre a taxa de produção máxima de H₂ sob radiação visível, 1222 µmol g⁻¹ h⁻¹, e a junção dos dois tipos de radiação (UV/Vis), 1565 µmol g⁻¹h⁻¹, ambos aos 50 minutos de reação. Essa ligeira diferença é explicada pelo facto de o semiconductor absorver a maior parte da radiação correspondente a comprimentos de onda menores ou iguais a 376 nm (como se pode ver pela tabela 2 na secção 3.1), comprimento de onda esse que é transmitido por ambos os tubos (vidro e quartzo).

4.1.7 Influência da adição de reagentes sacrificiais

O processo de reformação fotocatalítica de glicerol efectua-se por dois processos: a decomposição fotocatalítica da água e a foto-oxidação do glicerol [47].

Foram levados a cabo dois ensaios experimentais, os quais utilizaram as condições experimentais ótimas. A Figura 20 representa a evolução de produção de H₂ ao longo do tempo e no total de 3h de radiação, sob distintos processos.

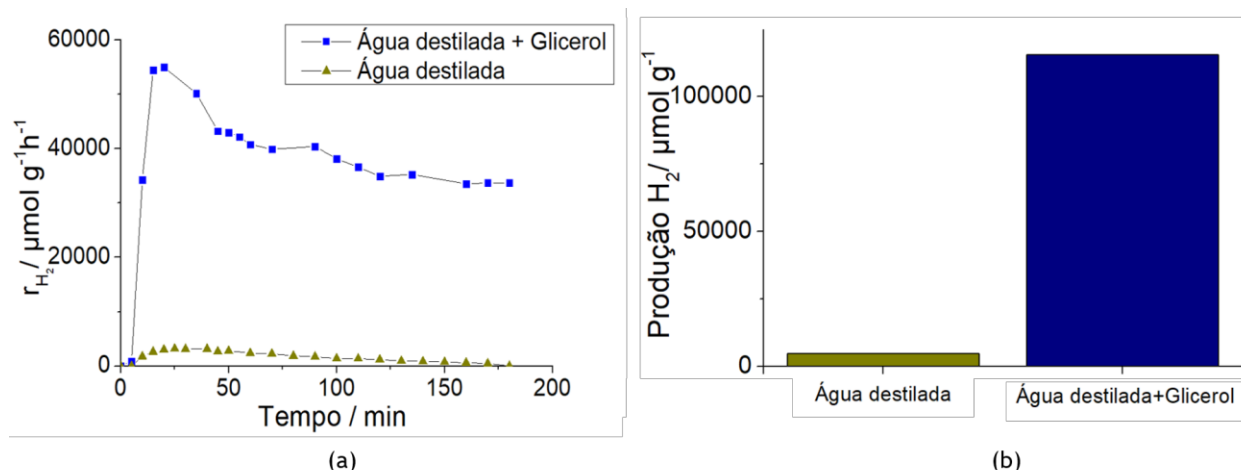


Figura 20 - Efeito da adição de agente sacrificial na produção de hidrogénio: a) Evolução ao longo do tempo; b) No total de 3h de radiação. [glicerol]=5% (v/v); $V_{solução}=0,3$ L; $pH_{inicial}=7$; $T=70$ °C; $[Au(2\%)/TiO_2]=0,75$ g L⁻¹, $I=500$ W m⁻², $d_p=100-200$ μm.

O processo de decomposição fotocatalítica da água ocorre na ausência de glicerol e apresenta uma produção máxima de $3145 \mu\text{mol g}^{-1}\text{h}^{-1}$ aos 45 minutos de reação. Adicionalmente, pode ver-se na Figura 20 (a) que às 3 h de reação, a produção de H₂ é nula mediante este processo. Já quando os dois tipos de processos se combinam, e, portanto, na presença do glicerol, resulta numa produção máxima significativamente superior, cerca de $55008,51 \mu\text{mol g}^{-1}\text{h}^{-1}$ aos 20 minutos, o que efetivamente comprova que a adição do reagente sacrificial resulta num aumento da eficiência do processo fotocatalítico (uma vez que o glicerol evita as reações inversas que podem afetar negativamente o processo fotocatalítico, isto é, a recombinação do par eletrão-lacuna e a reação inversa de formação de água).

4.1.8 Teste de longa duração

De forma a testar o processo durante um período de tempo mais duradouro e investigar os produtos finais produzidos, fez-se um ensaio onde se utilizaram as condições ótimas anteriormente encontradas e aumentou-se o tempo de reação até cerca de 30 h. Na Figura 21 apresenta-se a evolução dos produtos finais de reação analisados ao longo do tempo e após 30 h de radiação.

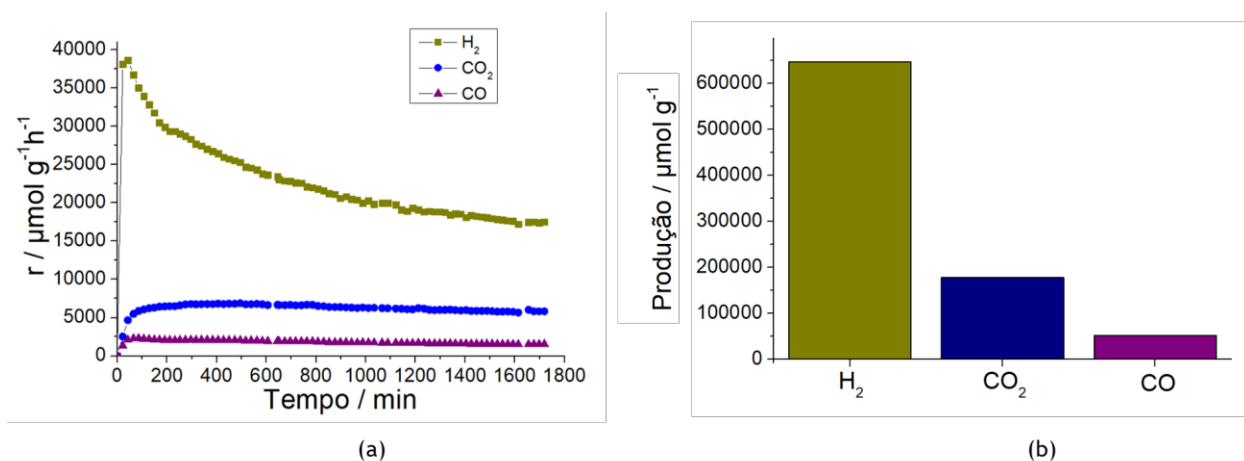


Figura 21 - Produção de hidrogénio, dióxido e monóxido de carbono sob condições ótimas num ensaio de longa duração: a) Evolução ao longo do tempo; b) No total de 30 h de radiação. $[\text{glicerol}] = 5\%$ (v/v), $V_{\text{solução}} = 0,3$ L, $\text{pH}_{\text{inicial}} = 7$; $T = 70$ °C; $[\text{Au}(2\%)/\text{TiO}_2] = 0,75$ g L⁻¹, $I = 500$ W m⁻²; $d_p < 100$ μm.

Na figura acima é possível verificar que, de facto, a reação fotocatalítica não é completa, uma vez que para além de H_2 e CO_2 pode observar-se a presença de CO , o que indica que o glicerol e possíveis compostos intermediários não foram totalmente convertidos.

Constata-se igualmente que a formação de hidrogénio decresce praticamente desde o início da reação. No entanto, verifica-se a contínua e constante formação de H_2 assim como dos outros produtos presentes, o que poderá significar que a reação não teria o seu fim às 30 h, existindo ainda matéria orgânica a degradar nesse momento.

