



INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**Preparação de nanopartículas metálicas suportadas em ZnO para
uso como fotocatalisadores na conversão de CH₄ em produtos
de maior valor agregado**

ARTHUR PIGNATARO MACHADO

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Materiais

Orientador:
Prof. Dr. Estevam Vitorio Spinacé

São Paulo
2023

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

Preparação de nanopartículas metálicas suportadas em ZnO para uso como fotocatalisadores na conversão de CH₄ em produtos de maior valor agregado

Versão Corrigida

Versão Original disponível no IPEN

ARTHUR PIGNATARO MACHADO

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais

**Orientador:
Prof. Dr. Estevam Vitorio Spinacé**

**São Paulo
2023**

Fonte de Financiamento: CINE ; Shell ; FAPESP ; FUNDEP

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Como citar:

PIGNATARO MACHADO, A. . ***Preparação de nanopartículas metálicas suportadas em ZnO para uso como fotocatalisadores na conversão de CH₄ em produtor de maior valor agregado.*** 2023. 88 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN, São Paulo. Disponível em: <<http://repositorio.ipen.br/>> (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Pignataro Machado, Arthur

Preparação de nanopartículas metálicas suportadas em ZnO para uso como fotocatalisadores na conversão de CH₄ em produtor de maior valor agregado / Arthur Pignataro Machado; orientador Estevam Vitorio Spinacé. -- São Paulo, 2023. 88 f.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2023.

1. Fotocatálise heterogênea. 2. Conversão de metano. 3. Semicondutores. 4. Nanopartículas. I. Vitorio Spinacé, Estevam, orient. II. Título.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à minha mãe, que é a pessoa que mais me apoiou nas minhas escolhas, sempre me incentivou a estudar e a acreditar no meu potencial. A mulher que foi mãe e pai ao mesmo tempo, nos melhores e nos piores momentos da minha vida, a pessoa que me ensinou a enfrentar os limites, que é possível conquistar os próprios sonhos, que o esforço e a persistência levam ao sucesso

∞

Agradeço em especial ao meu orientador Estevam Vitorio Spinacé que sempre esteve à disposição para me ajudar a enfrentar todos os desafios que encontrei durante a realização deste trabalho. Um pesquisador que admiro muito e que me serve de exemplo para o que persigo para minha carreira acadêmica. Uma pessoa que me espelho em como lidar com questões difíceis mantendo a calma, paciência e racionalidade.

∞

Também em especial agradeço meu “coorientador” Jorge Moreira Vaz, que tal qual um pai ensina um filho, me ensinou a ser um pesquisador. Instigou a minha curiosidade com seus questionamentos, me ensinou a como trabalhar em um laboratório, desde conceitos teóricos, diferentes técnicas, até a importância da metodologia científica em uma pesquisa, o valor da minuciosidade, do foco e comprometimento com a ciência bem feita. Agradeço também por todos os conselhos, conversas e risadas.

∞

Agradeço também todos os colegas que encontrei durante essa jornada. Em especial a Dra. Carla Moreira Santos Queiroz que me instigou a me apaixonar pela vida acadêmica, aos Dr. Rodolfo Molina Antoniassi e Dra. Juliana de Carvalho Izidoro que foram queridos amigos e conselheiros, a Dra. Eliane Ribeiro Januário que sempre esteve presente no dia-a-dia do laboratório me ajudando em toda a parte técnica deste trabalho, com boas conversas e risadas e, pôr fim, ao Dr. Saulo do Amaral Carminati que me ajudou em toda a parte intelectual deste trabalho, com discussões científicas inspiradoras e pertinentes, críticas construtivas e ensinamentos valiosos.

∞

Agradeço pôr fim ao Cento de Inovação em Novas Energias (CINE) pela oportunidade de trabalho e a Shell pela bolsa de estudos que possibilitou a realização deste trabalho. Agradeço também a todos os amigos do Cento de Células a Combustível de Hidrogênio (CECCO - IPEN).

ΕΠΙΓΡΑΦΕ

“Once you stop learning, you start dying”

- Albert Einstein -

RESUMO

MACHADO, Arthur Pignataro. **Preparação de nanopartículas metálicas suportadas em ZnO para uso como fotocatalisadores na conversão de CH₄ em produtos de maior valor agregado.** 2022. 86 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear - Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN. São Paulo.

Converter o Metano em produtos químicos de maior valor agregado é um desafio dada a energia necessária para ativar o CH₄. Convencionalmente, essa energia é fornecida a partir de severas condições de temperatura e pressão, promovendo assim quebra da ligação C-H. No entanto, essas severas condições energéticas tendem a desfavorecer os processos de conversão de Metano resultando em produtos indesejados, desativação de catalisadores e baixas taxas de rendimento e seletividade. O processo fotocatalítico é uma alternativa para ativação do Metano sob temperatura ambiente. A fotocatalise utiliza a irradiação de semicondutores com radiação eletromagnética (Luz na faixa do UV-Visível do espectro) para gerar espécies reativas que podem promover a formação de radicais metila ($\bullet\text{CH}_3$). Além disso, a deposição de nanopartículas de metais nobres na superfície de semicondutores pode aumentar a fotoatividade agindo como co-catalisadores através de fenômenos como o efeito de ressonância plasmônica de superfície localizada e a barreira de Schottky. Neste trabalho são apresentados fotocatalisadores sintetizados à base de Óxido de Zinco com sua superfície modificada pela deposição de nanopartículas metálicas (Prata, Paládio, Ouro e Platina) para a conversão do Metano em hidrocarbonetos de cadeias mais longas. Utilizou-se um sistema com um fluxo constante de Metano borbulhado em uma solução aquosa contendo o fotocatalisador disperso. Foram analisados e discutidos os processos de síntese e as técnicas utilizadas para a caracterização dos materiais preparados, bem como as medidas de fotoatividade para formação dos diferentes produtos da reação analisados por cromatografia gasosa e espectrometria de massas. Os principais produtos formados foram C₂H₆ e CO₂, além de menores quantidades de C₂H₄ e CO. Dentre os materiais analisados, o melhor desempenho foi observado pelo fotocatalisador composto de Pd(0,5%)/ZnO, atingindo uma taxa de produção de C₂H₆ de 686 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ e uma seletividade de C₂H₆ de 46%.

Palavras Chave: Fotocatálise Heterogênea; Conversão de Metano; Semicondutores; Óxido de Zinco; Nanopartículas Metálicas; Atividade Fotocatalítica.

ABSTRACT

MACHADO, Arthur Pignataro. **Preparation of ZnO-supported metallic nanoparticles for use as photocatalysts in the conversion of CH₄ into higher value-added products.** 2022. 86 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear - Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN. São Paulo.

Converting Methane into higher value-added chemicals is a challenge given the energy required for CH₄ activation. Usually, this energy is provided from heat and high pressures thus promoting the breaking of the C-H bond. However, these harsh conditions tend to disrupt the methane conversion processes. The photocatalytic process is an alternative for methane activation under mild conditions. Photocatalysis uses semiconductor irradiation to generate reactive species that can promote methyl radicals ($\bullet\text{CH}_3$) formation. Furthermore, the deposition of noble metal nanoparticles on the surface of semiconductors can increase photoactivity by acting as co-catalysts through phenomena such as the localized surface plasmon resonance effect and the Schottky barrier. In this work, photocatalysts synthesized based on Zinc Oxide are presented, with their surface modified by the deposition of metallic nanoparticles (Silver, Palladium, Gold and Platinum) for the conversion of methane into hydrocarbons with longer chains. A system with a constant flow of methane bubbled in an aqueous solution containing the dispersed photocatalyst was used. The synthesis processes and the techniques used for the characterization of the prepared materials were analyzed and discussed, as well as the photoactivity measurements for the formation of the different reaction products analyzed by gas chromatography and mass spectrometry. The main products formed were C₂H₆ and CO₂, in addition to smaller amounts of C₂H₄ and CO. Among the analyzed materials, the best performance was observed for the photocatalyst composed of Pd(0.5%)/ZnO, reaching a C₂H₆ production rate of 686 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ and a C₂H₆ selectivity of 46% .

Key words: Heterogeneous Photocatalysis; Methane Conversion; Semiconductors; Zinc Oxide; Metallic Nanoparticles; Photocatalytic Activity.

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 1 - Energias de Gibbs de reações de conversão de Metano.....	16
Tabela 2 - Fotocatalisadores a base de ZnO reportados na Literatura.....	31
Tabela 3 - Fotocatalisadores sintetizados com 1% de carga metálica.....	45
Tabela 4 – Fotocatalisadores de Pd/ZnO B (MRB) sintetizados com diferentes concentrações de metal depositado em superfície.....	46
Tabela 5 - Comparação entre a composição química dos ZnO A e B por varredura de XRF.....	46
Tabela 6 - Resultados de XRF dos fotocatalisadores sintetizados com carga metálica nominal de 1%.....	47
Tabela 7 - Resultados de XRF dos fotocatalisadores de Pd/ZnO B (MRB) sintetizados com diferentes concentrações de metal depositado em superfície.....	48
Tabela 8 Média de produção de produtos durante as injeções cromatográficas com a luz acesa.....	63
Tabela 9 - Média de produção de produtos durante as injeções cromatográficas com a luz acesa dos fotocatalisadores com diferentes concentrações de Pd em ZnO B sintetizados pelo MRB.....	72

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

	Página
Figura 01 – Comparação entre materiais metálicos, semicondutores e isolantes.....	20
Figura 02 – Esquema da conversão fotocatalítica do CH ₄ sob temperatura ambiente.....	21
Figura 03 – Mecanismo de fotoexcitação de Semicondutores.....	22
Figura 04 – Ativação fotocatalítica direta e indireta do CH ₄	23
Figura 05 – Barreira de Schottky na interface metal - semicondutor.....	25
Figura 06 – Efeito de ressonância plasmônica de superfície localizada (RPSL).....	26
Figura 07 – Influência do tamanho de NP de ZnO e do efeito de RPSL por NP de Ag na conversão fotocatalítica de CH ₄	28
Figura 08 – Papel das NP de Pd na reação de conversão de CH ₄ para C ₂ H ₆	30
Figura 09 – Fluxograma de síntese dos fotocatalisadores.....	35
Figura 10 – Foto da preparação de fotocatalisadores pelo MRA.....	36
Figura 11 – Foto da preparação de fotocatalisadores pelo MRB.....	38
Figura 12 – a) Sistema de testes fotocatalíticos e b) fotorreator.....	43
Figura 13 – Fluxograma do esquema de análise de atividade dos fotocatalisadores..	44
Figura 14 – Difratogramas dos fotocatalisadores sintetizados com ZnO A.....	50
Figura 15 – Difratogramas dos fotocatalisadores sintetizados com ZnO B.....	50
Figura 16 – Espectros de UV-VIS DRS na faixa do UV-Visível dos fotocatalisadores de a) Au/ZnO A e B (MRB), b) Pt/ZnO A e B (MRA), c) Ag/ZnO A e B (MRA e MRB) e d) Pd/ZnO A e B (MRA e MRB)	52
Figura 17 – Comparação entre as Imagens de MET dos semicondutores ZnO A e B.....	54
Figura 18 – Imagens de TEM dos fotocatalisadores de Au.....	55
Figura 19 – Imagens de TEM dos fotocatalisadores de Pt.....	56
Figura 20 – Imagens de SEM e análise de EDS dos fotocatalisadores de Ag/ZnO....	57
Figura 21 - Imagens de TEM dos fotocatalisadores de Pd sintetizados pelo MRA.....	58

Figura 22 - Imagens de TEM dos fotocatalisadores de Pd sintetizados pelo MRB.....	59
Figura 23 - Perfil de produção de produtos durante testes fotocatalíticos de a) branco, b) ZnO A pro e c) ZnO B puro.....	62
Figura 24 - Perfil de produção de produtos durante testes fotocatalíticos de a) Au/ZnO A (MRB) e b) Au/ZnO B (MRB).....	64
Figura 25 – Perfil de produção de produtos durante testes fotocatalíticos de a) Pt/ZnO A (MRA) e b) Pt/ZnO B (MRA).....	65
Figura 26 – Perfil de produção de produtos durante testes fotocatalíticos de a) Ag/ZnO A (MRA), b) Ag/ZnO A (MRB), c) Ag/ZnO B (MRA) e d) Ag/ZnO B (MRB).....	67
Figura 27 – Perfil de produção de produtos durante testes fotocatalíticos de a) Pd/ZnO A (MRA), b) Pd/ZnO A (MRB), c) Pd/ZnO B (MRA) e d) Pd/ZnO B (MRB)..	69
Figura 28 – Perfil de produção de produtos durante testes fotocatalíticos de a) Pd(0,25%)/ZnO B (MRB), b) Pd(0,50%)/ZnO B (MRB), c) Pd(1,00%)/ZnO B (MRA) e d) Pd(2,50%)/ZnO B (MRB) ..	71
Figura 29 - Esquema de conversão fotocatalítica do CH ₄ por fotocatalisador de Pd/ZnO.....	73
Figura 30 – XRD do fotocatalisador Pd(0,50%)/ZnO B (MRB) após irradiação.....	74
Figura 31 – XPS do fotocatalisador Pd(0,50%)/ZnO B (MRB) dos orbitais a) 2p do Zn antes da irradiação e b) após irradiação, c) orbitais 3d do Pd antes da irradiação e d) após a irradiação.....	75

LISTA DE ABREVIATURAS

AgNO ₃	Nitrato de Prata
BaSO ₄	Sulfato de Bário
CB	Banda de condução
VB	Banda de valência
CG	Cromatografia gasosa
•CH ₃	Radical Metila
CH ₃ OH	Metanol
CH ₄	Metano
CH ₃ OOH	Peróxido de Metila
CNTP	Condições normais de temperatura e pressão
CO	Monóxido de Carbono
CO ₂	Dióxido de Carbono
CPS	Contagem por segundo
DRIFTS	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
XRD	Difração de raios X
e ⁻	Elétron fotoinduzido
XRF	Espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de ondas
EG	Etilenoglicol
E _g	Energia do bandgap
UV-Vis DRS	Espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-visível
GN	Gás natural
h ⁺	Lacuna fotoinduzida
H ⁺	Hidrogênio iônico
H ₂	Hidrogênio molecular
H ₂ PtCl ₆ 6H ₂ O	Ácido hexacloroplatínico (IV) hexahidratado
HAuCl ₄ .3H ₂ O	Ácido tetracloroáurico (III) tri-hidratado
HCHO	Metanal

KM	Função de Kubelka-Munk
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão
MRA	Método de redução por álcool
MRB	Método de redução por Borohidreto de Sódio
MS	Espectrometria de Massas
N ₂	Nitrogênio molecular
Na ₂ PdCl ₄	Tetracloropaladato (II) de Sódio
Np	Nanopartículas
O ₂	Oxigênio molecular
•OH	Radical hidroxila
RPSL	Ressonância plasmônica de superfície localizada
TiO ₂	Óxido de Titânio
u.a.	Unidade arbitrária
UV	Ultravioleta
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X
ZnO	Óxido de Zinco

SUMÁRIO

	Página
1 INTRODUÇÃO	14
1.1 Métodos convencionais de conversão do CH₄	14
1.1.1 A reforma a vapor do CH ₄	15
1.1.2 Métodos convencionais de conversão do CH ₄	16
1.2 A fotocatalise	17
2 OBJETIVOS	19
2.1 Objetivo geral.....	19
2.2 Objetivos específicos.....	19
3 REVISÃO DE LITERATURA	20
3.1 Processo fotocatalítico	20
3.2 Modificação de fotocatalisadores pela deposição superficial de nanopartículas metálicas para o aumento da fotoatividade	24
3.3 Aplicações do ZnO e nanopartículas metálicas suportadas em ZnO como fotocatalisadores na conversão do CH₄	26
3.4 Conversão fotocatalítica do CH₄ acoplada a evolução do H₂ a partir da H₂O	32
4 MATERIAIS E MÉTODOS	34
4.1 Métodos de síntese dos fotocatalisadores	34
4.1.1 Método de redução por etilenoglicol.....	36
4.1.2 Método de redução por borohidreto de sódio (MRB) para síntese de NP de Au.....	37
4.1.3 Método de redução por borohidreto de sódio (MRB) para síntese de NP de Ag e Pd.....	38
4.2 Caracterização de Materiais	39
4.2.1 Espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de ondas (XRF)	39
4.2.2 Difração de raios X (XRD)	40

4.2.3 Espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-visível (UV-VIS DRS) ..	40
4.2.4 Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	41
4.2.5 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por energia dispersiva (MEV/EDS)	41
4.2.6 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).....	41
4.3 Estudo da atividade dos fotocatalisadores na conversão do CH₄.....	42
5 ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS.....	45
5.1 Análise estrutural dos fotocatalisadores sintetizados.....	46
5.1.1 Espectros de fluorescência de raios X por dispersão de ondas.....	46
5.1.2 Difratoogramas dos fotocatalisadores.....	49
5.1.3 Espectros UV-VIS DRS na região do UV-Visível.....	51
5.1.4 Imagens de TEM e SEM do fotocatalisadores.....	53
5.2 Atividade fotocatalítica.....	60
5.2.1 Atividade fotocatalítica dos materiais contendo 1% de carga metálica.....	60
5.3 Variação da carga metálica nos fotocatalisadores de Pd.....	70
6 CONCLUSÕES.....	77
7 REFERÊNCIAS	80
8 APÊNDICES.....	86
8.1 Apêndice A – Curvas de calibração XRF.....	86
8.2 Apêndice B – Curvas de calibração CG (FID)	88
8.3 Apêndice C – Cromatograma do gás padrão certificado mais concentrado.....	88

1 INTRODUÇÃO

1.1 Métodos convencionais de conversão do CH₄

Tendo em vista a problemática envolvida na dependência global de fontes de energia a base de carbono, nos últimos tempos pesquisas tem apresentado como objetivo em comum viabilizar novos métodos que se aproveitem de fontes de energia renováveis. [2-3] A fotocatalise vem sendo estudada como uma alternativa para a conversão de gases causadores do efeito estufa como CH₄ e CO₂. A perspectiva de uso da energia solar como fonte energética para a conversão de compostos químicos é tida como objetivo na fotocatalise. Como vantagens, a fotocatalise proporciona a ocorrência de reações termodinamicamente desfavoráveis sob condições energéticas amenas, visto que a conversão de CH₄ por métodos termoquímicos é deveras limitada. [1, 4-14] Os métodos fotocatalíticos de conversão de CH₄ superam alguns dos maiores problemas decorrentes das severas condições energéticas empregadas em sistemas termoquímicos como a produção de coque, a desativação dos catalisadores e as baixas taxas de seletividade. [1] Entretanto, a fotocatalise traz consigo seus próprios desafios. As taxas de conversão de CH₄ através de mecanismos fotocatalíticos ainda são baixas pelo que se pode observar na literatura. De qualquer forma, uma série de estudos vem sendo reportados na busca de um fotocatalisador ativo e seletivo na conversão de CH₄ em produtos de maior valor econômico como o C₂H₆, C₂H₄, C₃H₈, CH₃OH, entre outros. [17-34]

O Metano (CH₄) é o mais simples entre os hidrocarbonetos e se apresenta em fase gasosa nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP). A interação entre o átomo de carbono e os quatro átomos de hidrogênio que o circundam é de forte intensidade o que resulta em uma molécula extremamente inerte e estável. Além disso, o CH₄ é o principal componente do gás natural (GN) se apresentando em concentrações superiores à 70% de sua composição. [1-2] A principal fonte de extração do gás natural se encontra em bacias sedimentares abaixo do solo marítimo, desta forma sua exploração está associada à indústria petrolífera. Uma considerável parcela do CH₄ explorado pela indústria é despejada na atmosfera nas etapas produção, processamento,

armazenamento, transmissão e distribuição do GN. A emissão de CH₄ na atmosfera vai na contramão das políticas de redução das emissões de carbono adotadas pela sociedade nos últimos anos dado o grave cenário do aquecimento global o qual tem sido amplamente debatido pela comunidade científica.^[3] Dentre os gases causadores do efeito estufa, o CH₄ é o segundo maior contribuinte para o agravamento deste fenômeno.^[3] Desta forma, novos métodos de aproveitamento do CH₄ vêm sendo estudados como possíveis estratégias para a redução do despejo deste gás na atmosfera e em sua transformação em produtos maior valor agregado.

O CH₄ como uma fonte de energia vem sendo explorado a mais de um século e até hoje ocupa um importante espaço na matriz energética mundial, entretanto o este gás sempre foi visado como uma possível fonte de carbono e hidrogênio. Além de sua vasta abundância, o CH₄ é o hidrocarboneto que possui a maior razão H/C sendo, portanto, uma fonte favorável para a produção de produtos orgânicos de cadeias carbônicas mais longas e complexas.^[1] Por outro lado, a ativação da molécula de CH₄ exige altas energias em processos catalíticos bem definidos o que dificulta a ocorrência das possíveis reações de conversão.^[1] Nas últimas décadas diversos pesquisadores se dedicaram a desenvolver métodos para se converter o CH₄ em produtos de maior interesse, algumas dessas rotas serão exploradas nas subseções seguintes.^[4-14]

1.1.1 A reforma a vapor do CH₄

Dentre os métodos convencionais de conversão de CH₄, a reforma a vapor é o mais consistente além de ser o principal método industrial de produção de Hidrogênio (H₂).^[2] A rota de conversão segue duas principais reações as quais estão representadas nas linhas 10 e 11 da tabela 1. Como pode ser observado na linha 10, a reação de reforma a vapor do CH₄ não é favorável sob as CNTP possuindo um $\Delta G^\circ = 142 \text{ kJ mol}^{-1}$.^[1] Para promover a ocorrência da reação são necessárias intensas condições energéticas operando em faixas de temperatura entre 800°C e 1000°C e pressão entre 3 a 25 bar.^[2] Além de tais condições, são utilizados catalisadores de níquel para que a reação possa resultar em rendimentos satisfatórios, o qual varia em torno de 60 a 75% na indústria. ^[2] Além da reforma a vapor do CH₄, outro processo denominado reação de

deslocamento gás-água ou reação de troca gás-água (*Water Gas Shift Reaction* – figura 1, linha 11) empenha o papel de aproveitamento do monóxido de carbono (CO) gerado na reforma a fim de se obter uma maior quantidade de H₂.

Tabela 1 Energias de Gibbs de reações de conversão de metano

Nome das reações		Reações químicas	ΔG^0 (298 K)/kJ mol ⁻¹
(1) Apenas Metano			
1	Pirolise	$\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$	50,7
2	Acomplamento não oxidativo do CH ₄	$2\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2$	68,6
3	Aromatização	$6\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + 9\text{H}_2$	434
(2) Metano e Oxigênio			
4	Oxidação total	$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-801
5	Acomplamento oxidativo do CH ₄	$4\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$	-320
		$2\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-288
6	Oxidação parcial do CH ₄	$2\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CH}_3\text{OH}$	-223
7	Oxidação parcial do CH ₄	$2\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 4\text{H}_2$	-173
8	Oxidação parcial do CH ₄	$2\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{HCHO} + 2\text{H}_2$	-104
(3) Metano e Água			
9	Metano para metanol	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2$	117
10	Reforma a vapor do CH ₄	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$	142
11	Reação de troca água-gás	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	-25,6
12	Reforma do CH ₄ + troca água-gás	$\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$	114
(4) Metano e Dióxido de Carbono			
13	Metano para ácido acético	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$	71,1
14	Metano para acetona	$2\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	115
15	Reforma a seco do CH ₄	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	171
(5) Metano e amônia aquosa			
16	Metano para amino ácidos	$2\text{CH}_4 + \text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH} + 5\text{H}_2$	204

Fonte: *Society Reviews*, p. 1592–1602, 2008 ^[1] (Adaptada)

1.1.2 Métodos convencionais de conversão do CH₄

As reações de acoplamento não oxidativo do CH₄ representadas nas linhas 2 e 3 da figura 1, além de outras possíveis reações de acoplamento, são visadas como estratégias na conversão do CH₄ em hidrocarbonetos de maior valor econômico como Etano (C₂H₆), Eteno (C₂H₄), Propano (C₃H₈), Butano (C₄H₁₀), Benzeno (C₆H₆), entre outros. Bem como na reforma a vapor do CH₄, a energia necessária para a quebra homolítica da ligação Carbono-Hidrogênio provém do sistema onde severas condições energéticas são empregadas.^[1] Tais condições garantem a efetividade de uma colisão em termos de energia de ativação.^[1] Além disso, o uso de catalisadores é essencial para garantir taxas satisfatórias de conversão e seletividade nessas reações.^[4-14] Entretanto, a formação de coque é favorecida dada as condições adversas necessárias e, desta

forma, os catalisadores acabam sendo desativados pela inteiração coque-catalisador. O mesmo fenômeno é observado nas reações do CH_4 com diferentes agentes oxidantes como dióxido de carbono (CO_2) e amônia (NH_3) (figura 1, linhas 13 a 16).^[1]

Outro possível método termoquímico para a conversão de CH_4 é a oxidação parcial com O_2 (figura 1, linhas 5 a 8). Essas reações são termodinamicamente favoráveis nas CNTP, porém necessitam de estrito controle das condições energéticas do sistema e processos catalíticos bem definidos.^[1, 12-14] Isso se dá visto que a oxidação total do CH_4 para CO_2 (figura 1, linha 4) é tida como rota preferencial, o que pode ser observado termodinamicamente na comparação entre as energias de Gibbs da reação de oxidação total com as reações de oxidação parcial do CH_4 . Sendo assim, as reações de oxidação parcial resultam em baixos rendimentos e taxas de seletividade.^[12-14]

1.2 A fotocatalise

A conversão de CH_4 através da catálise convencional é diretamente dependente das condições de temperatura e pressão empregadas no sistema de reação.^[1] De um ponto de vista termodinâmico, são tais condições que fornecem a energia de ativação necessária para que ocorra a quebra das ligações C-H da molécula do CH_4 , permitindo assim a formação de novas moléculas.^[1-2] Os catalisadores por sua vez interagem com o CH_4 a ponto de favorecer colisões efetivas na formação de determinado produto. No entanto, essas condições adversas tendem a interromper os processos de conversão de CH_4 resultando em produtos indesejados, desativação de catalisadores e baixas taxas de rendimento e seletividade.^[1, 4-14]

O processo fotocatalítico é uma alternativa para ativação do CH_4 sob condições brandas de temperatura e pressão. São chamados de fotocatalisadores materiais a base de semicondutores. A irradiação de semicondutores com radiação eletromagnética (luz na faixa do UV-visível do espectro) é capaz de gerar espécies reativas que podem promover a ocorrência de reações químicas. A composição e estrutura dos fotocatalisadores, bem como as condições do sistema de reação, são determinantes nas taxas de conversão e seletividade para quaisquer reações fotocatalíticas.^[1]

Em 1972 foi descoberto o processo de quebra da água através da fotocatalise heterogênea utilizando dióxido de titânio (TiO_2) como fotocatalisador.^[15] Desde então, uma série de pesquisadores se dedicaram no estudo de diferentes materiais que pudessem empenhar o papel de fotocatalisadores a fim de se promover reações para as mais diversas finalidades.

Dentre as propriedades desejáveis para fotocatalisadores pode-se citar a fotoestabilidade, extensa faixa de absorção de radiação na faixa do UV-visível, estrutura altamente cristalina para proporcionar a separação de cargas fotoinduzidas, baixa energia de *bandgap* (E_g), pequeno tamanho de partículas, entre outras. ^[1,15] A estrutura dos fotocatalisadores é determinante no processo fotocatalítico e diferentes semicondutores modificados de diferentes formas tem se mostrado promissores na conversão de CH_4 em produtos de maior valor econômico. O TiO_2 é tido como o principal semicondutor usado na fotocatalise e muito já se sabe sobre seu funcionamento fotocatalítico. ^[15] O óxido de Zinco (ZnO) apresenta propriedades que se mostram favoráveis para fotocatalise como sua alta cristalinidade, estrutura polar e E_g similar à do TiO_2 .^[19] Além disso, a deposição de nanopartículas metálicas tem se mostrado eficiente na conversão fotocatalítica de CH_4 agindo como co-catalisadores. ^[1,15-20] Cada vez mais são reportados novos fotocatalisadores na literatura em busca de materiais que promovam a conversão de CH_4 de forma ativa e seletiva para produtos de maior interesse, este trabalho se dá como uma contribuição para o tema acerca de fotocatalisadores a base de ZnO com sua superfície modificada pela deposição de nanopartículas metálicas.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Dadas as políticas de redução da dependência de fontes energéticas a base de carbono adotadas pela sociedade e as dificuldades da conversão de CH_4 em diferentes produtos através de métodos termoquímicos, este trabalho tem como objetivo sintetizar e caracterizar fotocatalisadores à base de diferentes ZnO nanométricos (A e B) com a superfície modificada pela deposição de NP's metálicas para uso na conversão fotocatalítica de CH_4 e H_2O em hidrocarbonetos de maior cadeia acoplado a produção do H_2 a partir da H_2O , sob condições brandas de temperatura e pressão.

2.2 Objetivos específicos

- Preparar fotocatalisadores contendo 1% em massa de nanopartículas metálicas de Ouro, Platina, Paládio e Prata (Au, Pt, Pd e Ag) suportadas em dois diferentes ZnO nanométricos que apresentam diferença na purezas e tamanho de partículas, por diferentes metodologias de síntese, o método de redução por álcool (MRA) e o de redução por borohidreto de sódio (MRB).

- Caracterizar os materiais preparados pelas técnicas de espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de ondas (XRF), difração de raios X (XRD), espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-visível (UV-VIS DRS), microscopia eletrônica de transmissão (MET), microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por energia dispersiva (MEV/EDS) e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).

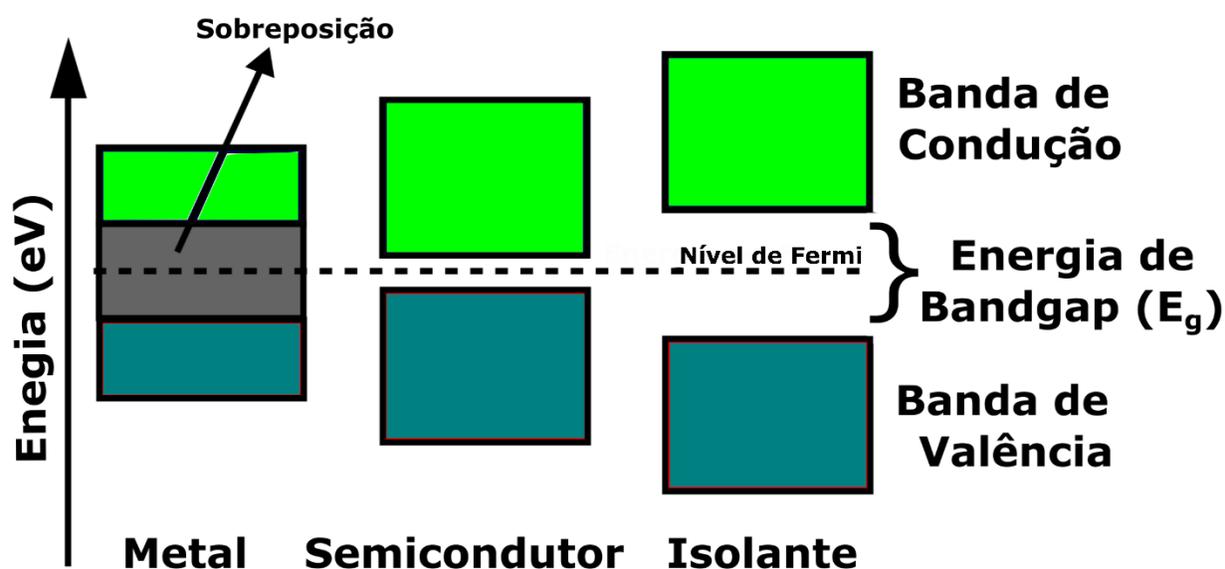
- Avaliar a atividade dos fotocatalisadores preparados na conversão fotocatalítica de CH_4 e H_2O em hidrocarbonetos de maior valor agregado e H_2 em um sistema de fluxo acoplado à um cromatógrafo a gás (CG) e um espectrômetro de massas (MS) para a análise de produtos.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Processo fotocatalítico

A fotocatalise heterogênea é um processo onde uma fonte apropriada de luz e um material sólido semiconductor (fotocatalisador) são necessários para promover reações químicas. Segundo a teoria de bandas, os semicondutores são substâncias que apresentam um *gap* de energia entre as bandas eletrônicas de valência e de condução. A energia associada ao *gap* destes materiais é tida como intermediária entre materiais metálicos, que apresentam E_g nulo uma vez que as bandas de valência e condução são sobrepostas, e materiais isolantes, os quais possuem uma alta E_g .^[35] Esta energia está relacionada à energia necessária para a transição de um elétron de um nível energético para outro, neste caso, da banda de valência para a banda de condução do semiconductor.^[1] Na figura 1 é possível observar uma ilustração comparativa entre materiais metálicos, semicondutores e isolantes no que diz respeito à suas respectivas E_g .

Figura 1 – Comparação da E_g entre materiais metálicos, semicondutores e isolantes



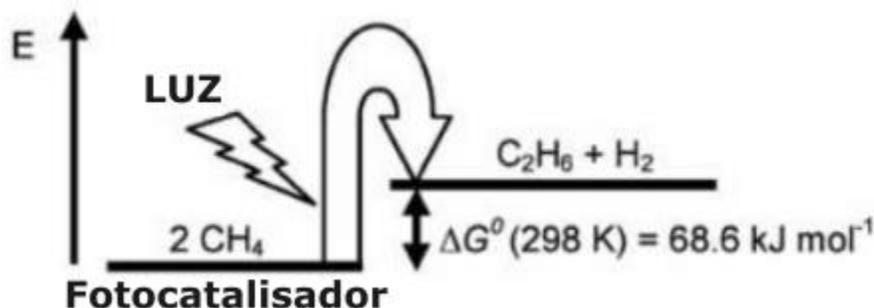
Fonte: Autor da dissertação.

A interação entre um fóton de energia igual ou superior ao E_g dos semicondutores promove a passagem de um elétron de valência para a banda condutora.^[1] Tal fenômeno é denominado fotoexcitação e resulta em um elétron livre e uma lacuna de caráter positivo, como representado na equação 1.^[1, 15-19]



A formação do par elétron-lacuna é etapa determinante na conversão de compostos químicos pela fotocatalise heterogênea. Isso porquê a interação entre o par de cargas e os compostos que leva a ativação do mecanismo fotocatalítico. No caso da conversão fotocatalítica do CH_4 , a possibilidade de promover a ocorrência de reações termodinamicamente desfavoráveis sob temperatura ambiente vem como uma alternativa de evitar as limitações dos métodos termodinâmicos de conversão como a formação de coque e a desativação de catalisadores.^[1] Na figura 2 é representado um esquema de conversão fotocatalítica do CH_4 em C_2H_6 sob condições termodinamicamente desfavoráveis.

Figura 2 – Esquema da conversão fotocatalítica do CH_4 sob temperatura ambiente



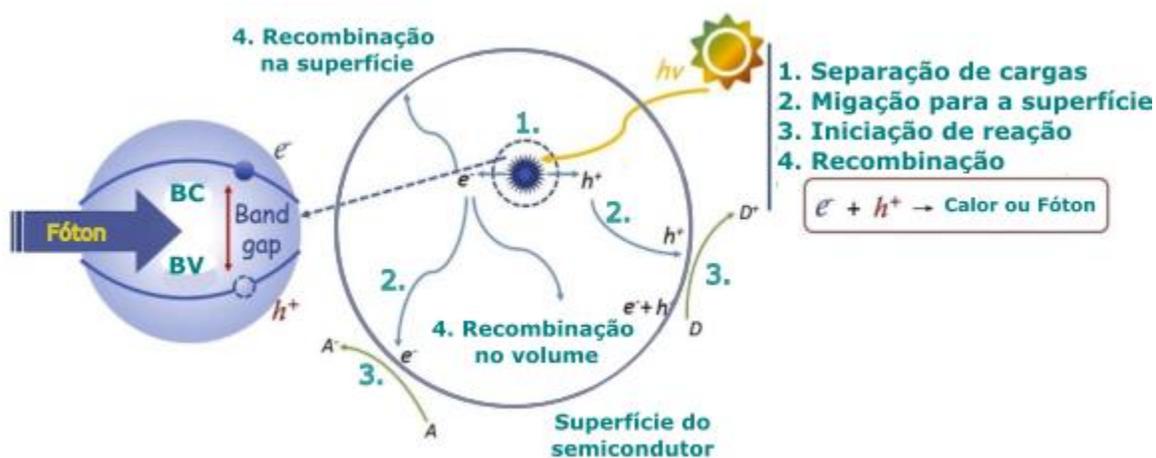
Fonte: *Society Reviews*, p. 1592–1602, 2008^[1] (Adaptada)

Na figura 3 pode-se observar os possíveis fenômenos decorrentes da fotoexcitação de semicondutores. No item 1 do esquema é representada a ativação do semicondutor pela absorção do fóton de energia igual ou superior à sua E_g . A recombinações de cargas fotoinduzidas, representadas no item 4, ocorrendo na superfície do semicondutor e em seu volume são fenômenos fortemente favorecidos que

ocorrem pela captura destas por defeitos estruturais do material. [17] Tais fenômenos limitam as taxas de conversão fotocatalítica do CH_4 uma vez que impedem a interação entre as cargas e o CH_4 , ou entre as cargas e as espécies responsáveis pela ativação indireta do CH_4 [1]

Por outro lado, o transporte dessas cargas para a superfície das partículas do semicondutor possibilita que estas interajam com espécies presentes no meio. Nos itens 2 e 3 da figura 3 são representadas a migração de cargas para a superfície das partículas do semicondutor bem como a iniciação da reação pela interação destas com espécies do meio, respectivamente. Desta forma, o elétron fotoinduzido tem a possibilidade de reduzir espécies aceptoras de elétrons ($A \rightarrow A^-$), e a lacuna oxidar possíveis doadores de elétrons ($D \rightarrow D^+$). [17] É favorável portanto que um fotocatalisador apresente uma estrutura cristalina bem definida para promover o transporte das cargas para a superfície das partículas de semicondutor.

Figura 3 Mecanismo de fotoexcitação de semicondutores

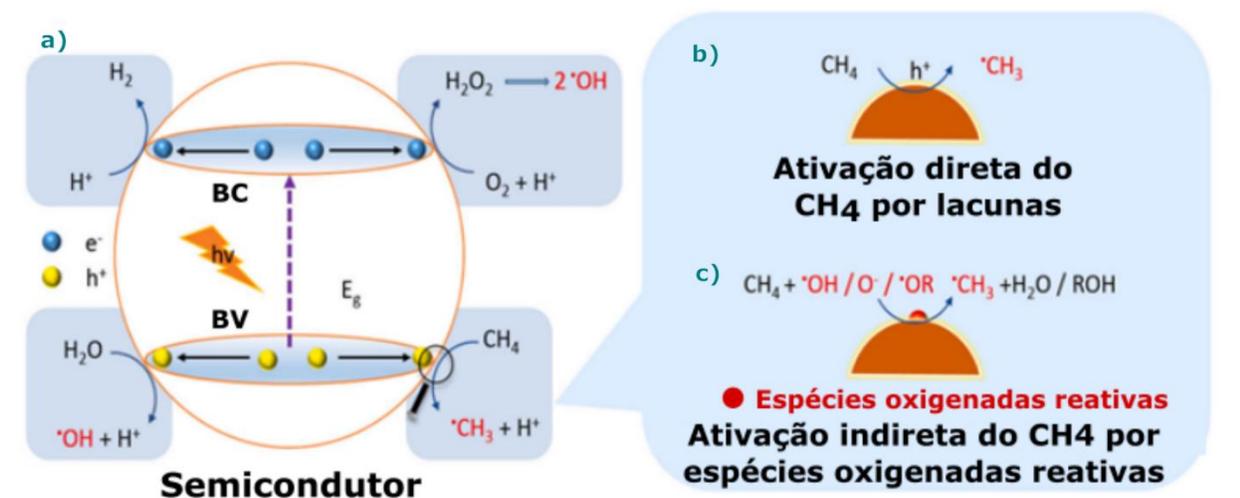


Fonte: *Applied Catalysis B: Environmental*. V. 286, 2021^[17] (Adaptada)

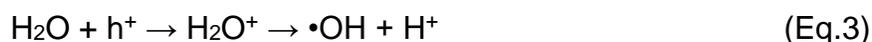
A ativação do CH_4 pelas cargas fotoinduzidas pode ocorrer de forma direta ou indireta. Na ativação direta, o CH_4 interage com a lacuna (h^+) a qual abstrai um hidrogênio resultando em um radical metila ($\cdot\text{CH}_3$) e um próton H^+ , como pode ser observado na equação 2. Já a ativação indireta se dá através de radicais livres produzidos pela

interação das cargas fotoinduzidas com espécies presentes no meio, como por exemplo a produção de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) formados pela presença de H_2O no meio reacional representado na Eq. 3. A interação de moléculas de H_2O com a lacuna resulta no radical $\bullet\text{OH}$ e um próton (H^+). Os radicais $\bullet\text{OH}$ por sua vez podem ativar o CH_4 gerando um radical $\bullet\text{CH}_3$ e H_2O , como representado na Eq. 4.^[17] Já os elétrons fotoinduzidos podem vir a interagir com o próton e formar H_2 (Eq. 5). Na figura 4a é representado um esquema de fotoexcitação do semicondutor com algumas possíveis reações envolvidas na ativação do CH_4 . Já nas figuras 4b e 4c são representados mecanismos de ativação direta e indireta do CH_4 , respectivamente.

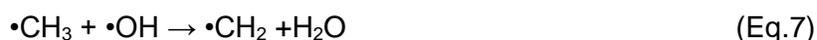
Figura 4 – Ativação fotocatalítica direta e indireta do CH_4



Fonte: *Catalysis Communications*, v. 159, n. 106341, 2021. (Adaptada)



Após a formação de radicais $\bullet\text{CH}_3$ é possibilitada a ocorrência de reações de acoplamento para a geração hidrocarbonetos de cadeia mais longa como representado nas equações 6 a 8. Além das reações apresentadas, na literatura tem-se uma série de diferentes propostas de mecanismos para formação de diversos produtos já identificados como resultado de processos fotocatalíticos a partir do CH_4 , como metanol, formaldeídos e outros produtos oxigenados. [18-34, 36-46] Isso se dá visto que o processo fotocatalítico é diretamente dependente de uma série de variáveis como as condições empregadas no sistema, os parâmetros da fonte de luz, a composição dos fotocatalisadores utilizados na reação, as espécies químicas presentes no meio, entre outras. [1, 15-19]

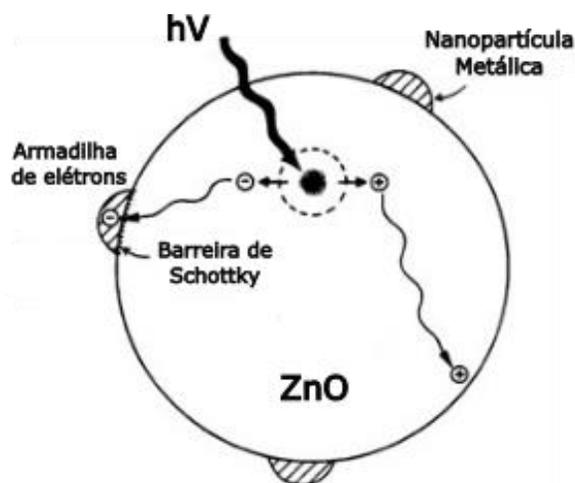


3.2 Modificação de fotocatalisadores pela deposição superficial de nanopartículas metálicas para o aumento da fotoatividade

Tendo em vista que a velocidade de recombinação de cargas limita o processo de produção de radicais, novas pesquisas tomaram como foco investigar alternativas para a solução desse problema. A deposição de nanopartículas metálicas sobre o semicondutor pode diminuir a velocidade com que os elétrons fotoinduzidos, presentes na banda de condução, retornem ao seu estado não excitado. [20] Essas nanopartículas agem como co-catalisadores e depositam-se em interstícios ou defeitos presentes na rede cristalina do óxido semicondutor. [1] O efeito de diminuição do processo de recombinação de cargas fotoinduzidas se dá pela chamada barreira de Schottky, uma camada formada na superfície de contato entre o metal e o semicondutor que dificulta a passagem de volta dos elétrons fotoinduzidos para a banda de valência do SC. [1] Na figura 3 pode-se observar um esquema da barreira de Schottky onde o elétron fotoinduzido se encontra “preso” na estrutura das nanopartículas depositadas. Isso se dá uma vez que a transferência de elétrons entre o metal e o SC depende do trabalho

termodinâmico necessário para se adicionar um elétron a um corpo, portanto a passagem do SC para o metal se faz possível, entretanto a volta do elétron para a estrutura do semiconductor é dificultada em termos energéticos.^[15]

Figura 5 Barreira de Schottky

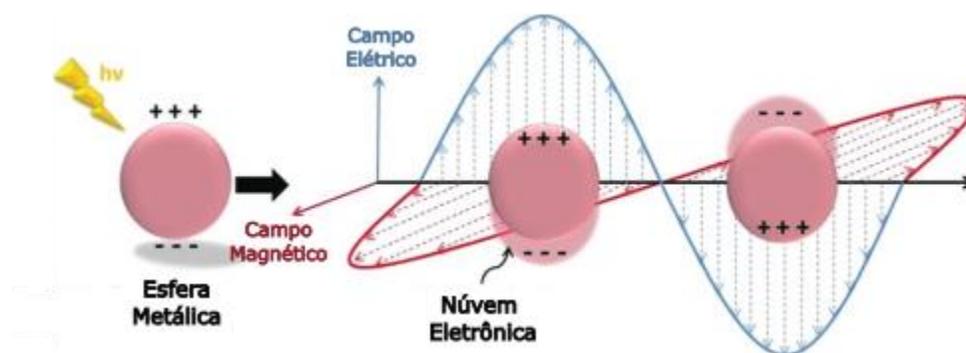


Fonte: *Society Reviews*, p. 1592–1602, 2008^[1] (adaptada)^[1]

Outro fenômeno proveniente da deposição de nanopartículas metálicas em semicondutores é o efeito de ressonância plasmônica de superfície localizada (RPSL). Nanopartículas de alguns metais podem absorver luz na região do visível e transferir energia para a superfície do suporte ao injetar elétrons na banda de condução do SC. Plasmons de superfície são fenômenos quânticos que descrevem a oscilação de elétrons livres na superfície de um metal. Na matéria em estado sólido os elétrons de condução se comportam como uma quasipartícula, ou seja, um conjunto de partículas interagindo entre si que podem ser descrito pelo comportamento de uma única partícula, um único sistema quântico, dado que os elétrons são quantizados e o estado energético assumido por um elétron interfere diretamente no estado energético assumido pelos elétrons vizinhos. A ressonância plasmônica de superfície localizada se dá na interação entre um feixe de radiação eletromagnética e os plasmons de superfície de nanopartículas metálicas^[17,19] Em alguns comprimentos de onda específicos o campo elétrico da onda eletromagnética pode entrar em fase com a oscilação dos plasmons de superfície de um

metal garantindo assim uma absorção da energia provida do feixe. Em alguns metais como Ag e Au essa ressonância ocorre na faixa do visível do espectro eletromagnético, se apresentando, portanto, como uma possibilidade de aumentar a faixa de absorção de fotocatalisadores pelo aproveitamento da luz solar.^[27-34] A figura 4 representa a ressonância entre o campo elétrico de um feixe eletromagnético e os plasmons de superfície de uma nanopartícula metálica. Diferentes morfologias, tamanhos e composições de materiais interferem diretamente no efeito de ressonância plasmônica de superfície localizada.

Figura 6 Efeito de ressonância plasmônica de superfície localizada (RPSL)



Fonte: *Micromachines*, v. 11, 2020.^[34] (adaptada)

3.3 Aplicações do ZnO e nanopartículas metálicas suportadas em ZnO como fotocatalisadores na conversão do CH₄

O ZnO tem despertado cada vez mais atenção em pesquisas científicas relacionadas à fotocatalise uma vez que este semicondutor possui características semelhantes ao TiO₂, material base em estudos fotocatalíticos.^[19] Sua alta capacidade de transporte de cargas, alta condutividade térmica, ampla e direta E_g e sua extensa banda de absorção fazem do ZnO um possível candidato para reações de conversão fotocatalítica do CH₄.^[47] Embora a explicação ainda não seja um consenso científico, ZnO é um semicondutor do tipo N, ou seja, apresenta impurezas doadoras de elétrons em sua estrutura.^[47] Tais impurezas influenciam diretamente na atividade fotocatalítica do semicondutor no que diz respeito à formação e recombinação de cargas

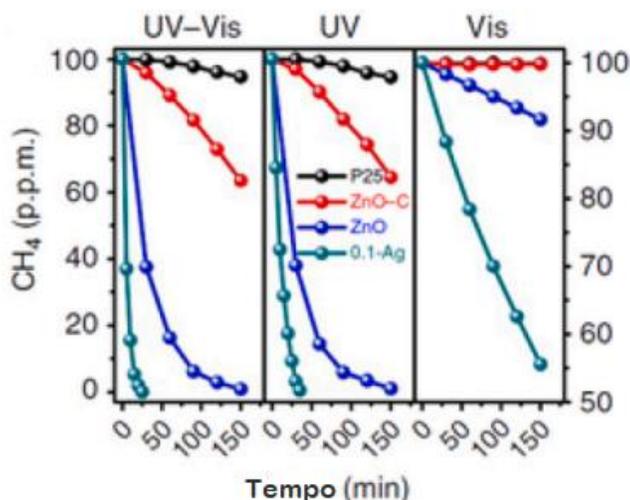
fotoinduzidas. Além disso, as lacunas fotoinduzidas no ZnO podem ser presas por vacâncias de oxigênio,^[48] o que pode promover um maior tempo de interação do CH₄ com a lacuna pelo mecanismo de ativação direta. Entretanto, como desvantagens para o processo fotocatalítico o ZnO apresenta uma rápida taxa recombinação de cargas.^[48]

Uma série de trabalhos publicados na literatura já demonstraram que o ZnO é capaz de ativar a ligação C-H do CH₄. WADA *et.al.* apresentaram resultados de oxidação fotocatalítica de diferentes hidrocarbonetos usando fotocatalisadores a base de ZnO puro.^[44] Foram testados diferentes tipos de ZnO comercial em um reator de fluxo, na presença de CH₄, O₂ e He, sob razão molar 3:1:10. Utilizando-se uma lâmpada de Hg de alta pressão com 200 W de potência como fonte de luz, foram testados 250 mg de fotocatalisador em cada teste fotocatalítico, em um fluxo de CH₄ de 7,5 mmol.h⁻¹. Ambos ZnO apresentaram tamanho de partículas de 0,3 µm, alta pureza e área superficial similar. As reações foram performadas sob temperatura de 220 °C. Como principais produtos foram obtidos CO₂ e CO, além de baixas quantidades de formaldeído (4,7 µmolh⁻¹), com uma seletividade de 10,6%.^[44]

CHEN *et.al.*^[27] se aprofundaram no mecanismo de conversão fotocatalítica do CH₄ por fotocatalisadores a base de ZnO decorados com nanopartículas de Ag. Neste trabalho foram estudadas reações fotocatalíticas sob temperatura ambiente em batelada e em fluxo, utilizando uma lâmpada de Xenônio (Xe) de 300 W de potência, na presença de 100 ppm de CH₄ em O₂ e N₂.^[27] É interessante observar que são comparados diferentes escalas de tamanho de partículas de ZnO, concluindo-se que tal característica é determinante na reação fotocatalítica. Para o ZnO que apresentava tamanho de partículas médio de 300 µm foi observada uma baixa taxa de conversão em relação ao ZnO nanométrico, o qual apresentava NP com tamanho médio de 20 nm. Além disso, a presença de NP de Ag também foi analisada e constatou-se que esta é determinante na foto-oxidação do CH₄, principalmente nos comprimentos de onda da faixa visível do espectro. Tal fato foi explicado pelo efeito de RPSL das NP de Ag depositadas na superfície do ZnO.^[27] Na figura 7 são representados os gráficos de conversão de CH₄ por diferentes fotocatalisadores onde o P25 é o TiO₂ comercial, o ZnO-C o material macrométrico comercial, o ZnO nanométrico sintetizado pelo autor e o fotocatalisador

decorado com NP de Ag. Dado que as faixas de comprimentos de onda puderam ser analisadas em conjunto e separadamente, fica clara a influência das NP de Ag na faixa visível do espectro. Além disso, em comparação com o TiO₂ P25, ambos ZnO, tanto o comercial quanto o sintetizado, se mostraram mais eficientes na foto-oxidação do CH₄.^[27]

Figura 7 – Influência do tamanho de NP de ZnO e do efeito de RPSL por NP de Ag na conversão fotocatalítica de CH₄



Fonte: *Nature Communications*, v. 7, p. 1-8, 2016.^[27] (Adaptada)

A estrutura morfológica de fotocatalisadores é crucial para que o processo de conversão fotocatalítica CH₄ ocorra uma vez que a distribuição das espécies em superfície guiam a interação física entre reagentes e fotocatalisador, bem como influenciam na rota tomada pela reação.^[30] O grande número de diferentes morfologias possíveis do ZnO são uma vantagem nesse sentido uma vez que na literatura pode-se observar uma infinidade de diferentes tipos de síntese para a produção das mais diversas morfologias de nanopartículas de ZnO.^[48] MENG *et al.*^[31] apresentaram fotocatalisadores a base de nano folhas porosas de Au/ZnO para a conversão de CH₄ em C₂H₆.^[31] Também foi produzido H₂ estequiométrico ao C₂H₆, o que não foi observado em outros trabalhos utilizando ZnO como semicondutor.^[28, 44-46] O autor sintetizou o ZnO em um processo controlado de forma a preferencialmente promover o crescimento de faces (001) expostas em superfície, as quais favorecem a adsorção de CH₄ e promove a ativação direta pela interação com lacunas.^[31] Além disso foi observada a influência do efeito de

RPSL das nanopartículas de Au. Segundo o autor as NP de Au tem o papel de disponibilizar elétrons fotoinduzidos e promover a redução de intermediários H^+ para H_2 .^[31]