Kondarides *et al.* [58] propõem que a reação de produção fotocatalítica de H_2 a partir de soluções aquosas de glicerol se processa com a produção de intermediários de, essencialmente, metanol e ácido acético, indicando a existência de etapas antes da total conversão a CO_2 . Pode-se sugerir que o glicerol passa por uma etapa de desidrogenação na superfície do metal de forma a produzir H_2 e intermediários adsorvidos, seguido pela clivagem de ligações C-C e dessorção de moléculas menores, tais como o metanol e o ácido acético. Estes compostos, e também fragmentos adsorvidos na superfície do fotocatalisador, são posteriormente oxidados a CO_2 por lacunas catiónicas geradas.

Da Figura 21 (b), verifica-se que a quantidade de CO_2 e CO obtidas são cerca de 177883 $\mu\text{mol g}^{-1}$, e 51851 $\mu\text{mol g}^{-1}$, respetivamente, enquanto que a quantidade de H_2 obtida é de cerca de 646556 $\mu\text{mol g}^{-1}$. Dessa forma, é com alguma facilidade que se pode afirmar que os produtos de H_2 e CO_2 não seguem a estequiometria desejada por uma reação completa, 7:3. A razão H_2/CO_2 da reação em questão é de 3,63, enquanto que a produção de CO e CO_2 corresponde a cerca de 3/10 da produção total de H_2 .

5 Conclusões

Os altos preços do petróleo e as emissões crescentes de gases com efeito de estufa constituem problemas associados à utilização de reservas fósseis (cerca de 82% da energia consumida em todo o mundo). Na tentativa de contornar esse obstáculo e tendo como foco a neutralidade carbónica, a exploração de fontes alternativas e mais sustentáveis, como o hidrogénio, torna-se fundamental. No entanto, este não é uma fonte de energia primária, necessitando, portanto, de ser extraído de outros compostos. Dessa forma, torna-se fulcral a procura incessante de métodos que utilizem fontes renováveis, e que para além disso, sejam sustentáveis a nível ambiental e energético. É neste cenário que surge como objetivo de estudo a produção de H_2 pelo processo de fotocatalise heterogénea utilizando soluções aquosas de compostos oxigenados derivados de biomassa, como o glicerol, uma vez que a minimização do impacto ambiental associado ao excesso de glicerol produzido é acoplada à simultânea produção de energia limpa. Por outro lado, a fotocatalise é um processo com bastante relevância, em virtude de ser, essencialmente, baseado na aplicação da radiação solar, principal fonte renovável do planeta, ou luz artificial e utilização de um catalisador, operando a condições próximas das ambiente.

Inicialmente, procedeu-se à preparação de vários catalisadores, nomeadamente, $Ni(10\%)/TiO_2$ pelo método de impregnação seca, e $Au(2\%)/TiO_2$ pelo método de deposição-precipitação, os quais foram de seguida caracterizados pelo método Ponto de Carga Zero (PZC), na qual se concluiu que o pH_{pzc} correspondente ao $Au(2\%)/TiO_2$ é de 6,62, o do $Ni(10\%)/TiO_2$ é de 6,4 enquanto que o do TiO_2 puro é de 6,5.

Primeiramente, investigou-se a importância do catalisador no processo utilizado, através de um ensaio que utilizou como condições operatórias 5%(v/v) de glicerol, valor de pH inicial igual a 7 a 50 °C durante 3 h, o qual se revelou crucial, uma vez que o ensaio conduzido na sua ausência conduziu a uma produção de H_2 nula, podendo concluir-se o papel vital do material à base de titânio no processo fotocatalítico. Paralelamente, a natureza do catalisador foi estudada, observando-se que o $Au(2\%)/TiO_2$ obtinha a maior taxa de produção instantânea fotocatalítica de H_2 , 26373 $\mu\text{mol g}^{-1}\text{h}^{-1}$, seguida do $Ni(10\%)/TiO_2$, 4808 $\mu\text{mol g}^{-1}\text{h}^{-1}$, e por fim o TiO_2 , 1711 $\mu\text{mol g}^{-1}\text{h}^{-1}$.

De seguida, tendo como principal objetivo a maximização de produção de hidrogénio, avaliaram-se fatores que se consideram cruciais no processo fotocatalítico, tais como a dosagem de catalisador, temperatura, pH da solução, usando uma solução aquosa 5% (v/v) glicerol como reagente sacrificial. Pode concluir-se que a taxa máxima de produção de H_2 , 55008 $\mu\text{mol g}^{-1}\text{h}^{-1}$, foi obtida empregando 0,75 g L^{-1} de $Au(2\%)/TiO_2$, valor de pH inicial igual a

7 e temperatura de operação de 70 °C sob radiação UV/Vis, intensidade de 500 W m⁻² e tamanho de catalisador de 100-200 µm.

Verificou-se, igualmente, que o tamanho do catalisador afetaria a eficiência do processo fotocatalítico, isto é, tamanho de catalisador mais reduzido ($d_p < 100 \mu\text{m}$) produz menores quantidades de H₂, 97088 µmol g⁻¹, comparativamente a um tamanho maior de catalisador ($d_p = 100\text{-}200 \mu\text{m}$), 115539 µmol g⁻¹.

Por outro lado, também o tipo de radiação foi estudado, utilizando as condições operatórias ótimas encontradas e o catalisador de tamanho inferior ($d_p < 100 \mu\text{m}$) e intensidade da radiação de 449 W m⁻², o qual se revelou igualmente como fator de influência no processo fotocatalítico. Dois ensaios levados a cabo utilizaram o Au(2%)/TiO₂ diferindo o tipo de radiação (UV/Vis ou maioritariamente Visível) incidente na solução de glicerol, tendo-se observado que a taxa máxima de produção de H₂ é superior quando se utiliza radiação do tipo UV/Vis (200-600 nm), cerca de 32533 µmol g⁻¹h⁻¹, enquanto que quando incidiu maioritariamente radiação visível (320-600 nm) na solução ocorre um decréscimo para cerca de metade na produção de H₂, 15085 µmol g⁻¹h⁻¹. Relativamente às experiências levadas a cabo com o TiO₂, a diferença observada entre os dois ensaios é pequena, o que possibilita confirmar que este material absorve maioritariamente na região do ultravioleta.

Foi ainda investigado o efeito de adição de reagentes sacrificiais, onde um ensaio na ausência de glicerol produziu uma taxa máxima de produção de H₂ de cerca de 3145 µmol g⁻¹h⁻¹ aos 45 minutos de radiação, enquanto que a sua adição à solução resultou num aumento de produção para 55008 µmol g⁻¹h⁻¹ de H₂ aos 20 minutos de reação, o que comprova que a eficiência do processo pode ser consideravelmente favorecida com a adição de doadores de eletrões comparativamente ao processo de decomposição fotocatalítica da água.

Por fim, conduziu-se um ensaio sob condições ótimas e catalisador de tamanho mais reduzido ($d_p < 100 \mu\text{m}$) durante 30 h; observou-se que ao fim desse período de tempo, para além de H₂, 646557 µmol g⁻¹, e CO₂, 177883 µmol, se verifica a presença de CO, 51851 µmol g⁻¹, o que permite inferir que a reação não é completa, ou seja, a solução contém ainda compostos intermediários não oxidados. Contudo, pode salientar-se que o catalisador demonstrou atividade catalítica durante o período de tempo considerado, o que é fulcral para uma aplicação a nível industrial.

6 Avaliação do trabalho realizado

6.1 Objetivos Realizados

Este estudo teve como principal objetivo a produção de energia limpa, hidrogénio “verde”, através da valorização energética de compostos oxigenados derivados de biomassa, nomeadamente o glicerol, pelo processo de fotocatalise heterogénea.