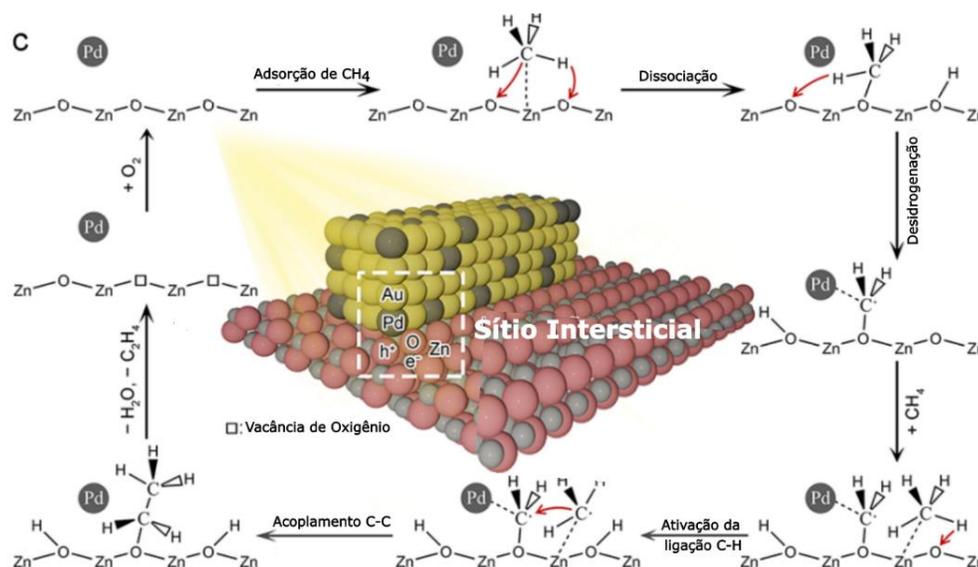
Outro estudo com fotocatalisador similar ao sintetizado por MENG *et.al.*^[31] foi apresentado por SONG *et.al.*^[45] em um sistema aquoso e pressurizado na presença de O_2 . É interessante observar que os produtos obtidos são diferentes daqueles obtidos por MENG *et.al.*^[31] uma vez que a presença de O_2 e H_2O no meio e altas pressões empregadas favorecem diferentes rotas para as reações fotocatalíticas. Os produtos obtidos foram peróxido de metila (CH_3OOH), metanol (CH_3OH) e metanal ($HCHO$).^[45]

JIANG *et al.*^[46] apresentaram fotocatalisadores a base de ZnO com NP de Au e Pd depositadas em superfície.^[46] Foi estudado o mecanismo de conversão fotocatalítica de CH_4 para C_2H_6 e C_2H_4 através de técnicas de caracterização *in situ* que possibilitaram a identificação das espécies intermediárias resultantes da adsorção de CH_4 na superfície do fotocatalisador. Pelas técnicas de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (DRIFTS) e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) realizadas *in situ*, os autores identificaram as espécies adsorvidas na superfície dos fotocatalisadores no escuro e sob irradiação. Foram analisados os fotocatalisadores compostos de ZnO puro, Au/ZnO e o Pd/Au/ZnO a fim de se observar a influência que cada espécie exerce no processo de conversão do CH_4 .^[46] Na comparação das espécies identificadas em superfície no escuro entre os fotocatalisadores Au/ZnO e Pd/Au/ZnO, foram observados picos adicionais no material contendo Pd referente à hidroxila (-OH) e espécies metóxi (C=O, C-O e C-O-C).^[46] Além disso, o pico da interação C-H referente ao CH_4 adsorvido, abundante na superfície do material Au/ZnO, é reduzido no fotocatalisador Pd/Au/ZnO, o que sugere a transformação do CH_4 adsorvido nas espécies identificadas.^[46] Segundo os autores, esses resultados demonstram conclusivamente que a presença de nanopartículas de Pd pode levar à adsorção dissociativa de CH_4 na superfície do ZnO e auxiliar a sua conversão.^[46]

Já sob irradiação foi possível estudar a transformação das espécies adsorvidas na superfície dos materiais pela influência da luz absorvida pelos fotocatalisadores. Através da análise de DRIFTS *in situ* foi observado um alongamento no pico referente à

interação C-H do CH_4 , o que sugere um aumento na adsorção de CH_4 na superfície dos fotocatalisadores influenciado pela presença de luz no sistema.^[46] Além disso, foram identificadas espécies etóxi em superfície pelo alongamento das interações C-C e C-O, seguido da diminuição dos modos vibracionais associados às espécies metóxi.^[46] Segundo os autores, esses resultados sustentam o argumento de que a espécies metóxi e etóxi são os principais intermediários para conversão fotocatalítica de CH_4 em fotocatalisadores a base de Pd/Au/ZnO.^[46] Na figura 8 é apresentado um esquema do mecanismo de conversão de CH_4 adsorvido na superfície fotocatalisador de Pd/Au/ZnO para a formação de C_2H_6

Figura 8 – Papel das NP de Pd na reação de conversão de CH_4 para C_2H_6



Fonte: *Journal of the American Chemical Society*, v. 143, p. 269–278, 2021. (adaptada)

Na tabela 2 são apresentados alguns resultados coletados na literatura de fotocatalisadores similares aos preparados neste trabalho. A comparação direta desses resultados com os obtidos neste trabalho não é adequada uma vez que uma série de diferenças entre os sistemas de reação são observadas. De qualquer forma, é possível se constatar que o ZnO é um material promissor na conversão fotocatalítica de CH_4 .

Tabela 2 Fotocatalisadores a base de ZnO reportados na Literatura

Fotocatalisador	Condições Experimentais	Produtos Principais	Quant. ($\mu\text{mol g}^{-1}\text{h}^{-1}$)	Seletividade (%)	Ref.
ZnO	Reação em Fluxo, Lâmpada de Hg 200 W, 0,25 g catalisador, CH ₄ : O ₂ : He = 3: 1: 10, CH ₄ 7,5 mmol h ⁻¹ T=493 K	CO ₂ HCHO	33 4,7	74,3% 10,6%	[44]
Ag/ZnO	Reação em Batelada / Fluxo Lâmpada Xe 300 W, 500 mg de catalisador, CH ₄ 100 ppm, N ₂ 78,9%, O ₂ 21,1%, T _{ambiente} ,	CO ₂	-	100%	[28]
Au/ZnO	Reação em Batelada, Lâmpada Xe 300 W, 1 mg catalisador, 1,0 bar Ar, 0,5 mL CH ₄ , T _{ambiente}	C ₂ H ₆ H ₂	11 11	-	[31]
Au/ZnO	Reação em Batelada, Lâmpada Xe 300 W, 10 mg catalisador, 2 MPa CH ₄ , 0,1 MPa O ₂ , 100 mL H ₂ O, T=298K	CH ₃ OOH CH ₃ OH HCHO	6170 2060 4310	46.9% 15.7% 32.8%	[45]
Au/Pd/ZnO	Reação em Batelada, Lâmpada Xe 300 W, 2 mg catalisador, 0,5 mL CH ₄ em Ar T _{ambiente} ,	C ₂ H ₄ C ₂ H ₆	27 34	33.0% 66.9%	[46]

Fonte: Autor da dissertação a partir de dados da literatura.

Alguns dos trabalhos onde o ZnO é apresentado como fotocatalisador na conversão fotocatalítica de CH₄, sob condições brandas de temperatura e pressão, a reação de ativação direta é tida como rota preferencial, ou seja, no sistema não há a presença de nenhum outro reagente além do CH₄ e o fotocatalisador. [28,46] Nestes trabalhos nota-se que o acoplamento não oxidativo do CH₄ é promovido [19] e são identificadas pequenas quantidades de C₂H₆, C₂H₄ e H₂. [28,46] Já a presença de agentes oxidantes como O₂ em sistemas fotocatalíticos heterogêneos (sólido-gás) observa-se que a produção de compostos orgânicos oxigenados e de CO₂ é favorecida. [28,44] A partir da pesquisa bibliográfica realizada nota-se que a conversão de CH₄ em sistemas aquosos tendo-se ZnO como fotocatalisador foi pouco explorada. SONG *et.al.* testaram fotocatalisadores a base de NP de Au/ZnO em um sistema composto por 100 mL de H₂O, como pontuado anteriormente. Entretanto, altas pressões de CH₄ e O₂ foram introduzidas no meio reacional. Foram identificadas quantidades consideráveis de produtos oxigenados como CH₃OOH, CH₃OH e HCHO. De qualquer forma, a conversão de apenas CH₄ e H₂O nas CNTP com fotocatalisadores de ZnO não foi observada dentre os trabalhos analisados na literatura.

3.4 Conversão fotocatalítica do CH₄ acoplada a evolução do H₂ a partir da H₂O

Yu e Li [22] apresentaram um sistema fotocatalítico sólido-líquido-gás combinando a conversão de CH₄ e a evolução do H₂ a partir da H₂O. Neste sistema o fotocatalisador composto de NP de Pd/TiO₂ é suspenso em H₂O e o CH₄ é borbulhado de forma a interagir com o fotocatalisador. Segundo os autores, desta forma são promovidos os processos de ativação do CH₄ pela interação com radicais •OH gerados pela ativação da água (Eq. 3 e 4) e sucessivo acoplamento de radicais •CH₃ na formação de C₂H₆ (Eq. 6). Simultaneamente a este processo, a interação de prótons (H⁺) com elétrons foto-gerados resulta em H₂ (Eq. 5). Dessa forma, utilizam-se os elétrons e buracos fotoinduzidos para duas diferentes reações, a conversão do CH₄ e a produção de H₂ a partir da H₂O em um único sistema. Utilizando-se Pd/TiO₂ como fotocatalisador observou-se que os principais produtos formados na conversão do CH₄ foram o C₂H₆ (50 μmol g⁻¹h⁻¹) e o CO₂, além de pequenas quantidades de CO e C₂H₄, enquanto que a produção de H₂ atingiu (120 μmol

$\text{g}^{-1}\text{h}^{-1}$) utilizando-se uma lâmpada UV de 4 W. Foi atingida uma seletividade máxima de 72,6% para a produção de C_2H_6 pelo fotocatalisador Pd/TiO₂ YU, *et. al.* [49] testaram sob o mesmo sistema fotocatalisadores a base de NP de Pt depositadas em TiO₂, resultando nos mesmos produtos e uma seletividade de 61,7% para produção C_2H_6 .

Em um sistema fotocatalítico um pouco diferente do apresentado por Yu e Li, porém também com apenas CH₄ e H₂O como reagentes, Amano e Ishimura apresentaram fotocatalisadores a base de metais-Ga₂O₃ e identificaram C_2H_6 e H₂ como produtos. [50-51] Foi comparada a atividade fotocatalítica na ausência e presença de vapor de H₂O em um sistema sólido-gás e observou-se um grande aumento na produção de C_2H_6 e H₂ pela adição H₂O. Além disso, através da técnica de ressonância de spin eletrônico (ESR) os autores relacionaram a produção de radicais •OH com a produção de C_2H_6 e H₂. [51] Dentre os fotocatalisadores analisados, aqueles contendo NP de Pt e Pd depositados em Ga₂O₃ mostraram favorecer a produção tanto de H₂ quanto de C_2H_6 . Assim como nos trabalhos de Yu e Li, Amano e Ishimura consideraram o mecanismo de quebra da H₂O e ativação do CH₄ por radicais •OH como rota principal para a formação dos produtos identificados.

Na pesquisa bibliográfica realizada não foram encontrados sistemas sólido-líquido-gás onde foram testados fotocatalisadores a base de ZnO na conversão fotocatalítica de CH₄ em produtos de maior valor agregado. Desta forma, este trabalho tem como foco analisar o comportamento de materiais a base de ZnO sob sistemas sólido-líquido-gás na obtenção de hidrocarbonetos de maior valor econômico de H₂ a partir do CH₄ e H₂O. Além disso, este trabalho também visa investigar a influência de NP metálicas depositadas na superfície do ZnO neste processo de conversão fotocatalítica do CH₄ acoplado a evolução do H₂ a partir da H₂O.

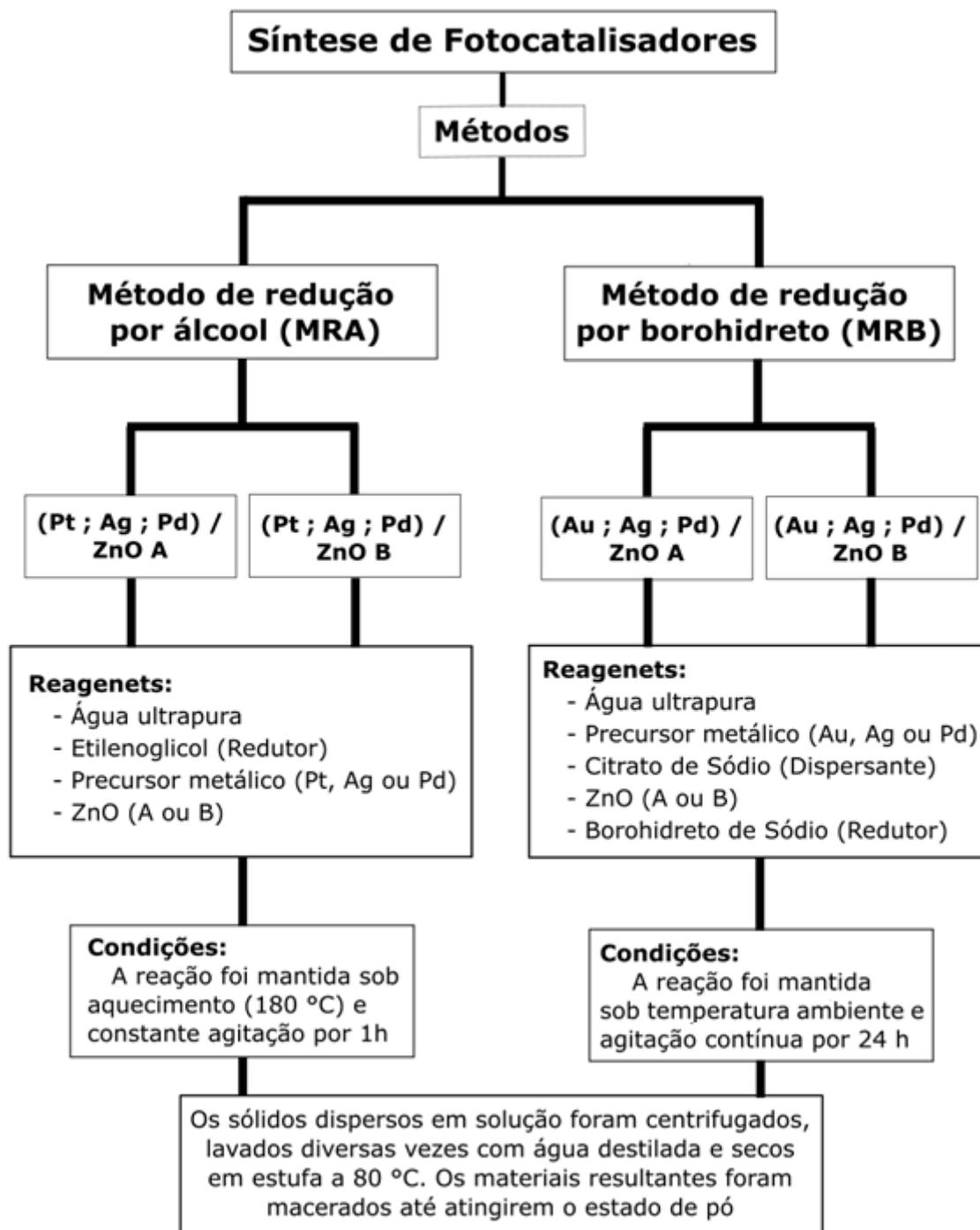
4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Métodos de síntese dos fotocatalisadores

Os fotocatalisadores sintetizados foram produzidos seguindo dois diferentes métodos de redução para preparação de nanopartículas de metais nobres, o método de redução por álcool (MRA) e o método de redução por borohidreto (MRB). Os metais escolhidos foram Pt e Pd, a fim de se promover a separação de cargas nos fotocatalisadores a partir do efeito de barreira Schottky na interface metal-semicondutor. Além disso, nanopartículas de Au e Ag também foram preparadas para promover a absorção de luz visível pelos fotocatalisadores através do efeito RPSL. As nanopartículas sintetizadas foram depositadas em dois diferentes ZnO (A e B), ambos produzidos pela Sigma-Aldrich e apresentando diferença em composição e tamanho de NP.

Dado o grande número de amostras preparadas e variáveis analisadas neste trabalho, na figura 9 é apresentado um fluxograma que descreve de forma clara e simples o esquema de síntese dos fotocatalisadores preparados. Nele as amostras sintetizadas são separadas pelos seus respectivos métodos de síntese, bem como por cada tipo de ZnO (A ou B) no qual os metais (Pt, Pd, Au e Ag) foram separadamente depositados em superfície. Além disso são apresentados alguns fatores de síntese como os reagentes de cada método, as condições de reação e os métodos de separação e lavagem dos materiais.

Figura 9 – Fluxograma de síntese dos fotocatalisadores



Fonte: Autor da dissertação.

4.1.1 Método de redução por álcool (MRA)

No método de redução de álcool (MRA) utilizou-se como agente redutor o etilenoglicol (EG). O precursor do respectivo metal e a matriz de ZnO (A ou B) foram misturadas, nesta ordem, em um sistema de razão 3:1 de EG/H₂O ultrapura, sob agitação e aquecimento. Dado que o MRA é um método bem estabelecido e amplamente estudado para a preparação de NP de Pt, os fotocatalisadores contendo este metal foram preparados apenas por este método dada a sua eficácia na síntese de NP pequenas e dispersas sobre superfícies.^[50] Já as nanopartículas de Ag e Pd foram preparadas pelos dois métodos de síntese a fim de se comparar as NP resultantes de ambos. Como precursores metálicos foram utilizados H₂PtCl₆ 6H₂O, Na₂PdCl₄ e AgNO₃ para a síntese das nanopartículas de Pt, Pd e Ag respectivamente. Todas as amostras reagiram durante uma hora sob agitação e refluxo e as soluções foram separadas por centrifugação, o sólido resultante foi lavado com água destilada e seco em estufa a 80°C. Os materiais foram moídos até atingirem o aspecto de pó.

Figura 10 – Foto da preparação de fotocatalisadores pelo MRA



Fonte: Autor da dissertação.

LISTA DE MATERIAIS (MRA):

Reagentes:

- Etilenoglicol
- H₂O Ultrapura
- Precursor metálico
(H₂PtCl₆ 6H₂O ; Na₂PdCl₄ ; AgNO₃)
- ZnO (A ou B)

Vidrarias e instrumentos:

- Balão de fundo redondo de 250 mL
- Centrífuga
- Chapa de aquecimento com agitador magnético
- Condensador
- Estufa
- Micropipeta de 1000 µL

4.1.2 Método de redução por borohidreto de sódio (MRB) para síntese de NP de Au

Na preparação de NP de Au pelo método de redução de borohidreto de sódio (MRB), primeiramente dispersou-se o H₂AuCl₄.3H₂O em um béquer contendo 150 mL de H₂O ultrapura. Foi adicionado então o citrato de sódio (C₆H₅Na₃O₇) na razão molar de 3:1 C₆H₅Na₃O₇:Au, que age como dispersante do complexo de Au. Como agente redutor o borohidreto de sódio (NaBH₄) foi adicionado na razão molar de 6:1 de NaBH₄:Au. Desta forma, as NP sintetizadas são preformadas para então serem depositadas na superfície dos óxidos semicondutores. Sendo assim, a matriz de ZnO (A ou B) foi adicionada na solução sob agitação e temperatura ambiente. Pela mesma razão que os fotocatalisadores de Pt foram sintetizadas apenas por MRA, as NP de Au foram apenas preparadas por MRB, uma vez que já é um método bem estabelecido para sintetizar partículas de Au pequenas, estáveis e dispersas sobre superfícies.^[51] A reação foi agitada durante 24 horas e as soluções resultantes foram centrifugadas. O sólido remanescente foi lavado com água destilada e seco em estufa a 80°C. Os materiais resultantes foram moídos até atingirem o aspecto de pó.

LISTA DE MATERIAIS (MRB):

Reagentes:

- Borohidreto de Sódio
- Citrato de Sódio
- H₂O Ultrapura
- Precursor metálico
(H₂AuCl₄.3H₂O ; Na₂PdCl₄ ; AgNO₃)
- ZnO (A ou B)

Vidrarias e instrumentos

- Agitador magnético
- Béquer de 250 mL
- Centrífuga
- Estufa
- Micropipeta de 1000 µL

Figura 11 – Foto da preparação de fotocatalisadores pelo MRB



Fonte: Autor da dissertação.

4.1.3 Método de redução por borohidreto de sódio (MRB) para síntese de NP de Ag e Pd

As NP de Ag e Pd também foram sintetizadas pelo MRB a fim de se comparar as NP resultantes de ambos os métodos (MRA e MRB). Os precursores de Ag e Pd foram os mesmos usados no MRA. Além disso, os materiais utilizados na síntese dessas NP foram os mesmos utilizados na preparação das NP de Au por este mesmo método. A diferença na preparação dos materiais de Ag e Pd sintetizados pelo MRB, quando comparado ao método de preparação de NP de Au, se dá na ordem de adição dos reagentes. As NP de Au são pré-formadas e estabilizadas no meio reacional para então serem depositadas na superfície do ZnO (A ou B). Já para as NP de Ag e Pd o NaBH_4 é o último reagente a ser adicionado no meio, fazendo com que a redução dos precursores metálicos ocorra na presença do ZnO.

4.2 Caracterização de materiais

4.2.1 Espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de ondas (XRF)

As análises de XRF foram realizadas em um espectrômetro *Rigaku Supermini200* usando um tubo de raios X de ânodo de Paládio de 50 kV com 200W de potência e um filtro de feixe de Zircônio. O objetivo desta análise foi caracterizar a composição dos fotocatalisadores preparados além de obter uma perspectiva quantitativa em torno dos materiais, mais especificamente a quantidade de metal (Pt, Pd, Ag e Au) depositado na superfície da matriz de ZnO. O baixo teor de metal nos fotocatalisadores exigiu a construção de uma curva de calibração para resultados mais precisos e confiáveis. Foram preparadas quatro amostras de calibração com concentrações de 0,5, 1,0 e 2,5% em massa de cada metal depositado cada matriz (ZnO A ou B), separadamente. Essas amostras foram sintetizadas seguindo o método de impregnação que consiste no gotejamento de uma quantidade específica de uma solução aquosa contendo os respectivos precursores metálicos ($\text{HauCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; Na_2PdCl_4 ; AgNO_3) na matriz de ZnO. Uma vez que a concentração das soluções metálicas foi previamente estabelecida, a curva de calibração pôde ser construída a fim de se comparar as intensidades de XRF da amostra com as intensidades da curva de calibração de XRF. Todas as curvas de calibração foram construídas usando uma função linear representada na equação 9. Além disso, uma mediana de dez medidas para cada amostra de calibração foi adotada para a construção da curva. As curvas de calibração construídas de cada metal impregnado (Au, Pt, Pd e Ag) em cada ZnO (a ou B), separadamente, são apresentadas no apêndice A.

$$f(x) = ax + b \quad (\text{Eq. 9})$$

4.2.2 Difração de raios X (XRD)

Para todos os a base de ZnO A, sintetizados por ambos os métodos (MRA e MRB), as análises de XRD foram realizadas em um instrumento *Bruker D8 Advance* 3kW usando um tubo de cobre e um detector de cintilação Já os fotocatalisadores a base de ZnO B sintetizados pelos MRA e MRB foram analisados em um *Rigaku MINIFLEX II Benchtop*, também com um tubo de cobre e detector de cintilação. As amostras foram escaneadas seguindo a lei de Bragg em uma faixa de $2\Theta = 5$ a $2\Theta 75^\circ$ com um passo de $0,02^\circ$.

4.2.3 Espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-Visível (UV-VIS DRS)

As análises de UV-VIS DRS na região do UV-Visível foram realizadas em um espectrofotômetro *Varian Cary50 UV-Vis* usando uma lâmpada de Xe. Foi utilizado Sulfato de Bário (BaSO_4) como padrão branco antes de cada análise. A faixa de varredura do espectro analisada foi de 250 nm a 750 nm. A técnica UV-VIS DRS possibilitou a visualização da banda plasmônica nos espectros dos fotocatalisadores de Au e Ag. Além disso, usando os dados obtidos foi possível calcular a E_g dos fotocatalisadores sintetizados convertendo-se os espectros de refletância a partir função de Kubelka Munk (KM), representada na equação 10, onde R é a refletância, k o coeficiente de absorção da amostra e s o coeficiente de espalhamento.^[52] Como as amostras têm aparência de pó, a função KM mostrou-se como um modelo ideal para relacionar refletância e absorbância no estudo dos materiais sintetizados.^[52]

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{k}{s} \quad (\text{Eq. 10})$$

Além disso, calculou-se a E_g relacionando-se a função KM obtida com a transição eletrônica do ZnO analisada.^[52] Para o ZnO utilizou-se a transição permitida direta e a relação da função KM e está transição é apresentada na equação 11.^[53] Feito isso foi possível relacionar as intensidades de transição direta do ZnO com o espectro de energia

na faixa UV-Vis e, usando o método *Tauc Plot*, a E_g dos fotocatalisadores pôde ser estimada. O gráfico de *Tauc* consiste em extrapolar uma região linear específica da função acima mencionada para o eixo das abcissas. [52-53] Todas as amostras foram analisadas em triplicatas.

$$\text{Transição Permitida Direta} = \frac{(F(R) \times h\nu)^2}{100} \quad (\text{Eq. 11})$$

4.2.4 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

As Imagens dos materiais estudados foram obtidas a partir da técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão em um equipamento *JEOL JEM 2010* de 200 keV. Dado que o aspecto das amostras analisadas é em forma de pó, o material foi disperso em isopropanol e submetido à banho ultrassônico. Com o auxílio de uma micropipeta, pipetou-se 10 microlitros da suspensão a qual foi gotejada sob uma grade recoberta por filme polimérico. Foram obtidas e média 9 imagens em campo claro por amostra.

4.2.5 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por energia dispersiva (SEM/EDS)

As análises de SEM-FEG/EDS foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura com canhão de emissão de campo (FEG), modelo *JEOL JSM-6701F*, com detector de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) acoplado. As amostras foram estabilizadas nos suportes usando fita de carbono.

4.2.6 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

Os experimentos de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) foram realizados em um equipamento de análise de superfície K-alpha da marca *Thermo Scientific* com fonte de raios X Al-K α (1486,6 eV).

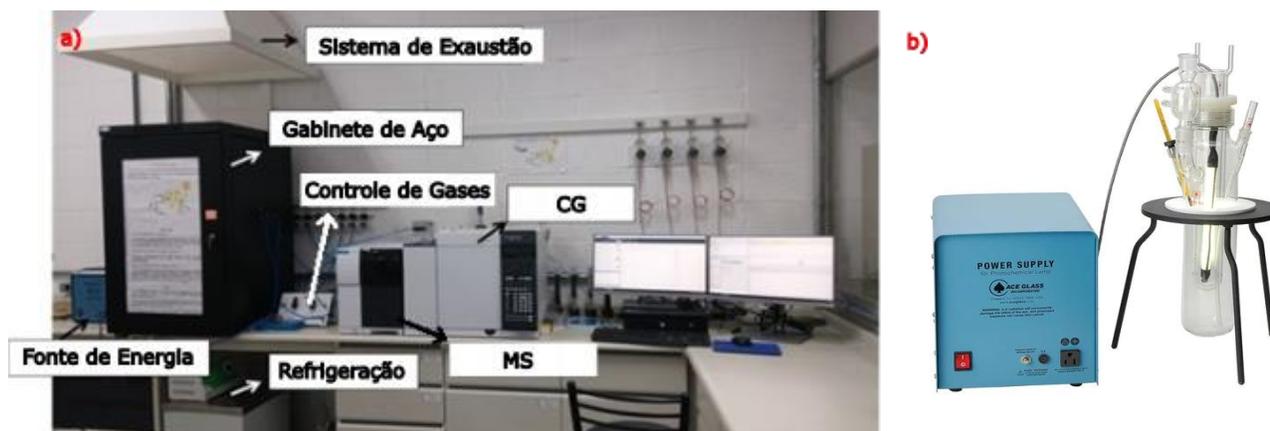
4.3 Estudo da atividade dos fotocatalisadores na conversão do CH₄

As medições da atividade fotocatalítica dos fotocatalisadores sintetizados foram realizadas em um fotorreator de 500 mililitros carregado com 250 mililitros de água ultrapura. Os fotocatalisadores foram dispersos na água sob agitação intensa e o CH₄ foi borbulhado na solução, estabilizado por um controlador de fluxo de massa a uma taxa de 25 mililitros por minuto. Para cada corrida fotocatalítica foram utilizados 75 mg de amostra. Uma lâmpada de Hg de 450 W foi utilizada como fonte de luz, além de dois sistemas de refrigeração, um para o condensador acoplado ao fotorreator e outro para o vaso de reação. A temperatura na superfície do vaso da reação se estabilizou em torno de 60°C.

Além disso, o fotorreator foi acoplado a um sistema de cromatografia gasosa (CG) modelo Agilent 7890B acoplado a um espectrômetro de massas (MS) modelo MSD 5977B. A técnica de MS possibilitou a identificação dos produtos da reação fotocatalítica e o sinal do detector de ionização de chama (FID) no CG foi utilizado para quantificar esses produtos. Além disso, o sinal do detector de condutividade térmica (TCD) no CG teve o papel de identificação e quantificação de H₂. Duas colunas cromatográficas diferentes foram utilizadas para separar os produtos de reação, uma Plot U utilizada por sua capacidade de separação de hidrocarbonetos C1-C7, CO₂, CH₄, álcoois e oxigenados, além de outra coluna do tipo peneira molecular de 5 Å, adequada para a separação de produtos gasosos. Na figura 12 é representado o sistema de reação utilizado nas instalações do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, no Centro de Células a Combustível de Hidrogênio (IPEN-CECCO), bem como uma foto do fotorreator utilizado.

Doze injeções cromatográficas foram realizadas em um total de 7 horas de análise, cada uma com duração de 33 minutos. A faixa de temperatura do forno foi de 35°C a 100°C utilizando uma rampa de aquecimento de 10°C min⁻¹. As três primeiras injeções ocorreram com a luz apagada, nas injeções 4 a 10 a luz foi acesa e nas duas últimas injeções a luz foi apagada novamente, desta forma foi possível monitorar a influência da luz no sistema.

Figura 12 – a) Sistema de testes fotocatalíticos e b) fotorreator

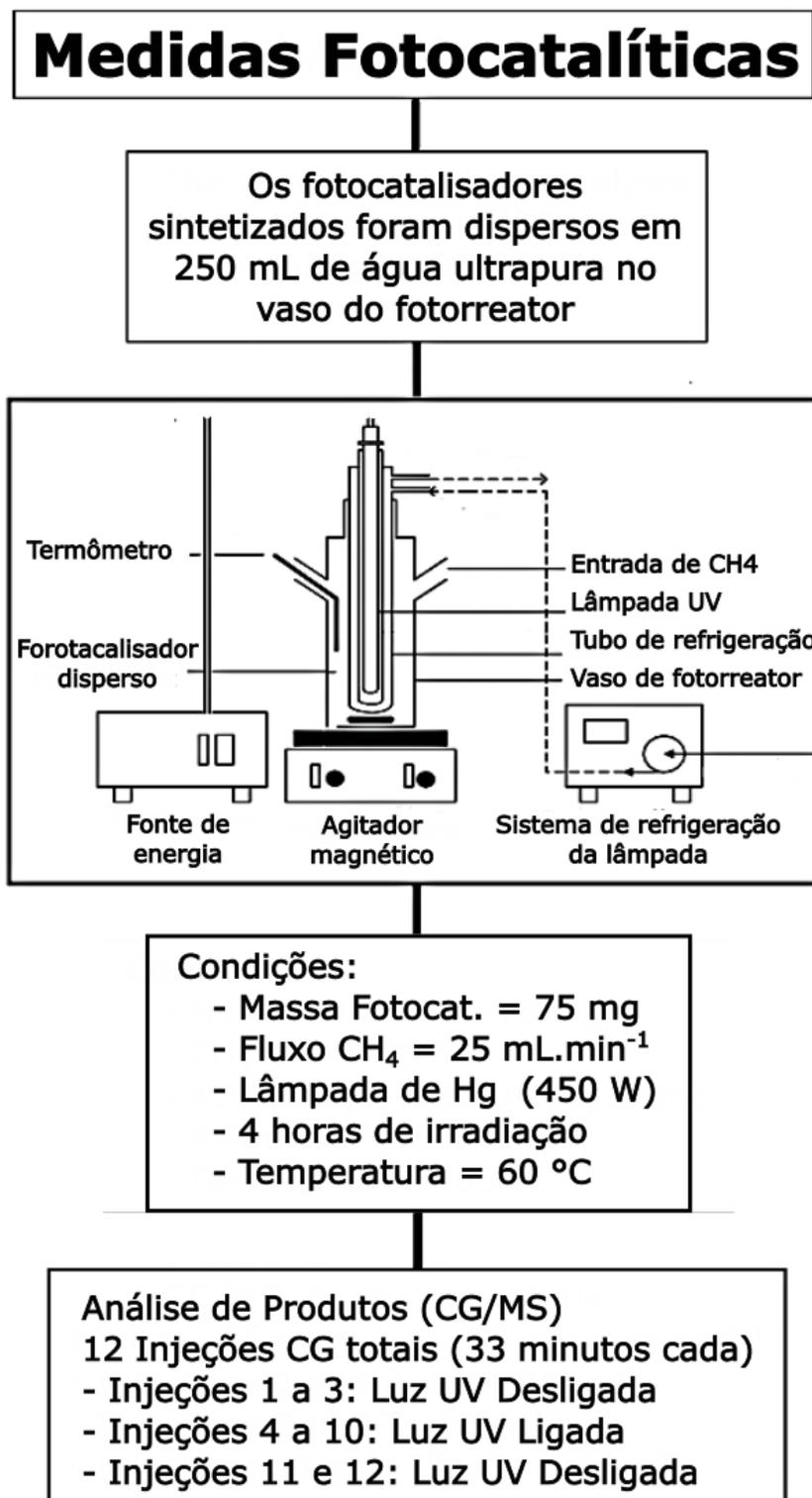


Fonte: Autor da dissertação.

Duas misturas de gases certificadas contendo alguns dos produtos esperados (Dióxido de Carbono, Etano, Eteno, Propano, Butano, Monóxido de Carbono e Hidrogênio) em diferentes concentrações conhecidas foram usadas para construir uma curva de calibração em ordem de analisar os produtos formados na reação fotocatalítica. As curvas foram construídas utilizando os sinais do FID e são apresentadas no apêndice B. Para a construção das curvas foi utilizada a equação 9. No apêndice C é apresentado o espectro de massa da mistura gasosa mais concentrada em ordem de se identificar os picos referentes de cada componente gasoso. Já na figura 13 é apresentado um fluxograma para melhor visualização do esquema de análise de atividade dos fotocatalisadores na conversão fotocatalítica de CH_4 para produtos de maior valor agregado. Os sinais cromatográficos obtidos durante os testes fotocatalíticos foram convertidos para $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ considerando-se a densidade de cada produto para o cálculo. Já para os cálculos de seletividade dos produtos obtidos foi utilizada a Eq. 12.

$$\text{Seletividade} = \frac{n \text{ produto}}{n \text{ total de produtos formados}} \times 100\% \quad (\text{Eq. 12})$$

Figura 13 – Fluxograma do esquema de análise de atividade dos fotocatalisadores



Fonte: Autor da dissertação.

5 ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

Os materiais sintetizados foram preparados na concentração de 1,00% em massa de cada metal separadamente, em ambos os ZnO. No total foram sintetizados 12 materiais e alguns dados de suas sínteses como a temperatura de reação, o rendimento e a cor do material final são apresentados na tabela 3.

Tabela 3 Fotocatalisadores sintetizados com 1% de carga metálica

Fotocatalisador	Método de síntese	Rendimento da síntese (%)	Cor da amostra	Temp. da reação (°C)
Pt (1,00%) / ZnO A	MRA	85	Cinza escuro	172
Pt (1,00%) / ZnO B	MRA	83	Cinza escuro	172
Au (1,00%) / ZnO A	MRB	90	Rosa	Ambiente
Au (1,00%) / ZnO B	MRB	89	Rosa	Ambiente
Ag (1,00%) / ZnO A	MRA	82	Bege	176
Ag (1,00%) / ZnO B	MRA	87	Bege	172
Ag (1,00%) / ZnO A	MRB	89	Marrom	Ambiente
Ag (1,00%) / ZnO B	MRB	92	Marrom	Ambiente
Pd (1,00%) / ZnO A	MRA	87	Cinza escuro	170
Pd (1,00%) / ZnO B	MRA	82	Cinza escuro	176
Pd (1,00%) / ZnO A	MRB	93	Cinza	Ambiente
Pd (1,00%) / ZnO B	MRB	87	Cinza	Ambiente

Fonte: Autor da dissertação.

Além disso, para o fotocatalisador que se mostrou mais ativo e seletivo durante os testes de conversão fotocatalítica de CH₄ em produtos de maior interesse econômico, novos materiais foram sintetizados a fim de se aprofundar no entendimento das variáveis que influenciam na atividade do material. Dentre os fotocatalisadores sintetizados com 1% de carga metálica, aquele que se destacou foi o Pd/ZnO B sintetizado pelo MRB. Desta forma, materiais a base de Pd/ZnO B foram preparados variando-se a concentração de Pd depositada na superfície do ZnO. As concentrações nominais de Pd estudadas foram 2,50% / 0,50% / 0,25% e os dados de síntese desses materiais pode ser observado na tabela 4.

Tabela 4 – Fotocatalisadores de Pd/ZnO B (MRB) sintetizados com diferentes concentrações de metal depositado em superfície

Fotocatalisador	Método de Síntese	Temp. da Reação (°C)	Rendimento da Síntese (%)	Cor da Amostra
Pd (2,50%) / ZnO B	MRB	Ambiente	79	Cinza escuro
Pd (1,00%) / ZnO B	MRB	Ambiente	87	Cinza
Pd (0,50%) / ZnO B	MRB	Ambiente	83	Cinza claro
Pd (0,25%) / ZnO B	MRB	Ambiente	85	Branco

Fonte: Autor da dissertação.

5.1 Composição e estrutura dos fotocatalisadores sintetizados

5.1.1 Resultados de espectroscopia de fluorescência de raios X por dispersão de ondas dos fotocatalisadores sintetizados

Antes das análises de XRF dos fotocatalisadores preparados por ambos os métodos de síntese (MRA e MRB), contendo cada metal (Au, Pt, Ag, Pd) separadamente depositado em cada ZnO (A e B), foi realizada uma análise de varredura de XRF nos ZnO puros a fim de se determinar a composição química de cada um desses semicondutores. Na tabela 5 são apresentados os resultados obtidos nessa análise.

Tabela 5 – Comparação entre a composição química dos ZnO A e B por varredura de XRF

Fotocatalisador	Composição química (% massa)			
	ZnO	Fe₂O₃	Cl	Al₂O₃
ZnO A	96,6874	0,0218	0,0215	3,2693
ZnO B	99,4681	0,0243	0,0073	-

Fonte: Autor da dissertação.

A partir dos dados da tabela 5 observa-se uma diferença quanto a pureza dos ZnO. Em ambos foi observada a presença de cloro (Cl) e óxido de ferro III (Fe₂O₃) em quantidades pequenas. A presença de óxido de alumínio (Al₂O₃) foi identificada apenas no ZnO A em quantidades consideráveis de 3,2%. A presença dessa espécie pode

influenciar diretamente na atividade fotocatalítica que este ZnO desempenha, desta forma tal fato deve ser considerado na comparação dos materiais preparados em cada ZnO.

Na tabela 6 são apresentados os resultados quantitativos dos fotocatalisadores sintetizados obtidos através da técnica de XRF. Como especificado anteriormente, os fotocatalisadores foram preparados contendo 1% em peso de cada metal separadamente a partir de soluções de concentrações conhecidas contendo os precursores de cada metal. Como pode ser observado nos resultados da tabela abaixo, os métodos de síntese se mostraram eficientes na deposição dos metais e as concentrações obtidas estão dentro das esperadas. Em específico, o fotocatalisador Ag/ZnO 100 nm sintetizado pelo MRB apresentou uma menor concentração do que a esperada, sugerindo que nem todo metal foi depositado na superfície do ZnO.

Tabela 6 – Resultados de XRF dos fotocatalisadores sintetizados com carga metálica nominal de 1%

Fotocatalisador / Método de Síntese	Carga metálica (% massa)	
	Nominal	WDXRF
Au ZnO A (MRB)	1.00	0,96
Au ZnO B (MRB)	1.00	1,03
Pt ZnO A (MRA)	1.00	1,05
Pt ZnO B (MRA)	1.00	1,18
Ag ZnO A (MRA)	1.00	1,03
Ag ZnO B (MRA)	1.00	1,19
Ag ZnO A (MRB)	1.00	1,08
Ag ZnO B (MRB)	1.00	0,53
Pd ZnO A (MRA)	1.00	0,72
Pd ZnO B (MRA)	1.00	1,23
Pd ZnO A (MRB)	1.00	0,91
Pd ZnO B (MRB)	1.00	1,13

Fonte: Autor da dissertação.

Para os fotocatalisadores que se apresentaram mais promissores na conversão fotocatalítica de CH₄ em produtos de maior valor agregado, foram estudadas diferentes concentrações de metal em superfície, como especificado anteriormente. Na tabela 7

são apresentados os resultados de XRF dos fotocatalisadores variando-se a concentração de Pd depositado na superfície do ZnO B, sintetizados pelo MRB.

Tabela 7 – Resultados de XRF dos fotocatalisadores de Pd/ZnO B (MRB) sintetizados com diferentes concentrações de metal depositado em superfície

Fotocatalisador	Carga metálica (% massa)	
	Nominal	WDXRF
Pd ZnO B nm MRB	2.50	0,92
Pd ZnO B nm MRB	1,00	1,13
Pd ZnO B nm MRB	0.50	0,55
Pd ZnO B nm MRB	0.25	0,44

Fonte: Autor da dissertação.

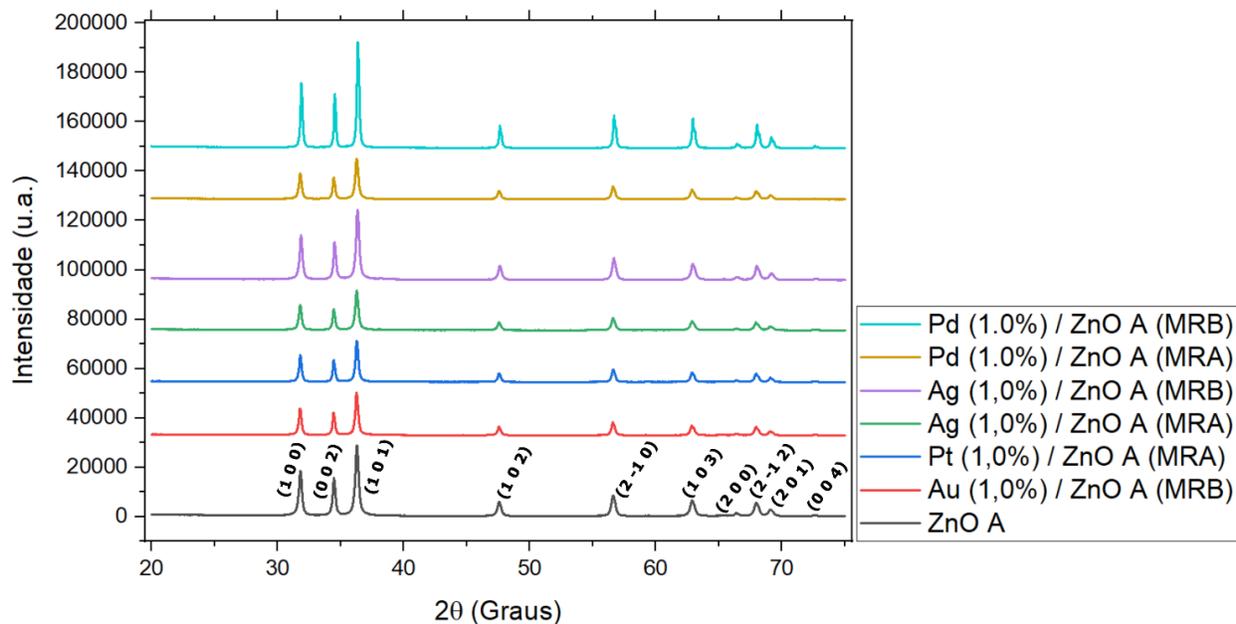
Pelos dados da tabela 7 é possível se observar que, para os fotocatalisadores preparados nas concentrações em massa de Pd de 0,5% e 1,0%, as quantidades depositadas se apresentaram bem próximas às nominais, sugerindo assim uma completa deposição do metal em superfície. Já no fotocatalisador contendo 0,25% apresentou uma concentração maior do que aquela esperada, muito provavelmente devido o valor de 0,5% estar próximo do limite de detecção do equipamento utilizado. Já no material contendo carga metálica nominal de 2,5% foi observada uma menor quantidade depositada daquela esperada. No caso deste fotocatalisador, a água recolhida após a primeira centrifugação do processo de síntese deste material apresentou-se turva e escura, o que sugere que nem todo o Pd foi depositado na superfície do ZnO. Sendo assim, estes resultados sugerem que parece existir um valor limite ao redor de 1% de deposição das NP de Pd no ZnO utilizado.

5.1.2 Difractogramas dos fotocatalisadores

Os resultados obtidos por XRD foram comparados com padrões da literatura a fim de se caracterizar os fotocatalisadores sintetizados. Na figura 14 pode-se observar os difratogramas dos fotocatalisadores sintetizados a base de ZnO A. Já na figura 15 são apresentados os resultados de XRD dos fotocatalisadores sintetizados em ZnO B.

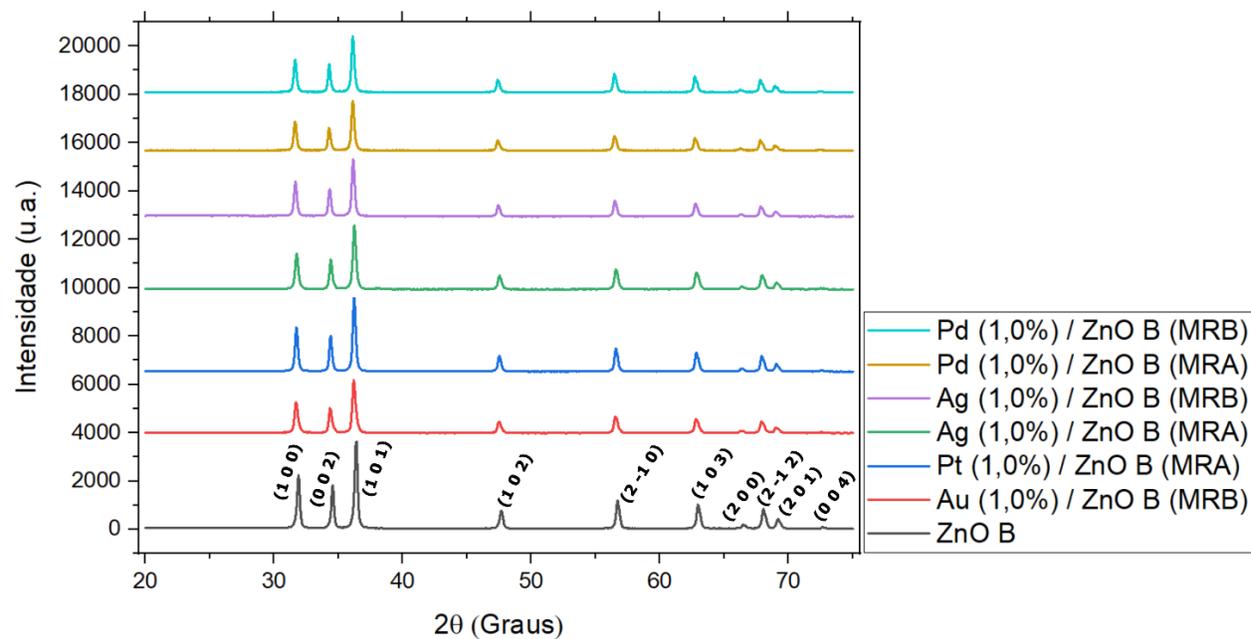
Utilizando o *software* QualX e a base de dados *Crystallography Open Database* (COD), verificou-se que tanto o ZnO A quanto o ZnO B pertencem ao sistema cristalino hexagonal, com parâmetros de rede de $a = 3,2494 \text{ \AA}$ e $c = 5,2038 \text{ \AA}$, relacionados ao CARD 00-900-4180. O *figure of merit* (FoM), parâmetro utilizado para determinar o grau de semelhança entre os dados obtidos pela análise de XRD e o difratograma do CARD considerado como padrão, foi obtido para o ZnO A um $\text{FoM} = 0,91721$, já para o ZnO B, $\text{FoM} = 0,91927$. Na faixa analisada, ambos ZnO apresentaram picos de difração em $2\theta = 31,8^\circ; 34,4^\circ; 36,3^\circ; 47,6^\circ; 56,6^\circ; 62,9^\circ; 66,4^\circ; 69,1^\circ; 72,6^\circ$, em relação aos planos (100); (002); (101); (102); (2-10); (103); (200); (2-12); (201); (004), respectivamente. Na comparação entre o ZnO A e B não foram observadas diferenças quanto aos planos de difração identificados. A presença de Al_2O_3 identificada no ZnO A pela técnica de XRF foi considerada como fator principal de comparação entre os dados de XRD obtidos por ambos os óxidos semicondutores utilizados (ZnO A e B), entretanto não foi observado nenhum pico referente à esta espécie, o que foi relacionado à sua baixa concentração na matriz. Além disso, dado o baixo teor dos metais depositados nas superfícies dos ZnO nos fotocatalisadores sintetizados, também não foram observados picos de difração diferentes daqueles encontrados nas matrizes de ZnO a partir dessas análises. A forma nanoparticulada dos metais pode ter causado o alargamento dos picos de difração referentes às essas espécies, contribuindo assim para o desaparecimento destes no sinal de fundo. [54-55]

Figura 14 – Difratogramas dos fotocatalisadores sintetizados com ZnO A



Fonte: Autor da dissertação.

Figura 15 – Difratogramas dos fotocatalisadores sintetizados com ZnO B



Fonte: Autor da dissertação.

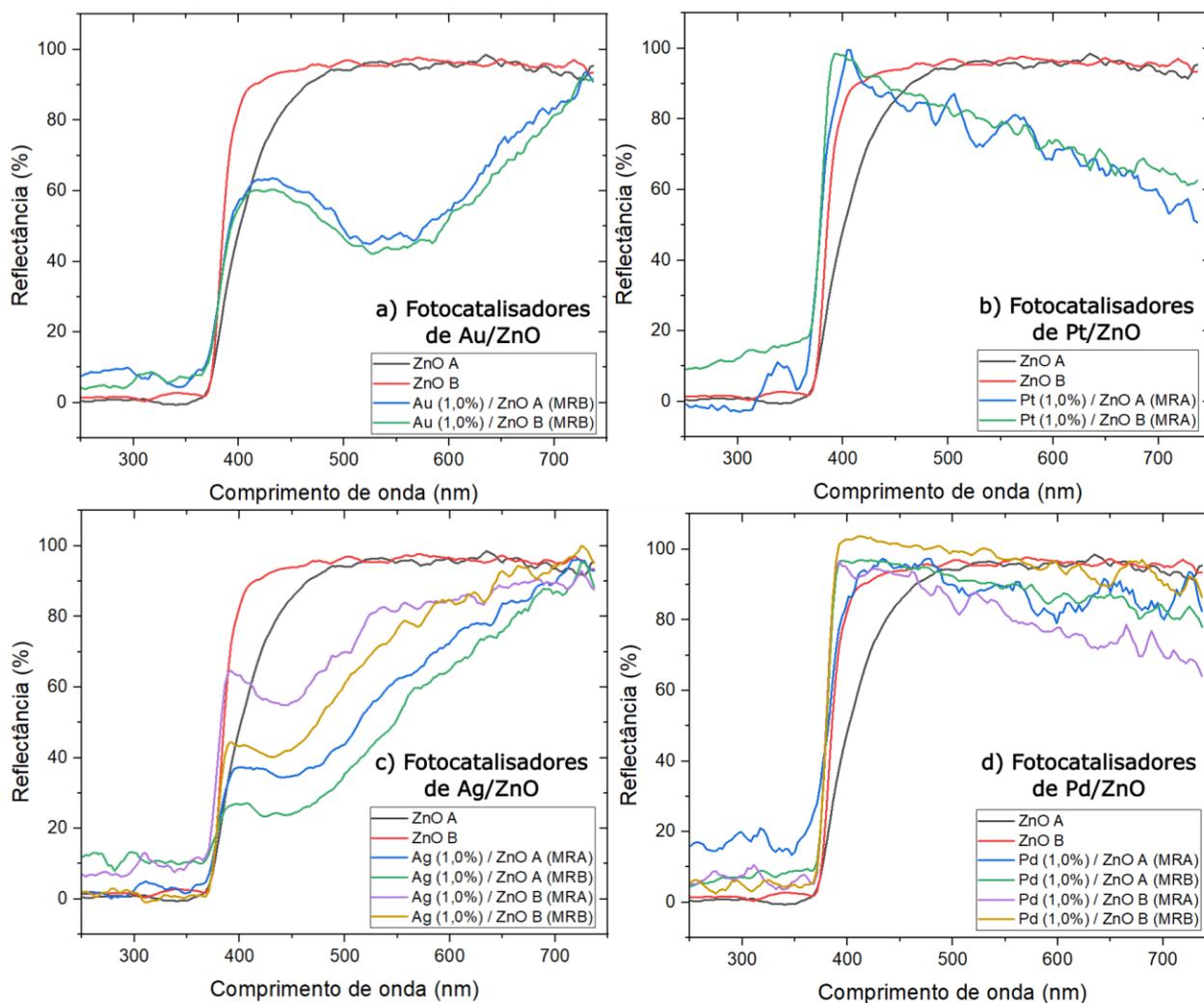
5.1.3 Espectros de reflectância difusa na região do UV-Visível dos Fotocatalisadores

Na figura 16 estão representados os espectros de UV-VIS DRS na região do UV-Visível dos fotocatalisadores preparados. Os espectros representados se referem aos fotocatalisadores de Au, Pt, Ag e Pd nos itens a, b, c e d da figura 16, respectivamente. Em todos os espectros estão representadas as análises dos ZnO utilizados (ZnO A e B) como fator de comparação entre os fotocatalisadores preparados. A ativação dos semicondutores é identificada pela iminente queda do sinal de reflectância dado que tal fenômeno caracteriza a radiação sendo absorvida pelos materiais.^[52] A partir deste ponto a radiação tem energia suficiente para excitar elétrons de valência para a banda de condução, resultando no par elétron-lacuna. ^[1, 15] No ZnO A, a ativação ocorreu no comprimento de onda de 480 nm, já no ZnO B em 420 nm.