Inicialmente, o objetivo seria a valorização energética do glicerol e águas residuais de azeite e simultânea produção de H_2 , pelo que este foi em parte concretizado, isto é, quando a solução a ser valorizada se referiu ao glicerol, foi possível produzir hidrogénio, e aumentou-se a eficiência do processo fotocatalítico com a modificação do TiO_2 com Ni e Au. Relativamente às águas residuais de azeite, realizou-se três ensaios na qual se utilizou as condições ótimas do glicerol e as melhores condições encontradas em estudos que utilizam como reagente sacrificial este tipo de resíduo, o que ainda assim, não resultou na produção de H_2 .

6.2 Sugestões para trabalho futuro

Devido a limitações relativas ao tempo disponível para a realização de ensaios experimentais, devido à situação epidemiológica causada pela SARS-CoV-2, sugerem-se alguns estudos, mencionados de seguida, que certamente complementariam o trabalho efetuado:

1. Avaliar o efeito do método de preparação dos catalisadores, nomeadamente da temperatura de calcinação (durante a preparação dos catalisadores), na eficiência da atividade fotocatalítica. Sugere-se ainda a caracterização dos catalisadores utilizando diferentes técnicas como TEM, XRD, XPS, Método BET, etc.
2. Prolongar o tempo de reação até ao momento em que se verifique a conversão completa do reagente sacrificial. De seguida, utilizar métodos analíticos como TOC (Carbono Orgânico Total) e CQO (Carência química de oxigénio) para comprovar a degradação de matéria orgânica e procurar uma relação entre a mesma e a produção de H_2 verificada. Para além disso, analisar com recurso a cromatografia líquida de alta eficiência, HPLC, os compostos intermediários formados, de forma a comprovar quais as reações paralelas que se dão ao longo do processo.
3. Relativamente à otimização de variáveis, sugere-se a adição de fatores como intensidade da radiação, teor de Au no catalisador, concentração do reagente sacrificial, neste caso, o glicerol, e ainda a reutilização de catalisadores frescos em ensaios consecutivos por forma a avaliar a sua estabilidade. Adicionalmente, seria interessante alargar a gama de valores escolhidos para as variáveis otimizadas.

4. Realizar um desenho experimental estatístico que permita estabelecer uma relação entre as variáveis e as respostas, em termos de quantidade de hidrogénio produzido, e determinar o ponto ótimo para cada variável.
5. Utilizar glicerol bruto como reagente sacrificial no processo de produção de H₂ fotocatalítico.
6. Controlar o valor do pH ao longo da reação (ou colocar uma solução de *buffer* (solução tampão) inorgânica com vista à inalteração do seu valor inicial.
7. Utilizar resíduos de lagares de azeite reais, com tratamento prévio, e otimizar as variáveis de produção relativas à produção de H₂.

6.3 Apreciação Final

Apesar de os tempos vividos durante a realização da dissertação em questão não serem os mais adequados e esperados, são também estes momentos que servem para mostrar que o ser humano é adaptável e rapidamente encontra formas de contornar os obstáculos e dificuldades.

Desta forma, foi possível concluir esta dissertação, com algum ânimo, baseado no que foi investigado em tão pouco tempo, numa área que está ainda nos seus primórdios e que é a primeira vez estudada no laboratório em questão. Para além de tudo, o hidrogénio é um grande tema atual a nível nacional, pelo que poder estudar algo tão promissor, tornou-se muito motivante.

Apono ainda como tarefas de aprendizagem a preparação de catalisadores, que não estava inicialmente prevista, e a utilização de softwares como Origin Lab e Microsoft Visio.

Por fim, pode concluir-se que a realização da dissertação consistiu num desafio crucial e que me proporcionou capacidades como sentido de responsabilidade, autonomia, adaptação e resiliência que certamente corresponderão a ferramentas essenciais no meu futuro, quer ao nível profissional, quer pessoal.

7 Referências

1. Agency, I.E. *Data: Supply Energy*. 2019; Disponível: <https://www.iea.org/>. [Acedido: 02-03-2020].
2. Industry, H.E. *Hydrogen Production*. Disponível: <https://hydrogeneurope.eu/hydrogen-production-0>. [Acedido: 08/04/2020];
3. Kothari, R., D. Buddhi, and R.L. Sawhney, *Comparison of environmental and economic aspects of various hydrogen production methods*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2008. **12**(2): p. 553-563.
4. Demirbas, A., *Biohydrogen Generation from Organic Waste*. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 2008. **30**(5): p. 475-482.
5. Halsnæs, K., P. Shukla, and J. Christensen, *The Global Energy Scenario in 2050*. 2010. p. 9-13.
6. Das, D. and T.N. Veziroğlu, *Hydrogen production by biological processes: a survey of literature*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2001. **26**(1): p. 13-28.
7. Mansilla, C., C. Bourasseau, C. Cany, B. Guinot, A. Le Duigou, and P. Lucchese, *Chapter 7 - Hydrogen Applications: Overview of the Key Economic Issues and Perspectives*, in *Hydrogen Supply Chains*, C. Azzaro-Pantel, Editor. 2018, Academic Press. p. 271-292.
8. *Estratégia Nacional para o Hidrogénio*. 2020; Disponível: <https://participa.pt/pt/consulta/en-h2-estrategia-nacional-para-o-hidrogenio>. [Acedido: 20/07/2020].
9. Puga, A.V., *Photocatalytic production of hydrogen from biomass-derived feedstocks*. *Coordination Chemistry Reviews*, 2016. **315**: p. 1-66.
10. Huang, C.-W., B.-S. Nguyen, J.C.S. Wu, and V.-H. Nguyen, *A current perspective for photocatalysis towards the hydrogen production from biomass-derived organic substances and water*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019.
11. P, N. and W. Jardim, *A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental*. *Química Nova*, 1998. **21**.
12. Ameta, R., M.S. Solanki, S. Benjamin, and S.C. Ameta, *Chapter 6 - Photocatalysis*, in *Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment*, S.C. Ameta and R. Ameta, Editors. 2018, Academic Press. p. 135-175.
13. Herrmann, J.-M., *Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants*. *Catalysis Today*, 1999. **53**(1): p. 115-129.
14. Etacheri, V., C. Di Valentin, J. Schneider, D. Bahnemann, and S.C. Pillai, *Visible-light activation of TiO₂ photocatalysts: Advances in theory and experiments*. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2015. **25**: p. 1-29.
15. Melo, M. and L. Silva, *Photocatalytic Production of Hydrogen: an Innovative Use for Biomass Derivatives*. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2011. **22**: p. 1399-1406.
16. Bard, A.J., *Photoelectrochemistry and heterogeneous photo-catalysis at semiconductors*. *Journal of Photochemistry*, 1979. **10**(1): p. 59-75.
17. Nogueira, R. and W. Jardim, *Heterogeneous photocatalysis and its environmental applications*. *Química Nova*, 1998. **21**: p. 69-72.
18. Hoffmann, M.R., S.T. Martin, W. Choi, and D.W. Bahnemann, *Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis*. *Chemical Reviews*, 1995. **95**(1): p. 69-96.