Nos espectros de UV-VIS DRS dos fotocatalisadores de Au representados na figura 16a pode-se observar a banda plasmônica do Au resultante do efeito de RPSL.^[56] Nota-se que nos materiais produzidos a base de ambos os ZnO (A e B), o pico da banda se dá no comprimento de onda de 525 nm. Dada a consolidação do MRB na preparação de nanopartículas de Au pequenas (5 nm), esféricas e homogêneas, ^[51] as bandas plasmônicas de ambos os fotocatalisadores se mostraram semelhantes. Essa semelhança nas bandas pode ser considerada como um indício de homogeneidade em relação às nanopartículas de Au produzidas uma vez que o formato e tamanho das nanopartículas influenciam diretamente na posição da banda no espectro.^[56]

No item b da figura 16 são apresentados os espectros dos fotocatalisadores de Pt em ambos os ZnO. Diferente dos fotocatalisadores de Au, os materiais contendo Pt não apresentaram banda plasmônica na faixa de radiação investigada (UV-Vis). O mesmo foi observado nos materiais contendo Pd, como pode ser visto nos espectros representados na figura 16d. Nota – se que, nos fotocatalisadores que contêm esses metais são identificadas perturbações na região do visível em relação aos respectivos ZnO puros de cada material, entretanto nenhuma informação relevante além de um indício da presença dos metais na amostra pode ser extraída de tais perturbações.

Figura 16 – Espectros de UV-VIS DRS na faixa do UV-Visível dos fotocatalisadores de a) Au/ZnO A e B (MRB), b) Pt/ZnO A e B (MRA), c) Ag/ZnO A e B (MRA e MRB) e d) Pd/ZnO A e B (MRA e MRB).



Fonte: Autor da dissertação.

As amostras contendo Ag, assim como as de Au, também apresentaram banda plasmônica na faixa visível do espectro, como pode ser visto na figura 16c. Entretanto, diferente das bandas do Au, os fotocatalisadores de Ag não apresentaram sinal de absorção uniforme entre as diferentes amostras preparadas. Nas amostras de Ag sintetizadas pelo MRA o pico da banda plasmônica se deu em 440 nm, já nas sintetizadas pelo MRB observou-se um leve desvio entre os materiais a base de cada ZnO (A e B). No fotocatalisador a base de ZnO A identificou-se o pico da banda plasmônica em 423

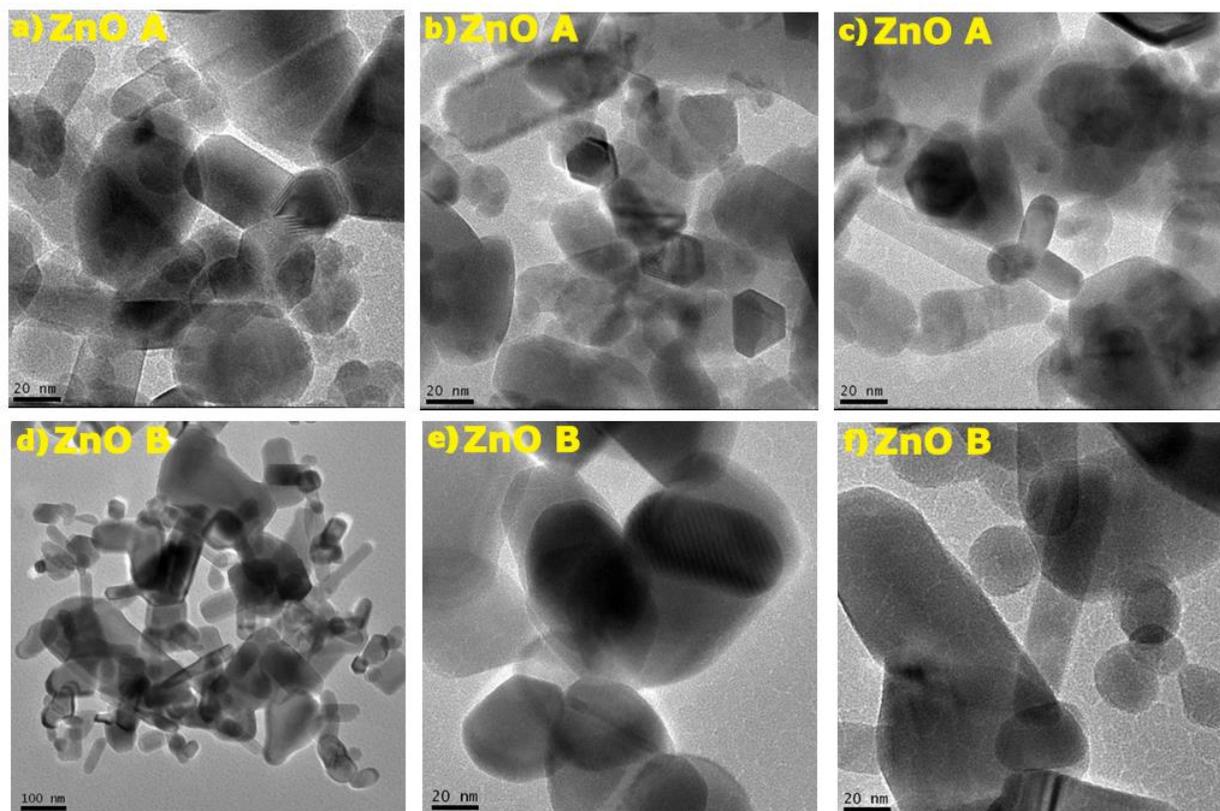
nm, já no material a base de ZnO B, em 430 nm.^[57] A diferença na posição dos picos das bandas plasmônica observada entre os diferentes materiais de Ag sintetizados foi associada ao fato de que o efeito de RPSL é fortemente dependente do tamanho e formato das NP,^[56] denotando assim uma divergência entre as partículas de Ag resultantes de ambos os métodos de preparação. A presença das bandas plasmônica nos espectros de refletância difusa na região do espectro visível comprovou a eficácia dos fotocatalisadores de Ag e Au sintetizados na absorção da luz visível.

A E_g dos fotocatalisadores preparados foram calculadas e, quando comparadas ao respectivo ZnO puro, não apresentaram alteração significativa. A constância dos resultados obtidos foi associada ao fato de que as NP metálicas estão depositadas apenas nas superfícies dos ZnO e nenhuma alteração na estrutura cristalina dos ZnO ocorreu nos processos de síntese, o que é sustentado na comparação entre os resultados de XRD das amostras sintetizadas com seus respectivos ZnO.

5.1.4 Imagens de TEM e SEM dos fotocatalisadores

Na figura 17 são apresentadas as Imagens obtidas pela técnica de TEM de ambos os ZnO (A e B) puros. Os itens a/b/c se referem ao ZnO A e os itens d/e/f, ao ZnO B. A partir das imagens é possível observar que ambos os materiais não apresentam uniformidade quanto ao tamanho das NP bem como à morfologia destas. Pode-se identificar algumas nanopartículas com formato de bastonetes e hexágonos nas Imagens de ambos materiais, entretanto não há uma homogeneidade quanto à morfologia. Na comparação entre as Imagens dos ZnO A e B, nenhuma diferença relevante pode ser notada dado que tanto em morfologia quanto em tamanho de nanopartículas, os materiais apresentaram características semelhantes. Segundo o fabricante desses materiais (Sigma-Aldrich), o ZnO A e B apresentam tamanho médio de nanopartículas ≤ 50 e 100 nm, respectivamente.

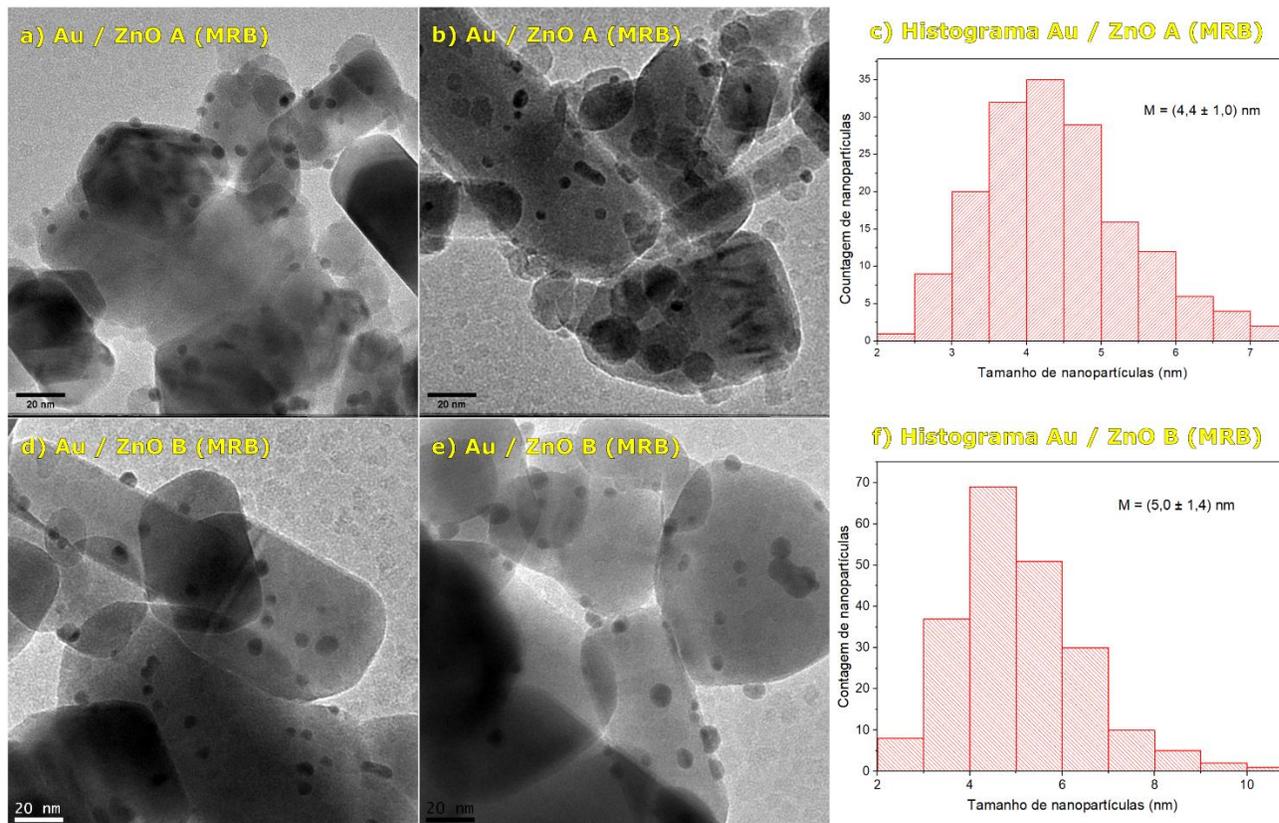
Figura 17 – Comparação entre as Imagens de TEM dos semicondutores ZnO A e



Fonte: Autor da dissertação.

Na figura 18 são apresentadas as Imagens dos fotocatalisadores de Au sintetizados pelo MRB. Nos itens a e b tem-se as imagens do material a base de ZnO A. Diferente das imagens de ZnO A puro (figura 17a,b,c), são observadas esferas pretas distribuídas sobre a superfície do ZnO. Tais esferas são identificadas como nanopartículas de Au, sustentado pelos resultados de XRF obtidos na análise deste mesmo material. Já no item c é apresentado o histograma referente à medida do tamanho médio das NP de Au identificadas nas Imagens resultantes da análise de TEM. As medidas foram realizadas no *software* Lince. O tamanho médio obtido para tais NP foi de 4,4 nm.

Figura 18 – Imagens de TEM dos fotocatalisadores de Au



Fonte: Autor da dissertação.

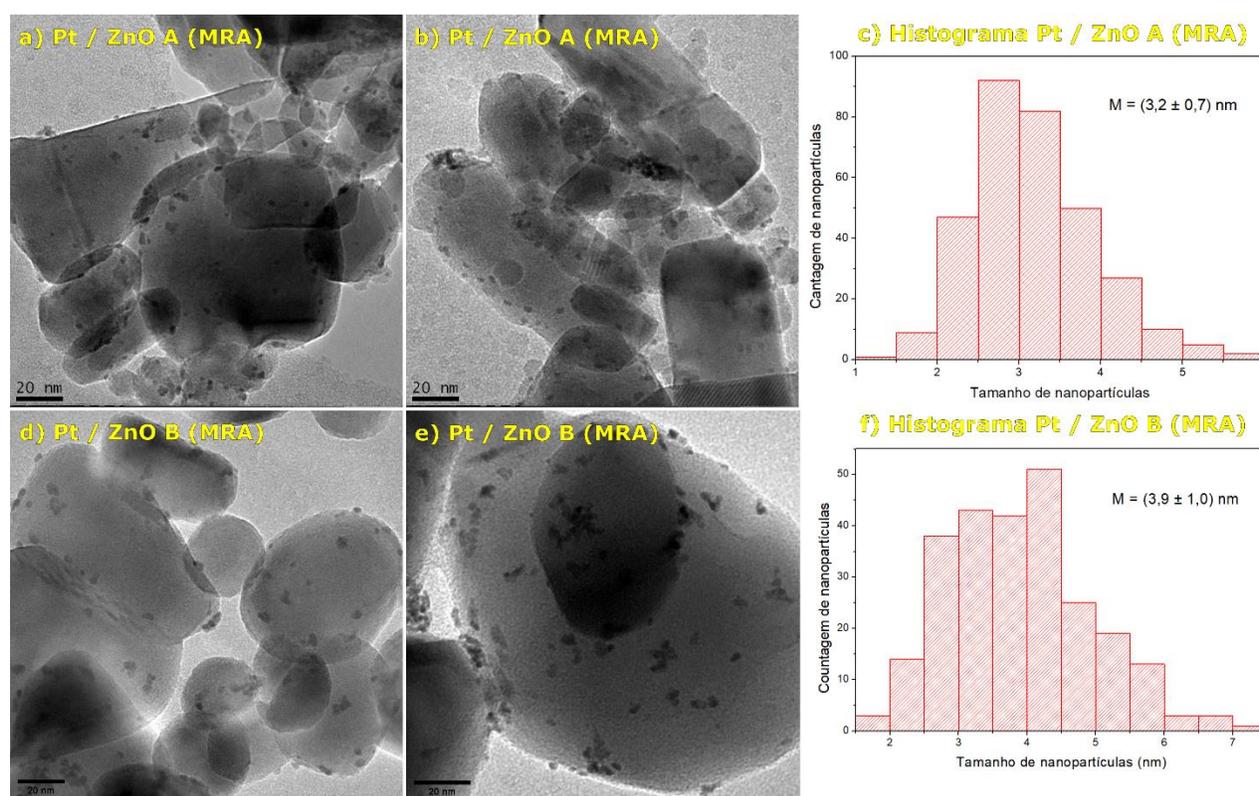
Nas figura 18 d,e são apresentadas as Imagens referentes ao fotocatalisador de Au a base de ZnO B. Na comparação destas imagens com aquelas obtidas na análise do ZnO B puro, as esferas pretas também são identificadas. No item f da figura 18 é apresentado o histograma referente à medida de tamanho de NP de Au identificadas nas imagens do fotocatalisador Au/ZnO B (MRB). O tamanho médio resultante foi de 5 nm.

A partir das imagens apresentadas na figura 18 pode-se constatar que o MRB foi eficaz na deposição de NP esféricas de Au na superfície de ambos ZnO (A e B) estudados. Essas NP apresentaram morfologia e tamanho médio constante, além de uma dispersão homogênea sobre a superfície das respectivas matrizes semicondutoras.

Na figura 19 estão representadas as imagens de TEM dos fotocatalisadores de Pt sintetizados pelo MRA. São identificados pequenos pontos pretos tanto nas imagens do

material a base de ZnO A (figuras 19 a,b), quanto de ZnO B (figuras 19 d,e). As NP observadas não apresentaram morfologia definida e se mostraram bem dispersas sobre a superfície de ambos materiais. Nos itens c e f da figura 19 são representados os histogramas das medidas de tamanho das NP identificadas nas imagens de TEM dos fotocatalisadores a base de ZnO A e B. A partir destes observa-se um tamanho médio de 3,2 e 3,9 nm para os materiais de Pt a base de ZnO A e B, respectivamente. O MRA se mostrou, portanto, eficaz na produção e deposição de NP de Pt na superfície dos ZnO estudados.

Figura 19 – Imagens de TEM dos fotocatalisadores de Pt

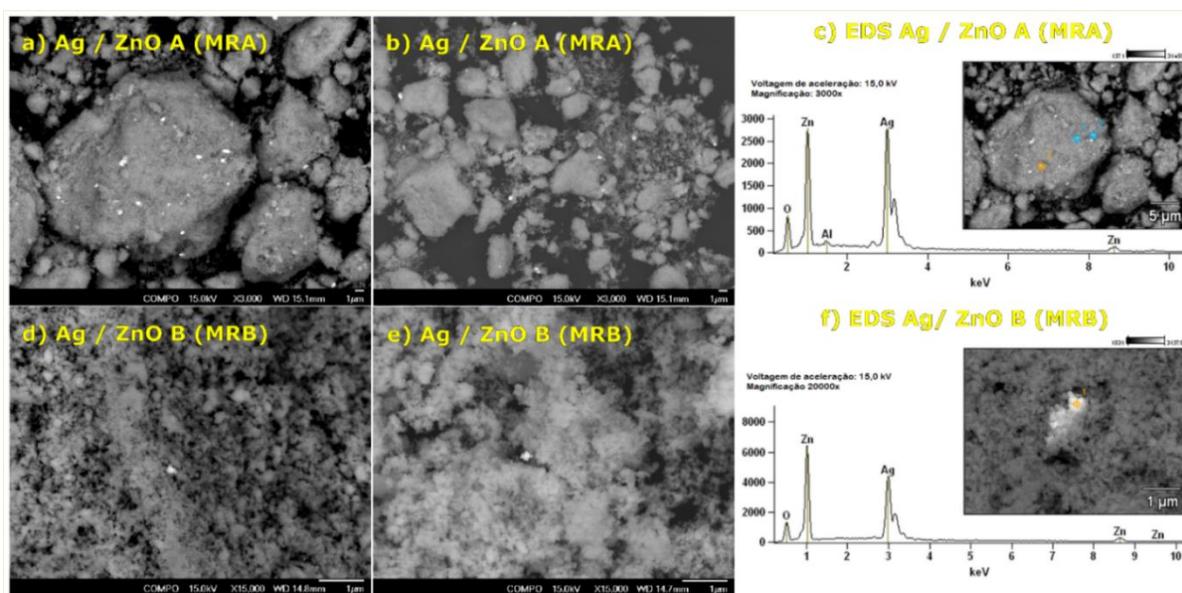


Fonte: Autor da dissertação.

Para as amostras contendo Ag, ao invés das imagens de TEM foram realizadas análises de SEM-EDS uma vez que estas se mostraram mais adequadas quando analisados os espectros de UV-VIS DRS na região do UV-visível destas amostras (figura

16c). Isso por quê a partir da posição da banda plasmônica é possível se estimar o tamanho das NP.^[56-57] Ao se comparar a posição das bandas plasmônicas dos materiais preparados com aquelas reportadas na literatura com o intuito de se estimar o tamanho de NP, observou-se que provavelmente as NP de Ag obtidas apresentavam-se com tamanho semelhante às NP das matrizes de ZnO (A e B).^[57] Além disso, dado que as imagens foram obtidas após a realização dos testes fotocatalíticos, deu-se espaço para as amostras contendo Pd para a realização de testes mais aprofundados pela técnica de TEM uma vez que estas se mostraram mais promissoras na conversão fotocatalítica de CH₄ em produtos de maior valor agregado. Pelo mesmo motivo, as amostras de Ag/ZnO B (MRA) e Ag/ZnO A (MRB) não foram analisadas pelas técnicas de SEM e TEM. Na figura 20 a,b são representadas as imagens de SEM do fotocatalisador de Ag / ZnO A sintetizado pelo MRA. Já nos itens d,e da figura 20 são apresentadas as imagens do fotocatalisador Ag/ZnO B sintetizado pelo MRB.

Figura 20 – Imagens de SEM e análise de EDS dos fotocatalisadores de Ag/ZnO



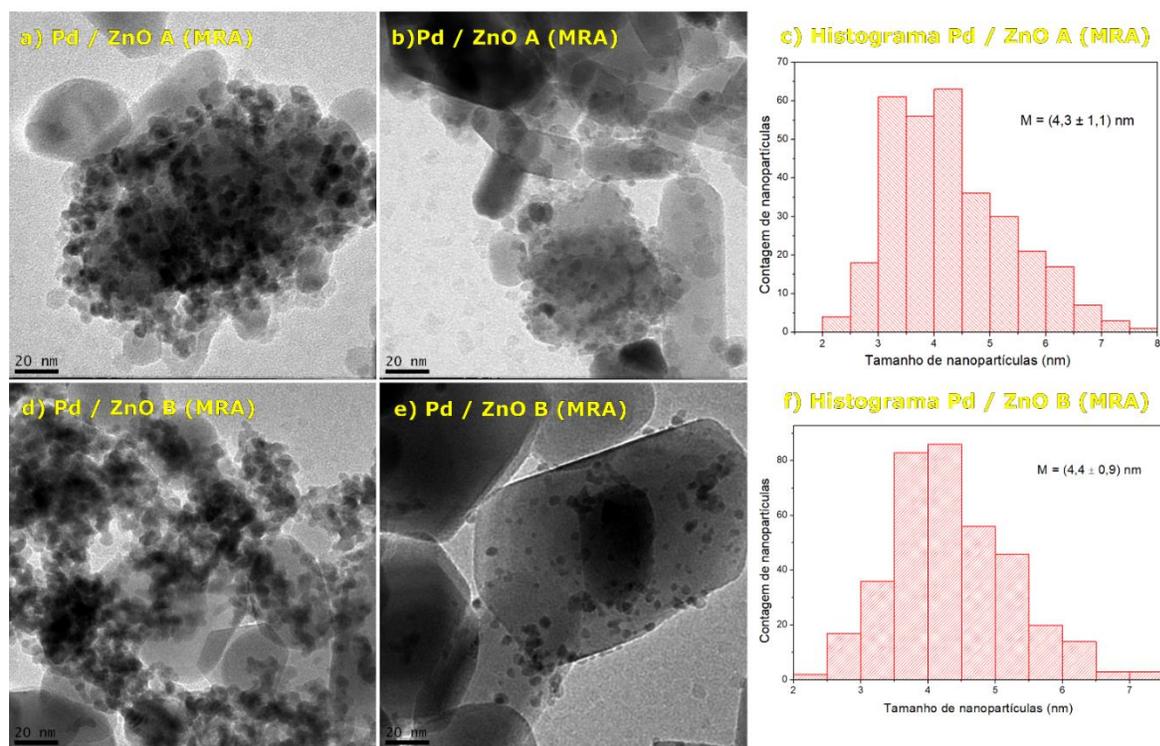
Fonte: Autor da dissertação.

Pela técnica de EDS foram identificados pontos brancos na superfície de ambos ZnO o que foi associado à presença de NP de Ag. Os espectros de EDS das amostras Ag/ZnO A (MRA) e Ag/ZnO B (MRB) são apresentados nos itens c e f da figura 20,

respectivamente. É interessante notar que a presença de Al no ZnO A foi confirmada na análise de EDS, o que está de acordo com o resultado de varredura de XRF obtido na análise deste material. Além disso, nota-se que as NP de Ag produzidas não apresentaram nem morfologia e nem tamanho definidos. A partir das imagens obtidas foram identificados aglomerados de NP de Ag apresentando tamanho variado entre 0,1 e 1 μm .

Na figura 21 estão representadas as imagens de TEM dos fotocatalisadores de Pd sintetizados pelo MRA. Nos itens b,c da figura estão as imagens do material a base de ZnO A e nos itens d,e, as imagens do material a base de ZnO B.

Figura 21 – Imagens de TEM dos fotocatalisadores de Pd sintetizados pelo MRA



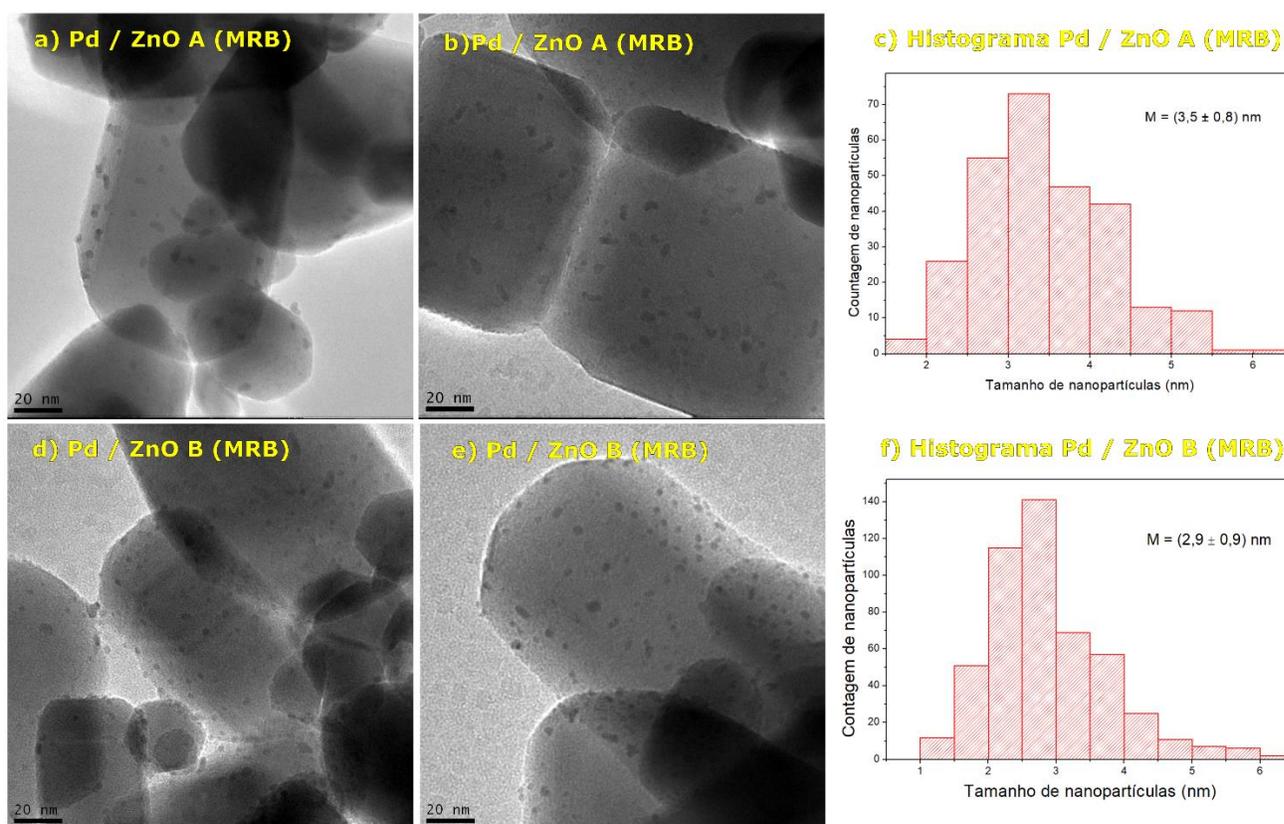
Fonte: Autor da dissertação.

As NP de Pd resultantes do MRA se apresentaram esféricas e com tamanho médio de 4,3 e 4,4 nm para os materiais a base de ZnO A e B, como pode ser observado nos respectivos histogramas apresentados nos itens c e f da figura 21, respectivamente.

Além disso, é possível notar a partir das imagens que um processo de aglomeração das NP foi favorecido nos dois fotocatalisadores sintetizados por este método.

Na figura 22 são apresentadas as Imagens dos fotocatalisadores de Pd sintetizados pelo MRB. Nos itens a,b da figura estão representadas as imagens de TEM do material a base de ZnO A, já nos itens d,e, as imagens do material a base de ZnO B. Foram identificadas NP no tamanho médio de 3,5 e 2,9 nm para os materiais a base de ZnO A e B respectivamente, como pode ser visto nos histogramas desses materiais apresentados nos itens c,f da figura 22.

Figura 22 – Imagens de TEM dos fotocatalisadores de Pd sintetizados pelo MRB



Fonte: Autor da dissertação.

Na comparação entre as imagens de TEM obtidas dos fotocatalisadores sintetizados pelos diferentes métodos (MRA e MRB) apresentadas nas figuras 21 e 22, respectivamente, nota-se uma pequena diferença de cerca de 1 nm quanto ao tamanho

das NP resultantes. Por outro lado, nota-se uma diferença considerável quanto ao grau de dispersão das NP sobre a superfície de ambos os ZnO (A e B) utilizados na confecção destes materiais. Tal diferença foi atribuída ao fato de que, diferente do MRA, no MRB é utilizado citrato de sódio como agente dispersante. A presença desta espécie no meio reacional pode ter evitado o processo de aglomeração das NP durante o processo de redução, favorecendo assim a produção de NP de Pd mais dispersas pela superfície dos ZnO.

5.2 Atividade fotocatalítica

Antes de apresentar e discutir os resultados fotocatalíticos obtidos vale-se ressaltar que em nenhuma das análises de atividade dos materiais preparados foi observada a produção de H₂ a partir da conversão fotocatalítica do CH₄ acoplada a produção de H₂ a partir da água. Em resultados preliminares realizados em nosso laboratório utilizando outros semicondutores como TiO₂ e Ga₂O₃, foi observado o H₂ como produto em quantidades apreciáveis utilizando o mesmo sistema de testes sob as mesmas condições de reação apresentadas nos testes dos materiais preparados para este trabalho. A não formação de H₂ para nossos fotocatalisadores a base de ZnO será discutida mais adiante no texto.

5.2.1 Atividade fotocatalítica dos materiais contendo 1% de carga metálica

Antes das medidas de atividade dos ZnO A e B puros e dos fotocatalisadores sintetizados, foi realizado um experimento utilizando apenas a água ultrapura e o CH₄ borbulhado a fim de se observar as possíveis reações fotoquímicas que podem ocorrer no sistema. Na presença de luz foi identificado como produto o CO₂, embora que em quantidades extremamente baixas. A identificação deste produto foi associada a reações fotoquímicas a partir do CH₄. Na figura 23a é possível se observar o perfil de produção dos produtos durante as corridas cromatográficas em $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$. Para a construção dos gráficos foi desconsiderada a primeira injeção cromatográfica por motivos de confiabilidade dos resultados. No eixo das abscissas são representadas as injeções

cromatográficas e após a segunda injeção o sistema passa a ser irradiado pela lâmpada de Hg. Após a nona injeção a lâmpada foi desligada de forma a se observar a diminuição de concentração dos produtos. Desta forma pode-se concluir que nenhuma quantidade considerável dentre os produtos analisados é identificada quando o sistema é irradiado na ausência de fotocatalisadores dispersos na água.

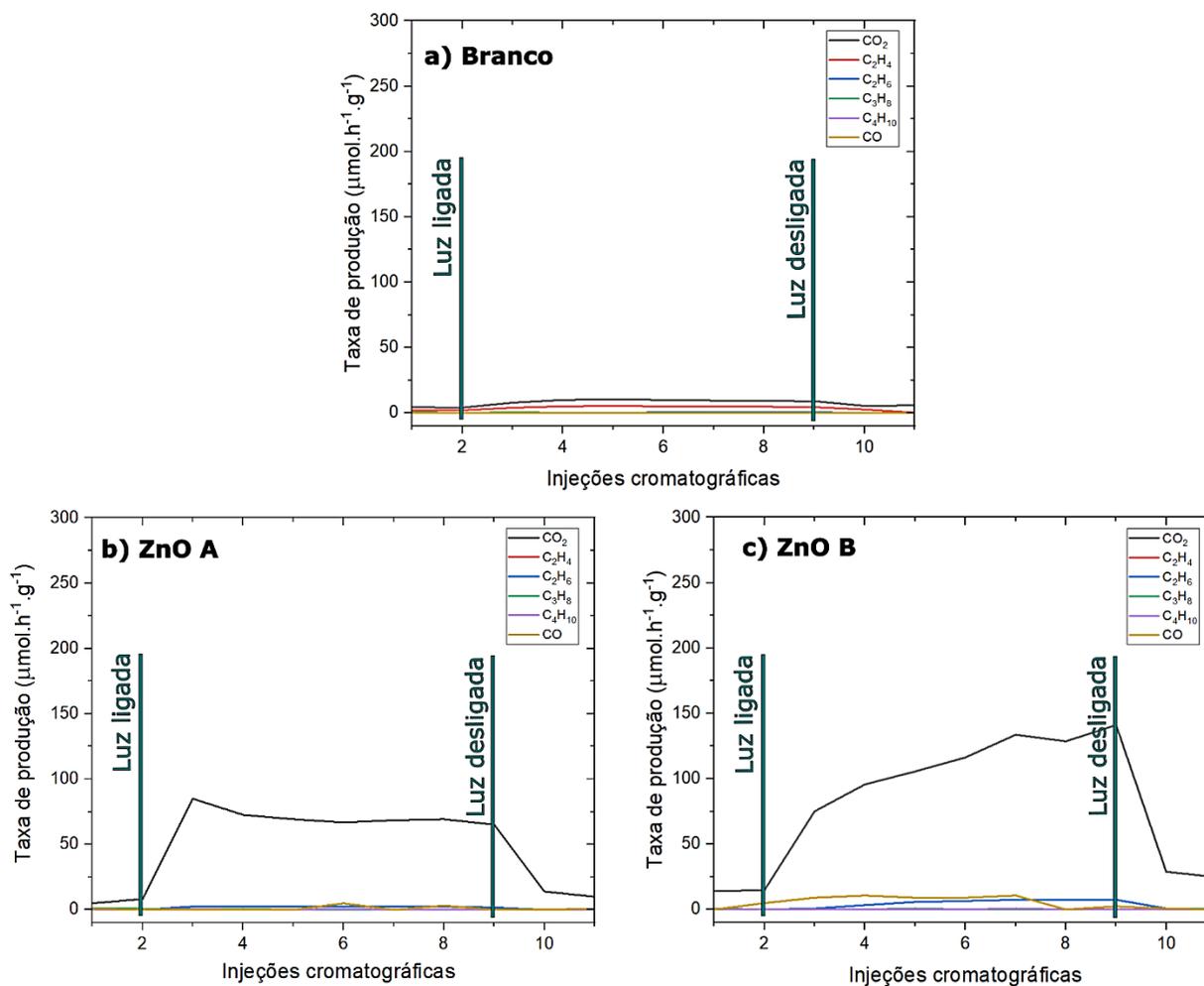
A adição de ambos os ZnO (A e B) ao sistema levou à um aumento considerável na quantidade média de CO₂ identificada quando sob irradiação. Para a medida com o ZnO A esta quantidade de CO₂ obtida foi sete vezes maior em relação à medida do sistema branco, já para o ZnO B essa quantidade foi onze vezes maior em relação ao sistema branco, como pode ser observado na tabela 8. Nesta são representadas as médias de produção de produtos durante as injeções cromatográficas com a luz acesa. Para o ZnO A puro foi identificado em média 70,7 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ de CO₂ e 2,6 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ de C₂H₆ durante irradiação. Já no ZnO B, 113,3 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ de CO₂ e 6,1 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ de C₂H₆.

Nos itens b,c da figura 23 fica clara a influência da luz no aumento da quantidade de CO₂ observada pela presença dos ZnO A e B, respectivamente. Esse aumento está relacionado à fotoatividade do ZnO que tem o papel de absorver a radiação e gerar o par elétron-lacuna, desta forma possibilitando a ativação do CH₄ e levando à ocorrência de reações que resultam em novos produtos.^[1,15-19] Entretanto o CO₂ não é um produto desejado e desta forma a adição de nanopartículas à superfície dos semicondutores se deu como uma estratégia para direcionar a seletividade do sistema à formação de outros produtos de maior interesse (C₂H₆, C₂H₄, C₃H₈, C₄H₁₀), além de proporcionar um aumento na fotoatividade dado que as taxas de conversão são muito baixas.^[20-48]

A diferença de fotoatividade entre os ZnO A e B podem estar associadas às diferenças na composição e estrutura desses materiais. Como visto na análise de varredura de XRF de ambas amostras foi possível observar a presença de Al₂O₃ em quantidades consideráveis no ZnO A, espécie que não foi identificada no ZnO B. Outro fator que pode ter influenciado nessa diferença se dá no tamanho das NP que estes materiais apresentam. Segundo o fabricante Sigma-Aldrich, o ZnO A possui tamanho médio de NP de 50 nm, já o ZnO B de 100 nm. Entretanto, como foi relatado por

MCLAREN, *et al.*^[58], a atividade fotocatalítica do ZnO sofre maior influência dada a morfologia e os planos cristalinos polares expostos em superfície do que propriamente pelo tamanho das NP. Sendo assim, suspeita-se que a diferença na atividade fotocatalítica dos ZnO A e B se dê por maior influência da diferença na composição desses materiais.

Figura 23 – Perfil de produção de produtos durante testes fotocatalíticos de a) branco, b) ZnO A pro e c) ZnO B puro



Fonte: Autor da dissertação.

YOON, *et al.*^[59] apresentaram dispositivos a base de ZnO dopado com Al_2O_3 e é interessante notar que os estados de aprisionamento das cargas fotoinduzidas do ZnO foi diminuído. Este fenômeno pode também ser um fator que influencie a diferença de

fotoatividade dos ZnO A e B visto que o aprisionamento de lacunas dificulta a recombinação de cargas ^[48] e permite um maior tempo de reação para entre estar e as espécies presentes no meio.

Tabela 8 Média de produção de produtos durante as injeções cromatográficas com a luz acesa

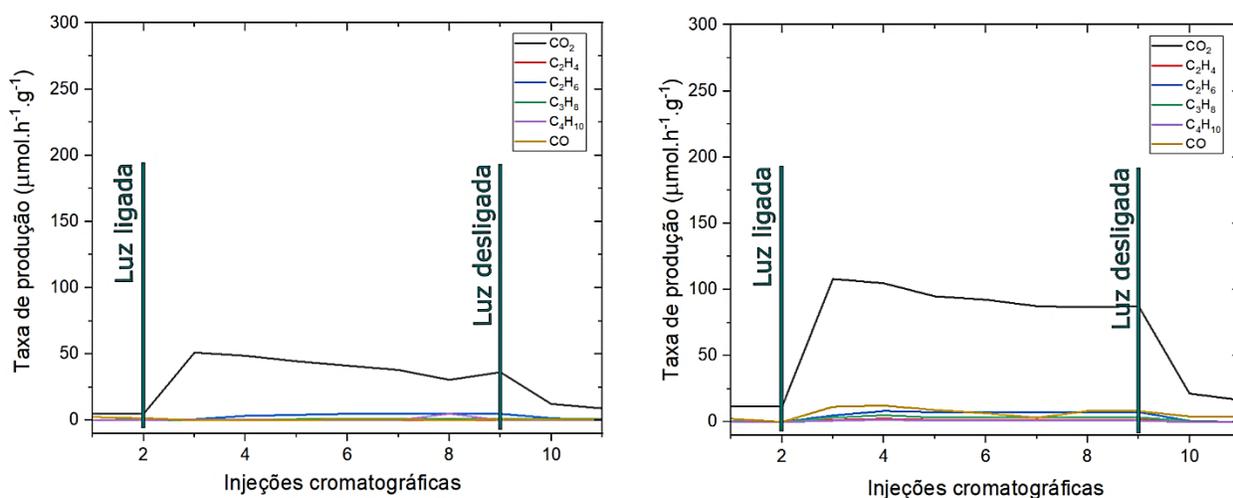
Fotocatalisadores	Valor médio de produtos obtidos durante irradiação ($\mu\text{mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$)					
	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	CO
Branco	9,4	-	-	-	-	-
ZnO A	70,7	-	2,6	-	-	1,3
ZnO B	113,3	-	6,1	-	-	7,9
Au (1,0%) ZnO A MRB	41,3	-	4,4	-	-	-
Au (1,0%) ZnO B MRB	94,1	1,8	7,9	3,7	-	9,2
Pt (1,0%) ZnO A MRA	88,5	-	2,6	-	-	4,6
Pt (1,0%) ZnO B MRA	56,9	-	1,9	-	-	4,0
Ag (1,0%) ZnO A MRA	64,8	-	6,9	-	-	1,7
Ag (1,0%) ZnO B MRA	382,5	-	76,3	3,8	-	25,2
Ag (1,0%) ZnO A MRB	87,9	-	9,5	-	-	3,4
Ag (1,0%) ZnO B MRB	172,2	-	21,0	-	-	21,7
Pd (1,0%) ZnO A MRA	115,4	-	52,8	-	-	3,8
Pd (1,0%) ZnO B MRA	213,5	1,7	61,8	-	-	4,3
Pd (1,0%) ZnO A MRB	166,8	3,8	133,8	-	-	4,7
Pd (1,0%) ZnO B MRB	334,4	14,6	320,1	-	-	3,4

Fonte: Autor da dissertação.

Como pode ser observado na tabela 8, a deposição de nanopartículas de Au pelo MRB em ambos os ZnO (A e B) não apresentou alteração satisfatória na produção dos produtos desejados quando comparado aos respectivos ZnO puros. Na figura 24 é representado o perfil de produção de produtos durante testes fotocatalíticos de Au/ZnO A (MRB) e Au/ZnO B (MRB) nos itens a e b, respectivamente. Diferente dos materiais a

base de Au/ZnO publicados na literatura, [31,45-46] a presença das NP de Au não se mostrou eficiente no aumento da atividade fotocatalítica dos ZnO no sistema testado. Para o ZnO A foi observada uma diminuição na atividade fotocatalítica para a produção de CO₂. Já no ZnO B, a fotoatividade se mostrou constante quando comparada à do semiconductor puro. Entretanto, quantidades discretas de C₂H₄ e C₃H₈ foram identificadas durante o teste deste material. O aparecimento dessas espécies sugere que um processo de acoplamento foi favorecido pela presença das NP de Au no ZnO B, porém em quantidades insatisfatórias. A diferença observada no papel do Au para os materiais preparados e aqueles publicados na literatura foi associada à fonte de luz utilizada. Isso porquê os trabalhos analisados utilizam uma fonte de Xe a qual abrange boa parte da faixa visível do espectro. Desta forma o efeito de RPSL é favorecido e a atividade fotocatalítica é aumentada. Uma vez que a fonte de luz utilizada neste trabalho é de Hg, a maior parte da radiação se deu na faixa UV do espectro, o que pode ter limitado a sinergia entre as NP de Au e os ZnO (A e B).

Figura 24 – Perfil de produção de produtos durante testes fotocatalíticos de a) Au/ZnO A (MRB) e b) Au/ZnO B (MRB)

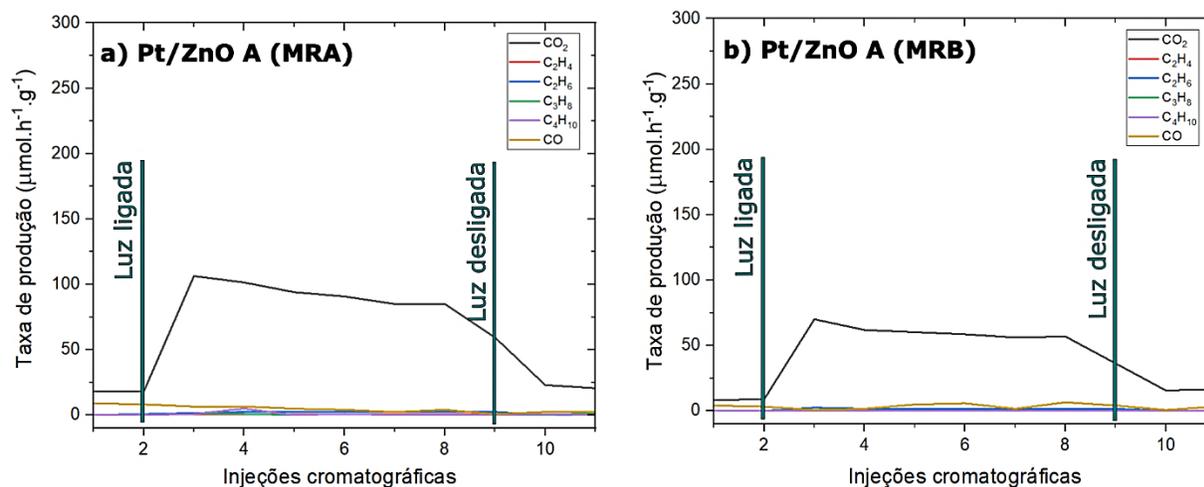


Fonte: Autor da dissertação.

Os materiais contendo NP de Pt sintetizados pelo MRA também não apresentaram alguma melhora significativa para a conversão fotocatalítica de CH₄ quando comparados os resultados de fotoatividade dos ZnO (A e B) puros com aqueles

obtidos por estes materiais, como pode ser visto pelos dados da tabela 8. Na figura 25 a,b são representados os perfis de produção de produtos durante testes fotocatalíticos dos materiais de Pt/ZnO A e B sintetizados pelo MRA, respectivamente.

Figura 25 – Perfil de produção de produtos durante testes fotocatalíticos de a) Pt/ZnO A (MRA) e b) Pt/ZnO B (MRA)



Fonte: Autor da dissertação.

Na pesquisa bibliográfica realizada não foram encontrados fotocatalisadores a base de NP de Pt/ZnO para a conversão fotocatalítica do CH_4 . Entretanto, Yu, *et. al.*^[49] apresentaram um fotocatalisador de Pt/ TiO_2 em um sistema sólido-líquido-gás, similar ao usado neste trabalho, onde foi observada a produção de C_2H_6 promovida pela presença de NP de Pt na superfície do semicondutor. Este efeito não foi observado nos materiais produzidos a base de Pt/ZnO, onde as NP de Pt pareceram atrapalhar o processo de conversão de CH_4 , principalmente no ZnO B, como é observado pelos dados da tabela 8.

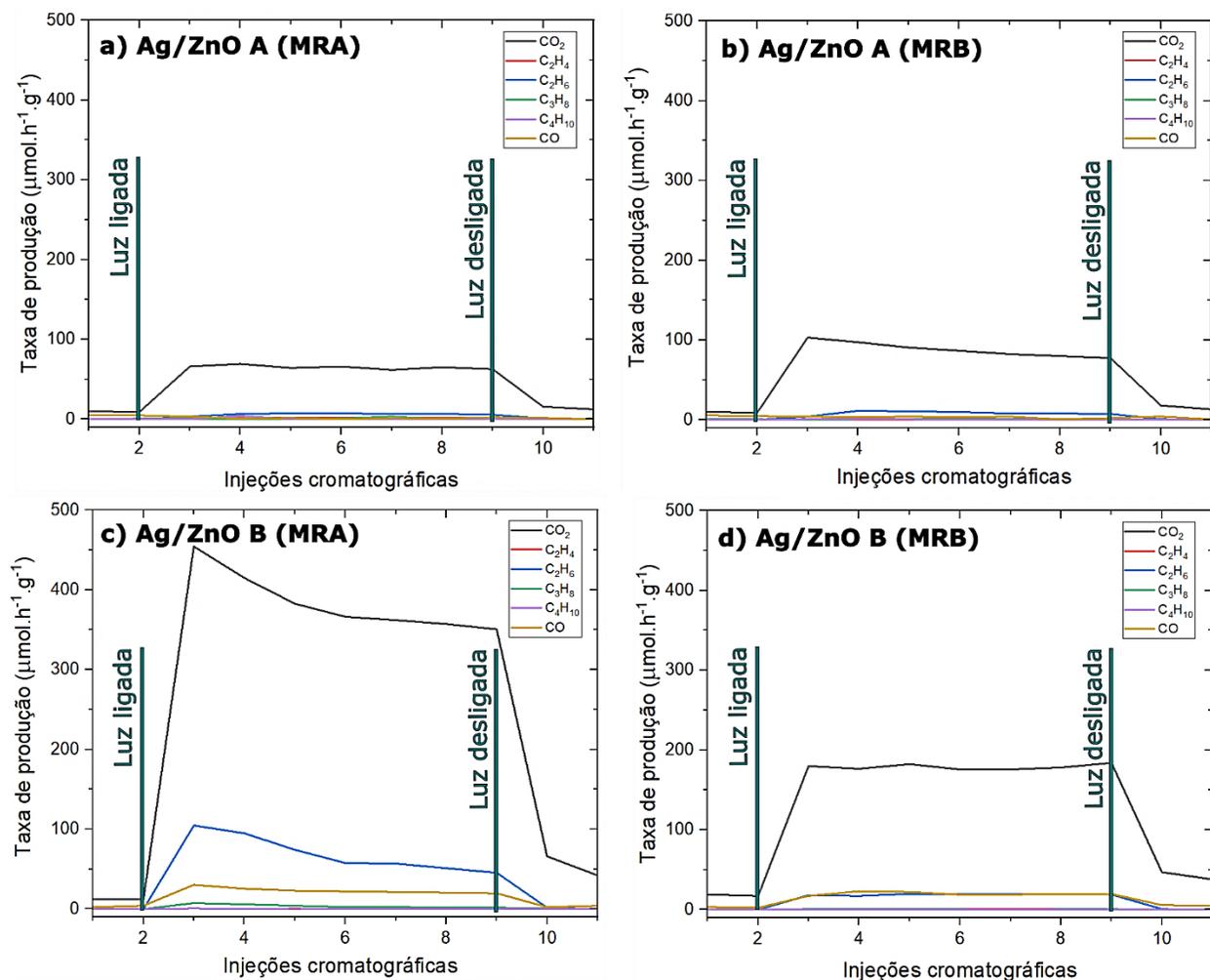
Na figura 26 é representado o perfil de produção de produtos durante os testes fotocatalíticos dos materiais contendo NP de Ag. Nos itens a,b desta figura tem-se as análises dos materiais a base de ZnO A sintetizados pelos MRA e MRB, respectivamente. Já nos itens d,e da figura 26 estão representadas as análises dos materiais a base de ZnO B sintetizados pelos MRA e MRB, respectivamente. A partir do

perfil de produção de produtos dos materiais a base de ZnO A, em conjunto com os dados da média de produção de produtos destes materiais apresentados na tabela 8, pode-se observar que as NP de Ag não promoveram nenhuma alteração significativa quanto à fotoatividade e aos produtos identificados nos testes fotocatalíticos se comparados ao teste do ZnO A puro.

Já os materiais contendo Ag a base de ZnO B sintetizados por ambos os métodos (MRA e MRB) sofreram alterações mais significativas de atividade e seletividade de produtos identificados quando comparados aos testes fotocatalíticos do ZnO B puro. Dentre estes materiais, o que se destaca é o sintetizado pelo MRA que apresentou um aumento de quase quatro vezes na atividade do semicondutor puro. De qualquer forma, o CO₂ continuou sendo o produto principal em uma quantidade de 382,5 76,3 μmol.h⁻¹.g⁻¹, com seletividade de 78%. Como produto secundário foi identificado o C₂H₆ na quantidade de 76,3 μmol.h⁻¹.g⁻¹. O fotocatalisador de mesma composição sintetizado pelo MRB se apresentou menos fotoativo, com apenas o dobro de atividade em relação ao ZnO B puro, entretanto a seletividade para CO₂ se manteve em cerca de 80% com C₂H₆ também como produto secundário. Nesses materiais também foi observado um leve aumento na taxa de produção de CO. Em contraste com o material de composição similar para a conversão fotocatalítica de CH₄ apresentado por CHEN, *et.at.*^[27] o CO₂ também foi identificado como produto principal, por mais que em um sistema diferente sob condições distintas das utilizadas neste trabalho.

Vale-se ressaltar que dentre os materiais preparados, aqueles contendo NP de Ag mostraram-se interessantes no quesito fotoatividade para a conversão de CH₄, por mais que altamente seletivos para CO₂. Uma forma de contornar tal problema se daria em novas metodologias que pudessem resultar em diferentes tamanhos e morfologias de NP de Ag de forma a se encontrar um material que promova uma maior seletividade para reações de conversão de CH₄ e H₂O em produtos desejados.

Figura 26 – Perfil de produção de produtos durante testes fotocatalíticos de a) Ag/ZnO A (MRA), b) Ag/ZnO A (MRB), c) Ag/ZnO B (MRA) e d) Ag/ZnO B (MRB)



Fonte: Autor da dissertação.

Dentre os fotocatalisadores preparados, os materiais contendo Pd foram os que mais promissores na conversão fotocatalítica de CH_4 e H_2O . Na figura 27 é representado o perfil de produção de produtos durante testes fotocatalíticos dos materiais de Pd. Para todos os materiais contendo esse metal foi observado um aumento na taxa de produção de C_2H_6 quando irradiados.

Ambos os materiais preparados pelo MRA apresentaram uma melhora significativa na produção de C_2H_6 , como pode ser observado nos dados da tabela 8. Para o fotocatalisador de Pd/ZnO A (MRA) foi atingida uma média de $115,4 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ de CO_2

e $52,8 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ de C_2H_6 , com seletividades de 67% e 31%, respectivamente. Já para o material de Pd/ZnO B (MRA) foi observado um aumento na fotoatividade, entretanto uma seletividade alta para CO_2 . Em média foram identificados $213,5 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ de CO_2 e $61,8 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ de C_2H_6 durante a irradiação, com seletividades de 76% e 22%, respectivamente.