19. Leung, D., X. Fu, C. Wang, M. Ni, M.K.H. Leung, and X. Wang, *Hydrogen production over titania-based photocatalysts*. ChemSusChem, 2010. **0**: p. 1-15.
20. Diebold, U., *The surface science of titanium dioxide*. Surface Science Reports, 2003. **48**(5): p. 53-229.
21. Pillai, S.C., P. Periyat, R. George, D.E. McCormack, M.K. Seery, H. Hayden, J. Colreavy, D. Corr, and S.J. Hinder, *Synthesis of High-Temperature Stable Anatase TiO₂ Photocatalyst*. The Journal of Physical Chemistry C, 2007. **111**(4): p. 1605-1611.
22. Tachikawa, T., M. Fujitsuka, and T. Majima, *Mechanistic Insight into the TiO₂ Photocatalytic Reactions: Design of New Photocatalysts*. The Journal of Physical Chemistry C, 2007. **111**(14): p. 5259-5275.
23. Speltini, A., M. Sturini, F. Maraschi, D. Dondi, G. Fisogni, E. Annovazzi, A. Profumo, and A. Buttafava, *Evaluation of UV-A and solar light photocatalytic hydrogen gas evolution from olive mill wastewater*. International Journal of Hydrogen Energy, 2015. **40**(12): p. 4303-4310.
24. Navarro Yerga, R.M., M.C. Álvarez Galván, F. del Valle, J.A. Villoria de la Mano, and J.L.G. Fierro, *Water Splitting on Semiconductor Catalysts under Visible-Light Irradiation*. ChemSusChem, 2009. **2**(6): p. 471-485.
25. Dozzi, M.V., L. Prati, P. Canton, and E. Selli, *Effects of gold nanoparticles deposition on the photocatalytic activity of titanium dioxide under visible light*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2009. **11**(33): p. 7171-7180.
26. Bumajdad, A. and M. Madkour, *Understanding the superior photocatalytic activity of noble metals modified titania under UV and visible light irradiation*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2014. **16**(16): p. 7146-7158.
27. Ismail, A.A. and D.W. Bahnemann, *Mesostructured Pt/TiO₂ Nanocomposites as Highly Active Photocatalysts for the Photooxidation of Dichloroacetic Acid*. The Journal of Physical Chemistry C, 2011. **115**(13): p. 5784-5791.
28. Gupta, B., A.A. Melvin, T. Matthews, S. Dash, and A.K. Tyagi, *TiO₂ modification by gold (Au) for photocatalytic hydrogen (H₂) production*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016. **58**: p. 1366-1375.
29. Zhang, X., Y. Zhu, X. Yang, S. Wang, J. Shen, B. Lin, and C. Li, *Enhanced visible light photocatalytic activity of interlayer-isolated triplex Ag@SiO₂@TiO₂ core-shell nanoparticles*. Nanoscale, 2013. **5**.
30. Chiarello, G.L. and E. Selli, *8 - Photocatalytic production of hydrogen*, in *Advances in Hydrogen Production, Storage and Distribution*, A. Basile and A. Iulianelli, Editors. 2014, Woodhead Publishing. p. 216-247.
31. Daskalaki, V.M., P. Panagiotopoulou, and D.I. Kondarides, *Production of peroxide species in Pt/TiO₂ suspensions under conditions of photocatalytic water splitting and glycerol photoreforming*. Chemical Engineering Journal, 2011. **170**(2): p. 433-439.
32. Nosaka, Y. and A.Y. Nosaka, *Generation and Detection of Reactive Oxygen Species in Photocatalysis*. Chemical Reviews, 2017. **117**(17): p. 11302-11336.
33. Melo, M.d.O. and L.A. Silva, *Photocatalytic production of hydrogen: an innovative use for biomass derivatives*. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2011. **22**: p. 1399-1406.
34. Bagnato, G., A. Iulianelli, A. Sanna, and A. Basile, *Glycerol Production and Transformation: A Critical Review with Particular Emphasis on Glycerol Reforming Reaction for Producing Hydrogen in Conventional and Membrane Reactors*. Membranes, 2017. **7**(2): p. 17.

35. Zhou, C.-H., J.N. Beltramini, Y.-X. Fan, and G.Q. Lu, *Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals*. Chemical Society Reviews, 2008. **37**(3): p. 527-549.
36. Zhang, Y.A., M. Dubé, D. McLean, and M. Kates, *Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment*. Bioresource technology, 2003. **89**: p. 1-16.
37. Ma, F. and M.A. Hanna, *Biodiesel production: a review* *Journal Series #12109, Agricultural Research Division, Institute of Agriculture and Natural Resources, University of Nebraska-Lincoln*. 1. Bioresource Technology, 1999. **70**(1): p. 1-15.
38. Silva, J.M., M.A. Soria, and L.M. Madeira, *Challenges and strategies for optimization of glycerol steam reforming process*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015. **42**: p. 1187-1213.
39. Katryniok, B., S. Paul, V. Bellière-Baca, P. Rey, and F. Dumeignil, *Glycerol dehydration to acrolein in the context of new uses of glycerol*. Green Chemistry, 2010. **12**(12): p. 2079-2098.
40. Kenar, J.A., *Glycerol as a platform chemical: Sweet opportunities on the horizon?* Lipid Technology, 2007. **19**(11): p. 249-253.
41. Pagliaro, M., R. Ciriminna, H. Kimura, M. Rossi, and C. Della Pina, *From Glycerol to Value-Added Products*. Angewandte Chemie International Edition, 2007. **46**(24): p. 4434-4440.
42. Fujita, S.I., H. Kawamori, D. Honda, H. Yoshida, and M. Arai, *Photocatalytic hydrogen production from aqueous glycerol solution using NiO/TiO₂ catalysts: Effects of preparation and reaction conditions*. Applied Catalysis B: Environmental, 2016. **181**: p. 818-824.
43. Arzate Salgado, S.Y., R.M. Ramírez Zamora, R. Zanella, J. Peral, S. Malato, and M.I. Maldonado, *Photocatalytic hydrogen production in a solar pilot plant using a Au/TiO₂ photo catalyst*. International Journal of Hydrogen Energy, 2016. **41**(28): p. 11933-11940.
44. López-Tenllado, F.J., J. Hidalgo-Carrillo, V. Montes, A. Marinas, F.J. Urbano, J.M. Marinas, L. Ilieva, T. Tabakova, and F. Reid, *A comparative study of hydrogen photocatalytic production from glycerol and propan-2-ol on M/TiO₂ systems (M=Au, Pt, Pd)*. Catalysis Today, 2017. **280**: p. 58-64.
45. Fujita, S.-i., H. Kawamori, D. Honda, H. Yoshida, and M. Arai, *Photocatalytic hydrogen production from aqueous glycerol solution using NiO/TiO₂ catalysts: Effects of preparation and reaction conditions*. Applied Catalysis B: Environmental, 2016. **181**: p. 818-824.
46. Li, Y., B. Wang, S. Liu, X. Duan, and Z. Hu, *Synthesis and characterization of Cu₂O/TiO₂ photocatalysts for H₂ evolution from aqueous solution with different scavengers*. Applied Surface Science, 2015. **324**: p. 736-744.
47. Vaiano, V., M.A. Lara, G. Iervolino, M. Matarangolo, J.A. Navio, and M.C. Hidalgo, *Photocatalytic H₂ production from glycerol aqueous solutions over fluorinated Pt-TiO₂ with high {001} facet exposure*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2018. **365**: p. 52-59.
48. Toledo Camacho, S.Y., A. Rey, M.D. Hernández-Alonso, J. Llorca, F. Medina, and S. Contreras, *Pd/TiO₂-WO₃ photocatalysts for hydrogen generation from water-methanol mixtures*. Applied Surface Science, 2018. **455**: p. 570-580.
49. Marceau, E., X. Carrier, and M. Che, *Impregnation and Drying*, in *Synthesis of Solid Catalysts*, P.D.K.P.d. Jong, Editor. 2009. p. 59-82.