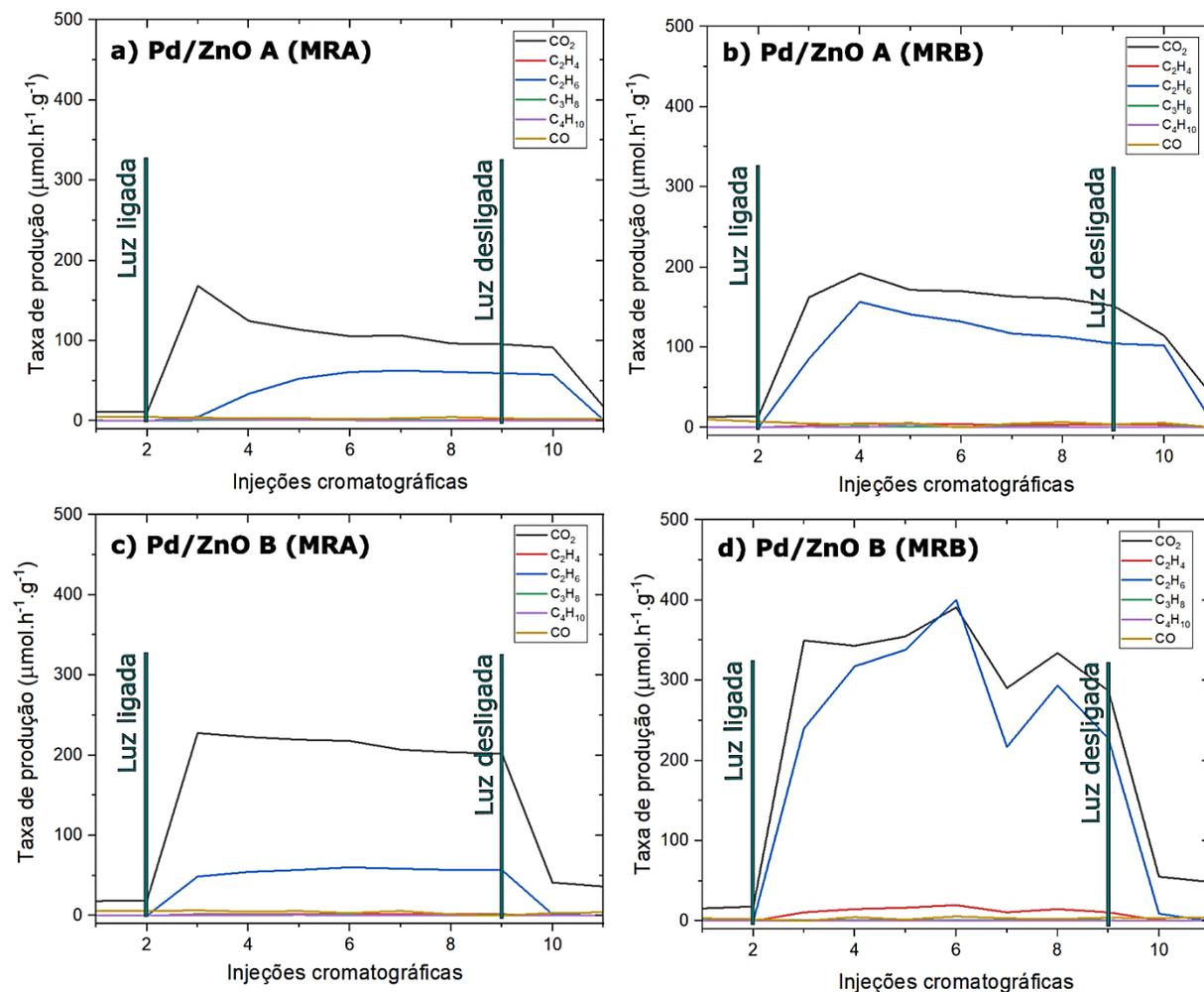
Os materiais de Pd preparados pelo MRB se mostraram ainda mais ativos e seletivos para C_2H_6 quando comparados pelos preparados pelo MRA. Para o fotocatalisador a base de ZnO A foi identificado em média, durante a irradiação, $166,8 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ de CO_2 e $133,8 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ de C_2H_6 , com seletividades de 54% e 43%, respectivamente. Além disso, foi identificada uma pequena quantidade de C_2H_4 de $3,8 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$.

Na comparação de fotoatividade entre os materiais de Pd/ZnO A preparados pelos MRA e MRB observa-se um aumento de cerca de $100 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ de produtos totais pelo material preparado pelo MRB. Além disso, um aumento na seletividade de C_2H_6 de 31% para 45% é identificado no teste fotocatalítico deste material. Esses dados podem ser observados na tabela 8 e na comparação dos perfis de produção de produtos durante os testes fotocatalíticos destes materiais representados nas figuras 27a,b, respectivamente.

O fotocatalisador de composição Pd/ZnO B sintetizado pelo MRB foi o material que se destacou em atividade e seletividade para C_2H_6 . Durante a irradiação, foi identificada a taxa de produção média de $334,4 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ de CO_2 e $320,1 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ de C_2H_6 . Além disso, a presença de $14,6 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ de C_2H_4 também foi observada. Tais dados podem ser confirmados na tabela 8.

Na comparação entre os fotocatalisadores a base de ZnO A sintetizados pelos MRA e MRB, observa-se uma grande diferença quanto à seletividade dos produtos identificados. A seletividade para a produção de CO_2 durante irradiação cai de 76% para 52% do material sintetizado pelo MRA para o sintetizado pelo MRB. Já a seletividade para produção de C_2H_6 aumenta de 22% para 45%. Quanto à fotoatividade, o material preparado pelo MRB apresentou mais que o dobro do que o preparado pelo MRA. Essas comparações ficam claras pelos gráficos apresentados nas figuras 27 c,d.

Figura 27 – Perfil de produção de produtos durante testes fotocatalíticos de a) Pd/ZnO A (MRA), b) Pd/ZnO A (MRB), c) Pd/ZnO B (MRA) e d) Pd/ZnO B (MRB)



Fonte: Autor da dissertação.

A diferença observada em atividade e seletividade dos fotocatalisadores de Pd similares sintetizados pelos diferentes métodos de síntese (MRA e MRB) se mostrou considerável. Na análise dos dados de caracterização realizados pelas diferentes técnicas previamente apresentadas destes materiais, observa-se que a maior diferença entre eles se dá no grau de dispersão das NP de Pd sobre a superfície dos ZnO (A e B). Essa diferença fica clara pelas imagens de MET desses materiais apresentadas na figura 22. Tais imagens sugerem a ocorrência de um processo de aglomeração das NP de Pd durante a síntese pelo MRA.

Para o fotocatalisador similar apresentado por JIANG, *et al.* [46] composto de NP de Pd/Au/ZnO, observa-se que a produção de C₂H₆ e C₂H₄ também é favorecida, porém em quantidades menores. A comparação não é justa uma vez que uma série de diferenças entre o sistema de reação utilizado por JIANG, *et al.* e o sistema utilizado neste trabalho são observadas como a fonte de luz, o tipo de sistema fotocatalítico, a massa de fotocatalisador, as espécies presentes na reação, entre outras. De qualquer forma, pode-se constatar com certa segurança que existe uma sinergia entre NP de Pd e ZnO na conversão fotocatalítica de CH₄ para C₂H₆.

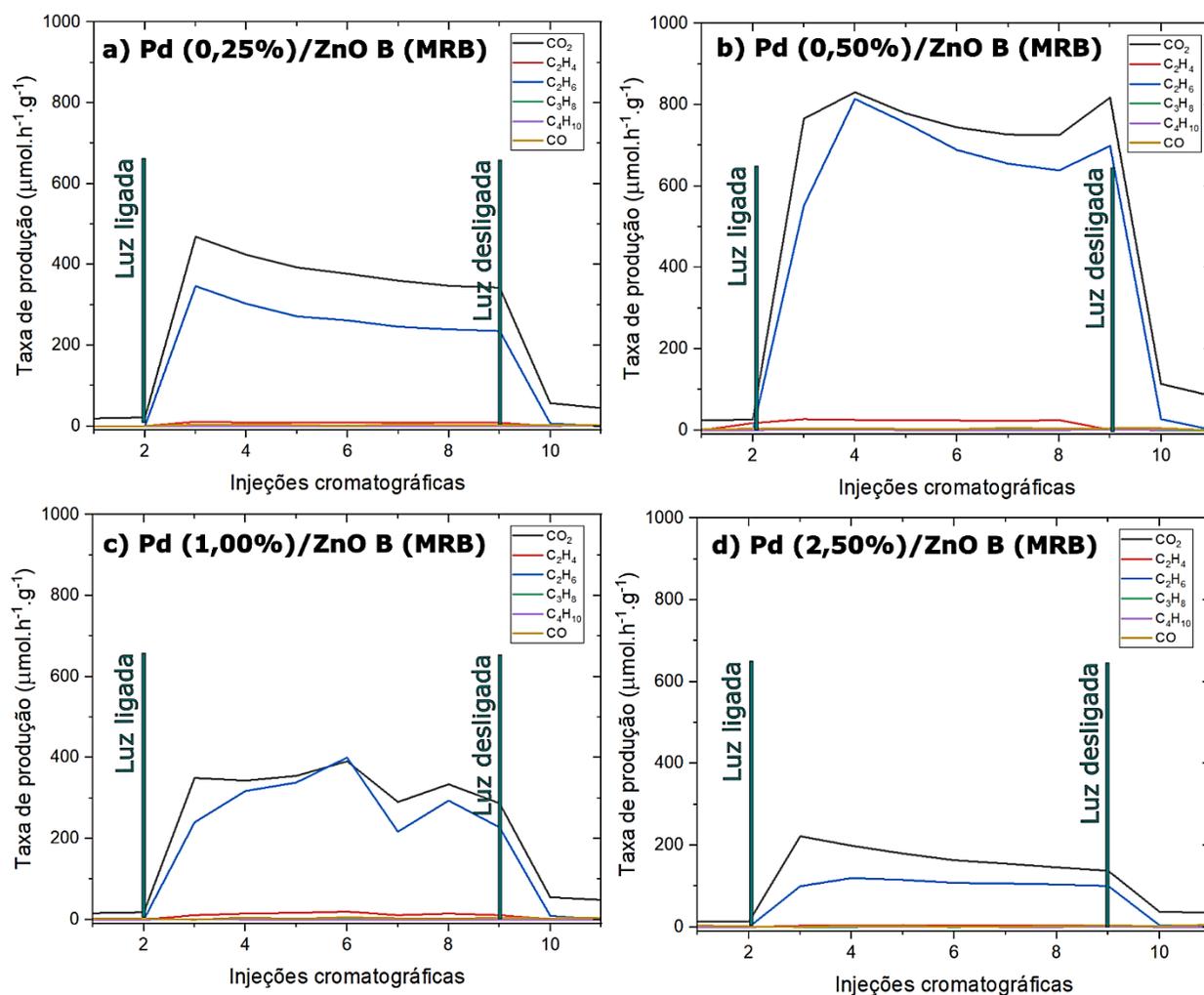
5.3 Variação da carga metálica nos fotocatalisadores de Pd

Uma vez que, dentre os materiais preparados e testados, o fotocatalisador composto de Pd/ZnO B sintetizado pelo MRB foi o material que se destacou em termos de atividade fotocatalítica e seletividade para produtos desejados, foram preparados materiais variando-se a concentração de Pd depositado na superfície do ZnO B a fim de se observar a dependência que a conversão fotocatalítica do CH₄ bem como a seletividade para C₂H₆ tem acerca da carga metálica do fotocatalisador. Foram sintetizados fotocatalisadores nas concentrações nominais em massa de Pd de 0,25% ; 0,50% ; 1,00% ; 2,50%. As análises de XRF destes materiais as quais esclareceram a quantidade real depositada de Pd nestes fotocatalisadores foi apresentada na tabela 7.

Na figura 28 é apresentado o perfil de produção de produtos durante testes fotocatalíticos dos materiais contendo as diferentes concentrações de Pd em ZnO B sintetizados pelo MRB. Já na tabela 9 é apresentada a média de produção de produtos durante as injeções cromatográficas com a luz acesa desses fotocatalisadores. A partir dos dados da tabela 9, é perceptível que a quantidade de Pd depositada na superfície do ZnO afeta diretamente a taxa de formação dos produtos. O material contendo Pd 0,50% em massa apresentou o melhor desempenho dentre as concentrações testadas. Vale-se ressaltar que um aumento na carga de Pd em relação ao material de 0,50%, causou uma diminuição no desempenho e provavelmente contribui para o processo de recombinação dos portadores de carga ao invés de promover a separação de cargas. [60]

Isso pode ser observado nas taxas de produtos obtidas nos testes de fotoatividade dos materiais de concentração 1,00% e 2,50% de Pd.

Figura 28 – Perfil de produção de produtos durante testes fotocatalíticos de a) Pd(0,25%)/ZnO B (MRB), b) Pd(0,50%)/ZnO B (MRB), c) Pd(1,00%)/ZnO B (MRA) e d) Pd(2,50%)/ZnO B (MRB)



Fonte: Autor da dissertação

Tabela 9 – Média de produção de produtos durante as injeções cromatográficas com a luz acesa dos fotocatalisadores com diferentes concentrações de Pd em ZnO B sintetizados pelo MRB

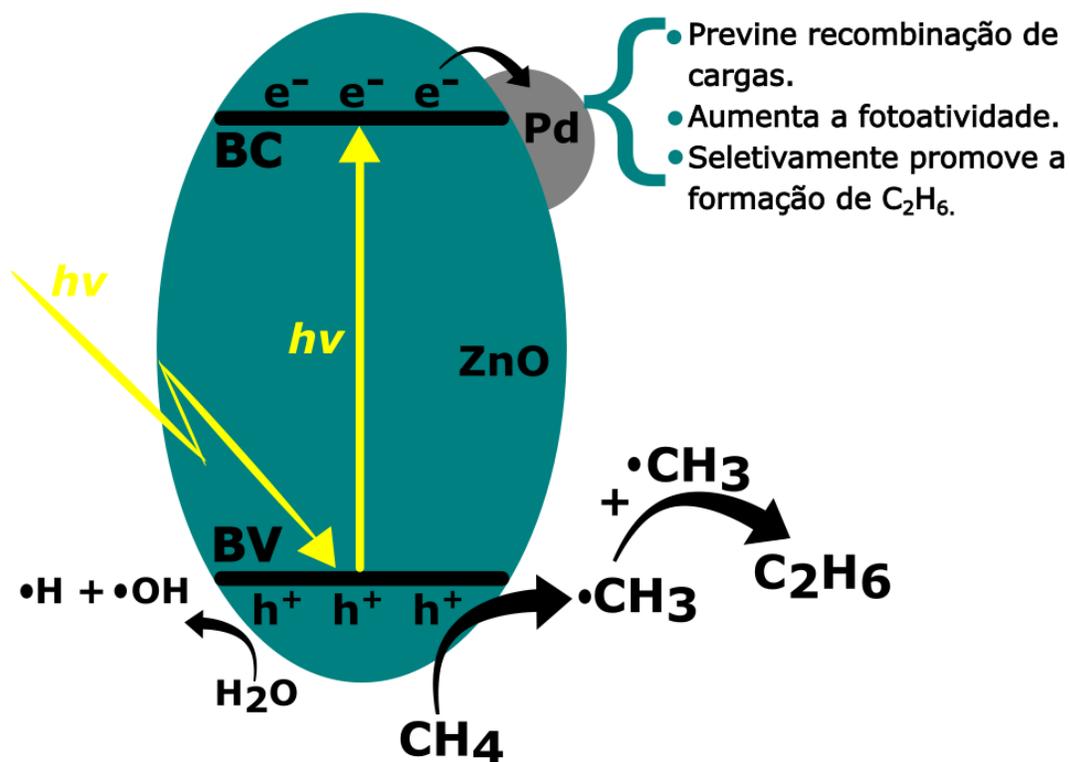
Fotocatalisadores / Método de Síntese	Valor médio de produção de produtos durante irradiação ($\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$)				Seletividade (%)			
	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	CO
Branco	9	-	-	-	100	-	-	-
ZnO B Puro	113	-	5	7	89,9	-	4,4	5,7
Pd (2,50%)/ZnO B (MRB)	200	5	126	2	60,0	1,5	37,7	0,8
Pd (1,00%)/ZnO B (MRB)	336	14	291	3	52,1	2,2	45,2	0,5
Pd (0,50%)/ZnO B (MRB)	770	24	686	4	51,9	1,6	46,2	0,3
Pd (0,25%)/ZnO B (MRB)	387	9	272	3	57,7	1,3	40,5	0,5

Fonte: Autor da dissertação

A amostra composta de Pd (0,50%) / ZnO B sintetizada pelo MRB apresentou uma taxa de formação de C₂H₆ de 686 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ e uma taxa de formação de C₂H₄ de 24 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ com uma seletividade para C₂H₆ de 46%. Para todas as amostras de Pd/ZnO preparadas por BRM, foi observada uma razão molar C₂H₆:CO₂ de aproximadamente 1:1. Usando Pd/TiO₂ como fotocatalisador, Li e Yu [22] atingiram uma taxa de formação de C₂H₆ de 55 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ com uma razão molar C₂H₆:CO₂ de aproximadamente 2,5:1, e uma taxa de produção de H₂ de 122 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$. Como foi especificado anteriormente, nenhuma produção de H₂ foi observada nos testes fotocatalíticos para todos os fotocatalisadores preparados. Um resultado semelhante foi descrito recentemente para o acoplamento não oxidativo de CH₄ usando ZnO como fotocatalisador, que mostrou produção de C₂H₆, mas nenhuma produção de H₂. Já para fotocatalisadores de TiO₂ e Ga₂O₃ no mesmo sistema obteve-se H₂ a partir do CH₄. Resultados semelhantes foram observados em testes preliminares no sistema fotocatalítico utilizado neste trabalho onde observou-se o mesmo fenômeno. Os autores sugerem que o ZnO possivelmente foi reduzido pelo H₂ na irradiação. [61]

Li e Yu ^[22] propuseram um mecanismo para fotocatalisadores de Pd/TiO₂. Inicialmente, a água foi ativada por buracos formando os radicais •OH, que reagem com a molécula de CH₄, formando os radicais •CH₃ que foram responsáveis pela formação dos produtos C₂. Também foi inferido que a produção de H₂ se dá principalmente a partir da água e que o Pd atua como armadilha de elétrons para evitar sua recombinação com lacunas. Recentemente, SONG, *et.al.* ^[45] mediram a geração de radicais •OH em nanopartículas metálicas (Pt, Pd, Au ou Ag) suportadas em TiO₂ e ZnO por fotoluminescência. Os autores mostraram que fotocatalisadores metal/TiO₂ foram mais eficientes que metal/ZnO na produção de radicais •OH. Com base nesses resultados, é possível que no sistema fotocatalítico estudado, usando fotocatalisadores Pd/ZnO, o CH₄ seja preferencialmente ativado diretamente pelos buracos ao invés de indiretamente por radicais •OH, conforme mostrado no esquema da Figura 29.

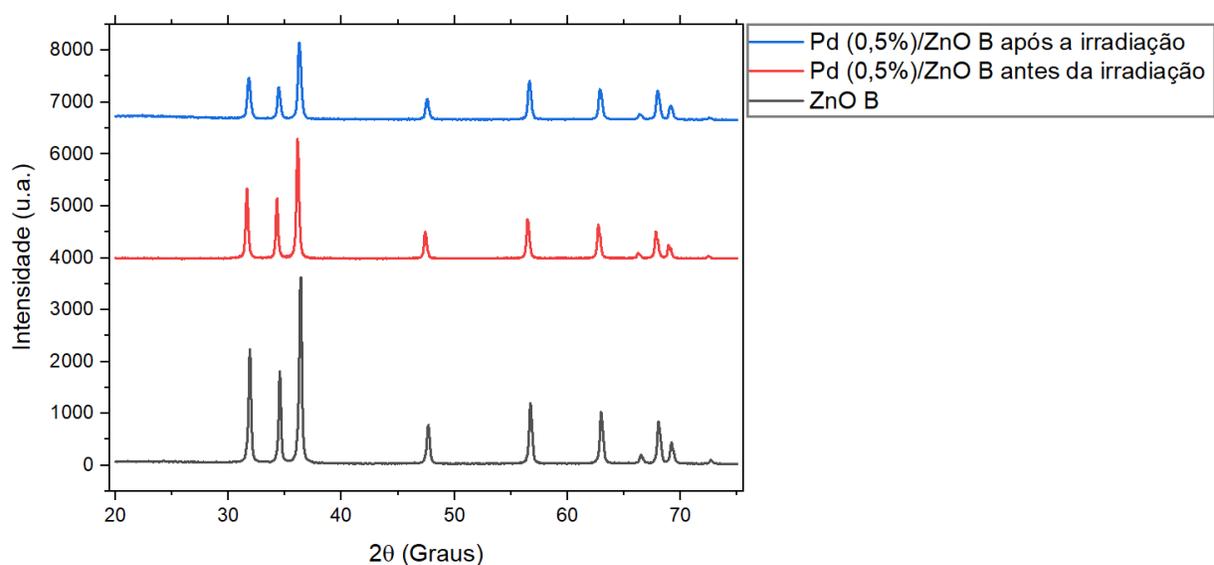
Figura 29 – Esquema de conversão fotocatalítica do CH₄ por fotocatalisador de Pd/ZnO



Fonte: Autor da dissertação

Para elucidar se ocorrem transformações no material após o teste fotocatalítico o fotocatalisador de Pd(0,50%)/ZnO B sintetizado pelo MRB disperso no meio reacional foi recuperado por centrifugação e seco em estufa a 80°C com o intuito de se analisar o material pós reação fotocatalítica. Foram realizadas análises de XRD e XPS no material recuperado e, como pode ser observado na figura 30, nenhuma diferença foi observada no padrão de difração obtido no material pós reação quando comparado com o difratograma do material antes a reação.

Figura 30 – XRD do fotocatalisador Pd(0,50%)/ZnO B (MRB) após irradiação

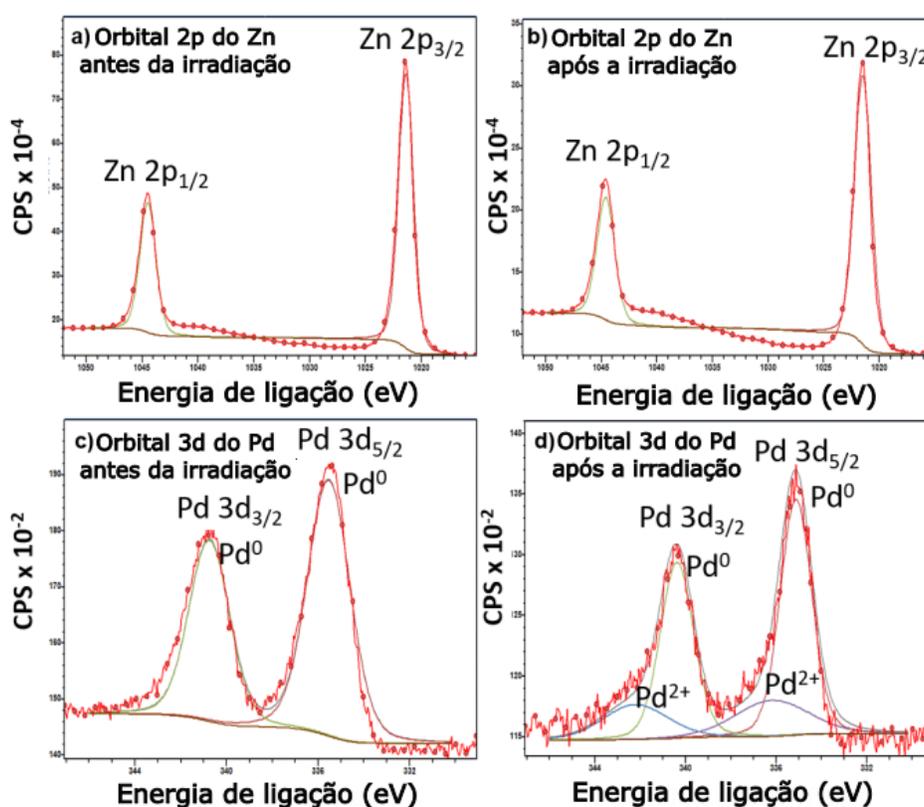


Fonte: Autor da dissertação

Já a análise XPS foi utilizada para determinar o estado químico dos elementos em superfície nas amostras antes e depois da irradiação, conforme mostrado na Figura 29. A Figura 29a mostra a região Zn $2p_{3/2}$ e $2p_{1/2}$ da amostra antes da irradiação, correspondendo a 1021,41 eV e 1044,53 eV de energia de ligação, respectivamente. Para a mesma amostra após o teste fotocatalítico, as energias de ligação mostram uma ligeira mudança para 1021,50 eV e 1044,62 eV, respectivamente. ^[62] A diferença de ~ 23,1 eV entre eles indica a presença de Zn no estado de oxidação +2 antes e depois dos experimentos de irradiação. Os picos localizados em 335,48 e 340,76 eV são atribuídos ao Pd 3d em seu estado químico Pd⁰, sem estados de oxidação +2 e +4, como

apresentado na figura 31c. Após a irradiação, esses picos mudaram para 335,14 e 340,38 eV, respectivamente. Foi identificado Pd²⁺ em superfície após a reação fotocatalítica. Este resultado demonstra que durante o processo de conversão fotocatalítica de CH₄ para C₂H₆ o Pd é oxidado.

Figura 31 – XPS do fotocatalisador Pd(0,50%)/ZnO B (MRB) dos orbitais a) 2p do Zn antes da irradiação e b) após irradiação, c) orbitais 3d do Pd antes da irradiação e d) após a irradiação



Fonte: Autor da dissertação

Recentemente, CHANG, *et al.* apresentaram diferentes fotocatalisadores a base de Pd⁰ e Pd²⁺ / ZnWO₄ e compararam a influência dessas espécies na conversão fotocatalítica de monóxido de nitrogênio (NO).^[65] Segundo os autores, o Pd metálico atua como uma reserva de elétrons que previne a recombinação de cargas. Por mais que neste trabalho não foram realizadas técnicas de caracterização *in situ* para estudos aprofundados do mecanismo de reação, a identificação de Pd²⁺ no fotocatalisador de

Pd(0,5%)/ZnO B (MRB) após a irradiação é um indicio da participação ativa deste metal no processo de conversão fotocatalítica do CH₄. Uma vez que o CO₂ foi identificado em maior quantidade dentre os produtos obtidos, é plausível que o Pd contribua em alguma etapa do processo de oxidação total de CH₄ para CO₂ doando elétrons.

De qualquer forma, como etapas futuras para este trabalho seriam apreciáveis testes de irradiação de longa duração para se observar a estabilidade dos materiais após períodos extensos de exposição à irradiação. Além disso, através de técnicas de caracterização *in situ* poderiam se esclarecer informações quanto ao mecanismo de conversão fotocatalítica de CH₄ e H₂O em hidrocarbonetos de maior cadeia.

6 CONCLUSÕES

Os fotocatalisadores de Pt sintetizados pelo MRA resultaram em NP de Pt com forma indefinida e tamanho médio de 3 nm. Além disso, a aderência de 1% de Pt em ambos os ZnO (A e B) foi completa. Já pelo MRB foi possível se preparar NP de Au pequenas e esféricas com uma boa dispersão pela superfície de ambos ZnO (A e B) e tamanho médio de 5 nm. As NP de Au também apresentaram completa aderência na superfície dos ZnO na concentração de 1%. Já na preparação de NP de Ag pode-se concluir que ambos os métodos obtiveram sucesso na deposição deste metal na superfície de ambos ZnO, embora que com tamanho e morfologia indefinidos.

Para os fotocatalisadores de Pd foi observado que a partir do MRA foram obtidas NP com tamanho médio de 4 nm em ambos os ZnO. Através das imagens de MET desses materiais relatou-se que foi promovido um processo de aglomeração das NP. Já os materiais similares preparados por MRB a base de NP de Pd resultaram em partículas com tamanho médio de 3 nm e boa dispersão pela superfície dos ZnO.

Foi observado que na ausência de fotocatalisadores no meio aquoso, quantidades insignificantes de CH_4 são convertidas para CO_2 quando o sistema é irradiado. A adição do ZnO ao sistema levou à um aumento na produção de CO_2 . Dentre os ZnO testados (A e B), o material com menor tamanho médio de NP e dopagem de Al_2O_3 (ZnO A) se apresentou menos fotoativo em relação ao semicondutor de maior pureza e tamanho de NP (ZnO B). Dentre todos os fotocatalisadores preparados, em nenhum deles foi observado H_2 como produto de reação, diferentemente de outros fotocatalisadores a base de semicondutores diferentes como TiO_2 e Ga_2O_3 .

A adição de NP de Pt preparadas pelo MRA em ambos os ZnO não apresentou nenhuma diferença significativa quanto a fotoatividade e seletividade de produtos na conversão fotocatalítica de CH_4 sob as condições analisadas. A adição de NP de Au pelo MRB também não apresentou nenhuma diferença significativa na fotoatividade dos ZnO, embora tenham alterado levemente a seletividade do sistema para a produção de hidrocarbonetos de cadeia mais longa.