50. Poghossian, A.A., *Determination of the pH_{zpc} of insulators surface from capacitance-voltage characteristics of MIS and EIS structures*. Sensors and Actuators B: Chemical, 1997. **44**(1): p. 551-553.
51. Dholam, R., N. Patel, M. Adami, and A. Miotello, *Physically and chemically synthesized TiO₂ composite thin films for hydrogen production by photocatalytic water splitting*. International Journal of Hydrogen Energy, 2008. **33**(23): p. 6896-6903.
52. Sun, T., J. Fan, E. Liu, L. Liu, Y. Wang, H. Dai, Y. Yang, W. Hou, X. Hu, and Z. Jiang, *Fe and Ni co-doped TiO₂ nanoparticles prepared by alcohol-thermal method: Application in hydrogen evolution by water splitting under visible light irradiation*. Powder Technology, 2012. **228**: p. 210-218.
53. Rosseler, O., M.V. Shankar, M.K.-L. Du, L. Schmidlin, N. Keller, and V. Keller, *Solar light photocatalytic hydrogen production from water over Pt and Au/TiO₂(anatase/rutile) photocatalysts: Influence of noble metal and porogen promotion*. Journal of Catalysis, 2010. **269**(1): p. 179-190.
54. Malick, T., M. Faisal, M. Saquib, and M. Muneer, *Heterogeneous Photocatalytic Degradation of an Anthraquinone and a Triphenylmethane Dye Derivative in Aqueous Suspensions of Semiconductor*. Dyes and Pigments - DYE PIGMENT, 2008. **76**: p. 358-365.
55. Sriwong, C., S. Wongnawa, and O. Patarapaiboolchai, *Rubber sheet strewn with TiO₂ particles: Photocatalytic activity and recyclability*. Journal of Environmental Sciences, 2012. **24**(3): p. 464-472.
56. Herrmann, J.M., *Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications In honor of Pr. R.L. Burwell Jr. (1912-2003), Former Head of Ipatieff Laboratories, Northwestern University, Evanston (Ill)*. Topics in Catalysis, 2005. **34**(1): p. 49-65.
57. Patsoura, A., D.I. Kondarides, and X.E. Verykios, *Photocatalytic degradation of organic pollutants with simultaneous production of hydrogen*. Catalysis Today, 2007. **124**(3): p. 94-102.
58. Daskalaki, V.M. and D.I. Kondarides, *Efficient production of hydrogen by photo-induced reforming of glycerol at ambient conditions*. Catalysis Today, 2009. **144**(1): p. 75-80.
59. Mills, A. and S. Le Hunte, *An overview of semiconductor photocatalysis*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 1997. **108**(1): p. 1-35.
60. Zang, L., P. Qu, J. Zhao, T. Shen, and H. Hidaka, *Photocatalytic bleaching of p-nitrosodimethylaniline in TiO₂ aqueous suspensions: A kinetic treatment involving some primary events photoinduced on the particle surface*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 1997. **120**(1): p. 235-245.
61. Information, N.C.f.B. *PubChem Compound Summary for CID 753, Glycerol*. 2020 20/08/2020];Disponível:<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Glycerol>. [Acedido: 05/07/2020].
62. Li, M., Y. Li, S. Peng, G. Lu, and S. Li, *Photocatalytic hydrogen generation using glycerol wastewater over Pt/TiO₂*. Frontiers of Chemistry in China, 2009. **4**(1): p. 32-38.
63. Ku, Y., C.-N. Lin, and W.-M. Hou, *Characterization of coupled NiO/TiO₂ photocatalyst for the photocatalytic reduction of Cr(VI) in aqueous solution*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2011. **349**(1): p. 20-27.
64. Marceau, E., X. Carrier, and M. Che, *Gold Catalysts*, in *Synthesis of Solid Catalysts*. 2009. p. 369-391.
65. Rodrigues, C., L. Madeira, and R. Boaventura, *Optimization and Economic Analysis of Textile Wastewater Treatment by Photo-Fenton Process under Artificial and Simulated Solar Radiation*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013. **52**: p. 13313-13324.

Anexo A - Caracterização do Catalisador

Ponto de Carga Zero (PZC)

Com vista a avaliar o pH_{pzc} dos diferentes catalisadores utilizados nos ensaios de produção fotocatalítica de H_2 , nomeadamente, TiO_2 , $Au(2\%)/TiO_2$ e $Ni(10\%)/TiO_2$, determinou-se a mudança de pH da solução aquosa, devida à dessorção das diferentes cargas elétricas provenientes dos iões OH^- ou H^+ , num intervalo de $pH_{inicial}$ entre 4 a 8. O método é descrito com maior detalhe na secção de Materiais e Métodos.

A Figura A.1, A.2 e A.3 representam a determinação do pH_{pzc} para o $Au(2\%)/TiO_2$, $Ni(10\%)/TiO_2$, TiO_2 , respetivamente.

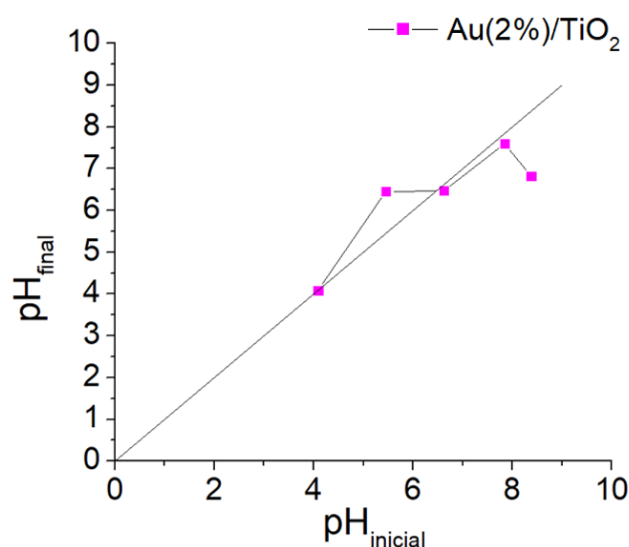


Figura A.1 - Determinação do pH_{pzc} do $Au(2\%)/TiO_2$

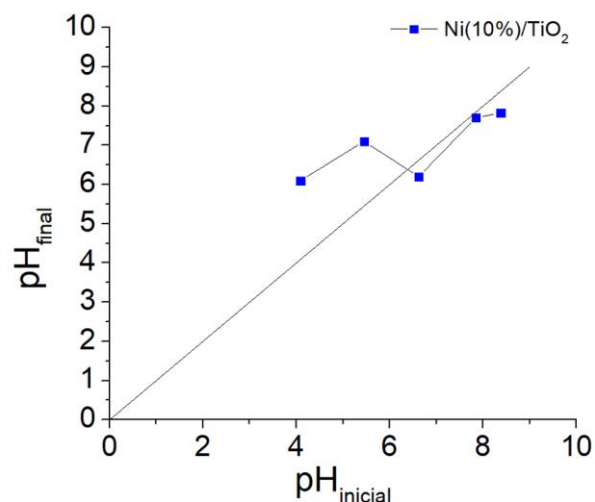


Figura A.2 - Determinação do pH_{pzc} do Ni(10%)/TiO₂

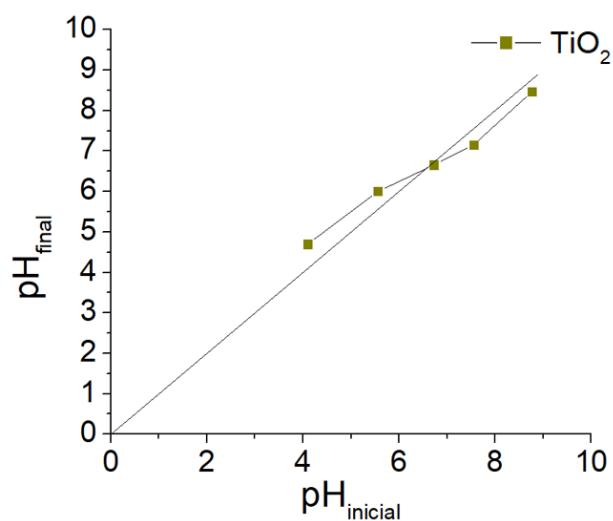


Figura A.3 - Determinação do pH_{pzc} do TiO₂

Pela análise das figuras acima, constata-se que o pH_{pzc} do do Au(2%)/TiO₂ é de cerca de 6,62, o do Ni(10%)/TiO₂ é de cerca de 6,4, enquanto o do TiO₂ corresponde a 6,5. Os valores experimentais de pH_{pzc} encontrados são próximos aos encontrados em estudos publicados na literatura, isto é, ~6, 6,61 e 6,8, respetivamente [60, 63, 64].

Anexo B - Retas de Calibração

De modo a determinar-se a relação entre a área de H₂ e N₂ obtida pelo cromatógrafo e a correspondente quantidade, em %, dos compostos, traçou-se uma curva de calibração, apresentada nas Figuras B.1 e B.2, respetivamente.

A reta de calibração foi traçada através da passagem de uma mistura de H₂ e N₂ a um determinado caudal, os quais foram posteriormente identificados pelo cromatógrafo na identificação das áreas correspondentes, as quais são apresentados na Tabela B.1.

Tabela B.1 - Valores de Caudais e respetivas composições de H₂ e N₂, expressas em percentagem

Q _{N2} (ml min ⁻¹)	Q _{H2} (ml min ⁻¹)	N ₂ (%)	H ₂ (%)	Área N ₂	Área H ₂
0	0	0,0	0,0	0	0
140	5	96,4	3,6	1136,2	214,3
150	5	96,7	3,3	1162,6	203,9
140	6	95,7	4,3	1134,1	258,7
140	7	95,0	5,0	1146,9	304,9
140	8	94,3	5,7	1138,3	350,1
140	17	87,9	12,1	1069,7	680,8

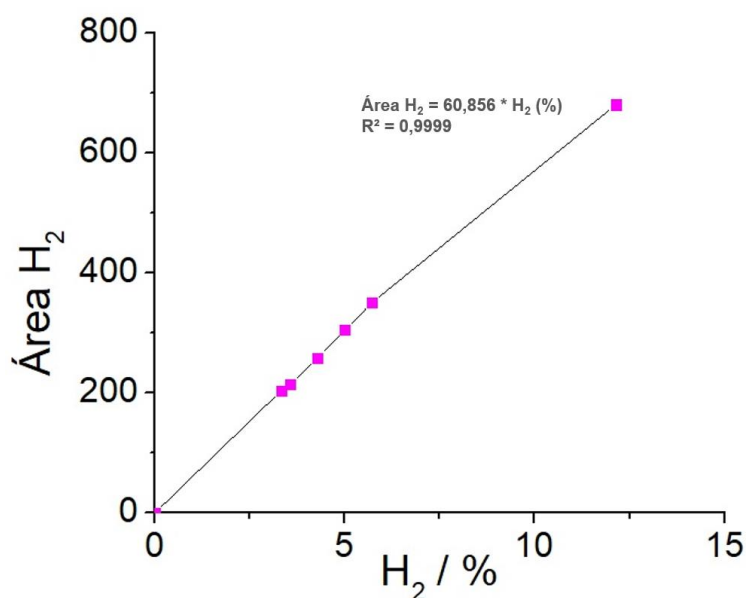


Figura A.4 - Reta de Calibração correspondente ao H₂

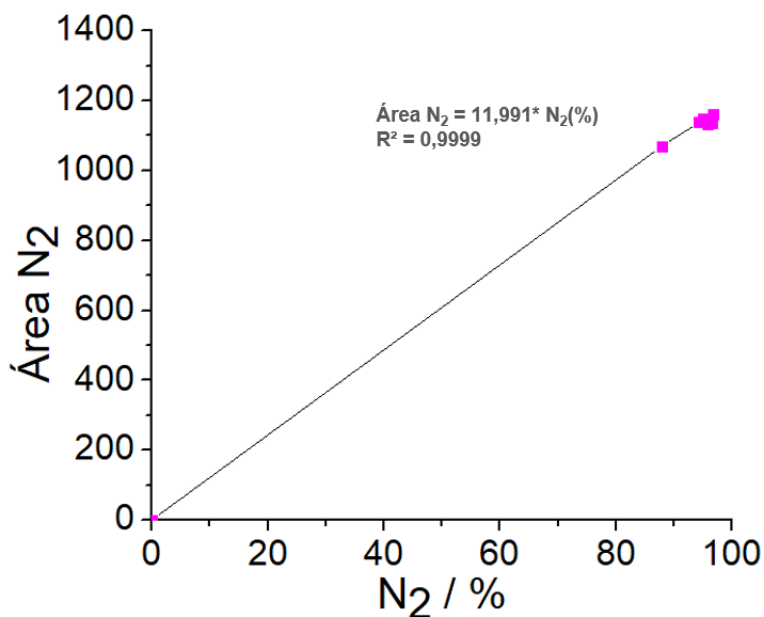


Figura B.1 - Reta de Calibração correspondente ao N₂

Quanto às retas de calibração relativas ao cromatógrafo utilizado na identificação de H₂, CO e CO₂, as retas de calibração são apresentadas de seguida, salientando-se que as mesmas não foram obtidas no presente estudo, pelo que se apresenta somente as equações que relacionam a área e a quantidade dos produtos produzidos expressos em percentagem, conforme a Tabela B.2 .

Tabela B.2 - Retas de Calibração correspondentes ao H₂ , N₂, CO₂ e CO

Produto	Equação de Calibração
H ₂	A= 22812,2472*H ₂ (%)
N ₂	A= 4056,39033*N ₂ (%)
CO ₂	A= 333551,01186*CO ₂ (%)
CO	A= 340825,86*CO (%)

Anexo C - Espectro da lâmpada e Transmitância dos tubos de quartzo e vidro

A Figura C.1 representa o espectro da lâmpada utilizada, TQ 150 Hg. Tal como se pode observar, esta emite radiação entre 200 a 600 nm, correspondente a radiações Ultravioleta e Visível, emitindo com maior intensidade ao comprimentos de onda correspondente a cerca de 365, 550 e 575 nm.

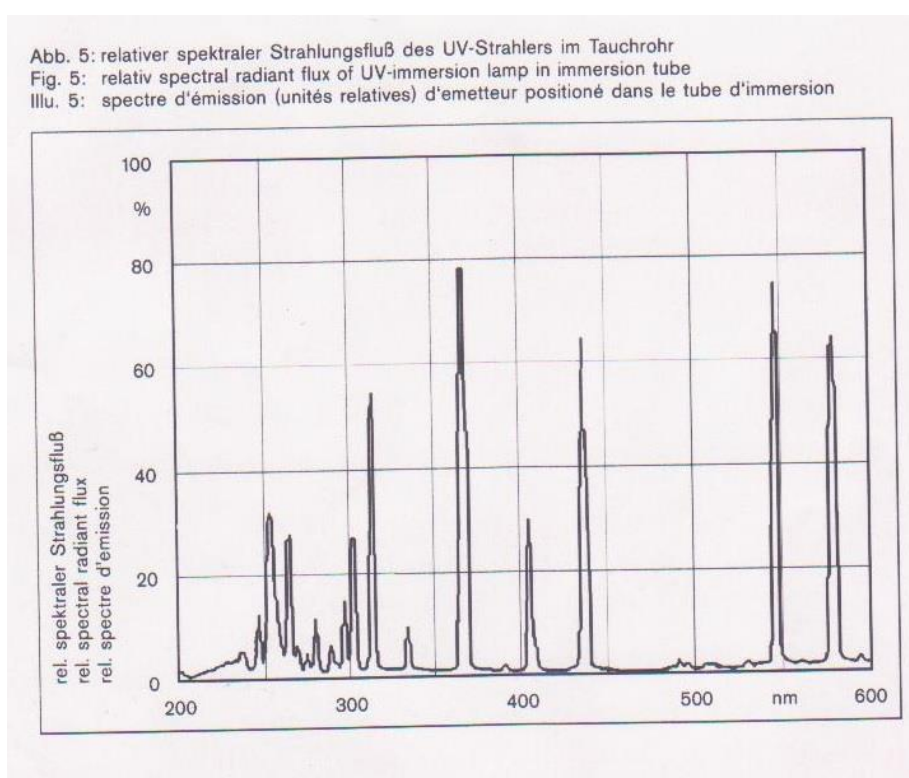


Figura C.1 - Espectro da lâmpada TQ 150 Hg

A Figura C.2 corresponde à transmitância correspondente ao tubo de quartzo e vidro. É possível verificar que o tubo de vidro, Duran 50, transmite radiação correspondente a comprimentos de onda de cerca de 320 nm a 600 nm e, portanto, filtra parte da radiação Ultravioleta. Relativamente ao tubo de quartzo, este transmite (em cerca de 90-95%) radiação no intervalo de comprimentos de onda de 200 a 600 nm.

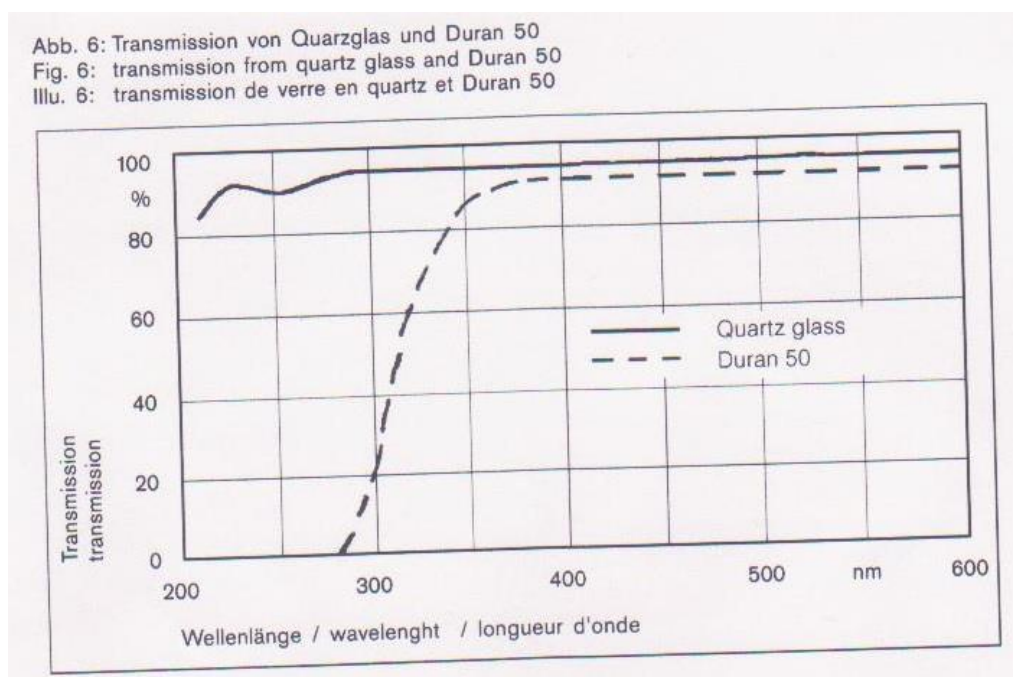


Figura C.2 - Transmitância dos tubos de quartzo e vidro, Duran 50

Anexo D - Cromatograma correspondente ao ensaio obtido nas condições ótimas de produção de H₂

A Figura D.1 representa o cromatograma obtido no ensaio correspondente à utilização de condições ótimas (dose de catalisador de 0,75 g L⁻¹, temperatura de 70 °C e pH inicial igual a 7 sob radiação UV/Vis, $d_p=100-200 \mu\text{m}$ e intensidade de 500 W m⁻²) antes do início de reação, mais precisamente, aos 15 minutos do borbulhamento da corrente de N₂ a 25 ml min⁻¹. Observa-se um pico correspondente ao N₂ a 3,207 min.

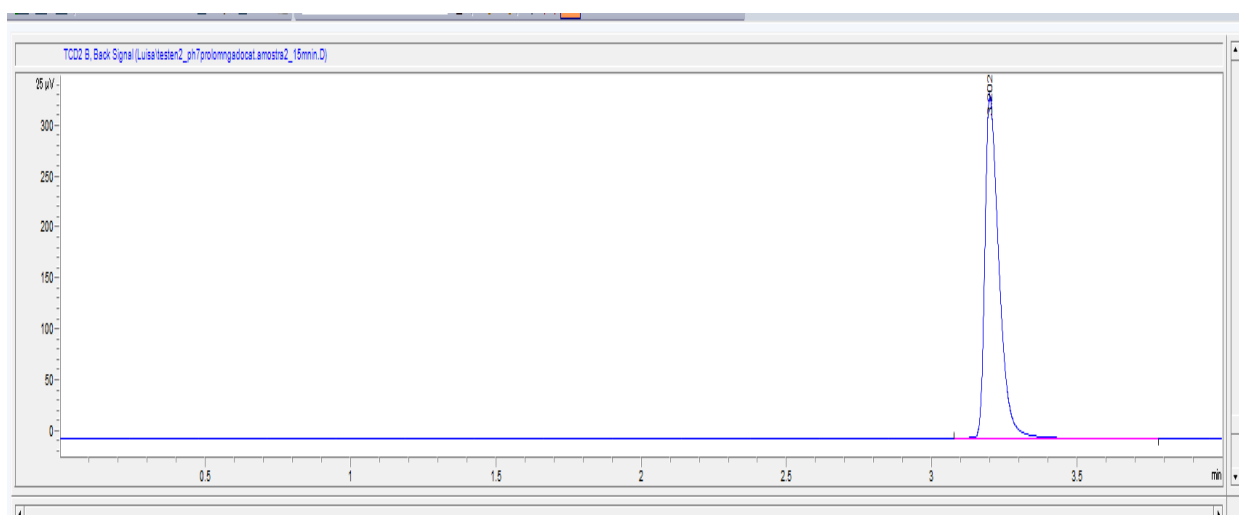


Figura D.1 - Cromatograma obtido no ensaio correspondente à utilização das condições ótimas antes do início da reação (aos 15 minutos de borbulhamento de N₂ a 25 ml min⁻¹)

Já, a Figura D.2 representa o cromatograma obtido no ensaio correspondente à utilização de condições ótimas, ao fim de 3h de reação, cujo primeiro pico é correspondente ao pico de H₂, o qual sai a 2,231 min, e o pico de N₂, a 3,207 min.

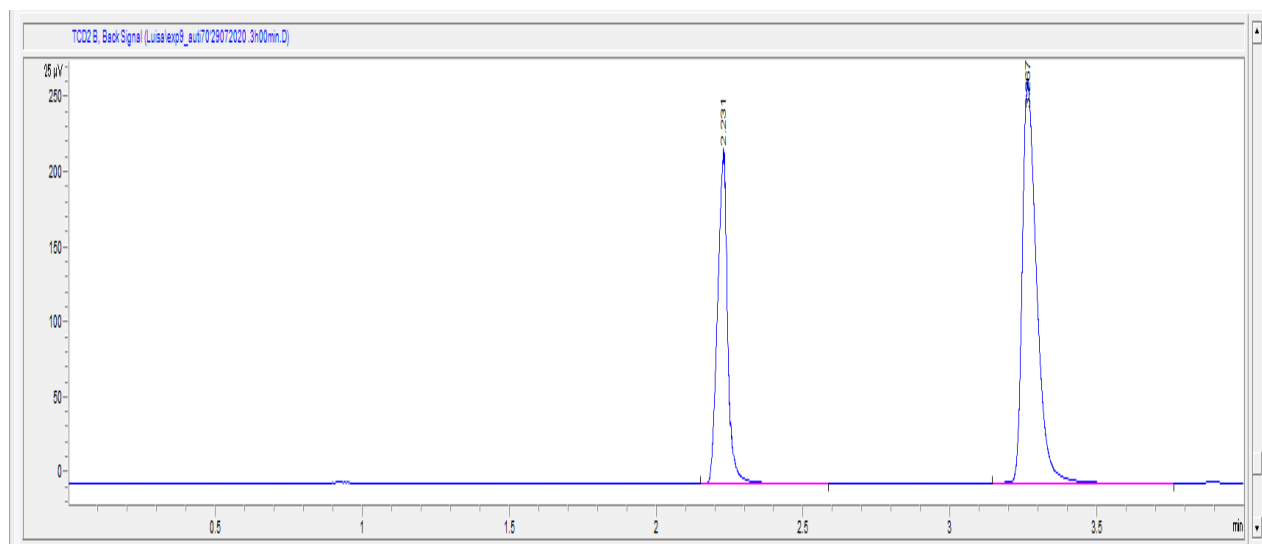


Figura D.2 - Cromatograma obtido no ensaio correspondente à utilização das condições ótimas ao tempo de reação de 3h

Anexo E - Relação entre a intensidade de radiação e a concentração de corante Solophenyl BLE

A Figura E.1 representa a variação da intensidade da lâmpada, expressa em W m^{-2} , com a concentração do corante Solophenyl Green BLE. Na presente dissertação, a concentração de corante utilizado foi de 44 mg L^{-1} , o que corresponde a uma intensidade de 449 W m^{-2} .

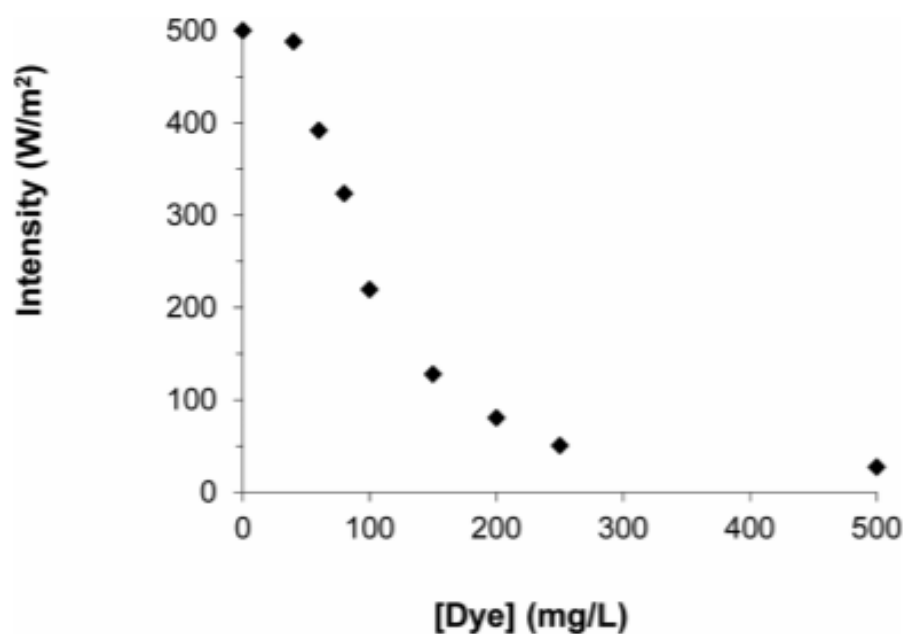


Figura E.1 - Variação da intensidade de luz com a concentração do corante Solophenyl Green BLE 155% (adptado de [65])

Anexo F - Espectro de Absorção UV/Vis do TiO₂, Au/TiO₂ e Ni/TiO₂

O espectro de absorção do 2% Au/P25 e do TiO₂ (P25) é apresentado na figura F.1. Este revela que o TiO₂ absorve comprimentos de onda de 200-400 nm, correspondente à radiação UV, cerca de 4-5% espectro solar. Relativamente ao Au suportado em TiO₂, o valor de energia da *band gap* é de 2,76 eV, correspondente a uma absorção máxima a comprimentos de onda inferiores a 450 nm, correspondente maioritariamente à radiação UV, no entanto ao contrário do TiO₂ absorve igualmente radiação na zona do Visível (400-700 nm).

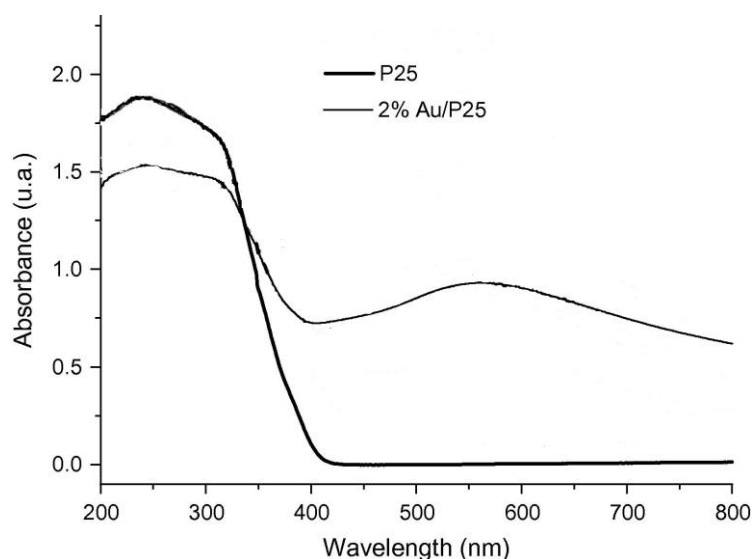


Figura F.1- Espectro de Absorção do Dióxido de Titânio (P25) e o catalisador de 2%Au/P25 (adaptado de [53])

A Figura F.2 representa o espectro de absorção do catalisador de Ni/TiO₂ para vários teores de Ni impregnados no suporte. Como tal, verifica-se que o teor ótimo apresentado para que absorção de radiação visível fosse máxima é de 3,5%. Adicionalmente, a partir deste valor a absorção nesta zona do espectro diminui (3,5%-5%), pelo que pode crer-se que a absorção desta radiação seja mais baixa para o teor considerado no presente estudo (10%). No entanto, sabe-se que para o teor de 3,5% de Ni em TiO₂ corresponde uma energia de *band gap* de 2,95 eV [52], correspondente a comprimentos de onda ideais inferiores a 420 nm.

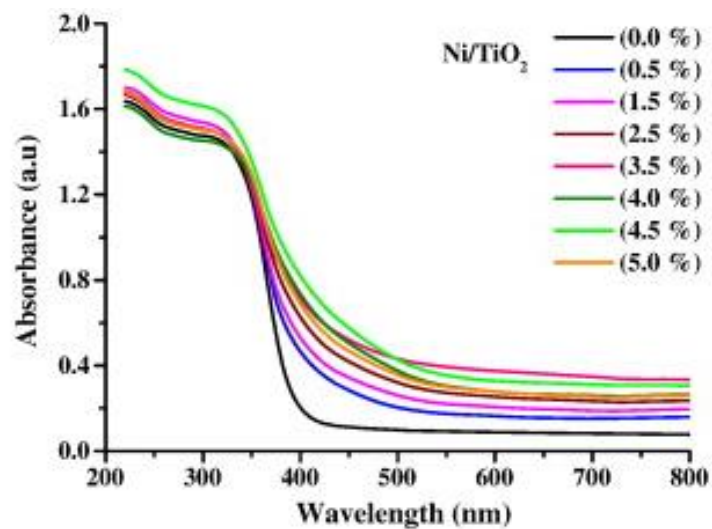


Figura F.2 - Espectro de Absorção do Ni/TiO₂ para diferentes teores de Ni suportado (adaptado de[52])