A adição de NP de Ag preparadas por ambos os métodos de síntese (MRA e MRB) depositadas no ZnO A também não apresentou uma melhora significativa na fotoatividade deste semicondutor. Já as NP de Ag depositadas no ZnO B preparadas por ambos os métodos apresentaram uma mudança significativa na fotoatividade quando comparada a do material puro. Entretanto, a seletividade de 80% para a produção de CO_2 foi observada. Já como produto secundário obteve-se C_2H_6 .

Os fotocatalisadores contendo Pd apresentam fotoatividade considerável e seletividade para a produção de C_2H_6 a partir do CH_4 . Os materiais preparados pelo MRA apresentaram menor atividade, o que foi associado à aglomeração das NP produzidas. Quando mais aglomeradas, o processo de recombinação de cargas é favorecido e a fotoatividade do material diminui. Os materiais de Pd preparados pelo MRB apresentaram uma razão molar na produção de $\text{CO}_2:\text{C}_2\text{H}_6$ a partir do CH_4 de quase 1:1, atingindo uma taxa de formação de C_2H_6 de $686 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$. Foi observado que a atividade fotocatalítica do material Pd/ZnO B (MRB) sofre influencia da carga metálica depositada em superfície. Dentre as concentrações testadas, o material contendo 0,50% de Pd apresentou a melhor performance. Por fim, análises de XRD e XPS realizadas no fotocatalisador Pd(0,5%)/ZnO B (MRB) recuperado após irradiação revelaram uma razoável estabilidade química do material dentro do período analisado.

Publicações derivadas deste trabalho

Trabalhos publicados em anais de congressos:

1. MACHADO, A. P. Photocatalytic methane conversion over Pd/ZnO photocatalysts under mild conditions. In: **CINE Conference 2022**. Campinas - SP, 2022.
2. MACHADO, A. P. Methane Conversion into add-valued chemicals. In: **5th CINE-M2P workshop**. São Paulo - SP, 2022.

Artigos em periódicos:

1. JANUARIO, E. R. *et al.* Methane Conversion Under Mild Conditions Using Semiconductors and Metal-Semiconductors as Heterogeneous Photocatalysts: State of the Art and Challenges. **Frontiers in Chemistry**, v. 9, 30 jun. 2021.
2. MACHADO, A. P. *et al.* Photocatalytic methane conversion over Pd/ZnO photocatalysts under mild conditions. **Methane**, 2022 (Submetido)

7 REFERÊNCIAS

- [1] YULIATI, L.; YOSHIDA, H. Photocatalytic conversion of methane. **Chemical Society Reviews**, v. 37, p. 1592–1602, 2008.
- [2] U. S. DEPARTMENT OF ENERGY: Banco de Dados. **Hydrogen Strategy: Enabling a Low-Carbon Economy**. Jul. 2020. Disponível em: <https://www.energy.gov/sites/prod/files/2020/07/f76/USDOE_FE_Hydrogen_Strategy_July2020.pdf> Acesso em: 06 Jun. 2022
- [3] INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE. In: CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS **Climate Change 2021: The Physical Science Basis**. Disponível em: < <https://www.ipcc.ch/report/ar6/wg1/#FullReport/>> Acesso em: 19 ago. 2021.
- [4] ZENG, J.; XIONG, Z.; ZHANG, H. *et al.* Nonoxidative dehydrogenation and aromatization of methane over W/HZSM-5-based catalysts. **Catalysis Letters**, v. 53, p. 119–124, 1998.
- [5] HA, V, T.T.; *et al.* Aromatization of methane over zeolite supported molybdenum: active sites and reaction mechanism. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 181, p. 283-290, 2002.
- [6] QI, S.; YANG, B. Methane aromatization using Mo-based catalysts prepared by microwave heating. **Catalysis Today**, v. 98, p. 639-645, 2004.
- [7] NAM, K.; *et al.* Enhanced reactivity and stability in methane dehydro-aromatization over Mo/HZSM-5 physically mixed with NiO. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 296, 2021.
- [8] MENDONZA, H. R.; *et al.* Ultrasound-Assisted Preparation of Mo/ZSM-5 Zeolite Catalyst for Non-Oxidative Methane Dehydroaromatization. **Catalysts**, v. 11, n. 3, 2021.
- [9] GUO, X.; *et al.* Direct Nonoxidative Conversion of Methane to Ethylene, Aromatics, and Hydrogen. **Science**, v. 344, n. 6184, p. 616-619, 2014.
- [10] XIAO, Y.; VMRAA, A. Highly Selective Non-oxidative Coupling of Methane over Pt-Bi Bimetallic Catalysts. **ACS Catalysis**, v. 8, p. 2735–2740, 2018
- [11] LEVIN, N.; *et al.* Catalytic Non-Oxidative Coupling of Methane on Ta₈O₂⁺. **Journal of the American Chemical Society**, v. 142, n. 12, p. 5862–5869, 2020.

- [12] KANG, D.; *et al.* *Chemical looping partial oxidation of methane with CO₂ utilization on the ceria-enhanced mesoporous Fe₂O₃ oxygen carrier.* **Fuel**, v. 215, p. 787-798, 2018.
- [13] EMAMDOUST, A.; *et al.* Partial oxidation of methane over SiO₂ supported Ni and NiCe catalysts, **Journal of Energy Chemistry**, v. 47, p. 1-9, 2020.
- [14] C. ROSENO, K.T.; *et al.* Partial oxidation of methane on neodymium and lanthanum chromate-based perovskites for hydrogen production, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 16, p. 8166-8177, 2019.
- [15] LINSEBIGLER, A.; LU, G.; YATES, J. T. Photocatalysis on TiO_n surfaces: principles, mechanisms, and selected results. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 3, p. 735–758, 1995.
- [16] SONG, H. *et al.* Solar-energy-mediated methane conversion. **Joule**, p. 1606-1636, 2019.
- [17] DI, H.; ORDOMSKY, V.K.; KHODAKOV, A.Y. Major routes in the photocatalytic methane conversion into chemicals and fuels under mild conditions. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 286, 2021
- [18] LIN, X.; *et al.* Methane conversion over artificial photocatalysts. **Catalysis Communications**, v. 159, 2021.
- [19] LI, Q.; *et al.* Photocatalytic Conversion of Methane: Recent Advancements and Prospects. **Angewandte Chemie**. v. 60, p. 2-29, 2021.
- [20] GOMATHI DEVI, L.; KAVITHA, R. A review on plasmonic metal–TiO₂ composite for generation, trapping, storing and dynamic vectorial transfer of photogenerated electrons across the Schottky junction in a photocatalytic system. **Applied Surface Science**, v. 360, p. 601-622, 2016
- [21] GONDAL, M. A. *et al.* Photocatalytic transformation of methane into methanol under UV laser irradiation over WO₃, TiO₂ and NiO catalysts. **Chemical Physics Letters**. v. 392, p. 372-377, 2004
- [22] YU, L.; LI, D. Photocatalytic methane conversion coupling with hydrogen evolution from water over Pd/TiO₂. **Catalysis, Science & Technology**. v. 7, p. 635-640, 2017.
- [23] OLIVOS-SUAREZ, A. I. *et al.* Strategies for the direct catalytic valorization of methane using heterogeneous catalysis: challenges and opportunities. **ACS Catalysis**, v. 6, p. 2965-2981, 2016.
- [24] TAYLOR C. E.; NOCETI R. P. New developments in the photocatalytic conversion of methane to methanol. **Catalysis Today**, p. 259-267, 2000.

- [25] VILLA K. *et al.* An insight on the role of La in mesoporous WO₃ for the photocatalytic conversion of methane into methanol. ***Applied Catalysis B: Environmental***, v. 187, p. 30-36, 2016.
- [26] HAMEED, I.M.I. *et al.* Photocatalytic Conversion of Methane into Methanol: Performance of silver impregnated WO₃, ***Applied Catalysis A, General***. v. 470, p. 327-335, 2014.
- [27] CHEN, X. *et al.* Photocatalytic oxidation of methane over silver decorated zinc oxide nanocatalysts. ***Nature Communications***, v. 7, p. 1-8, 2016.
- [28] LASZLO, B. *et al.* Photo-induced reactions in the CO₂-methane system on titanate nanotubes modified with Au and Rh nanoparticles. ***Applied Catalysis B: Environmental***, v. 199, p. 473-484, 2016.
- [29] CUSHING, S. K. *et al.* Photocatalytic activity enhanced by plasmonic resonant energy transfer from metal to semiconductor. ***Journal of the American Chemical Society***, v. 134, p. 15033-15041, 2012.
- [30] REDDY, N. L. *et al.* A review on frontiers in plasmonic nano-photocatalysts for hydrogen production. ***International Journal of Hydrogen Energy***, v. 44, n. 21, p. 10453–10472, 2019.
- [31] MENG, L. *et al.* Gold Plasmon-Induced Photocatalytic Dehydrogenative Coupling of Methane to Ethane on Polar Oxide Surfaces. ***Energy & Environmental Science***, v. 11, p. 294-298, 2018.
- [32] NOGINOV, M.A. *et al.* The effect of gain and absorption on surface plasmons in metal nanoparticles. ***Applied Physics B - Lasers and Optics***, v. 86, p. 455-460, 2007.
- [33] HONG, *et al.* Nanobiosensors Based on Localized Surface Plasmon Resonance for Biomarker Detection. ***Journal of Nanomaterials***, 2013.
- [34] SACHIN, S. *et al.* 2D Nanomaterial-Based Surface Plasmon Resonance Sensors for Biosensing Applications. ***Micromachines***, v. 11, 2020.
- [35] BACCARO, A. L. B.; GUTZ, I. G. R. Gutz. Fotoeletrocatalise em Semicondutores: Dos Princípios básicos até sua conformação à nanoescala. ***Química Nova***, v. 41, p. 326-339, 2018.
- [36] ZHANG, X. *et al.* Constructing hollow porous Pd/H-TiO₂ photocatalyst for highly selective photocatalytic oxidation of methane to methanol with O₂. ***Applied Catalysis B: Environmental***, v. 320, p. 121961, 2023.

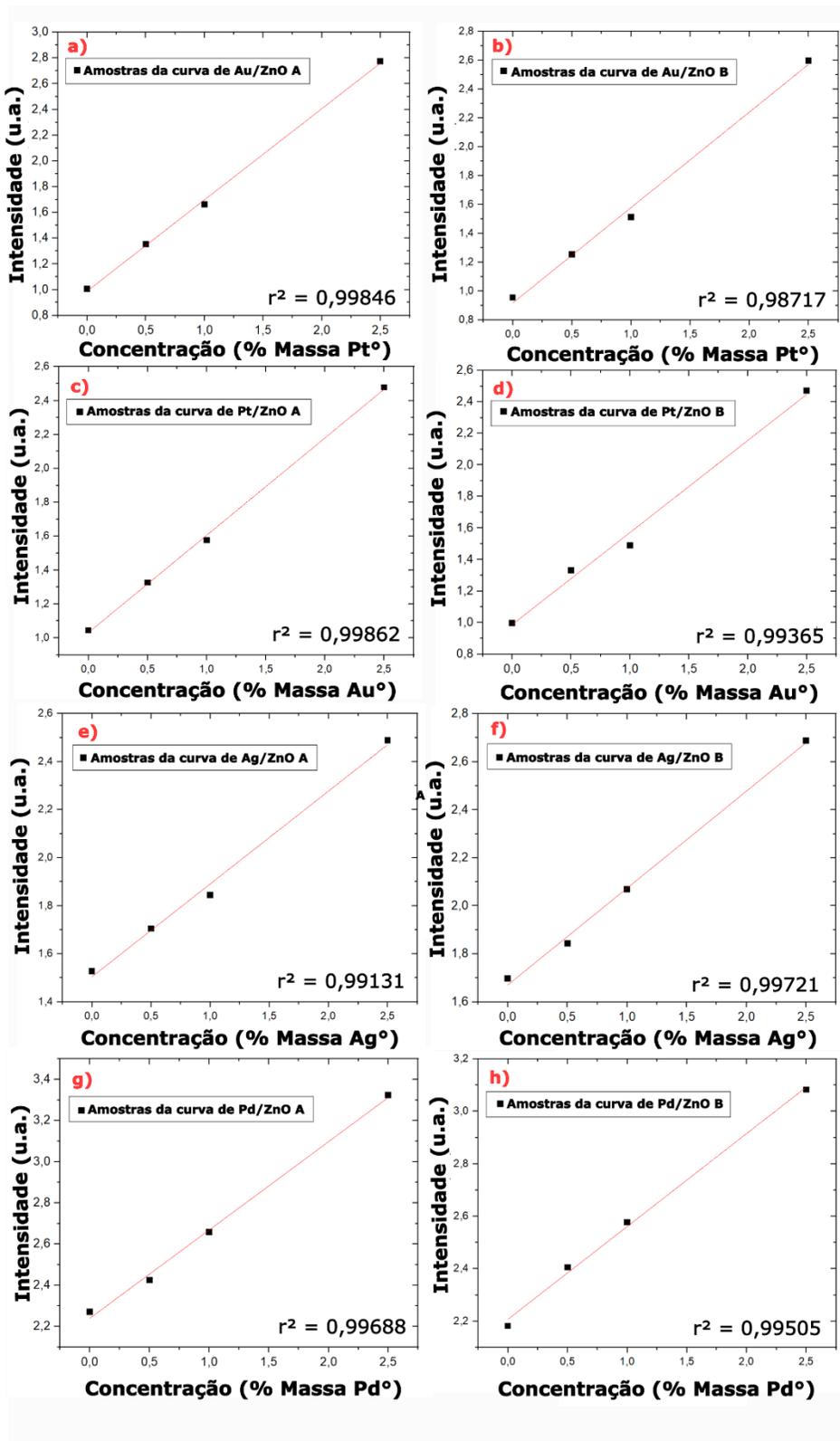
- [37] ZENG, Y. *et al.* Photocatalytic oxidation of methane to methanol by tungsten trioxide-supported atomic gold at room temperature. ***Applied Catalysis B: Environmental***, v. 306, p. 120919, 2022.
- [38] SUN, S. *et al.* Selective oxidation of methane to methanol and methyl hydroperoxide over palladium modified MoO₃ photocatalyst under ambient conditions. ***Catalysis Science & Technology***, v. 12, n. 11, p. 3727–3736, 2022.
- [39] AN, B. *et al.* Direct photo-oxidation of methane to methanol over a mono-iron hydroxyl site. ***Nature Materials***, v. 21, n. 8, p. 932–938, 2022.
- [40] JIANG, Y. *et al.* Elevating Photooxidation of Methane to Formaldehyde via TiO₂ Crystal Phase Engineering. ***Journal of the American Chemical Society***, v. 144, n. 35, p. 15977–15987, 2022.
- [41] HAO, Y. *et al.* Fabrication of FeO₃ sites in FeO /ZnO for efficient and selective photocatalytic oxidation of methane to liquid oxygenates. ***Cell Reports Physical Science***, v. 3, n. 6, p. 100909, 2022.
- [42] XIE, C. *et al.* Transport-Mediated Photocatalysts for Selective Conversion of Methane to Methanol and Other Oxygenates. 2022.
- [43] HUANG, M. *et al.* Selective Photocatalytic Oxidation of Methane to Oxygenates over Cu–W–TiO₂ with Significant Carrier Traps. ***ACS Catalysis***, v. 12, n. 15, p. 9515–9525, 2022.
- [44] WADA, K. Selective photo-oxidation of light alkanes using solid metal oxide semiconductors. ***Applied Catalysis A***, v. 99, p. 21–36, 1993.
- [45] SONG, H. *et al.* Direct and Selective Photocatalytic Oxidation of CH₄ to Oxygenates with O₂ on Cocatalysts/ZnO at Room Temperature in Water. ***Journal of the American Chemical Society***, v. 141, p. 20507–20515, 2019.
- [46]. JIANG, W. *et al.* Pd-Modified ZnO–Au Enabling Alkoxy Intermediates Formation and Dehydrogenation for Photocatalytic Conversion of Methane to Ethylene. ***Journal of the American Chemical Society***, v. 143, p. 269–278, 2021.
- [47] JANOTTI, A.; VAN DE WALLE, C. G. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. ***Reports on Progress in Physics***, v. 72, n. 12, p. 126501, 2009.
- [48] PENFOLD, T. J. *et al.* Revealing hole trapping in zinc oxide nanoparticles by time-resolved X-ray spectroscopy. ***Nature Communications***, v. 9, n. 1, 2018.
- [49] YU, L.; SHAO, Y.; LI, D. Direct combination of hydrogen evolution from water and methane conversion in a photocatalytic system over Pt/TiO₂. ***Applied Catalysis B: Environmental***, v. 204, p. 216–223, 2017.

- [50] AMANO, F.; ISHIMARU, M. Hydroxyl Radical Formation on Metal-Loaded Ga₂O₃ Photocatalysts for Dehydrogenative Coupling of Methane to Ethane with Water. **Energy & Fuels**, v. 36, n. 10, p. 5393–5402, 2022.
- [51] ISHIMARU, M. *et al.* Methane coupling and hydrogen evolution induced by palladium-loaded gallium oxide photocatalysts in the presence of water vapor. **Journal of Catalysis**, v. 397, p. 192–200, 2021.
- [52] SPINACÉ, E. V. *et al.* Electro-oxidation of ethanol using PtRu/C electrocatalysts prepared by alcohol-reduction process. **Journal of Power Sources**, v. 137, n. 1, p. 17–23, 2004.
- [53] QUEIROZ, C. M. S. *et al.* Active Pt/CeO₂ catalysts prepared by an alcohol-reduction process for low-temperature CO-PROX reaction. **Materials for Renewable and Sustainable Energy**, 2019.
- [54] MAKUŁA, P.; PACIA, M.; MACYK, W. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV–Vis Spectra. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 9, n. 23, p. 6814–6817, 2018.
- [55] SÁENZ-TREVIZO, A. *et al.* Optical Band Gap Estimation of ZnO Nanorods. **Materials Research**, v. 19, n. 1, p. 33–38, 2016.
- [56] YOGAMALAR, R. *et al.* X-ray peak broadening analysis in ZnO nanoparticles. **Solid State Communications**, v. 149, n. 43-44, p. 1919–1923, 2009.
- [57] BYKKAM, S. *et al.* RETRACTED: Extensive studies on x-ray diffraction of green synthesized silver nanoparticles. **Advances in Nanoparticles**, v. 04, n. 01, p. 1–10, 2015.
- [58] KRAJCZEWSKI, J.; KOŁATAJ, K.; KUDELSKI, A. Plasmonic nanoparticles in chemical analysis. **RSC Advances**, v. 7, n. 28, p. 17559–17576, 2017.
- [59] LEE, K.-C. *et al.* Size effect of Ag nanoparticles on surface plasmon resonance. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, n. 22-23, p. 5339–5342, 2008.
- [60] MCLAREN, A. *et al.* Shape and Size Effects of ZnO Nanocrystals on Photocatalytic Activity. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 35, p. 12540–12541, 2009.
- [61] YOON, M. *et al.* Fermi-Level Engineering of Atomic Layer-Deposited Zinc Oxide Thin Films for a Vertically Stacked Inverter. **ACS Applied Electronic Materials**, v. 2, n. 2, p. 537–544, 2020.

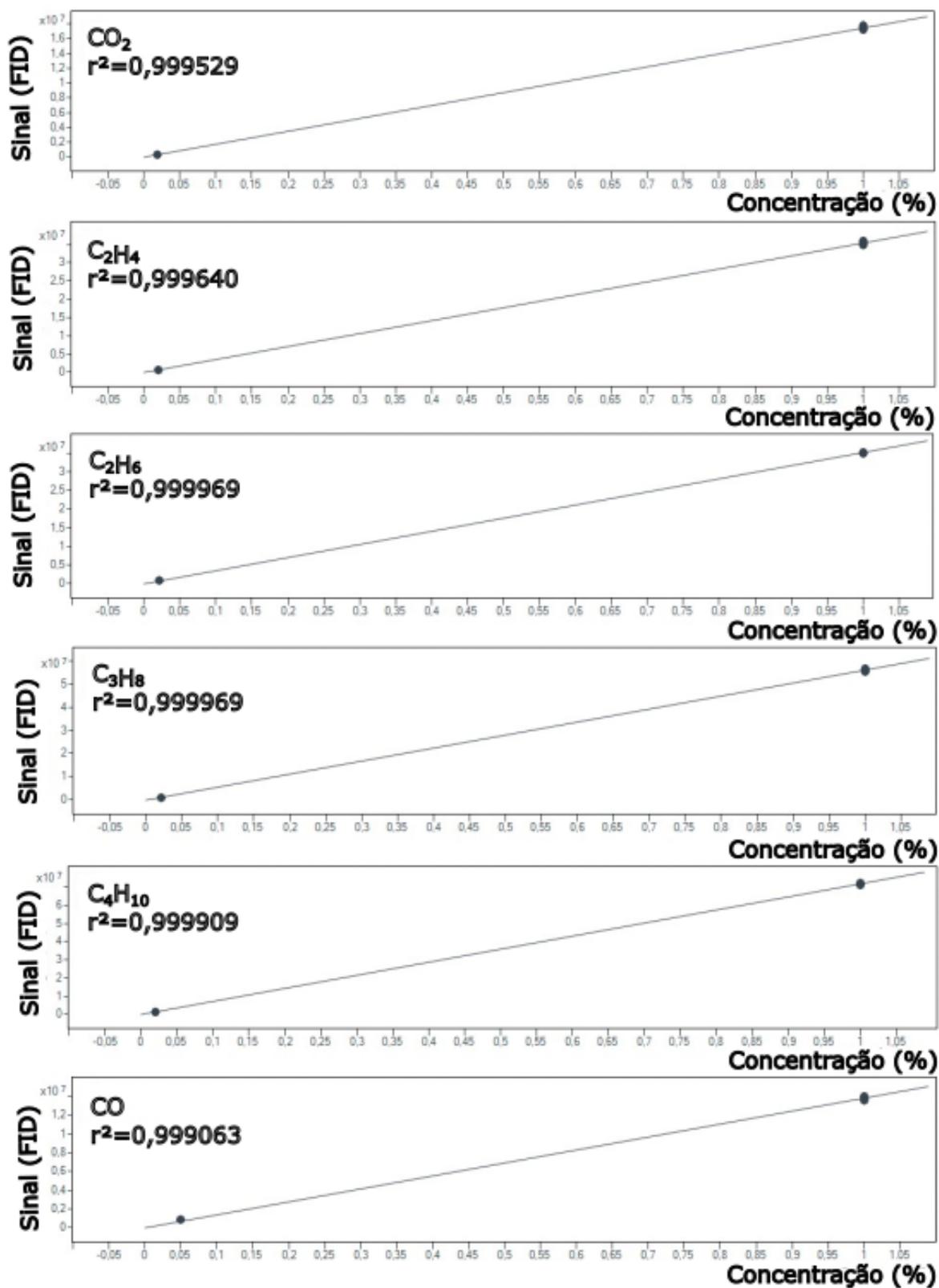
- [62] LIN, W.-H. *et al.* Metal-Particle-Decorated ZnO Nanocrystals: Photocatalysis and Charge Dynamics. ***ACS Applied Materials & Interfaces***, v. 8, n. 48, p. 32754–32763, 2016.
- [63] SINGH, S. P. *et al.* A Pd-Bi Dual-Cocatalyst-Loaded Gallium Oxide Photocatalyst for Selective and Stable Nonoxidative Coupling of Methane. ***ACS Catalysis***, v. 11, n. 22, p. 13768–13781, 2021.
- [64] CAI, Y. *et al.* Ba-Modified ZnO Nanorods Loaded with Palladium for Highly Sensitive and Rapid Detection of Methane at Low Temperatures. ***Chemosensors***, v. 10, n. 9, p. 346, 2022.
- [65] CHANG, L. *et al.* Synergetic Effects of Pd⁰ Metal Nanoparticles and Pd²⁺ Ions on Enhanced Photocatalytic Activity of ZnWO₄ Nanorods for Nitric Oxide Removal. ***Langmuir***, v. 35, n. 35, p. 11265–11274, 2019.

8 APÊNDICES

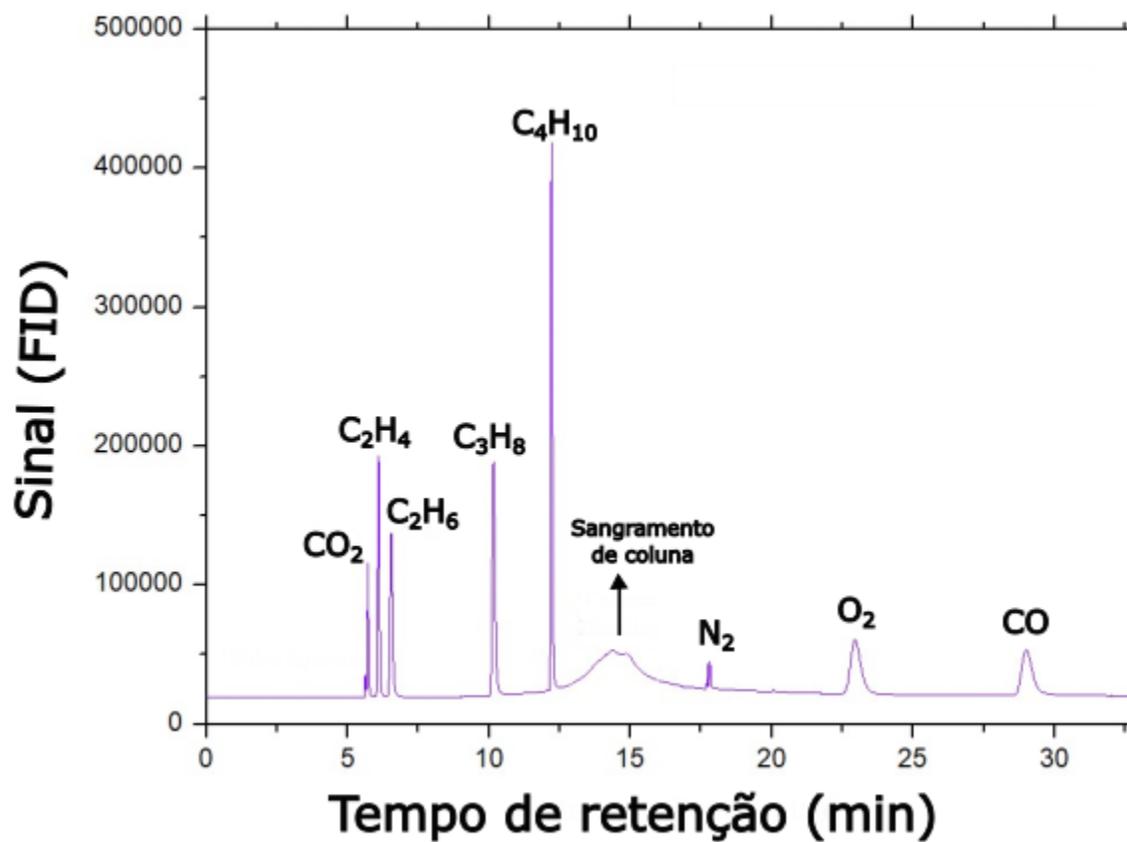
8.1 Apêndice A – Curvas de calibração XRF



8.2 Apêndice B – Curvas de calibração CG (FID)



8.3 Apêndice C – Cromatograma do gás padrão certificado mais concentrado



INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil
<http://www.ipen.br>

O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações.