



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

**Conversão de metano em metanol em camada fina de difusão de gás
utilizando fotocatalisadores porosos de WO_3/TiO_2**

MARCOS YOVANOVICH

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

Orientadora:
Profa. Dra. Dolores Ribeiro Ricci Lazar

Coorientador:
Prof. Dr. Almir Oliveira Neto

São Paulo
2023

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

**Conversão de metano em metanol em camada fina de difusão de gás
utilizando fotocatalisadores porosos de WO_3/TiO_2**

Versão Corrigida

Versão Original disponível no IPEN

MARCOS YOVANOVICH

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

Orientadora:
Profa. Dra. Dolores Ribeiro Ricci Lazar

Coorientador:
Prof. Dr. Almir Oliveira Neto

São Paulo
2023

Fonte de Financiamento: CNEN

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

Como citar:

YOVANOVICH, M. . *Conversão de metano em metanol em camada fina de difusão de gás utilizando fotocatalisadores porosos de WO₃/TiO₂*. 2023. 99 f. Tese (Doutorado 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 autor.

Yovanovich, Marcos

Conversão de metano em metanol em camada fina de difusão de gás utilizando fotocatalisadores porosos de WO₃/TiO₂ / Marcos Yovanovich; orientadora Dolores Ribeiro Ricci Lazar; coorientador Almir Oliveira Neto. -- São Paulo, 2023. 99 f.

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

1. conversão de metano. 2. metanol. 3. fotocatalise. 4. eletrodos de difusão de gás. 5. WO₃/TiO₂. I. Ribeiro Ricci Lazar, Dolores, orient. II. Oliveira Neto, Almir, coorient. III. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Autor: Marcos Yovanovich

Título: Conversão de metano em metanol em camada fina de difusão de gás utilizando fotocatalisadores porosos de WO_3/TiO_2 .

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Data: 24/10/2023

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra.:Cristiane Angelica Ottoni

Instituição: UNESP – Campus Litoral Paulista

Julgamento: Aprovado

Profa. Dra. Mônica Helena Marcon Teixeira Assumpção

Instituição: UFSCar – Campus Lagoa do Sino

Julgamento: Aprovado

Prof. Dr.:Jamil Mahmoud Said Ayoub

Instituição: IPEN

Julgamento: Aprovado

Dedico esta tese...

*Às pessoas que sempre somaram à minha história,
acreditando e me incentivando para a elaboração desse trabalho e anteriores,
em especial, à minha esposa Tania e minha filha Mari.*

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora, Profa. Dolores Ribeiro Ricci Lazar

Ao meu coorientador Prof. Dr. Almir Oliveira Neto

Ao Prof. Dr. Rodrigo F. B.de Souza

Ao Prof. Dr. Valter Ussui (in memoriam)

Ao Prof. Dr. Julio Nandenha

por disporem toda a atenção à minha pessoa e todos os seus conhecimentos no decorrer desta pesquisa até sua finalização.

À professora Dra. Fátima Siqueira de Carvalho (in memoriam), privilégio que tive como amiga, principal responsável pelo meu retorno aos estudos.

Aos profissionais da oficina do setor CEQMA/IPEN

João Batista de Andrade

Edson Takeshi Osaki

Aos meus mentores da unidade de Difração de raios X CECTM/IPEN,

Prof. Dr. Nelson Batista de Lima e Prof. Dr. Rene Ramos de Oliveira

Ao Prof. Dr. Jamil Mohamoud Said Ayoub

Centro de Produção de Radiofármacos-CEPR/SEPRF/IPEN

Aos colegas e alunos do Centro de Célula a Combustível e Hidrogênio -CECCO/IPEN

Aos colegas e alunos do Centro de Ciências e Tecnologia de Materiais CECTM/IPEN

“Estudar é alcançar a capacidade de superar dificuldades ”

Autor desconhecido

RESUMO

YOVANOVICH, Marcos **Conversão de metano em metanol em camada fina de difusão de gás utilizando fotocatalisadores porosos de WO_3/TiO_2 . 2023 99p.** Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear – Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

A conversão de metano a metanol representa atualmente uma importante alternativa para o controle das mudanças climáticas no planeta, uma vez que o gás carbônico e o metano são os principais gases de geração de efeito estufa na atmosfera terrestre. Além disso, o metanol é um importante reagente químico para processos industriais e um combustível que pode substituir derivados de petróleo. A fotocatalise heterogênea tem sido apresentada na literatura como uma rota promissora para conversão de metano a metanol pois, diferentemente de outros processos, possibilita que a reação seja conduzida à temperatura e pressão ambiente. A presente tese de doutorado visou a fabricação de um Eletrodo de Difusão Gasosa (EDG) contendo fotocatalisadores, no nosso caso, uma composição de dois semicondutores na condição de heterojunção Tipo II, de trióxido de tungstênio (WO_3) e dióxido de titânio (TiO_2) nas composições atômicas (0:100, 5:95, 10:90, 15:85 e 20:80). A síntese foi realizada a partir de pó de óxido de titânio e de ácido tungstíco via reação com solução de borohidreto de sódio. A configuração desse EDG é objeto de inovação desse trabalho. Uma fina camada de eletrocatalisador WO_3/TiO_2 é assentada numa camada difusora de carbono, ambos acomodados numa superfície porosa de aço inoxidável, todos em forma de disco. O estudo incluiu também o projeto, usinagem e montagem de dois reatores fotoeletroquímicos, um do tipo descontínuo (batelada) e outro tipo contínuo (fluxo), para alojar o EDG. Os fotocatalisadores de WO_3/TiO_2 foram caracterizados por microscopia eletrônica de transmissão, difração de raios X, voltametria cíclica e espectroscopia Raman. As atividades fotocatalíticas para conversão de metano a metanol dessas composições foram avaliadas à temperatura de 25 °C e pressão ambiente sob exposição de luz visível e UV. A quantificação da conversão de metano/metanol foi obtida com base nos resultados de espectroscopia Raman. Os resultados de caracterização dos materiais sintetizados mostraram que a fase anatásio da titânia foi mantida após a formação da fase triclinica do trióxido de tungstênio e fração de fase amorfa. A adição de óxido tungstênio à titânia diminui os valores de bandgap eletroquímico. A conversão de metano a metanol em ambos os reatores, contínuo e descontínuo, foi efetiva. No reator descontínuo, na condição de luz visível, o eletrocatalisador WO_3/TiO_2 de melhor performance foi a composição atômica 10:90 (taxa de conversão metano a metanol de 0,0034 mol.L⁻¹). Em condição de irradiação UV, a conversão metano a metanol também é observada, entretanto a taxa de conversão é reduzida para 0,0009 mol.L⁻¹ devido à formação radial superóxido, que consome o metano e metanol produzido, e com a formação mais acentuada de ácido fórmico e formaldeído. Nas mesmas condições reacionais, em regime contínuo a conversão metano a metanol é mais eficiente em concentrações de 15 e 20 mol% de óxido de tungstênio. Este comportamento deve-se ao menor tempo de residência dos reagentes no sistema reacional. A maior taxa de conversão atingida em reator contínuo em meio de água deionizada e em luz visível, foi de 0,05 mol.L⁻¹ na composição 20:80. Em um sistema fotoeletrocatalítico, a conversão é intensificada atingindo valores superiores a 0,08 mol.L⁻¹ para o fotocatalisador de titânia com 10 mol% de óxido de tungstênio.

Palavras-chave: conversão de metano, metanol, fotocatalise, eletrodo de difusão de gasosa, titânia, trióxido de tungstênio.

ABSTRACT

YOVANOVICH, Marcos **Conversion of methane to methanol in thin gas diffusion layer using porous WO₃/TiO₂ photocatalysts. 2023 99p.** Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear – Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

The conversion of methane to methanol currently represents an important alternative for controlling climate change on the planet, since carbon dioxide and methane are the main greenhouse gases in the Earth's atmosphere. In addition, methanol is an important chemical reagent for industrial processes and a fuel that can replace derivatives from petroleum. Heterogeneous photocatalysis has been presented in the literature as a promising route to convert methane to methanol because, unlike other processes, the reaction can be carried out at room temperature and pressure. The present thesis focused on the fabrication of a Gas Diffusion Electrode (GDE), which holds photocatalysts, in our case, a composition of two semiconductors in the condition of Type II heterojunction, of tungsten trioxide (WO₃) and titanium dioxide (TiO₂) in atomic compositions (0:100, 5:95, 10:90, 15:85: and 20:80). The synthesis was carried out from titanium oxide powder and tungstic acid via reaction with sodium borohydride solution. The configuration of this GDE is an innovation of this work. A thin layer of WO₃/TiO₂ electrocatalyst is placed on a carbon diffusing layer, both accommodated on a porous stainless steel surface, all in disc form. The study also included the design, machining and assembly of two photoelectrochemical reactors, one of the discontinuous type (batch) and the other continuous type (flow), to allocate the GDE. The WO₃/TiO₂ photocatalysts were characterized by transmission electron microscopy, X-ray diffraction, cyclic voltammetry and Raman spectroscopy. The photocatalytic activities for methane to methanol conversion of these compositions were evaluated at 25 °C and ambient pressure under visible and UV light exposure. Quantification of methane/methanol conversion was obtained based on Raman spectroscopy results. The characterization results of the synthesized materials showed that the anatase phase of titania was maintained after the formation of the triclinic phase of tungsten trioxide and amorphous phase fraction. The addition of tungsten oxide to titania decreases the electrochemical bandgap values. The conversion of methane to methanol in both reactors, continuous and batch, were effective. In the batch reactor, under visible light conditions, the WO₃/TiO₂ electrocatalyst of better performance were the atomic composition 10:90 (methane to methanol conversion rate of 0.0034 mol.L⁻¹). Under UV irradiation condition, methane to methanol conversion is also observed. However, the rate of conversion is reduced to 0.0009 mol.L⁻¹ due to the radial superoxide formation, which consumes methane and the produced methanol, as well as due to the more accentuated formation of formic acid and formaldehyde. In same reactions conditions, in a continuous regime, methane to methanol conversion is more efficient in concentrations of 15 and 20 mol% of tungsten oxide. This behavior is due to the minor residence time of the reagents in the reaction system. The highest conversion rate achieved in continuous reactor in deionized water medium and in visible light, was 0.05 mol.L⁻¹ in the 20:80 composition. In a photoelectrocatalytic system, the conversion is intensified reaching values greater than 0.08 mol.L⁻¹ for titania photocatalysts containing 10 mol% of tungsten oxide.

Keywords: methane conversion, methanol, photocatalysis, gas diffusion electrode, titania, tungsten trioxide

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1: Mecanismo de armazenamento de energia redutora do sistema combinado WO_3/TiO_2 .	27
Figura 2: Estrutura esquemática de bandas de materiais condutores (a), semicondutores (b) e isolantes (c).	33
Figura 3: Espécie semicondutora sob irradiação de luz solar ou artificial.	34
Figura 4: Alinhamento de banda e mecanismos de transferência de carga de várias heterojunções.	45
Figura 5: Comparação entre transferências de carga entre heterojunções Tipo II e esquema S (a) estruturas de banda de alguns fotocatalisadores e (b e c) configurações das estruturas das heterojunções tipo II e esquema S.	48
Figura 6: Níveis de energia nas heterojunções WO_3/TiO_2 tipo II	52
Figura 7: Processos de transferência de pares de elétrons-lacunas da heterojunção WO_3/TiO_2 .	52
Figura 8: Processo esquemático de síntese dos fotocatalisadores WO_3/TiO_2	57
Figura 9: Visão geral e desenho esquemático do reator fotoquímico descontínuo (batelada)	59
Figura 10: Visão geral e desenho esquemático do reator fotoquímico contínuo (fluxo)	60
Figura 11: Procedimento esquemático para a confecção da camada difusora de carbono	61
Figura 12: Visão geral e desenho esquemático do suporte móvel de PTFE que aloja o fotocatalisador.	62
Figura 13: Representação esquemática do posicionamento do fotocatalisador (WO_3/TiO_2) suportado sobre a camada difusora de carbono de difusão de gás.	63
Figura 14: Curva de calibração de $\text{CH}_3\text{OH}+\text{KOH}$, em diferentes concentrações obtidas, para os ensaios do reator descontínuo (batelada).	65

Figura 15: Curva de calibração de CH ₃ OH+KOH ,em diferentes concentrações obtidas, para os ensaios do reator contínuo (fluxo).	66
Figura 16: (a) Difratoogramas dos materiais sintetizados à base de WO ₃ /TiO ₂ (b) ampliação dos difratogramas da Figura 11a	68
Figura 17: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET): a) TiO ₂ , b) WO ₃₍₅₎ / TiO ₂₍₉₅₎ , c) WO ₃₍₁₀₎ / TiO ₂₍₉₀₎ , d) WO ₃₍₁₅₎ /TiO ₂₍₈₅₎ , e) WO ₃₍₂₀₎ / TiO ₂₍₈₀₎	69
Figura 18: (a) Espectros Raman dos materiais sintetizados WO ₃ /TiO ₂ , (b) ampliação de (a) na faixa de 200-1000 cm ⁻¹ .	70
Figura 19: Curvas de voltametria cíclica dos eletrodos à base de WO ₃ /TiO ₂ . O experimento foi realizado em solução de acetonitrila LiClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ , v = 10 mV s ⁻¹ .	71
Figura 20: Rendimento de formação de metanol na oxidação fotocatalítica de CH ₄ em WO ₃ /TiO ₂ , sob irradiação UVC e luz visível no reator descontínuo. Dados relativos a 1 h de irradiação em fluxo contínuo de metano de 50 mL.min ⁻¹ .	73
Figura 21: Espectros FTIR dos materiais sintetizados WO ₃ /TiO ₂ . Aliquotas retiradas após 60 minutos sob luz UVC.	77
Figura 22: Espectros FTIR dos materiais sintetizados WO ₃ /TiO ₂ . Aliquotas retiradas após 60 minutos sob luz visível.	78
Figura 23: Rendimento de formação de metanol na oxidação fotocatalítica de CH ₄ em WO ₃ /TiO ₂ , sob irradiação UVC e luz visível no reator contínuo. Dados correspondentes a 1 h de irradiação em fluxo contínuo de metano de 50 mL min ⁻¹ . (a) com fluxo de água deionizada, (b) com fluxo de solução aquosa 3,0 mol.L ⁻¹ de KCl sem a polarização, (c) com fluxo de solução aquosa 3,0 mol.L ⁻¹ de KCl com a polarização a 1,0 V vs Ag/AgCl incluso modo escuro.	79
Figura 24: Comparação entre os melhores resultados da taxa de conversão de metano/metanol nos três regimes de fluxo submetidos ao reator contínuo, água deionizada, solução aquosa 3% KCl e solução aquosa 3% KCl com polarização 1,0V proporcionadas pelo fotocatalisador de composição WO ₃ (10%)/TiO ₂ (90%) sob regime de luz visível.	82

LISTA DE TABELAS

Página

Tabela 1: Valores de <i>bandgap</i> eletroquímico do TiO ₂ e WO ₃ /TiO ₂ calculado a partir dos níveis de energia HOMO e LUMO	72
--	----

LISTA DE ABREVIATURAS

ATR	Autothermal Reforming
ATR-FTIR	Attenuated total reflectance - Fourier transform infrared
BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
CFC	Cúbica de Face Centrada
COP	Conferência das Partes da Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre a mudança do Clima
CV	Cyclic Voltammetry
DRM	Dry Reforming of Methane
DRX	Difração de raios X
E _g	Energia do <i>Bandgap</i>
ESS	Energy Storage Substance
GEE	Gás de Efeito Estufa
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
JCPDS	Joint Committe on Powder Diffraction Standards
MBC	Mínimo da banda de condução
MBV	Máximo da energia da banda de valência
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MC	Memory Catalysis
NHE	Normal Hydrogen Electrode
POAs	Processos oxidativos avançados
POM	Partial oxidation of methane
PS I	Photosystem I
PS II	Photosystem II
ROS	Reactive Oxygenated Species
RRDE	Rotating Ring Disk Electrode
RTCPS	Round the Clock Photocatalytic
SEM	Steam Reforming of methane
SC	Semicondutor
SFT	Síntese Fischer – Tropsch
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy

Sumário

1.	INTRODUÇÃO	13
2.	OBJETIVO	18
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
3.1	Metano.....	19
3.2	Processos de conversão de metano	21
3.2.1	Processos de conversão de metano via indireta.....	21
3.2.2	Processos de conversão de metano via direta.....	22
3.2.2.1	Processos biotecnológicos (Biocatálise).....	23
3.2.2.2	Processos de fotocatalise	23
3.3	Metanol.....	31
3.4	Semicondutores	32
3.4.1	Dióxido de Titânio (TiO ₂).....	36
3.4.2	Trióxido de Tungstênio (WO ₃).....	39
3.5	Heteroestruturas.....	42
3.5.1	Heterojunção tipo I.....	44
3.5.2	Heterojunção tipo II	45
3.5.3	Heterojunção tipo III.....	46
3.5.4	Heterojunção tipo Z.....	46
3.5.5	Heterojunção tipo S.....	47
3.6	Heterojunção tipo II- WO ₃ /TiO ₂ aplicada na conversão de metano a metanol.....	49
3.7	Reatores Fotocatalíticos.....	52
4	MATERIAIS E MÉTODOS	56
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	67
6	CONCLUSÕES	83
7	PARTICIPAÇÃO EM CONGRESSO E PUBLICAÇÃO DE ARTIGO.....	85
8	PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS.....	85
9	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	86
	ANEXO.....	94

1. INTRODUÇÃO

Evidentes mudanças climáticas e conservação ambiental no globo terrestre são temas que a humanidade não consegue mais ignorar, induzindo ao desenvolvimento de energias limpas e renováveis. A transformação de combustíveis fósseis em produtos químicos, de forma não agressiva ao meio ambiente, deve também proporcionar o bem estar da comunidade. Neste sentido, o metano (CH_4) é considerado uma importante matéria-prima limpa para produção de produtos químicos contendo carbono, tradicionalmente obtidos do petróleo [1].

O metano é o componente predominante nas reservas de gás natural, gás de xisto, gás de leito de carvão e clatratos (gelo combustíveis), em regiões remotas, nos fundos oceânicos existentes no globo terrestre, que requer recursos energéticos de alto custo, tanto para liquefação como para transporte. O metano também pode ser obtido de recursos renováveis como o biogás produzido pela digestão anaeróbica da biomassa, lixo municipal e industrial que contém metano (40-70%) e dióxido de carbono (30-60%). Existem reservas abundantes de gás natural e de gás de xisto, a maioria das quais são passíveis de prospecção, e o metano, contido nessas reservas, é uma importante fonte de energia primária sendo utilizado como combustível para geração de eletricidade, indústria, aquecimento e transporte. Adicionalmente, o metano está se tornando cada vez mais importante para converter o mesmo em produtos de alto valor agregado, denominadas as commodities químicas que atendam a comunidade. Dentre estes compostos orgânicos valiosos, podem ser citados o formaldeído e o ácido acético, cujos ganhos nas áreas ambiental e financeira são relevantes devido ao superior valor de mercado comparativamente ao gás metano, quando utilizado somente como combustível primário [2-4].

As vastas reservas globais de metano rivalizam com as reservas de petróleo, estes últimos em processo de redução gradual. Muitas dessas reservas, petróleo e gás natural, estão localizadas em regiões politicamente instáveis, no globo terrestre, de modo que os riscos de abastecimento representam uma ameaça à segurança energética de muitas nações [3, 5-7].

Na atmosfera, junto com outros gases (CO_2 , N_2O , O_3 , halocarbonos e vapor d'água), o metano é um poderoso gás de efeito estufa, GEE. Em relatórios emitidos pelo Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC - *Intergovernmental Panel on Climate Change*), Nações Unidas, 2020, considera-se o metano como o segundo gás de

efeito estufa antrópico mais importante, embora a emissão de metano seja menor que a do dióxido de carbono. O metano tem tendência de absorver e liberar radiação infravermelho (IR), cujos efeitos giram em torno de 30 vezes maior que os provocados pelo CO₂ [8, 9], retendo mais calor em comparação com outros GEEs. O processo de absorção da radiação infravermelha, combinado com a retenção de calor, aumenta a temperatura da Terra pela formação de uma camada térmica contribuindo para o aquecimento global [9, 10]. Ao ser queimado, o metano libera dióxido de carbono e vapor de água, dois GEEs que representam, da mesma forma, uma ameaça ao meio ambiente e contribuem para a mudança climática. Atualmente, quantidades significativas desse gás são queimadas nos locais de produção de petróleo a fim de evitar que o mesmo vá para atmosfera, condição essa menos danosa entre os GEEs [8, 11-13].

A participação do Brasil nas reuniões anuais da Conferência das Partes (COP – *Conference of Parties*) da Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre as Mudanças Climáticas (UNFCCC - *United Nations Climate Change*) sempre se deu de forma proativa e propositiva, tendo o país conquistado destaque em várias das reuniões, sobretudo na proposição da criação do Fundo de Desenvolvimento Limpo. Essa foi uma idéia embrionária do Mecanismo de Desenvolvimento Limpo, atual base do Mercado de Créditos de Carbono no mundo. Porém, no decorrer da COP 26, em 2021, ocorrida em Glasgow, 200 países participantes com 30.000 delegados, o Governo Federal afirmou serem necessárias correções nas metas em função do período pandêmico [14]. A COP 27 ocorreu de 6 a 18 de novembro de 2022 em Sharm El Sheikh, Egito, e após o relatório do Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC - *Intergovernmental Panel on Climate Change*) de abril de 2022 foi colocada a prioridade de redução das emissões do metano em um terço, uma meta significativa para a redução das emissões de gases de efeito estufa (GEE) pela metade nesta década. Essa medida está em concordância com a *Global Methane Assessment*, 2021, publicada pela Coalizão Clima e Ar Limpo (CCAC - *Climate and Clean Air Coalition*) e Programa das Nações Unidas para o meio Ambiente (UNEP - *UN Environment Programme*) [15].

Infelizmente, ao término do COP 27, a conferência foi marcada por poucos progressos e muitas críticas à falta de avanços sobre medidas concretas para cumprir o objetivo do Acordo de Paris de limitar o aquecimento da temperatura global a 1,5 °C, mitigação das emissões de gases de efeito estufa e eliminação do uso de combustíveis fósseis, principal responsável pelo aquecimento global. O texto não confirma compromissos com a redução do uso direto de carvão para geração de energia, eliminação

de subsídios a combustíveis fósseis ineficientes. Acrescentando, o texto indica que o gás natural pode ser produzido como subproduto da gaseificação do carvão, em um processo autônomo ou como parte da liquefação direta ou indireta do carvão, com um projeto adequado de gaseificador em que até 18% do produto gasoso total pode ser metano, uma condição que pode dar utilidade ao carvão [16, 17]. Deve-se considerar, no entanto, que apesar dos poucos avanços nas negociações da COP27, ficou claro neste encontro que a urgência de implementação de ações mais efetivas para conter o aquecimento global, sendo uma das prioridades o desenvolvimento de processos que visam a redução da emissão de metano na atmosfera.

A conversão do metano em algum produto de maior interesse para a indústria química tem sido altamente desafiadora. Atualmente, na indústria química, primeiramente o metano é transformado em gás de síntese (*syngas*), uma mistura contendo monóxido de carbono e hidrogênio, CO/H₂ [18], que pode ser gerada a partir de diferentes recursos, por reforma a vapor ou oxidação parcial. A seguir, esse gás de síntese é transformado em metanol, gasolina, diesel, etileno ou hidrocarbonetos líquidos por meio da via síntese de metanol ou síntese de *Fischer-Tropsch* [6, 7, 12, 13, 19-21]. Porém, essa rota, denominada indireta, requer uma grande quantidade de energia para gerar vapor, reações que exigem altas temperaturas (~650 a 800°C), induzindo a necessidade de presença de catalisadores adequados com alta estabilidade térmica e hidrotérmica, ambientes altamente corrosivos. Adicionando a isso, a separação de produtos também contribui para elevar o custo, além de levar à emissão de carbono [6, 18, 21-23].

A estabilidade do metano e a sua baixa polarização, que torna difícil quebrar a ligação C-H, são as responsáveis por esse processo de alto custo [2, 3, 10-13, 20, 21, 24, 25]. O ponto de ebulição do metanol, um dos produtos de interesse desejados, à temperatura ambiente, é em torno de 64,7°C, portanto, em processos indiretos que exijam temperaturas acima desse valor torna-se difícil inibir a oxidação excessiva do metanol durante a catálise térmica tradicional, de forma que o metano provavelmente será superoxidado a CO ou CO₂. Para obter posteriormente o metanol, deverá ocorrer um processo posterior à síntese de Fischer-Tropsch, resultando num processo de conversão em duas etapas, comprometendo até o rendimento com a soma das perdas nessas duas etapas. Portanto, encontrar processos catalíticos que requeiram condições menos complexas e menos onerosas é um grande desafio.

A fotocatalise, como rota direta, a baixas temperaturas, tem sido um método promissor para aplicações ambientais na eliminação de poluentes orgânicos na água e na

atmosfera nos conhecidos como processos de oxidação avançada, POA's [26]. Também é uma rota adotada para a transformação de compostos orgânicos que proporcionam ganhos à comunidade [27, 28]. Este é o caso da conversão de metano em combustíveis líquidos, com potencial aplicação menos poluidora e de interesse comercial, sendo um deles o metanol, objeto de estudo nessa presente tese [29, 30]. A fotocatalise utiliza o processo da fotoexcitação, com a presença de um fotocatalisador onde, ao invés de altas temperaturas para conduzir reações não espontâneas termodinamicamente, esse pode ser realizado em uma única etapa, à temperaturas mais baixas, obtendo bons resultados de conversão e seletividade [10, 31]. Esse processo fotocatalítico envolve basicamente três etapas: (a) fotoexcitação de semicondutores para criar pares elétron/lacuna, denominados portadores de cargas foto gerados, (b) separação desses pares elétron/lacuna em duas regiões distintas numa configuração de *bandgap* entre as mesmas para reações de redução e oxidação para propostos reagentes e (c) as reação redox, propriamente ditas, dos reagentes com esses portadores de cargas migrando para a superfície [32].

Estudos para a conversão fotocatalítica, fotocatalise, de metano em metanol, têm sido muito realizados recentemente [28, 31, 33, 34]. Em meio aquoso, muito estudado, proporciona a separação de portadores de cargas, e_{BC}^- , h_{BV}^+ , numa condição de *bandgap*, que migram para a superfície de um catalisador (semicondutor) quando irradiado. A água, adsorvida na superfície do mesmo, H_2O (ads) e hidroxilas, OH (ads), reagem com os portadores de carga h_{BV}^+ , lacunas, gerando o radical hidroxila, $\bullet OH$, determinante para a oxidação do metano na conversão para o metanol.

Em 1972, Fujishima e Honda obtiveram pela primeira vez a decomposição fotoeletroquímica da água, H_2O , em hidrogênio, H_2 , e oxigênio, O_2 , por fotocatalise heterogênea induzida por luz ultravioleta utilizando dióxido de titânio (TiO_2) como fotoânodo e platina como contraeletrodo em uma célula fotoeletroquímica, *water splitting* [35]. Posteriormente, Nick Serpone e Michael Gratzel, em 1984, proporcionaram o aumento da atividade fotocatalítica heterogênea com a construção de materiais heteroestruturados. Desde então, a fotocatalise de semicondutores tem atraído grande atenção dos pesquisadores devido ao seu potencial de aplicação na limpeza ambiental e na produção de hidrogênio. [36, 37].

Os catalisadores selecionados para a presente tese de doutorado foram os materiais semicondutores à base de titânia, TiO_2 e trióxido de tungstênio, WO_3 , especificamente numa heteroestrutura na condição de heterojunção tipo II, WO_3/TiO_2 . O baixo custo da titânia é um aspecto importante que motiva o seu uso comercial como fotocatalisador.

Pesquisas mostram que a heterojunção com WO_3 , por apresentar uma borda de banda de condução adequada para formar uma heterojunção tipo II com TiO_2 , permite a transferência de elétrons foto gerados, e_{BC}^- , da banda de condução do TiO_2 para a banda de condução do WO_3 , com respectiva transferência de buracos, lacunas, h_{BV}^+ na direção oposta, de ambas as bandas de valência, aumentando a vida das cargas foto geradas, diminuindo, dessa forma, o processo de recombinação dos elétrons/lacunas e, finalmente, promovendo a eficiência fotocatalítica do sistema com maiores reações de redox [26, 38]. Além disso, o material heteroestruturado WO_3/TiO_2 proporciona atividade em comprimentos de ondas da radiação visível, 12%, no caso da irradiação solar, uma gama maior que aos da radiação ultravioleta, 4 a 5% [26, 38-42].

A configuração dos reatores desempenha um papel importante na fotocatalise, podendo ocorrer em fluxo descontínuo e contínuo [43]. O reator descontínuo, conhecido também como reator de batelada, é aplicado para avaliação da atividade de fotocatalisadores, utilizando-se pequena quantidade de amostras preparadas por procedimento simples, entretanto apresenta baixa eficiência e dificuldade na separação de produtos [44]. O reator de fluxo contínuo apresenta maior eficiência de absorção da luz por um fotocatalisador, importante para aumentar seu desempenho fotocatalítico, mas o curto tempo de contato entre o gás de alimentação, no nosso trabalho, metano, e o catalisador, requer um fotocatalisador altamente ativo [45]. Neste trabalho foram projetados, construídos e testados um reator descontínuo (batelada) e um reator de fluxo contínuo com sistema de difusão de gás inovador que suporta o catalisador heteroestruturado de WO_3/TiO_2 na condição de imobilizado. A aplicabilidade dos reatores desenvolvidos foram testados em reações de conversão de metano em metanol, tema este de fundamental importância para controle de geração de gás de efeito estufa na atmosfera terrestre e, ao mesmo tempo, atender à comunidade com combustíveis menos poluidores e commodities industriais.

2. OBJETIVO

Esta tese de doutorado teve como objetivo geral o desenvolvimento de reatores fotoeletroquímicos em concepções de batelada e de fluxo utilizando-se eletrodo de difusão gasosa (EDG) com camada catalítica de WO_3/TiO_2 , visando a aplicação na conversão de metano em metanol. Para esta finalidade foram definidos os seguintes objetivos específicos:

- a) síntese por via úmida e caracterização química e física de heteroestruturas de óxidos mistos de trióxido de tungstênio (WO_3) e dióxido de titânio (TiO_2) em diversas composições químicas, pelo método via redução com borohidreto de sódio (NaBH_4);
- b) preparação dos eletrodos de difusão gasosa (EDGs) para suportar os catalisadores de WO_3/TiO_2 acondicionados nos reatores fotoeletroquímicos descontínuo (tipo batelada) e de fluxo contínuo;
- c) projeto e construção dos reatores fotoeletroquímicos de escala laboratorial de concepções descontínua (tipo batelada) e de fluxo contínuo; utilizando fonte de luz UV e visível;
- d) estudo de conversão de metano em metanol nos reatores construídos em função da composições químicas das heteroestruturas de WO_3/TiO_2 , tipo de fonte de irradiação (UV ou luz visível) e influência do meio do fluxo contínuo (água deionizada e solução aquosa de KCl com e sem polarização).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Metano

O metano (CH_4) é um gás incolor, inodoro com um ponto de ebulição de $-161,6\text{ }^\circ\text{C}$, classificado como um composto químico do grupo que pertence aos hidrocarbonetos simples. Sua molécula tem geometria tetraédrica regular devido à hibridização sp^3 formada por um átomo de carbono (C) central com quatro ligações equivalentes com átomos de hidrogênio (H), sendo o comprimento da ligação C-H de $1,087\text{ \AA}$ e ângulo de ligação de HC-H de $109,5^\circ$. É um gás amplamente encontrado na natureza que, embora seja incolor, sem cheiro, é prejudicial à saúde, quando inalado [10]. Apresenta baixa solubilidade em água, mas é solúvel em solventes orgânicos (álcoois, benzenos, ésteres e gasolina). Quando em contato com o ar, numa concentração variando de 5,4 a 17% à pressão ambiente, é inflamável e seu potencial explosivo se torna bastante alto, possuindo elevada energia por unidade de massa ($55,7\text{ kJ.g}^{-1}$). É utilizado, em menor fração, como combustíveis para automóveis, em residências e, em maior parte, como combustível em turbinas a gás para geração de eletricidade, sendo seu consumo crescente com o aumento populacional do globo terrestre [1, 9, 31, 46].

A geometria molecular tetraédrica simétrica com quatro ligações C-H da molécula de metano contribui para sua alta estabilidade química levando as propriedades químicas a baixa afinidade de elétrons e prótons, baixa capacidade de polarizar com um campo elétrico local normal ($2,84 \times 10^{-40}\text{ C}^2.\text{m}^2.\text{J}^{-1}$). Essas propriedades fazem com que um campo elétrico extremamente forte seja necessário para polarizar a molécula ou torná-la viável para um ataque nucleofílico ou eletrofílico. Os valores elevados de energia de ligação C-H e energia ionização cerca de $4,5\text{ eV}$ (434 kJ mol^{-1}) e $12,6\text{ eV}$, respectivamente, implicam na dificuldade de remover até mesmo o elétron do metano mais fracamente ligado. O nível de energia do orbital molecular ocupado mais alto (HOMO) é baixo e do orbital molecular desocupado mais baixo (LUMO) é alto, o que dificulta a remoção de elétrons do HOMO para oxidação ou a doação de elétrons ao LUMO para redução. Portanto, todas essas propriedades estruturais indicam que as reações envolvendo transferência de prótons e elétrons são desfavoráveis para o metano, tornando-o muito inerte [1, 12, 13, 22, 23, 47, 48]. Desta forma, é consumida muita energia para quebrar as ligações C-H nas diversas rotas diretas e indiretas dos processos de reforma. Transformar o metano em gás de síntese [12], rota indireta muito utilizada, torna-se muito oneroso para a

indústria química obter outros produtos a partir do mesmo. A conversão química do metano é, portanto, altamente desafiadora [1, 11, 12, 20, 22, 48].

O metano é o componente predominante encontrado nas reservas de gás natural, gás de xisto, gás de leito de carvão e clatratos (gelo combustíveis) e, quando extraído de depósitos geológicos conhecidos como campos de gás natural, vem acompanhado, em pequenas quantidades, de outros hidrocarbonetos de cadeia curta como etano (C_2H_6), propano (C_3H_8), butano (C_4H_{10}), outros gases como CO_2 , N_2 , H_2S , H_2 e impurezas [1, 49, 50]. É um gás emitido, também, por uma variedade de fontes pontuais ou difusas, ou antropogênicas tais como: emissão no setor industrial, nos processamentos de obtenção de produtos minerais e petroquímicos; produção de metais como ferro, aço, alumínio; emissões fugitivas de metano durante a extração; transporte e processamento de combustíveis fósseis, tais como o próprio gás natural, o carvão mineral e o petróleo; fermentação entérica; dejetos animais na atividade pecuarista; emissão em atividades na agricultura, em destaque o cultivo de arroz irrigado por alagamento, incluindo a esta condição, pântanos e alagamentos naturais; queima de biomassa (queimada de resíduos agrícolas de colheita e de culturas agrícolas na pré-colheita como prática agrícola); sistemas de tratamento anaeróbico de efluentes (esgotos); e emissão devido a fugas em aterros sanitários, solo e oceanos, com ou sem barreiras para conter esses gases [8, 50, 51].

O metano pode ser categorizado com base nos processos de emissão de diversas fontes e são: biogênica, termogênica e pirogênica [8, 21].

O metano biogênico é gerado pela biodegradação de matéria orgânica, em habitats anaeróbicos com atuação de diversas comunidades de micro-organismos degradadores de hidrocarbonetos. Podem-se citar as bactérias fermentadoras e bactérias metanogênicas archaeas, cuja simbiose resulta na geração desse gás, apesar de ocorrer competição com outros grupos de microrganismos que podem limitar a geração de metano. Entre esses habitats anaeróbicos estão sedimentos marinhos, arrozais, biorreatores e digestores de lodo esgoto e aterros sanitários [52, 53].

O metano de fonte termogênica é formado ao longo de escalas de tempo geológicas de milhões de anos sendo gerado pela quebra de matéria orgânica enterrada por calor e pressão nas profundezas da crosta terrestre. O metano termogênico atinge a atmosfera por meio de processos como infiltrações terrestres e marinhas para a exploração, distribuição de combustíveis fósseis (mineração de carvão, produção de gás natural, transporte de gás, distribuição, produção em refinaria de petróleo) e vulcões de lama [8]. Os locais de extração desse metano para processá-lo estão, em sua maior parte, em áreas remotas,

necessitando ser transportado por longas distâncias. Torna-se muito inconveniente para ser liquefeito para tal transporte, pois o ponto de ebulição é extremamente baixo ($-164\text{ }^{\circ}\text{C}$ sob pressão atmosférica). Portanto, é necessário o desenvolvimento de tecnologias menos complexas para converter o metano, em larga escala, em produtos químicos e combustíveis de valor agregado, transportáveis e armazenáveis, sendo o metanol, um dos produtos mais desejáveis. Os processos de conversão química de metano por sistemas de fotoenergia e sistemas fotocatalíticos, adequadamente projetados, usando energia renovável ao invés de energia térmica, sob condições mais amenas, é altamente desejável para converter o metano em esses produtos químicos e combustíveis de valor agregado no local e posterior transporte [22, 23, 31].

O metano pirogênico vem da combustão incompleta da biomassa. Incêndios de turfa, queimada de resíduos agrícolas de colheita e de culturas agrícolas na pré-colheita como prática agrícola, queima de biomassa em áreas desmatadas ou degradadas, queima de biocombustíveis e combustíveis fósseis são as maiores fontes de metano pirogênico. Cada um dos três tipos de metano pode ser natural ou antropogênico [8].

3.2 Processos de conversão de metano

Como dito anteriormente, as propriedades do metano, tais como, alta energia de ligação C-H (439 kJ mol^{-1}), alta energia de ionização, baixa afinidade de elétrons e prótons, baixa polarização e acidez fraca tornam esse gás muito inerte. Para que os procedimentos tecnológicos permitam a transformação desse gás em combustíveis líquidos e produtos químicos (commodities químicas) são adotadas rotas diretas ou indiretas [6, 11, 12, 19, 20].

3.2.1 Processos de conversão de metano via indireta

Atualmente, em escala industrial na indústria química, o processo de conversão do metano mais usado é por rota indireta. São processos de reforma do gás metano que consiste em produzir, numa primeira etapa, gás de síntese para obtenção, na sequência, de produtos desejáveis pela síntese de Fischer-Tropsch (FTs) [18]. Esses processos incluem a reforma a vapor de metano (SRM), a reforma seca metano (*Dry reforming of methane* - DRM), a oxidação parcial do metano (*Partial oxidation of methane* - POM) e a reforma autotérmica do metano (*Autothermal reforming* - ATR) [6, 12, 54]. Essas rotas de conversão de metano são impulsionadas pelo calor, operadas sob condições de reação adversas com consumo de energia significativo.

Para se dar um exemplo, em rota de síntese típica, o metano é primeiro convertido em gás de síntese (H_2/CO) por meio da reforma a vapor do metano (SRM), numa faixa de temperatura de 700 a 900 °C. Esse gás de síntese obtido é, posteriormente, utilizado como reagente para obter hidrocarbonetos líquidos pela síntese de Fischer-Tropsch (FTs), operada em temperatura de 200 a 450 °C e pressão de 20 a 50 atm. O gás de síntese, quando obtido, ao passar para a segunda etapa, via síntese de Fischer-Tropsch, gera metanol, amônia, hidrogênio e hidrocarbonetos [25]. O metanol, combustível de importância relevante, é um produto chave para a produção de importantes intermediários químicos de alto valor que atendem o mercado, como o dimetoximetano, ácido fórmico, formato de metila, carbonato de dimetila, formaldeído, ácido acético, metil metacrilato, metilamina, clorometano e éter metil-tercbutílico, com inúmeras aplicações [19, 55]. Porém, na conversão de metano, promovida por calor sob alta temperatura, geralmente ocorre uma desativação rápida do catalisador e, conseqüentemente, baixa seletividade do produto, uma vez que os produtos oxigenados, como metanol e formaldeído, são mais reativos que o metano. Neste sentido, confirma-se que a utilização de tecnologias que usam sistemas de fotoenergia e sistemas fotocatalíticos, processos de conversão direta, são mais atraentes para ajustar a seletividade dos produtos de maneira mais flexível e sustentável. Utilizando-se reatores adequadamente projetados e fontes de energia renovável (por exemplo, energia solar em vez de energia térmica) pode-se converter metano em derivados valiosos, com menor consumo de energia e alta eficiência na utilização de átomos de carbono [11, 13, 18, 20, 22, 25, 55, 56].

3.2.2. Processos de conversão de metano via direta

Na procura por procedimentos de maior simplicidade, ambientalmente apropriados, menos onerosos e conseqüentemente economicamente mais viáveis, oposto ao que ocorre na conversão do metano via indireta, os trabalhos de pesquisa estão se voltando para processos muito promissores de conversão do metano por via direta. Esses processos podem ser operados a temperaturas muito baixas, utilizando-se catalisadores, cujo papel é reduzir a energia de ativação do metano e mudar a seletividade da reação para um produto específico, metanol, por exemplo [12, 18]. No entanto, os produtos oxigenados, como o metanol e formaldeído, são mais reativos que o metano e podem ser facilmente superoxidados em CO_2 , indesejado, levando a um baixo rendimento e baixa seletividade de oxigenados. Portanto, inibir a propensão à superoxidação continua sendo um grande desafio para a conversão direta do metano a produtos valiosos [22, 23]. Dentro deste

contexto, duas tecnologias estão em condição promissora para conduzir ou promover a conversão desse gás via direta: reações fotocatalíticas (fotocatálise) e conversão do metano por processos biotecnológicos (biocatálise com base em enzimas) [55, 57]. Outras tecnologias, que também estão em estudo, têm sido empregadas para converter metano em baixa temperatura tais como termocatálise, catálise eletroquímica (reatores tipo célula à combustível) e via plasma [22, 24].

3.2.2.1 Processos biotecnológicos (Biocatálise)

Dentre os processos biotecnológicos para catalisar o metano (biocatálise), dois grupos têm tido destaque nas pesquisas: conversões anaeróbicas com enzimas metil-coenzima M redutases (MCRs) e oxidação aeróbica com enzimas metano monooxigenase (MMOs) [55, 58, 59]. Essas enzimas, apesar de serem conhecidas na natureza, possuem uma alta complexidade, estabilidade baixa e dificuldade de retardamento para recombinação. Tais características sempre tornaram difícil sua incorporação em processos industriais. Porém, a recente disponibilidade de grandes reservas de gás metano e baixos custos de obtenção, tem despertado interesse nas suas aplicações em oxidação do metano no setor de biotecnologia induzindo a avanços recentes na compreensão da microbiologia, genética e metabolismo da oxidação desse gás [9, 58]. Novas formas de preparação dessas enzimas para adquirirem estabilidade foram obtidas e criaram-se novas perspectivas de como as enzimas MCRs e MMOs podem quebrar a ligação do hidrocarboneto mais inerte da natureza, o metano [58].

3.2.2.2 Processos de fotocatalise

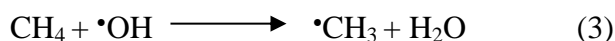
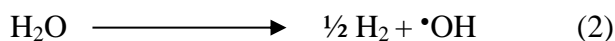
Desde a antiguidade, a humanidade já se preocupava com os efeitos da luz sobre os seres vivos, nos benefícios que proporcionavam nos tratamentos médicos. No início do século 20, estudos das transformações ocorridas em matéria, quando expostas a luz solar, foram de interesse científico e essas transformações, com o tempo, passaram a ser denominadas de reações fotoquímicas. A energia solar, não poluente, disponível naturalmente, abundante, é a fonte de energia mais antiga e mais promissora para o futuro e oferece uma maneira potencial de resolver os desafios ambientais e energéticos da ativação. Estima-se que a quantidade de energia solar incidente na superfície da Terra seja cerca de 3×10^{24} Joules (J) por ano, aproximadamente 10^4 vezes maior que o consumo mundial anual de energia. Atualmente, a energia solar pode ser transformada de forma eficiente em calor por coletores solares térmicos, ou em eletricidade por dispositivos

fotovoltaicos. No entanto, a principal desvantagem do aproveitamento da luz solar reside na sua variação de intensidade espaço-tempo, ou seja, a irradiância da luz solar depende muito da posição geográfica, do horário (dia ou noite), da estação e do clima local. Além disso, os sistemas de captação de luz solar, como painéis, coletores e concentradores, devem cobrir áreas de superfície extremamente amplas para fornecer quantidades significativas de energia convertida. Consequentemente, esses sistemas devem ser instalados em áreas onde não haja conflito com outras atividades humanas, principalmente agricultura, e onde a luz solar é mais abundante, como em desertos ou instalações marítimas terrestres (*off shore*). No entanto, esses locais geralmente ficam longe do usuário final, de modo que a transferência de energia pode se tornar inconveniente [60].

Além do uso da energia solar para geração de energia elétrica, a sua aplicação na mineralização de contaminantes orgânicos e inorgânicos nocivos na água, sendo convertidos em compostos benignos mais simples e/ou não perigosos, também é de grande interesse tecnológico. Nesse contexto, a fotólise e a fotocatalise permitem estabelecer técnicas consideradas “verdes” para realizar oxidações seletivas, em condições amenas, numa ampla gama de aplicações se utilizando de luz, irradiação de fótons, em ambos os processos. A fotocatalise, assim como a fotólise, baseia-se na conversão da energia luminosa em energia química. Ambas podem converter, de forma sustentável, a energia solar inesgotável em energia química armazenável, onde as moléculas da matéria interagem com ondas eletromagnéticas e se tornam reativas, com o diferencial de que a fotocatalise utiliza fotocatalisadores para melhorar a eficiência dessas conversões, aumentando a cinética das reações redox [17].

Para a obtenção de metanol, um produto desejável para a comunidade e objeto de estudo nesse trabalho, o uso de três reagentes relativamente abundantes e custo baixo, luz, água, metano é uma opção de processo atraente. Estudos permitem aplicação das técnicas desenvolvidas para a fotólise catalítica da água e a conversão fotoquímica de metano em metanol na presença de irradiação de fótons. Em 1988 foi relatada, por Kotaro Ogura e Makoto Kataoka [61], a conversão fotoquímica do metano a metanol, fotólise, com o metano sendo borrifado através de um banho de água aquecido ($\sim 90^{\circ}\text{C}$), a fim de saturá-lo com vapor de água e expondo-o à radiação ultravioleta luz de comprimento de onda de 185 nm em um reator fotoquímico de quartzo. O estudo propõe a produção do radical hidroxila por meio da fotólise da água. O radical hidroxila apresenta o segundo maior potencial redox (2,80 V) conhecido, só perdendo para o flúor (3,03 V). Sua constante de velocidade de reação na degradação de contaminantes orgânicos, geralmente, está na faixa

de 10^6 a 10^9 mol⁻¹.L.s⁻¹ e os mecanismos que envolvem essas reações são: adição eletrofílica, abstração do hidrogênio e transferência de elétrons. Portanto, é expressivo sua importância e presença nas reações de oxidação nos processos de fotólise e fotocatalise[62]. Na sequência, este radical pode, então, reagir com uma molécula de metano para produzir radical metil ($\bullet\text{CH}_3$) e, finalizando, este radical metil reage com outra molécula de água para produzir metanol (CH_3OH) e hidrogênio (H_2), como segue na equações 1 a 4 [17]. O resultado do experimento de Ogura e Kataoka resultou na obtenção do metanol, como principal produto (seletividade, ~70% a 90 °C), seguido de ácido fórmico (11%), etanol (5%), formaldeído (5%), acetona (4%) e ácido acético (3%). A energia de ativação para a formação de metanol foi estimada em 5,6 kcal.mol⁻¹ [61, 63].



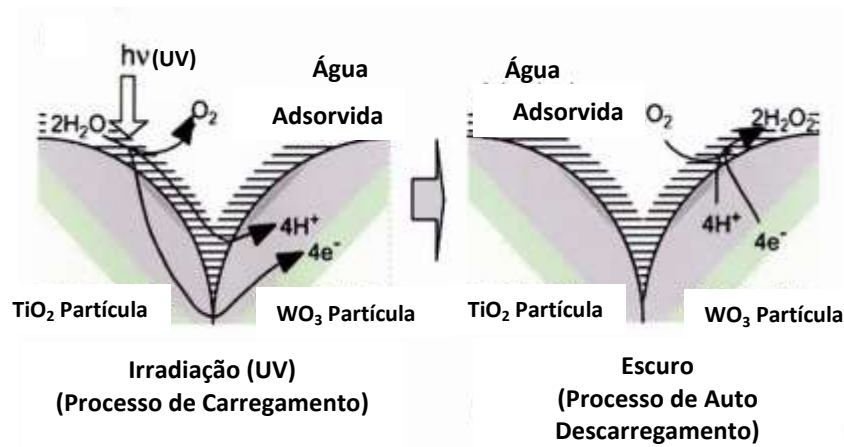
Existem outros estudos que abordam esses dois processos, fotólise e fotocatalise, até mesmo num contexto comparativo, como em POA's, envolvendo fármacos despejados em esgotos. Porém, em alguns casos, como na conversão do metano em metanol, a exigência de fótons de no mínimo 185 nm para a geração de radicais hidroxila, o baixo rendimento e baixa seletividade do produto desejado, metanol, são as limitações associadas à fotólise direta. Entretanto, na fotocatalise com o uso de catalisador apropriado e irradiação de fótons luz, natural ou não, em condições amenas, baixas temperaturas, pode-se atender essa condição de fotoconversão com maior eficiência. [17, 33-35, 64]. Esses processos contam com a contribuição dos estudos da fotoquímica e outros campos relacionados como a química analítica, radioquímica, eletroquímica, engenharia química, catálise, ciências dos materiais e química inorgânica [35, 57, 65].

Em comparação a outros métodos de remoção de poluentes tradicionais, a fotocatalise tem como vantagens o baixo custo, facilidade operacional, conversão eficiente baseada na mineralização de componentes, não deslocando especificamente o reagente indesejável (poluentes tradicionais) de uma fase para outra, não há geração de resíduos tóxicos (lodos, por exemplo) e o consumo de energia é baixo. Os constituintes alvos são eliminados completamente, ou convertidos em produtos, commodities de interesse à comunidade como no caso da conversão metano/metanol em estudo nesse trabalho [32].

Uma das desvantagens da fotocatalise é a impossibilidade de um regime contínuo constante em relação à alimentação de fótons, principalmente quando sua origem é a energia solar, uma vez que a mesma possui variações ao longo dia e é ausente à noite. Nessas condições, uma vez que não há uma fonte de fótons com energia, não há geração dos pares fotogeradores portadores de carga, e_{BC}^- , h_{BV}^+ , dentro dos semicondutor e, conseqüentemente, há perda de atividade catalítica. No caso do semicondutor TiO_2 , este não possui a capacidade de armazenamento de energia de um fotoelétron gerado para converter em energia útil na ausência de irradiação de luz, conseqüentemente, em períodos noturnos será necessário prover com energia por meio de algum sistema de fornecimento de UV. Poucas pesquisas foram feitas para corrigir essa condição descontínua.

O uso de determinados fotocatalisadores torna possível armazenar energia após a absorção da luz, utilizá-la na ausência da luz ou na condição escura para dar continuidade às atividades fotocatalíticas. O WO_3 destacou-se para esta finalidade devido à capacidade de armazenamento de energia fotocatalítica 24 horas por dia (*round the clock photocatalytic systems -RTCPS*) ou catálise de memória (*memory catalysis-MC*). Tetsu Tatsuma et al [66] criaram um sistema com combinação de WO_3/TiO_2 , sob incidência de irradiação UV por uma hora, produzindo uma condição de WO_3 reduzido, ou seja, carregado de energia redutora. Na sequência, em condição escura, sem irradiação UV, o WO_3 é gradualmente oxidado pelo oxigênio adsorvido na superfície gerando peróxido de hidrogênio (H_2O_2) por algumas horas, permitindo, assim, um efeito bactericida, o que é relevante para os estudos que envolvem as POA's. Porém, para o processo de conversão metano/metanol, uma vez que não há o interesse na geração de superóxidos, $\bullet O_2^-$, a retenção desses elétrons torna-se benéfica inclusive para contribuir na diminuição na taxa de recombinação dos pares de cargas fotogerados. Porém, na condição escuro pode ocorrer um mecanismo reverso. Na Figura 1 é ilustrado esse mecanismo de armazenamento [32, 66].

Figura 1: Mecanismo de armazenamento de energia redutora do sistema combinado WO_3/TiO_2 .



Fonte: Tetsu Tatsuma et al [66]

Os processos de fotocatalise podem ser classificados em duas categorias no que se refere à mistura de fases dos fotocatalisadores e reagentes. Quando o fotocatalisador estiver na mesma fase que os reagentes, constituindo uma fase única, o processo é definido como fotocatalise homogênea. Em contrapartida, caso o fotocatalisador esteja em uma fase diferente dos reagentes, normalmente na forma sólida, o processo é considerado uma fotocatalise heterogênea. São processos limpos e não seletivos, podendo degradar inúmeros compostos, independente da presença de outros [62].

Na última década, com a evolução tecnológica, a fotocatalise heterogênea tornou-se economicamente viável e energeticamente eficiente, oferecendo uma excelente solução para o destino final de poluentes, conversão de outras espécies em energia verde e conversão em combustíveis de menor impacto ambiental, como a conversão de metano a metanol. O mecanismo de reação geral para esse processo de fotocatalise pode ser descrito em quatro estágios:

- (a) Difusão em massa e adsorção das moléculas poluentes, de água e oxigênio na superfície do catalisador. Essa taxa de adsorção depende da dosagem do fotocatalisador, tipo de concentração do reagente, de parâmetros operacionais como temperatura, pH da solução, presença de sais e outros. Vale destacar que alguns trabalhos mostraram que existe uma temperatura ótima para obter uma boa eficiência nas reações redox em fotocatalise mesmo que haja menor saturação de oxigênio e maior dessorção dos reagentes na superfície do fotocatalisador. Esses trabalhos relataram que uma temperatura ótima pode ser observada em quase todas

as reações fotocatalíticas heterogêneas e está entre 20 e 80 °C. Outra condição relatada está na melhoria significativa nos sistemas fotocatalíticos ativados por luz visível, quando aumentada a temperatura, devido ao menor gap, estando em faixa similar de energia de ativação térmica [43]. Na conversão de metano a metanol na presença de TiO_2 , ocorre a liberação de oxigênio e formação de Ti^{+3} quando o TiO_2 é aquecido, resultando na formação de níveis que são preenchidos com elétrons localizados abaixo da banda de condução (BC) do TiO_2 , os quais são denominados armadilhas de elétrons (Ets). Essas armadilhas de elétrons aceitam elétrons excitados e, se a diferença de energia entre o fundo da BC e os Ets for menor que a energia térmica desses elétrons, nas armadilhas rasas, os elétrons podem ser excitados termicamente para a BC e participar das reações redox, ocorrendo a redução do O_2 ads, gerando o superóxido, indesejável nesse processo de conversão, pois consomem o metano e metanol. A migração de elétrons entre BC e Ets poderá não ser possível se a profundidade das armadilhas for mais elevada do que a energia térmica. Nesse caso, os elétrons presos por essas armadilhas mais profundas não poderão ser excitados termicamente para a BC e se recombinam com as lacunas, h_{bv}^+ diminuindo, dessa forma, o potencial da região de oxidação, com menos hidroxilas geradas. Portanto, aumentar a temperatura para degradação de poluentes, usando TiO_2 , pode diminuir as reações de oxidação mas, em se tratando do processo de conversão de metano a metanol, as reações de redução do O_2 (ads) para radical superóxido, que podem ocorrer caso haja o aumento da temperatura acima do ambiente, não é desejável, como também não é desejável diminuir as reações de oxidação em função das recombinações [67].

(b) Fotoexcitação do catalisador depende da intensidade e comprimento de onda da fonte de luz, quando sua superfície é exposta a uma intensidade de irradiação com energia maior que a energia do *bandgap* gerado no mesmo. Os elétrons que residem na banda de valência (BV) são transferidos para a banda de condução (BC) deixando lacunas, na BV, ambos na condição de cargas fotogeradas, elétrons, e_{BC}^- , e lacunas, h_{BV}^+ , gerando duas regiões distintas, de reações de oxidação na BV e região de reações de redução na BC.

(c) Difusão de carga onde os elétrons e/ou lacunas migram do volume para a superfície do catalisador para permitir que ocorra tais reações de oxidação e redução.

(d) Reações de oxidação e redução de produtos adsorvidos nas superfícies do fotocatalisador com consequente, ou não, geração de radicais oxidantes e redutores que também participarão dos POA's ou processos de conversão de produtos [43].

Nas pesquisas relativas aos sistemas heterogêneos, os fotocatalisadores são óxidos semicondutores que podem ser classificados em duas categorias principais. A primeira categoria são os fotocatalisadores óxidos semicondutores a granel estando entre os de maior desempenho o TiO_2 , Cds, ZnO, WO_3 , ZnS, Fe_2O_3 , SnO_2 , AgCl e a segunda categoria são fotocatalisadores suportados ou altamente dispersos em óxidos como Pd/ TiO_2 , MgO/ TiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ e La/ WO_3 [12, 29, 68].

Cada um dos fotocatalisadores semicondutores é caracterizado por uma banda proibida, *bandgap*, e poder de oxidação diferentes. Podem reagir como sensibilizadores em processos de oxidação e redução, mediados pela luz, oferecendo uma combinação favorável entre estrutura eletrônica, propriedades de absorção de fótons, características de transporte de cargas e duração dos estados excitados [27].

Entre as diversas tecnologias, como já colocado anteriormente, a fotocatalise é um processo de aproveitamento da radiação solar para proporcionar um ambiente estável livre de poluição, superando as deficiências da fotólise. A fotocatalise heterogênea é uma abordagem promissora nesse sentido, pois trata da formação de cascatas de radicais hidroxila, $\bullet\text{OH}$, altamente energéticos em oxidações, na superfície do fotocatalisador semicondutor em meio aquoso sob irradiação de fótons. Outras espécies radicais resultantes do processo de fotocatalise, não menos importantes foram frequentemente encontrados, tais como o superóxido ($\bullet\text{O}_2^-$), hidropexila ($\bullet\text{HO}_2$) e hidroxila (OH^-) [27]. O uso de luz e água para a conversão fotoquímica de metano em metanol, é uma opção atraente, considerando a interação de radicais livres de radicais hidroxila fotogerados [33].

A fotocatalise, atendendo o contexto ambiental, é um processo avançado de oxidação que resulta nas mais altas taxas de degradação, com maior estabilidade em comparação com os métodos convencionais de tratamento de águas residuais (precipitação, coagulação, floculação, filtração, osmose reversa, sedimentação etc.). É amplamente estudada para purificação de água que inclui descontaminação e desinfecção, degradação de poluentes tóxicos (compostos perigosos de resíduos farmacêuticos, corantes e compostos orgânicos voláteis), redução de metais pesados (redução de cromo), purificação do ar, redução de CO_2 , desinfecção (fotoinativação de micróbios), autolimpeza de superfícies, podendo proporcionar uma alternativa verde de fonte de energia como geração

de hidrogênio (H_2) pela clivagem da molécula de água e, também, conversão de produtos orgânicos em commodities químicas que atendam ao mercado, como a conversão do metano a metanol [29, 33, 35, 36, 44].

As reações de fotocatalise em semicondutores são iniciadas pela absorção de fótons, de origem na luz natural ou não, com energia igual, ou superior, ao *bandgap* do semicondutor, promovendo o transporte de elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), conseqüentemente, formando lacunas, buracos, (h^+_{VB}) na BV e um acúmulo de elétron (e^-_{BC}) na banda de condução (BC), ambos denominados portadores de cargas fotogerados.

Os elétrons fotogerados na banda de condução, (BC), são bons agentes redutores (+0,5 a -1,5 V vs. NHE). Em meio aquoso, eles interagem, reduzem, com o oxigênio adsorvido, O_2 , na superfície catalítica produzindo os radicais superóxidos ($\bullet O_2^-$). As lacunas, buracos, subsequentemente fotogerados na banda de valência, (BV) são considerados poderosos agentes oxidantes (+1,0 a +3,5 V vs. NHE). Estes interagem com a água adsorvida na superfície do fotocatalisador, H_2O_{ads} ou o com o íon hidroxila adsorvido, OH^- , produzindo os radicais hidroxila ($\bullet HO$), de alto poder de oxidação, e o peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Essa movimentação de cargas na superfície de óxidos metálicos, sob luz natural ou não, formam zonas para diferentes reações químicas de redução e oxidação. Porém, pode ocorrer o efeito de recombinação entre os portadores de cargas fotogeradas, um dos maiores responsáveis pela baixa eficiência fotocatalítica [35, 65].

O processo de recombinação em processos fotocatalíticos foi relatado pela primeira vez há seis décadas. Em experimentos sob luz ultravioleta na superfície de óxidos metálicos semicondutores, usando a medição com flash laser à temperatura ambiente, foi constatado a perda de energia nesse processo, na forma de calor, entre 10 e 100ns. Em sistemas fotocatalíticos únicos, a maioria desses elétrons e buracos fotogerados se recombinam rapidamente devido à força coulombiana de atração extremamente forte entre os elétrons e buracos fotogerados, liberando, desperdiçando, energia sob forma de calor, ocorrendo em nanosegundos no volume ou superfície do fotocatalisador. O processo diminui a atividade fotocatalítica, confirmando uma das desvantagens desse mecanismo acionado por luz. Portanto, a diminuição do efeito desse processo, a recombinação, torna-se um grande desafio [29, 35, 65].

O processo de fotocatalise é realizado em uma única etapa, diferente do processo *Syngas* que apresenta dificuldades em inibir a oxidação excessiva do metanol durante a catalise térmica tradicional, sendo necessário uma segunda etapa, síntese de *Fischer-*

Tropsch, para obtenção de produtos desejáveis, commodities, que atendem a comunidade, conforme relatado anteriormente. Os processos fotocatalíticos geralmente são independentes da temperatura e podem prosseguir à temperatura ambiente. Portanto, a fotocatalise resulta em uma conversão seletiva eficiente na obtenção de vários produtos químicos de interesse à comunidade numa única etapa, com expressiva quantidade menor de energia [12, 22, 31, 60].

Os principais desafios que precisam ser resolvidos para aplicações industriais em larga escala nesse processo são: a identificação e estudo de materiais responsivos adequados à luz visível/solar, uma vez que os processos de fotocatalise são de baixa eficiência quântica por deficiência na coleta de luz visível; desenvolvimento de técnicas para sintetizar precursores obtendo um bom desempenho final, resultando em um fotocatalisador eficiente e, se tratando de semicondutores, diminuição da alta taxa de recombinação do par elétron/lacuna (portadores de cargas fotogerados), como já mencionado [29, 30, 36].

3.3. Metanol

O metano pode ser convertido diretamente em outras formas de combustíveis líquidos, fontes de energia, com potencial aplicação menos poluidora em relação aos derivados de carvão mineral e petróleo [5, 6, 11, 21], dentre eles, o metanol (CH_3OH), um produto inicial e preferencial da oxidação do metano. O metanol retém grande parte da energia original do metano, encontra-se na forma líquida à temperatura ambiente e pode ser transportado para o mercado utilizando oleoduto existente, rede de petroleiros e a infraestrutura de distribuição atual. O metanol pode ser usado como matéria-prima para sintetizar uma variedade de produtos químicos como formaldeído, ácido fórmico, ácido acético, éter metil t-butílico, olefinas, etileno, propileno, sendo esses três últimos fundamentais para a indústria do plástico. É reduzida assim, a necessidade dos produtos do craqueamento de hidrocarbonetos etano e naftas, e são gerados produtos desejáveis que atendem a comunidade, sob condições brandas e, acrescentando, pode ser usado diretamente como combustível, considerado muito mais eficiente do que os derivados de petróleo [34, 62]. O seu alto índice de octanas (108,7) permite a mistura à gasolina e ao éter dimetilico. Produzido pela desidratação do metanol, com seu alto número de cetano (55), obtem-se o biodiesel por meio da reação de transesterificação, reagindo com os triglicerídeos de óleos vegetais, gorduras animais ou graxas recicladas, que permite ser utilizado como substituto do óleo diesel. Neste caso, ocorre o benefício de poluir menos o

meio ambiente, já que não possui compostos do elemento enxofre, os quais são, em grande parte, responsáveis pelo agravamento de problemas ambientais, tais como o aquecimento global, o efeito estufa e a chuva ácida. Além disso, o biodiesel é biodegradável, renovável e não corrosivo [3, 4, 7, 11-13, 17, 28].

O metanol é também uma fonte intermediária de energia verde para fornecer geração de energia elétrica por meio de aplicações de tecnologia de célula a combustível em aplicações portáteis, estacionárias e veiculares. Basicamente, esse mecanismo eletroquímico converte um combustível, como o metanol, em energia elétrica com emissão reduzida de poluentes. O uso de um líquido orgânico simples com reatividade a baixas temperaturas, armazenamento eficiente de energia e manuseio, não requer um recipiente criogênico como exige o funcionamento de uma célula a combustível de hidrogênio (H_2), combustível pioneiro usado nessas células. Além disso, densidade de energia do metanol é de $6,09 \text{ kW.h.kg}^{-1}$, que é maior do que o valor de $3,08 \text{ kW.h.kg}^{-1}$ para hidrogênio líquido. As células a combustível que utilizam metanol são denominadas Células a Combustível de Metanol Direto (*Direct Metanol Fuel Cells-DMFCs*), que surgiram como um tipo de tecnologia verde para fontes alternativas e vem ganhando muito espaço nas pesquisas [9].

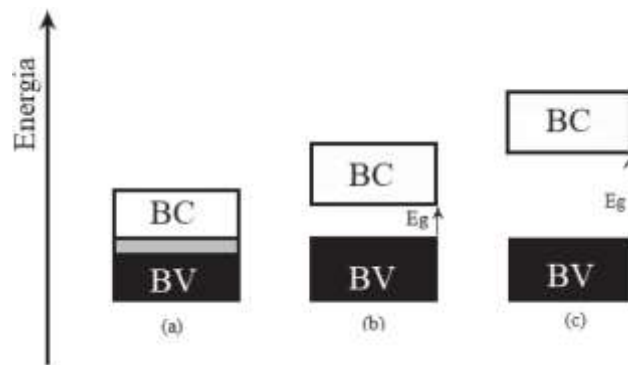
3.4 Semicondutores

Fotocatalisadores semicondutores, em estudos bem elaborados, confirmam que eles têm propriedades fotocatalíticas avançadas e são capazes de degradar vários poluentes, sob condições amenas de temperatura e pressão ambientais, em produtos menos nocivos como hidrogênio e dióxido de carbono [62]. Adicionalmente, apresentam estabilidade, banda de energia bem estabelecida, estruturas cristalinas definidas e fatores estruturais específicos que influenciam um bom desempenho fotocatalítico, se comparados com metais nobres, complexos metálicos, moléculas orgânicas e íons, além de serem seguros (baixa toxicidade), economicamente viáveis e renováveis. Pesquisas recentes sugerem que os fotocatalisadores semicondutores, especialmente o dióxido de titânio (TiO_2), óxido de zinco (ZnO) e trióxido de tungstênio (WO_3), são comumente usados por proporcionar uma mineralização completa e degradação efetiva de poluentes [30].

De maneira geral, um material é classificado como um semicondutor quando apresenta uma resistividade elétrica à temperatura ambiente na faixa de 10^{-2} e $10^9 \Omega.cm$, referente a valores intermediários entre bons condutores e bons isolantes. Na Figura 2 é apresentada uma representação esquemática da estrutura de banda de metais, isolantes e semicondutores a 0 K. Em metais, geralmente, há uma sobreposição de bandas (Figura 2a),

assim, os elétrons (e^-) da BV podem transitar com facilidade para a BC com a incidência de pouca energia ou aplicação de um campo elétrico permitindo a condutividade elétrica. As estruturas de semicondutores, Figura 2(b), e isolantes, Figura 2(c), são semelhantes às do metal, porém, com as regiões de banda de energia bem distintas: a banda de valência, BV, totalmente preenchida com elétrons, onde estes não possuem movimentos e estão em região de mais baixa energia; e a banda de condução, BC, região de energia mais alta, totalmente vazia, sem a presença de condutividade elétrica. Caso os elétrons venham ocupar a região BC, são livres para se moverem através do cristal, produzindo condutividade elétrica similar aos metais. Essa condição surge em certas estruturas atômicas que se encontram em condição de isolante a 0 K, mas quando excitado por alguma forma de energia, numa intensidade mínima que permitem os elétrons migrarem da BV para a BC, passa-se a ter uma estrutura do material denominado semicondutor. Em casos em que essa excitação de energia não é suficiente para ocorrer esse movimento de elétrons, entre as bandas, o material fica definido como isolante. O espaço formado entre essas duas regiões, BV e BC, denomina-se de “*bandgap*” (E_g) [62].

Figura 2: Estrutura esquemática de bandas de materiais condutores (a), semicondutores (b) e isolantes (c).



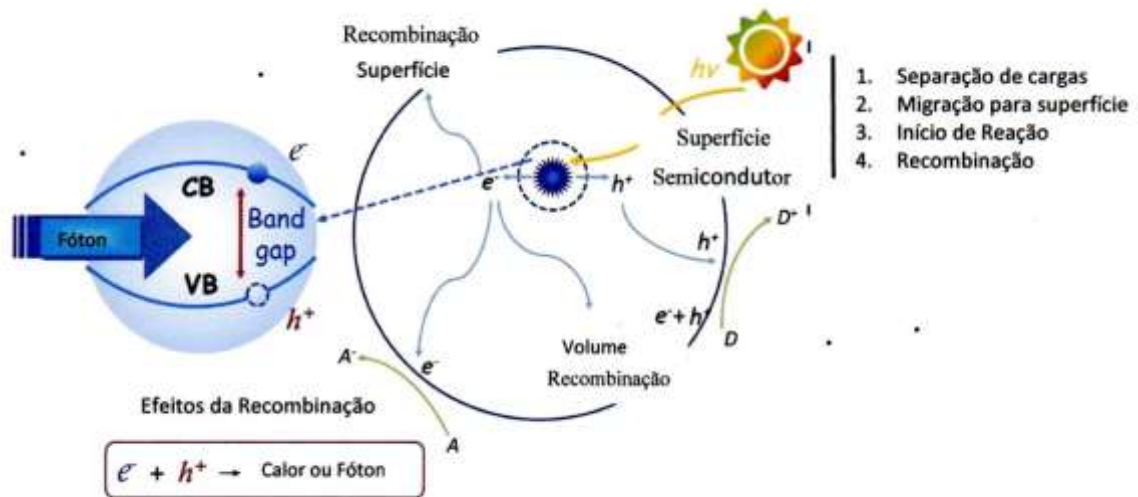
Fonte: Bueno et al. [37]

A diferença entre os os materiais isolantes e semicondutores está na largura desse *bandgap*, E_g , onde, nos semicondutores, são mais estreitas. Nos semicondutores, à temperaturas superiores a 0 K, ou com incidência de energia solar ou aplicação de energia por irradiação de fótons energéticos, os estados inferiores de energia na BC tornam-se mais acessíveis para os elétrons, (e^-) locados nos estados de energia mais alto, topo, da BV [22, 37].

As características elétricas únicas desses materiais semicondutores, os tornam especialmente úteis na construção de dispositivos eletrônicos (diodos, transistores, células fotovoltaicas, termistores, etc.) e em aplicações envolvendo processos fotocatalíticos [37].

Na Figura 3 é esquematizado um processo de fotocatalise heterogênea. Em um fotocatalisador, espécie semicondutora, sob irradiação de luz solar, ou artificial, com fótons de energia iguais ou superiores ao *bandgap* dessa espécie é promovido o deslocamento de um elétron do estado de maior energia na banda de valência (BV) para o estado de menor energia da banda de condução (BC), com conseqüente formação de lacunas, h^+ , na banda de valência, BV [12].

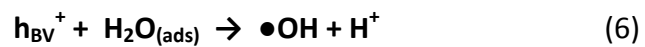
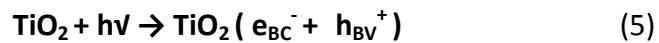
Figura 3 – Espécie semicondutora sob irradiação de luz solar ou artificial.



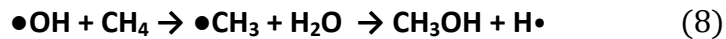
Fonte: adaptado de Hu et al. [12]

Na condição do elétron (e^-) promovido para a BC, é gerada uma lacuna (h^+) na banda de valência (BV). Os elétrons (e^-) e as lacunas (h^+) geradas são denominados de portadores de cargas fotogerados, formados em BC e BV, respectivamente. Esses portadores de cargas fotogerados migram para a superfície dos materiais fotocatalíticos gerando sítios redutores e oxidantes. A seguir, ocorre a interação desses portadores de cargas fotogerados com moléculas reagentes. Essa interação dependerá fortemente de seu potencial redox e das energias do mínimo da banda de condução (MBC) e máximo da energia da banda de valência (MBV) [12, 29, 68]. Essa energia mínima necessária que permite esse deslocamento é conhecida como *bandgap*, cujo valor é distinto para cada material. Isso ocorre, por exemplo, com o dióxido de titânio (TiO_2), um semicondutor muito utilizado para esses processos devido ao baixo custo e eficiência fotocatalítica, equação 5, [29, 68,

69]. Os potenciais adquiridos são suficientes para gerar radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$) a partir de moléculas de água e hidroxilas, OH^- , absorvidas na superfície do semiconductor (equações 6 e 7). A água mostrou-se muito promissora para a oxidação de contaminantes orgânicos em processos oxidativos avançados (POAs), muito utilizados para pesquisas em tratamentos de águas e processos de oxidação seletiva do metano quando utilizados alguns catalisadores [12, 57, 68, 70, 71].



No caso da conversão de metano a metanol, o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) reage com o metano presente no meio, produzindo metil e, na sequência, metanol e hidrogênio radicalar ($\text{H}\bullet$), como mostra a equação (8) [72].



Uma outra rota que ocorre simultaneamente para a formação do hidrogênio $\text{H}\bullet$ é descrita na equação (9).



Os átomos de hidrogênio radicalar ($\text{H}\bullet$) podem reagir entre si e formar moléculas de hidrogênio H_2 , como mostra a equação (10).

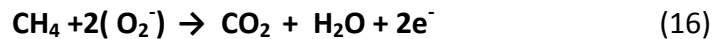
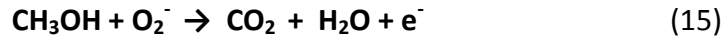
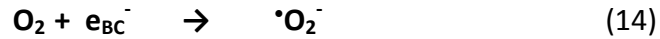
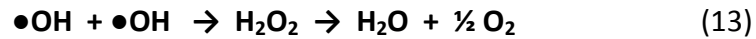


Reações indesejadas podem ocorrer no início da reação fotocatalisada como as denominadas recombinações, conforme equações (11) e (12).



Outras reações indesejadas, como a combinação de dois radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$), podem iniciar a formação de peróxido de hidrogênio e, na sequência, formar oxigênio,

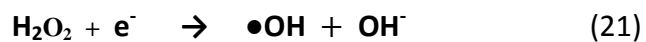
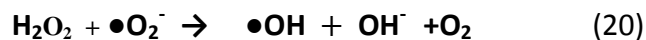
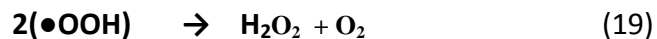
como mostrado a equação (13). Este oxigênio ao receber o elétron do semiconductor (e_{BC}^-) se torna extremamente reativo, equação (14), causando consumo indesejado de metano e metanol, equações (15) e (16).



A formação do radical peridroxil, $\bullet\text{HO}_2$, com potencial de redução, +1,42 V, está descrita na equação (17)



A geração de peróxido de hidrogênio, H_2O_2 , que pode beneficiar as reações de oxidação, também inicia-se com o sequestro de superóxidos, $\bullet\text{O}_2^-$, equação (18), gerando o superóxido protonado, $\bullet\text{OOH}$. Na sequência, a geração do peróxido de hidrogênio, equação (19) e nas reações seguintes, equações (20) e (21), observa-se novamente o sequestro do superóxido, $\bullet\text{O}_2^-$, elétrons e proporcionando hidroxilas, OH^- .



3.4.1 Dióxido de Titânio (TiO_2)

O dióxido de titânio, TiO_2 , conhecido também, como titânia, é o que mais se destaca nas pesquisas relacionadas à fotocatalise. Quando excitado por fótons com energia suficiente, 3,2 eV (TiO_2 na condição de políformo anatásio), gera um *bandgap* que proporciona uma alta condição energética na banda de condução, BC, gerando uma região de alta capacidade de redução. Por sua vez, uma região de baixa condição energética na banda de valência, BV, proporciona uma forte região de oxidação. Outras propriedades que tornam o TiO_2 de interesse nas pesquisas são a sua não toxicidade, alta fotoestabilidade,

estabilidade química em uma ampla faixa de pH de utilização e a não seletividade nas reações de oxidação, pois muitos compostos podem ser degradados por TiO_2 quando irradiado por luz ultravioleta. Essas características o que torna de grande valia para aplicação como um fotocatalisador. Porém, com esse alto *bandgap*, em se tratando de energia solar, o TiO_2 só pode ser excitado por irradiação ultravioleta, UV ($\lambda < 380 \text{ nm}$), que corresponde a somente 4 a 5% do espectro solar incidente à superfície do globo terrestre. Com fótons de energia acima de 3,2 eV, suficientes para gerar o *bandgap* nesse fotocatalisador, TiO_2 , não é estendida essa adsorção de luz para comprimentos de ondas mais longos, a luz visível, que corresponde a 50% do espectro solar. Este fato faz com que esse fotocatalisador, TiO_2 , tenha baixa atividade fotocatalítica com esse limite de faixa de comprimento de onda e, como já mencionado, não possui capacidade de armazenamento fotocatalítica para converter e armazenar o fotoelétron gerado e dar prosseguimento ao processo fotocatalítico na ausência de irradiação de luz. Consequentemente, muitas lâmpadas UV são necessárias para maximizar as reações de oxidação/redução nesse período escuro, portanto, elevando o custo da operação [32, 65, 73].

O TiO_2 possui uma taxa de recombinação rápida dos pares de cargas fotogerados, elétrons, e_{BC}^- , e lacunas, h_{BV}^+ com um tempo de vida de cerca de 10^{-9} segundos, enquanto o processo químico requer entre 10^{-8} e 10^{-9} segundos. A maioria desses portadores de cargas fotogerados, que sofrem processos de recombinação na superfície e/ou volume, liberam essa energia na forma de calor ou fótons, como já mencionado, ou podem ser capturados pelos locais defeituosos nos semicondutores, diminuindo, dessa forma, a disponibilidade desses portadores de cargas para fotoativação de moléculas reagentes, indesejável para os casos que envolvam os Processos Oxidativos Avançados (POAs) e desejável para o processo de conversão metano/metanol. Porém, em ambos os processos, eliminar, ao máximo, essas reações de recombinação torna-se necessário [12, 22, 27, 30, 35, 57, 62, 74, 75].

A titânia apresenta três fases polimórficas principais, muito em evidência nas pesquisas, sendo uma de simetria ortorrômbica (brookita) e duas de simetria tetragonal (rutilo e anatásio). Existem outras fases como sistema monoclinico TiO_2 (B), sistema tetragonal TiO_2 (H), sistema ortorrômbico TiO_2 (R) e os sistemas monoclinico poliformos recém descobertos, akaogiite, extremamente raros. A fase rutilo é o poliformo mais abundante termodinamicamente estável do TiO_2 e as fases anatásio e brookita são metaestáveis e se transformam em rutilo por tratamento térmico em temperaturas entre 600

e 1100 °C, condições essas que podem estar envolvidas num processo de síntese. [68, 72, 76].

Para elaborar fotocatalisadores eficientes e aplicáveis com o TiO₂, não só as suas características físico/químicas intrínsecas afetam suas propriedades fotocatalíticas, mas também por suas propriedades morfológicas e estruturais das partículas obtidas [76].

A estabilidade dessas fases pode ser correlacionada com o tamanho da partícula: abaixo de 11nm para fase anatásio, entre 11 e 35 nm para a fase brookita e acima de 35 nm para a fase rutilo. O valor de *bandgap* da fase rutilo (3,02 eV) é menor que o da fase anatásio (3,23 eV), exigindo radiação de comprimento de onda de 378 e 410 nm, respectivamente. Essas radiações estão localizadas na região UV do espectro eletromagnético, que correspondem apenas a 4 a 5% da radiação solar [77].

A fase anatásio é relatada como o poliformo da titânia mais fotocataliticamente ativo, apesar de possuir um *bandgap* maior. Esta fase apresenta alta capacidade de oxidação/redução, menor teor de defeitos, portanto menos elétrons aprisionados; maior teor de grupos hidroxilas em função de um maior número de sítios ativos para adsorção das moléculas de água na superfície, cujo caráter polar contribui para adsorção de reagentes; maior mobilidade de cargas, principalmente elétrons; e menor conteúdo de armadilhas eletrônicas profundas (Ets). A fase anatásio tem capacidade de aprisionamento de buracos cerca de dez vezes maior que a fase do rutilo, induzindo a menor número de recombinações do par elétron/lacuna e menor atuação de forças coulombianas entre os portadores de cargas da BV e BC, em função de maior distância entre essas regiões. Enfim, todo esse contexto leva a uma menor taxa de recombinação dos portadores de cargas, se comparada com outros poliformos. Também deve ser relatado que a anatásio tem uma área de superfície específica muito maior que a do rutilo [72, 76].

Essas fases, anatásio/rutilo, foram e são extensivamente investigadas, tanto para fotocatalise quanto para outras aplicações (pigmentos, cremes, protetores solares). Apesar de serem relatadas elevadas atividades fotocatalíticas da brookita, a mesma apresenta dificuldades na síntese [72, 76].

Pesquisas elaboradas com fotocatalisadores de titânia fase mista, mistura em fases, têm apresentado atividades fotocatalíticas maiores, como é o caso da titânia comercial P25, conhecida, também, como Degussa P25, Evonik P25 e Aeroxide P25, que apresentam as fases anatásio/rutilo na proporção de 3 para 1. Algumas conclusões para esses resultados, dentre a mais aceita, está no transporte dos portadores de cargas entre as fases, anatásio e rutilo, inibindo o efeito recombinação, considerando que há uma transferência de elétrons

da BC da anatásio de maior energia, mais negativo, para a BC do rutilo e transporte de lacunas da BV da anatásio para a BV do rutilo [72, 76].

Para viabilizar o uso da região de luz visível para melhor aproveitamento da luz solar, uma vez que a titânia só absorve UV, a formação de heterojunções com outros semicondutores tem sido considerada. Neste caso, aproveita-se o mesmo princípio do mecanismo que ocorre na fase mista da titânia, criando bandas adicionais no gap proibido que estendem a absorção de luz na região do visível. Neste caso, o trióxido de tungstênio, WO_3 , tem sido amplamente estudado por apresentar alta absorção óptica na região visível do espectro solar, estendendo, dessa forma, para uma maior número de reações fotocatalíticas além das proporcionadas pela região do UV [78]. Mesmo tendo em vista essas considerações, a eficiência dos catalisadores também é função do tipo de reação catalítica envolvida no estudo [72].

Em resumo, com uma extensão tão pequena de luz ultravioleta com origem no espectro solar, o uso de materiais fotocatalíticos ativos como único fotocatalisador, no caso do TiO_2 , baseados somente na fração de 4 a 5% da luz solar, UV, não se torna uma opção viável. O forte efeito de recombinação dos portadores de cargas fotogerados comprometem, em muito, as reações redox nas degradações fotocatalíticas. Portanto, se faz necessário melhorar essas condições de fotocatalise. Alternativas vêm sendo apresentadas neste sentido, como a introdução de impurezas metálicas e/ou não metálicas na rede cristalina e preparação de materiais heteroestruturados [41, 65, 78].

3.4.2. Trióxido de Tungstênio (WO_3)

O trióxido de tungstênio, WO_3 , tem sido um dos óxidos metálicos mais amplamente estudados para uso em fotocatalise em luz visível. [32]. É um material semicondutor do tipo n, com aplicações em muitos campos, incluindo fotocatalise, fotoanodos para oxidação de água, energia solar, fotocromia e armazenamento de energia eletroquímica. Devido às suas propriedades físico-químicas estáveis, intervalo de banda relativamente estreito, alto potencial de oxidação e bom desempenho de transferência de elétrons, o WO_3 pode ser combinado com outros metais ou óxidos metálicos para construir heterojunções semicondutoras. Com TiO_2 , por exemplo, objeto de estudo nessa tese, é amplamente utilizado no campo da fotocatalise [41].

O trióxido de tungstênio tem uma estrutura cristalina do tipo perovskita, cujas fases cristalográficas dependem da temperatura na faixa de -180 e 900°C : simetria monoclinica II ($\epsilon\text{-WO}_3$, $< -43^\circ\text{C}$), triclínica ($\delta\text{-WO}_3$, entre -43 e 17°C), monoclinica I ($\gamma\text{-WO}_3$, entre 17

e 330°C), ortorrômbica (β -WO₃, entre 330 e 740 °C) e tetragonal (α -WO₃, > 740°C) [30, 32]. A fase γ (monoclínica I) é a que apresenta maior estabilidade à temperatura ambiente e por esse motivo é a mais estudada, com aplicações em dispositivos eletrocromicos devido às suas excelentes propriedades de coloração, separação de água, célula solar de perovskita, desinfecção fotocatalítica, detecção de gás, reações de evolução de hidrogênio, degradação de contaminantes orgânicos na água por fotocatalise e fotoeletrocatalise e armazenamento de energia [78]. O *bandgap* desta fase varia de 2,4 a 2,8 eV, mostrando alta absorção óptica na região visível do espectro solar. Na condição amorfa, o WO₃ com uma estrutura mais distorcida, possui um *bandgap* de 3,25 eV à temperatura ambiente maior que o *bandgap* do óxido cristalino, 2,4 a 2,8 eV [30, 32, 42, 79]. Entretanto, as condições de rota de síntese do WO₃ refletem significativamente no tamanho de partícula e conseqüentemente na estrutura cristalina e, invariavelmente, em suas propriedades eletrônicas e ópticas. Outros fatores a serem considerados na definição da estrutura cristalina incluem a dopagem, formação de compósitos com carbono, de heterojunções com outros materiais semicondutores e tipos de tratamentos térmicos. Como foi observado por M.B. Johansson et al.[80], o precursor do WO₃, quando tratado a 100, 200 e 300°C, possui uma estrutura amorfa, não apresentando nenhum pico de difração de raios X. Quando o tratamento foi executado a 400°C percebe-se que fase amorfa se transforma em cristalina com picos de difração registrados em 23,5°, 24,0°, 24,7°, 29,2°, 34,1°, 34,7°, 42,1°, 50,1° e 56,2° [32, 78].

Outras características que os fotocatalisadores à base de WO₃ possuem são: ausência de toxicidade, baixo custo, alta pureza, inércia química, fotoeletroquímica durável em vários meios eletrólitos, inclusive em meio aquoso numa ampla faixa de pH, altas temperaturas de fusão, elevadas propriedades mecânicas, mobilidade eletrônica relativamente alta de cerca de 6,5 cm²/Vs, durabilidade em fotocorrosão, preparação simples com produção de altos rendimentos, reciclabilidade, densidade intrínseca, fotossensibilidade e absorção intensa dentro do espectro solar (UV-visível). Em comprimento de onda de até 500 nm, pode ser absorvido aproximadamente 12% do espectro solar, estendendo o processo de reações químicas redox, de degradação ou conversões, para região da luz visível, em função de seu baixo *bandgap* (2,4 a 2,8 eV). A banda de valência profunda e lacunas de alto poder de oxidação são determinantes para a degradação de compostos orgânicos na água em meio a luz visível, proporcionando uma condição energética na BV maior do que o TiO₂. Entretanto, seu baixo nível de banda de condução, que reflete baixo potencial de redução dos elétrons, pode ser uma desvantagem

na conversão de compostos orgânicos [78]. Com base nessas características pode-se afirmar que WO_3 é um fotocatalisador físico-químico estável e altamente eficiente. Um desafio relevante refere-se ao fato de que, para se obter uma atividade catalítica contínua, é necessária uma fonte de luz ininterrupta para a reação redox ou criar mecanismos que a fotocatalise prossiga mesmo no escuro. Entretanto, poucas publicações foram relatadas, até o momento, envolvendo a capacidade de armazenamento de energia fotocatalítica 24 horas por dia (*round the clock photocatalytic-RTCP*) ou memória catalítica (*memory catalysis-MC*) [32].

Tetsu Tatsuma et al [66] relataram um estudo da capacidade de armazenamento de energia do TiO_2 na presença do WO_3 . Outros óxidos semicondutores à base de WO_3 também apresentam esta capacidade, favorecendo as reações fotocatalíticas, sob diversas intensidades com origem a variados tipos de fontes luminosas, em funcionamento 24 horas ininterruptamente. Este fato deve-se à abundância de íons metálicos em alta valência variável (W^{+5} , W^{+6} , etc.), dentre eles, tem-se o Bi_2WO_6 , MgZnO/WO_3 , $\text{rGO}/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$, $\text{Bi}_4\text{TaO}_8\text{Cl}/\text{W}_{18}\text{O}_{49}$, $\text{WO}_3/\text{gC}_3\text{N}_4$, $\text{Pt}:\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ e fase dupla WO_3/TiO_2 . Nesse processo de armazenamento, esses fotocatalisadores, denominados substância armazenadora de energia (*energy storage substance-ESS*), combinado com um óxido semicondutor (SC), pode formar um RTCP que permite iniciar ou desfazer a reação catalítica no escuro ou na ausência de uma fonte de luz [32].

Durante a incidência de uma fonte de luz, parte das lacunas/elétrons fotogeradas no semicondutor fotocatalisador são direcionadas para a superfície deste, para que ocorra as reações catalíticas e a outra parte desses portadores de lacunas/elétrons em excesso, são direcionados e armazenados ao ESS. Quando a luz é removida ou na ausência de luz, os elétrons aprisionados são liberados pelo ESS para os aceptores de elétrons apropriados como H^+ e O_2 . A boa funcionalidade de um ESS, além do potencial de armazenamento de elétrons fotogerados em excesso, deve possuir a propriedade característica de liberar elétrons lentamente na ausência de fonte de luz ou no escuro. Basicamente, para um funcionamento eficaz de uma RTCP, um bom contato deve ser necessário na interface entre o fotocatalisador SC e o ESS; a condição de energia da BC do fotocatalisador SC deve estar acima da condição de energia da BC ou do nível de Fermi do ESS para uma transferência eficiente e efetiva dos elétrons; e a posição do nível de Fermi ou CB do ESS deve igualar ou corresponder ao potencial redox das condições de reações de interesse [32].

Um dos desafios na utilização do WO_3 , com seu baixo *bandgap*, está na sua taxa de recombinação de cargas fotogeradas ser mais rápida do que a do TiO_2 devido a uma maior proximidade entre a BV e BC, consequência da maior intensidade das forças coulombianas que agem entre os portadores de cargas fotogeradas, elétrons (cargas negativas) e lacunas (cargas positivas). A intensidade das forças coulombianas entre cargas opostas são muito intensas e tal intensidade é inversamente proporcional à distância entre as mesmas. Para se ter uma idéia, a constante de Coulomb ($8,99 \times 10^9 \text{ N.m}^2/\text{C}^2$) é muito maior do que a constante gravitacional ($6,77 \times 10^{-11} \text{ N.m}^2/\text{Kg}^2$). Em termos de comparação, a ação gravitacional, jogando um objeto para cima, seu tempo de retorno é muito maior do que um elétron retornando a banda de valência após ser excitado para a BC, portanto, isso leva a um comprometimento nas reações redox envolvidas [65]. Estudos procuram estabelecer um aprimoramento desse fotocatalisador, incluindo controle de morfologia, dopagem, estequiometria, faceta de cristal e *bandgap*, para atingir melhoras no seu desempenho catalítico [30, 32, 34, 41].

3.5 Heteroestruturas

Com a finalidade de melhorar as características óptico-elétricas dos materiais fotocatalíticos, muitos estudos têm sido focados na engenharia de estrutura de bandas eletrônicas semicondutoras. Esses estudos visam prolongar a vida útil dos portadores de cargas fotogeradas pelo transporte dos mesmos, retardando sua recombinação, e gerar um estreitamento do *bandgap* para conduzir as reações para os espectros de ondas da luz visível, proporcionando um maior número de reações redox quando os fótons têm origem na luz natural. A utilização do TiO_2 como único fotocatalisador, como já mencionado, só aproveita 4 a 5% da luz solar, UV e, para produzir fotocatalisadores ativos de luz visível (45% da luz solar), existem estudos abordando diversas estratégias: a) dopagem em um semicondutor, com a introdução proposital de íons (dopagem catiônica ou aniônica) que aprisionam portadores de cargas fotogeradas pelas reações fotoquímicas no fotocatalisador, permitindo, dessa forma, diminuir o efeito da recombinação ou que podem ser desviados para a interface para as reações desejadas, redox; b) uso de sensibilizadores para aumentar a absorção de luz visível, baseado na adsorção de um fóton por um complexo de metal de transição ou sensibilizadores, como corantes, conjugado de polímeros, onde os elétrons gerados nestes são injetados na BC do semicondutor proporcionando reações de redução do oxigênio adsorvido, resultando em espécies reativas, superóxidos, que podem degradar

materiais orgânicos, principalmente poluentes; c) construção de heterojunções, em estudo nesse trabalho; d) acoplamento de semicondutores; e) formação de vacâncias de oxigênio, devido à formação de defeitos e f) carregamento de cocatalisador em forma de compósitos de semicondutores que desempenham um papel relevante para elevar a separação de cargas e taxa de reação no TiO_2 . Estudos oferecem amplas configurações desses cocatalisadores, que incluem cocatalisadores de redução para armadilhas, cocatalisadores de oxidação para capturar elétrons, cocatalisadores para reações de redução/oxidação com metal plasmônico e sensibilizador/semicondutor/cocatalisador [12, 35].

As heteroestruturas constituem um sistema no qual quaisquer dois materiais no estado sólido, incluindo materiais semicondutores, condutores e isolantes de diferentes composições e estruturas cristalinas viabilizados por um processo de síntese específico, compartilham uma mesma interface denominada heterojunção interfacial. Nesse sistema de heterojunção é possível melhorar a separação de portadores de cargas foto gerados (e_{BC}^- , h_{BV}^+), facilitar o movimento e transporte dos mesmos, gerando sítios ativos para reações químicas, como oxiredução e, ao mesmo tempo, elevando esse número de reações por mecanismos que retardam seus efeitos de recombinação. Isso pode ocorrer sem destruir a estrutura cristalina desses sólidos. As características envolvidas nessa configuração ampliam essas reações para comprimentos de onda maiores (luz visível) da luz solar, em comparação com um único material não composto, como é o caso da titânia (TiO_2) cujas reações fotocatalíticas só ocorrem nos comprimentos de onda UV. Normalmente esses estudos e pesquisas de formação de heterojunções para proporcionar reações fotocatalíticas estão voltados para o acoplamento de dois ou mais óxidos semicondutores e metais nobres [35, 37]. Os fotocatalisadores são óxidos semicondutores que podem ser divididos em duas categorias principais. A primeira categoria são os fotocatalisadores óxidos semicondutores a granel, estando entre os de maior desempenho o TiO_2 , CdS , ZnO , WO_3 , ZnS , Fe_2O_3 , SnO_2 , AgCl . A segunda categoria são fotocatalisadores suportados ou altamente dispersos em óxidos como Pd/TiO_2 , MgO/TiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ e La/WO_3 [12].

Essas pesquisas foram iniciadas após estudos pioneiros resultando em um trabalho publicado por Nick Serpone e Michael Gratzel, em 1984, onde conseguiram montar uma heteroestrutura entre o TiO_2 e CdS , cuja heterojunção proporcionou um aumento da atividade fotocatalítica na fotocatalise heterogênea com uma notável separação das cargas foto geradas, promovendo a diminuição da taxa de recombinação entre as mesmas [37].

A adequação de uma heteroestrutura para atividade fotocatalítica induzida pela luz visível de um semicondutor, para um determinado processo de fotocatalise, está

diretamente relacionada ao sentido da migração de cargas na interface de conexão entre os materiais que ocorre devido à diferença de energia potencial (posições relativas) das BC e BV dos semicondutores constituintes. Outras variáveis como o tipo de cristalinidade dos semicondutores, *bandgaps* e sua estrutura de banda eletrônica, constituída pela banda de valência (VB) e banda de condução (CB), determinam os valores de potencial redox aplicáveis para mineralização de poluentes, contaminantes orgânicos/inorgânicos e conversões de produtos, como metano/metanol. A heterojunção é uma maneira eficaz de modificar altamente o comportamento dos fotocatalisadores ativos à luz UV, com *bandgap* alto, criando um transporte de elétrons fotogerados, acumulando na banda de condução de um semicondutor com *bandgap* mais estreito, menor nível de energia, retardando, com isso, o processo de recombinação. Fotocatalisadores com *bandgap* largo como o óxido semicondutor TiO₂ (3,2 eV) podem ser acoplados com semicondutores ou metais nobres com energia de gap menor que 3,0 eV, numa condição de heteroestrutura, sendo que estudos mostram que o WO₃ vem se tornando um candidato de muito interesse para formar essa heteroestrutura [12, 26, 29, 35, 37, 41].

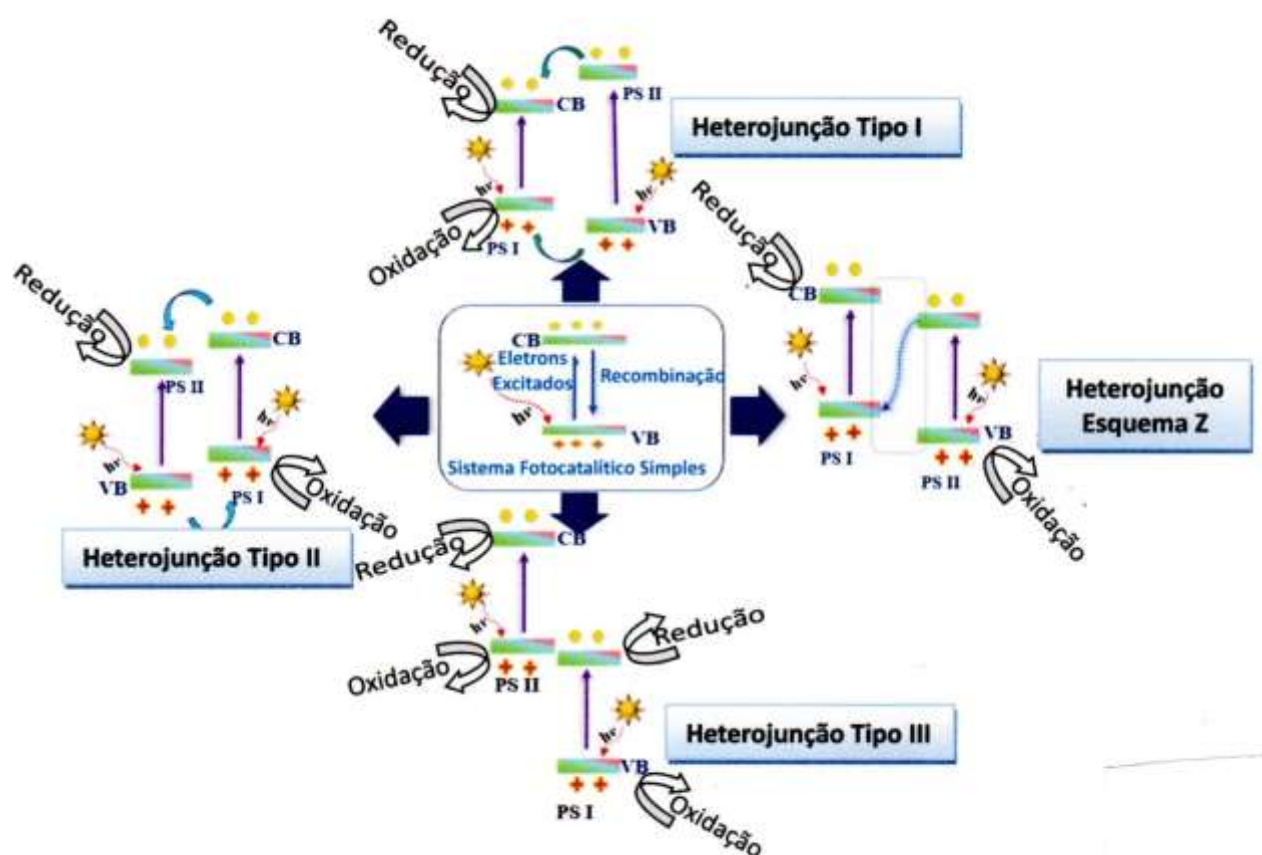
Unindo semicondutores de natureza com bandas distintas, vários tipos de heterojunções podem ser propostas com base no alinhamento de banda proibida (BC/BV) dos mesmos: tipo I (junção *straddling gap*), tipo II (junção *staggered gap*), tipo III (junção *broken gap*), esquema Z e, recentemente proposto, o esquema S, como esquematizado na Figura 4 [12, 29, 35, 37].

3.5.1 Heterojunção tipo I

Para formar uma típica heteroestrutura com uma heterojunção do tipo I, a BC e a BV de um dos semicondutores, fotossistema II (PS II), são respectivamente superior e inferior às bandas correspondentes do outro semicondutor, fotossistema I (*photosystem* - PS I), como apresentado na Figura 4. Portanto, o *bandgap*, E_g , do PS II é maior que o *bandgap*, E_g , do PS I. Sob irradiação de luz, o par de cargas fotogerados, e^-_{BC} / h^+_{VB} , migram para um único semicondutor, elétrons fotogerados, e^-_{BC} , para a banda de condução (BC), e lacunas fotogeradas, h^+_{VB} , para a banda de valência (BV), ambas do PS II para as bandas BC e BV do PSI, respectivamente. Dessa forma, tanto as reações de redução com de elétrons, e^-_{BC} , quanto as reações de oxidação das lacunas, h^+_{VB} , ocorrem na BC e BV em um semicondutor, a do PS I de menor *bandgap*. Em alguns estudos, a utilização da heterojunção tipo I mostrou ser eficiente e os radicais superóxidos ($\cdot O_2^-$) foram as principais espécies oxidativas envolvidas. Porém, na heterojunção tipo I, os elétrons e

buracos acabam se acumulando em semiconductor, fotossistema I (PS I), de menor *bandgap*. Portanto, a chance de recombinação é eventualmente alta, o que resulta em atividade fotocatalítica pobre comparada a outras heterojunções. Apesar de alguns estudos favoráveis a heterojunção tipo I não é adequada para aplicação em fotocatalise [29, 35, 37].

Figura 4: Alinhamento de banda e mecanismos de transferência de carga de várias heterojunções.



Fonte: Adaptado de Swedha et al [29]

3.5.2. Heterojunção tipo II

Na heteroestrutura do tipo II, ambas as bandas, BC e BV de um dos semicondutores, PS I, são ligeiramente mais altas que as do outro semiconductor, PS II. A migração de cargas foto geradas pode ocorrer em sentidos opostos, como mostra a Figura 4, isto é, os elétrons foto gerados, e^-_{BC} , com maior energia em BC da PS I se movimentam para a BC de menor energia, PS II, e lacunas foto geradas, h^+_{VB} , migram da BV de PS II

para a BV de maior energia da PS I. Essa movimentação em sentido opostos de cargas fotogeradas gera uma região expressiva de oxidação na BV do semiconductor PS I e uma região de redução na BC do semiconductor PS II. Outra condição que favorece a escolha desse tipo heterojunção deve-se ao fato de que a movimentação de cargas fotogeradas, migrando em sentidos opostos, permite que o fenômeno de recombinação das cargas fotogeradas seja razoavelmente diminuído. No entanto, a heterojunção tipo II tem certas limitações críticas, ou seja, elétrons fotogerados, e_{BC}^- , acumulados na banda BC do PS II em energia mais baixa que o BC do PS I, induzem a uma capacidade de redução mais fraca. Nessas condições, pode ocorrer diminuição da capacidade redox do sistema, baixo desempenho na região de redução, BC, e consumo de lacunas na região de oxidação, BV, em função de uma maior taxa de recombinação entre as cargas fotogeradas, levando a um baixo desempenho fotocatalítico, em comparação com as demais heteroestruturas. Outra questão levantada está em que, num determinado momento, a transferência de cargas negativas, e_{BC}^- , do PS I para BC do PS II, em função das forças de repulsão eletrostáticas, que são expressivas, pode diminuir esse transporte de cargas. Nesta situação, as reações de redução nessa região são comprometidas. O mesmo pode ocorrer com as lacunas positivas, h_{BV}^+ , nas BVs do PS I e PS II, podendo enfraquecer as reações de oxidação [65]. No entanto, apesar disso ser discutível, várias pesquisas relatam que a heterojunção tipo II apresenta atividade fotocatalítica aprimorada para a remoção eficaz de vários poluentes tóxicos e outros processos de conversão [12, 29, 35, 37].

3.5.3. Heterojunção tipo III

A arquitetura da heteroestrutura do tipo III, Figura 4, é similar à da heteroestrutura do tipo II, porém não há sobreposição dos *bandgaps*. Ambas as bandas, BC e BV, do semiconductor PS II estão completamente acima das bandas do outro semiconductor PS I, numa condição energética maior, sendo assim, inadequada para aplicações fotocatalítica [35].

3.5.4. Heterojunção tipo Z

A heterojunção conhecida como esquema Z (derivado do processo natural da fotossíntese), Figura 4, é similar à heterojunção tipo II. Ambas apresentam com uma estrutura escalonada semelhante, construído com dois semicondutores, onde a transferência de cargas se dá com os elétrons fotogerados, e_{BC}^- , da BC do semiconductor PS II para as lacunas, h_{BV}^+ , da BV do semiconductor PS I, criando um esquema Z direto.

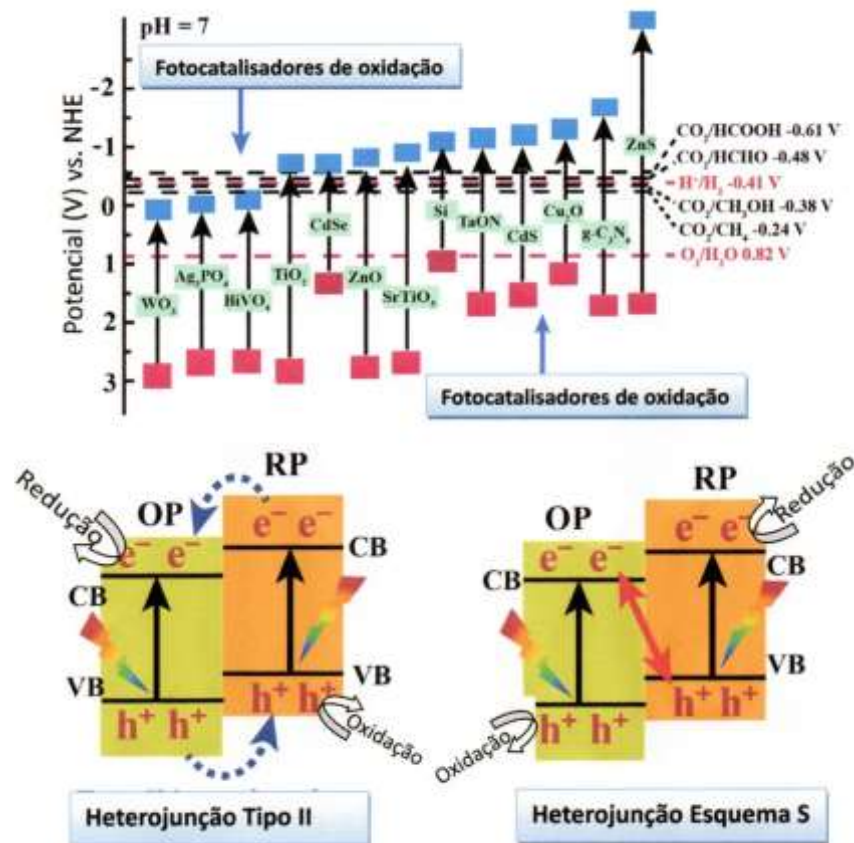
Ocorre um resultado mais efetivo em termos de separação mais longa entre as cargas eletrônicas, bem como na realização de alto potencial fotocatalítico, pois as lacunas, h_{BV}^+ , formadas na BV do semiconductor PS II, e os elétrons fotogerados deixados na BC do semiconductor PS I ficam numa condição de alta energia para a fotocatalise, melhor eficiência que nas obtidas pela heterojunção tipo II. Porém, as heterojunções diretas e indiretas de esquema Z sofrem desvantagens como limitação de fase de solução, reações colaterais e blindagem de luz [12, 29, 35].

3.5.5. Heterojunção tipo S

As heterojunções tipo II e do esquema Z são as mais comumente abordadas nas pesquisas. Na heterojunção tipo II há maior eficiência de separação de cargas que coincide com uma faixa mais estreita de variações de potencial para as reações redox. Entretanto, os elétrons e buracos armazenados em excesso nas BCs e BVs podem diminuir tais reações, ou pelas recombinações ou por forças repulsivas estáticas entre as cargas de mesmo sinal, como já foi descrito. As heterojunções diretas e indiretas de esquema Z convencionais apresentam desvantagens como limitação de formação em fase líquida, ocorrência de reações paralelas e blindagem de luz [12, 65].

Estudos recentes do mecanismo de heterojunção do tipo S foram elaborados e propõem a como alternativa que supera as desvantagens do tipo II convencional e as heterojunções de esquema Z. Apesar da semelhança à heterojunção do tipo II, a heterojunção do esquema S (*S-scheme* ou *Step-scheme*) é composta por fotocatalisadores redutores e oxidantes com estruturas de bandas escalonadas que oferece uma oportunidade para conduzir as reações fotocatalíticas com uma gama mais ampla de potenciais de oxidação e redução. A diferença está nas rotas de transferência de cargas fotogeradas, mostrada na Figura 5 onde, no tipo II, os elétrons fotogerados do fotocatalisador com BC de maior energia são transferidos para a BC do fotocatalisador com menor energia e as lacunas fotogeradas do fotocatalisador de menor energia na BV para o fotocatalisador com maior energia na BV. No esquema S há a preservação dos elétrons com maior energia no fotocatalisador de maior BC e das lacunas dos BV do fotocatalisador com maior poder de oxidação, enquanto as cargas fotogeradas, que não contribuem para com as reações redox, são recombinadas [12, 65].

Figura 5: Comparação entre transferências de carga entre heterojunções Tipo II e esquema S (a) estruturas de banda de alguns fotocatalisadores e (b e c) configurações das estruturas das heterojunções tipo II e esquema S.



Fonte: Adaptado de Xu et al.[65]

Em função da semelhança, a comparação entre a heterojunção tipo II e esquema S é possível pela classificação dos fotocatalisadores por estruturas de banda: fotocatalisadores de redução (*reduction photocatalysts* – RP) e fotocatalisadores de oxidação (*oxidation photocatalysts* - OP) [12, 65].

Os fotocatalisadores RP possuem alta condição de energia na BC, em relação ao fotocatalisador OP com seus os elétrons foto gerados, sendo eficazes nas reações de redução. Por sua vez, as lacunas foto geradas no mesmo fotocatalisador RP se encontram em maior condição de energia que as lacunas do fotocatalisador OP e tornam-se

indesejáveis pois induzem a uma recombinação com os elétrons fotogerados do próprio fotocatalisador RP. As lacunas da BV de baixa condição de energia no fotocatalisador OP formam uma região forte em reações de oxidação, uma vez que para interesse de uma boa condição de região oxidativa, quanto menor condição de energia dessas lacunas há o fortalecimento dessa região de oxidação desse fotocatalisador OP. Portanto, é de interesse remover os elétrons fotogerados no fotocatalisador OP, pois os mesmos são propícios aos efeitos de recombinação com as lacunas no próprio fotocatalisador OP. A proposta desse tipo de esquema S está no fortalecimento das regiões de redução e oxidação criando um processo de recombinação entre os elétrons de baixa energia do fotocatalisador OP, indesejáveis, com as lacunas de condição de alta energia do fotocatalisador RP, também indesejáveis. Resumindo, no caso do fotocatalisador OP, essas recombinações entre os elétrons fotogerados pertencentes ao BC de menor energia, recombinao com as lacunas fotogeradas na BV de maior energia, preservam regiões mais fortes para reações de redução e oxidação, diminuindo os efeitos de recombinação entre os portadores de cargas fotogerados com maiores condições de energia para as reações de redução e oxidação que são de maior interesse. Como mostrado na Figura 5, o trajeto das cargas fotogeradas indesejáveis no esquema S possui um trajeto inviezado. No mais, se assemelha a heterojunção tipo II [12, 65].

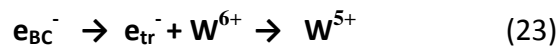
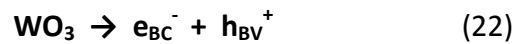
3.6. Heterojunção tipo II- WO_3/TiO_2 aplicada na conversão de metano a metanol

A formação de heteroestruturas com heterojunções do tipo II entre TiO_2 e um segundo semiconductor, cujo níveis de energia de banda de condução sejam menores, é uma das estratégias mais comuns para desenvolver fotocatalisadores baseados em TiO_2 em diversas aplicações [38].

Muitos óxidos são combinados com TiO_2 , como ZnO , PdO , CuO , ZrO_2 , Fe_2O_3 , Bi_2WO_6 , SnO_2 e WO_3 e, entre estes, WO_3 , tornou-se um bom candidato para combinação com TiO_2 devido ao seu estreito intervalo de *bandgap* (2,4 - 2,8 eV) que permite a ocorrência de reações redox no processo de fotocatalise estendendo para a luz visível, até mesmo próximo do infravermelho, além da pequena faixa do UV alcançada pelo TiO_2 no espectro solar. Ambos, TiO_2 e WO_3 , possuem potencial da banda de valência alto, determinante para as reações de oxidação em meio aquoso, permitindo uma contribuição considerável na geração de grupos de radicais hidroxilas ($\cdot\text{OH}$). Esses radicais hidroxilas podem, inicialmente, realizar reações com o metano e produzir o metil, equação (3),

posteriormente produzindo o metanol, etano, CO₂ e outros[63]. Esses compostos, TiO₂ e WO₃, possuem uma boa estabilidade à corrosão e fotocorrosão. Estudos mostram uma melhoria da atividade catalítica com o aumento da quantidade de WO₃, mas diminui notavelmente a partir de um determinado valor. Outra particularidade que vem atender, confirmado em diversos estudos dos mecanismos de fotocatalise heterogênea dessa heterojunção, WO₃/TiO₂, é sua eficiência quântica na reação fotocatalítica, onde a taxa de recombinação dos portadores de carga é diminuída e a taxa de transferência dos mesmos se apresenta alta [41, 81].

No processo de conversão de metano a metanol, a presença do WO₃ proporciona a existência de ácidos de Bronsted e Lewis locais, espécies W⁶⁺, que geram sítios ácidos e tal condição de acidez resulta em um maior número de adsorções de ·OH ou H₂O [82], portanto maior número de radicais hidroxilas é formado para reações de oxidação. Outra contribuição está em os elétrons da BC do WO₃ não possuem potencial suficiente para reduzir espécies adsorvidas, vide Figura 5, como O₂ para radicais superóxidos (●O₂⁻), diminuindo, com isso, as reações indesejáveis que consomem metano e metanol, equações (14) e (15) da página 36. Esses elétrons, podem reagir com WO₃, reduzindo W⁶⁺ para W⁵⁺, conforme mostram as equações (22) e (23) [28, 35, 42, 63, 83, 84].



Outras rotas, já mencionadas, que beneficiam o processo conversão metano/metanol que podem contribuir para sequestrar os superóxidos, ●O₂⁻, são as reações com os prótons, H⁺, equação (17) e (18). Essa última, com geração do peróxido de hidrogênio, H₂O₂, o qual pode reagir com o superóxido, gerar radicais hidroxilas e hidroxilas, equação (20), e reagir com um elétron, e⁻, equação (21), proporcionando, também, radicais hidroxilas e hidroxilas. Esses mecanismos podem fortalecer a região de oxidação, remover espécies indesejáveis, superóxidos e excesso de elétrons, colaborando com recombinações que enfraquecem a zona de oxidação nas regiões das bandas de valência.

O WO₃, selecionado para formar uma heterojunção do tipo II com TiO₂ na presente tese, proporciona uma borda de banda de condução na condição de menor energia que a banda de condução do TiO₂. Essa condição permite a transferência de elétrons fotogerados, e_{BC}⁻, na banda de condução em TiO₂ (3,2 eV) para a banda de condução do WO₃ cristalino

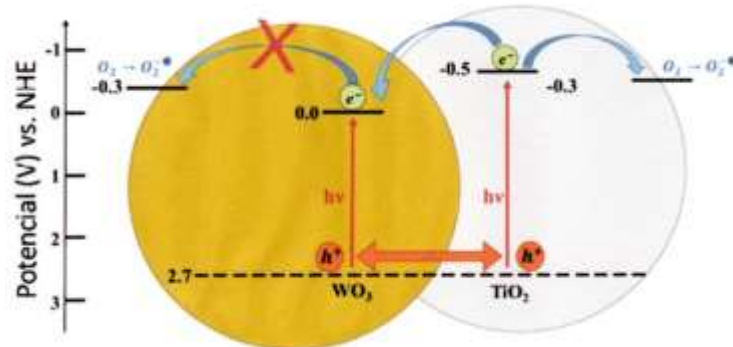
(2,8 eV). Nesta região os elétrons ficam aprisionados, numa condição de potencial e energia insuficientes, para reduzir o oxigênio adsorvido (O_2) ao radical superóxido ($\bullet(O_2^-)$), equação (14). Simultaneamente, ocorre a transferência dos portadores de cargas nas zonas de oxidação, lacunas, vacâncias, h_{BV}^+ , na BV do WO_3 em direção oposta, para a banda de valência do TiO_2 . Nessa migração, onde os elétrons fotogerados, (e_{BC}^-), na banda de condução do TiO_2 , passam para a banda de condução do WO_3 , é proporcionada a inibição do processo de recombinação do par elétron/vacância no TiO_2 . Possibilita-se, assim, a permanência da zona de portadores de carga h_{BV}^+ , lacunas, na BV de ambos os fotocatalisadores, TiO_2 e WO_3 , determinantes para geração de radicais hidroxilas, ($\bullet OH$) e posterior oxidação do metano, conforme a equação (8) da página 35 [26, 30, 38, 40, 42, 84].

O acúmulo dos elétrons na banda de condução do WO_3 possibilita reações com espécies reativas, como os radicais livres hidroxilas ($\bullet OH$) ou recombinações, o que não é desejável [26]. Conforme a literatura, a borda da banda de condução desempenha um papel significativo na mineralização de poluentes, com a atuação de radicais superóxidos, ($\bullet O_2^-$), mas no processo de conversão, metano a metanol, em estudo nessa tese, os elétrons fotogerados e_{BC}^- , com origem no WO_3 e os elétrons fotogerados transportados do TiO_2 ficam aprisionados na BC do WO_3 numa condição insuficiente de energia para uma reação de redução. Para o processo de conversão metano/metanol torna-se benéfica tal condição, pois não ocorre o consumo do metano e metanol, produto de interesse nesse trabalho, nas reações indesejadas demonstradas nas equações, (15) e (16). Esse mecanismo, atendendo os estudo de conversão a metanol, proporciona uma boa opção na escolha desse semiconductor, WO_3 , para combinar com TiO_2 numa heterojunção tipo II, representadas nas Figuras 6 e 7 [12, 26, 28].

Os materiais heteroestruturados WO_3/TiO_2 também têm sido abordados em estudos de degradação de poluentes utilizando a fotocatalise, como mencionado anteriormente, e mostraram atividade aumentada para monocrotófos, ácido vermelho, ácido esteárico e tolueno, embora tenha sido relatada baixa atividade na degradação de 4-clorofenol, 2-naftol, acetaldeído gasoso e ácido fórmico, não estando claros os motivos. Provavelmente este comportamento está relacionado a alguns fatores, tais como: granulometria e teor da fase cristalina do WO_3 , incluindo existência de fase amorfa que proporciona elétrons com energia suficiente para reduzir o oxigênio adsorvido em superóxido; acúmulo de elétrons no WO_3 , que podem consumir os radicais hidroxilas ou recombinar os portadores de cargas (e_{BC}^- / h_{BV}^+); estrutura de bandas de energia do WO_3 e tipo do mecanismo de degradação

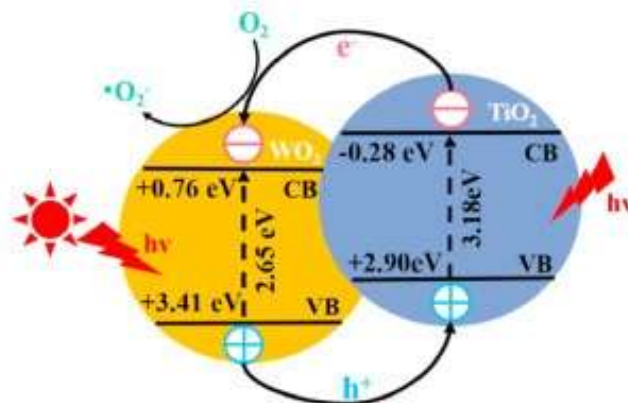
dos produtos envolvidos; enfim, diversos contextos que podem ter grande influência nesse processo catalítico [26, 38].

Figura 6: Níveis de energia nas heterojunções WO_3/TiO_2 tipo II



Fonte: Paula et al. [38]

Figura 7: Processos de transferência de pares de elétrons-lacunas da heterojunção WO_3/TiO_2 .



Fonte : Zhang et al. [41]

3.7 Reatores Fotocatalíticos

A fotocatalise pode fornecer uma abordagem potencial para uma conversão seletiva do metano em condições ambientais. Para projetar um sistema de reação que envolva um processo de fotoexcitação eficiente para a conversão catalítica de metano a metanol, dois fatores relevantes são considerados: (a) o fotocatalisador deve permitir a ativação efetiva de ligações C-H das moléculas de CH_4 por fotoindução, lacuna (h^+_{VB}), em meio aquoso, gerando radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), reconhecidos como espécie de oxidação predominante e

importante para geração de metanol e a geração seletiva de metanol tanto quanto possível e (b) as reações devem ser conduzidas em meio aquoso e sob incidência de luz visível, UV e demais fontes, permitindo as conversões químicas de interesse [31].

Nos processos de fotocatalise heterogênea, para ocorrer a viabilidade econômica em aplicações industriais na construção de um reator fotocatalítico, a operacionalidade e a eficiência dependem fortemente do seu tamanho, geometria, dimensões, geometria do sistema reator-lâmpada (posicionamento apropriado das fontes de irradiação, distribuição da irradiação da luz, de modo a maximizar a ativação das partículas de catalisador), propriedades óticas do meio, natureza das paredes do reator, metodologia de agitação do líquido, tipo de fonte de luz (natural, lâmpadas UV, led, laser) e dinâmica do leito (leito físico/fluidizado) [43, 85]. Esses reatores normalmente se encontram nas seguintes situações: (a) fotocatalisadores em suspensão e (b) fotocatalisadores imobilizados [43, 68, 85, 86].

Nos reatores com fotocatalisadores em suspensão, em condição de processo heterogêneo, os semicondutores sólidos se encontram dispersos na fase líquida, sendo irradiados por luz UV ou visível, direta ou indiretamente, seu *design* é simples e eficiente. No sistema, a homogeneidade é obtida com o uso de agitadores magnéticos, mecânicos e, também, por aeração artificial que, além de captar os elétrons, auxilia na dispersão do catalisador [85].

Nos reatores com fotocatalisadores imobilizados, os semicondutores sólidos ficam retidos em um suporte (resina polimérica, por exemplo). O catalisador pode ser facilmente separado, acondicionado em recipientes de quartzo ou borossilicato, que permitam a passagem das irradiações UV, luz visível ou de fontes externas, próximas a esse leito fixo ou móvel [85, 86].

Os fotocatalisadores em suspensão tendem a ser mais reativos do que os imobilizados, tornando possível a ativação do processo em um grande volume de leito pois a proximidade entre o reagente e a superfície do catalisador supera as limitações de transferência de massa e de fótons encontradas em reatores fotocatalíticos imobilizados. Entretanto, apresentam dificuldades quando se trata de separação dessas partículas após o processo. Por sua vez, os reatores com fotocatalisadores imobilizados apresentam maior dificuldade na preparação do fotocatalisador e há uma diminuição da eficiência fotocatalítica, principalmente devido a uma área menos exposta por unidade de massa do fotocatalisador. No entanto, se apropriadamente projetados, podem apresentar semelhanças de desempenho ao reator com fotocatalisador em suspensão. Este é o caso, por exemplo,

quando a espessura do fotocatalisador é fina o suficiente para permitir que a luz incidente passe através desse fotocatalisador [43, 85, 86].

As configurações de reatores mais comuns para a fotocatalise heterogênea com fotocatalisador imobilizado são em regime estacionário (batelada) e de fluxo contínuo do reagente. Em ambos os casos o fotocatalisador é disperso como uma pasta imobilizada sobre um suporte, um eletrodo de difusão gasosa, EDG, como vai ser mostrado na presente tese. As aplicações industriais em larga escala, com grande volume líquido, tornam-se mais viáveis em processos contínuos, em regime de fluxo, do que em reatores de batelada (ou semibatelada). Para reatores em batelada, a perda na eficiência das reações fotocatalíticas ocorre devido à obstrução que, dependendo do reagente e sua concentração, pode ocorrer na superfície do fotocatalisador acondicionado no reator, levando à redução da eficiência das reações redox necessárias para as conversões químicas de interesse. Por outro lado, no reator contínuo, essa obstrução ocorre com menor intensidade em função do fluxo. Deve-se considerar também que a eficiência da degradação está relacionada com a vazão e com a concentração do reagente em ambos os regimes. Entre esses dois fatores, a concentração do reagente é o que mais influencia a eficiência das reações fotocatalíticas, redox. Considerando a condição de alta vazão com baixa concentração, nos reatores contínuos há um melhor resultado, permitindo uma maior disponibilidade de fótons sobre a superfície do fotocatalisador e maior exposição das moléculas do reagente para as reações redox. Recentemente, reatores de fluxo contínuo com catalisador imobilizado são os de maior interesse nos estudos de diversas conversões químicas [43, 44].

Estudos recentes em engenharia estrutural e técnicas de polimerização colocam os fotocatalisadores poliméricos em cena, como uma alternativa sustentável para resolver as desvantagens dos diversos fotocatalisadores convencionais. Utilizando combinações ilimitadas de blocos de construção orgânicos e controles sintéticos, os fotocatalisadores poliméricos possibilitam ajuste da porosidade, fator este importante para boa eficiência de conversão da energia da irradiação de fótons em energia química. Na maioria dos casos, essas reações redox, ocorrem em um sistema de batelada onde um pó de polímero é mecanicamente disperso em um meio reacional com uma fonte de luz próxima ao reator, um sistema padrão de baixo custo, amplamente disponível e fácil de operar. Por outro lado, a distribuição não uniforme e a atenuação da luz no sistema descontínuo reduzem a eficiência das reações. O controle da atmosfera e da temperatura do sistema descontínuo, tipo batelada, também é difícil devido a limitações na transferência de massa e ao tempo de

reação prolongado que impede uma triagem rápida de reações direcionadas. Normalmente, nos reatores de fluxo, contínuo, os fotocatalisadores poliméricos utilizam interações sólido-líquido, contrariando a afirmações de que tais polímeros dispersos não conseguem fluir de forma eficiente, com possíveis bloqueios de canais desse sistema. A diversificação de configurações num fotocatalisador polimérico pode oferecer uma variedade de estratégias para a construção de um reator de fluxo contínuo, por exemplo, uma dispersão apropriada para um canal de fluxo pode ser obtida reduzindo sua densidade e controlando a porosidade desse fotocatalisador [87].

4 MATERIAIS E MÉTODOS

O procedimento experimental da presente tese de doutorado foi dividido em três etapas:

- síntese química e caracterização dos fotocatalisadores de WO_3/TiO_2 ,
- projeto e construção dos reatores fotocatalíticos tipo batelada e de fluxo, e
- experimentos de conversão de metano e metanol nos reatores fotocatalíticos construídos.

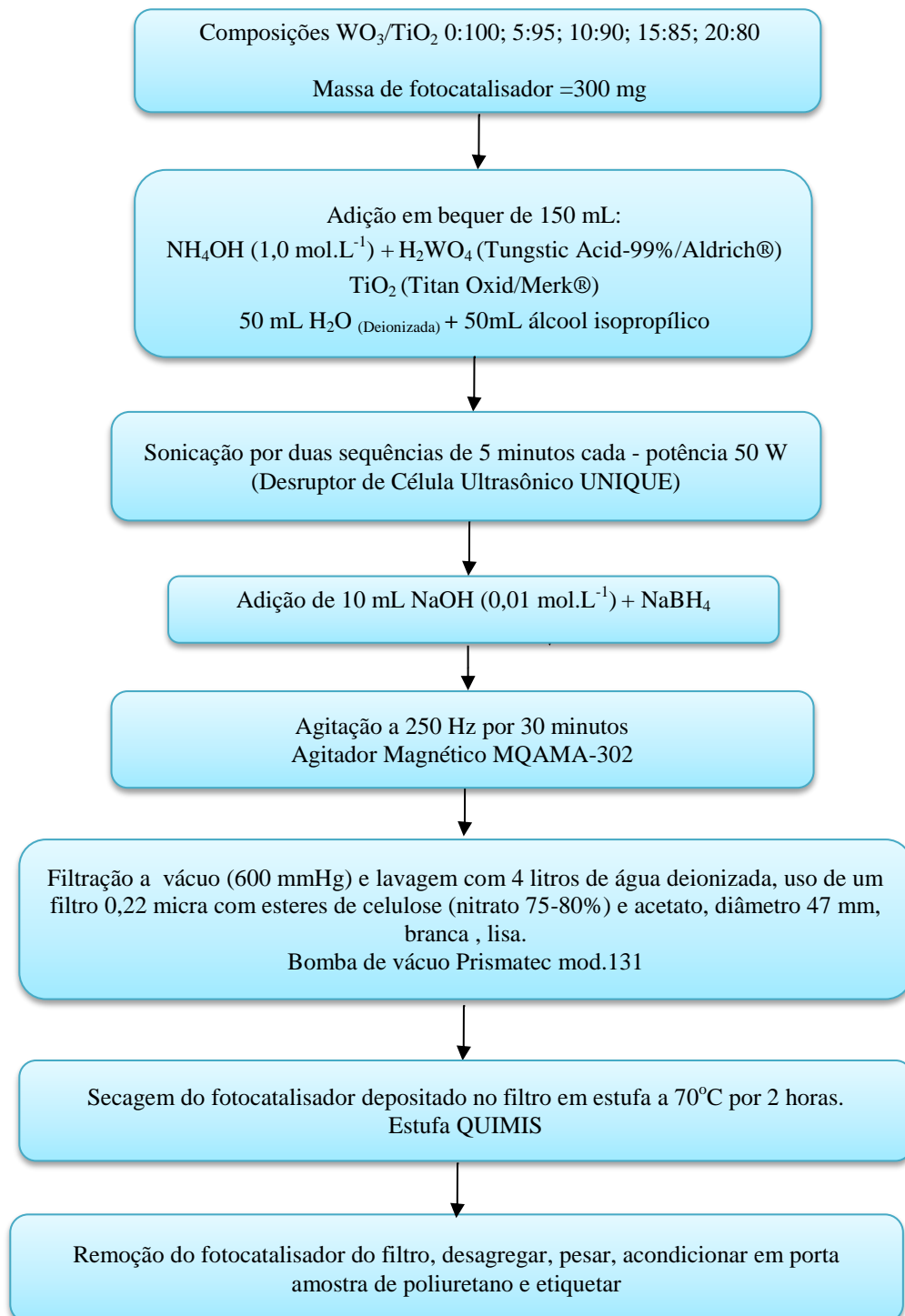
Para a síntese dos sistemas fotocatalíticos WO_3/TiO_2 foram fixadas diferentes razões atômicas: 0:100, 5:95, 10:90, 15:85, 20:80. Os precursores metálicos utilizados foram o ácido tungstico (H_2WO_4 - Aldrich) e o TiO_2 (Aldrich). Inicialmente, as nanopartículas de WO_3 foram preparadas em meio de NH_4OH $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ a partir do ácido tungstico. Em seguida, o WO_3 e o TiO_2 foram dispersos em uma mistura de água/2-propanol 50/50 (v/v). Na sequência, foi adicionada a solução de borohidreto de sódio em excesso, na razão molar de 5:1 em relação a carga metálica do precursor metálico principal (Titânio/Tungstênio), com 10 mL de solução NaOH $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, modo adição rápida, todo esse montante num béquer de 150 mL. Os catalisadores obtidos foram lavados com água e secos a 70°C durante 2 horas com filtração a vácuo (Figura 8) [5, 21, 46].

Os materiais fotocatalisadores obtidos foram caracterizados por microscopia eletrônica de transmissão (MET) em microscópio eletrônico JEOL JEM-2100, operado a 200 KV. As estruturas cristalinas de todos os catalisadores foram investigadas por difração de raios X (DRX) usando o difratômetro de raios X modelo Miniflex II, com fonte de radiação $\text{Cu } \alpha$ de $0,15406 \text{ \AA}$. As condições de análise foram definidas na faixa 2θ de $20-90^\circ$, com velocidade de varredura de 2 graus.min^{-1} . Os espectros de espectroscopia Raman foram obtidos em um equipamento Raman MacroRam da Horiba Scientific, com comprimento de onda de 785 nm.

Os ensaios de voltametria cíclica foram realizados usando um bipotenciostato/galvanostato Parstat 3000A e uma célula de três eletrodos convencional, um eletrodo de referência de Ag/AgCl ($3 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$) e Pt foi usado como contra-eletrodo (área = 2 cm^2). Os eletrodos de trabalho foram preparados com uma alíquota de 15 μL de cada tinta previamente preparada composta por uma mistura de 8 mg de cada catalisador + 750 μL de H_2O , 250 μl de álcool isopropílico e 15 μL de Nafion D-520 5%. Todos os experimentos com diferentes composições químicas foram realizados em 1 mol.L^{-1} de

LiClO_4 em acetonitrila na faixa de potencial de $-1,5\text{V}$ a $1,5\text{V}$ e velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .

Figura 8: Procedimento esquemático de síntese dos fotocatalisadores WO_3/TiO_2



Fonte: Autor da tese

Os experimentos de fotocatalise foram realizados em ambientes mantidos a 25 °C em dois reatores fotoquímicos, um descontínuo (tipo batelada) e o outro no modo contínuo (Figuras 9 e 10). Na sua parte inferior dos dois reatores foi alojado um suporte móvel em PTFE que aloja o fotocatalisador e a camada difusora de carbono, preparada segundo procedimento da Figura 11. Na Figura 12 é apresentada a visão geral e o desenho esquemático do suporte móvel de PTFE. As dimensões detalhadas dos reatores fotocatalíticos e do eletrodo de difusão gasosa encontram-se no Anexo da presente tese.

O reator descontínuo (Figura 9) foi confeccionado em PTFE, com formato de um recipiente muito próximo à geometria de um becker, dimensões aproximadas de 100 mm de diâmetro por 150 mm de altura, volume de 350 mL, com 100 mL água deionizada em seu interno, ensaio com fonte de luz UV, 9 W, 254 nm e fonte de luz visível (lâmpada de Xenônio), 65 W, alimentação de metano em 50 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$.

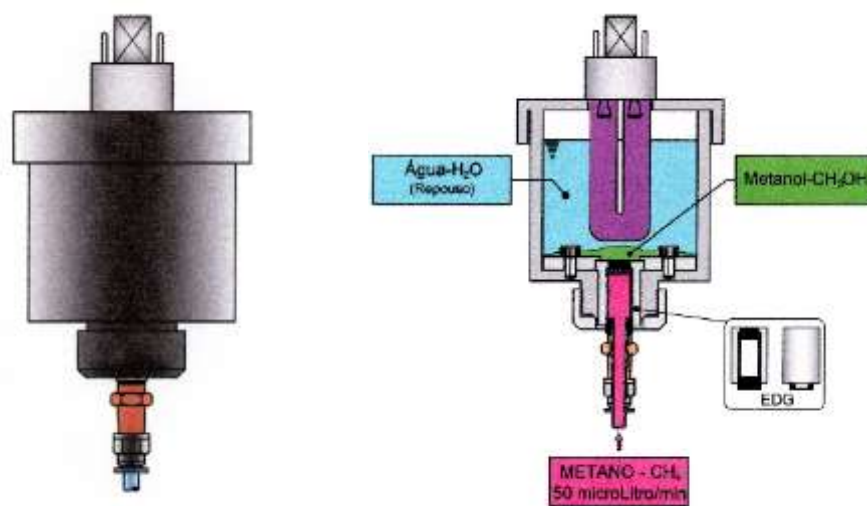
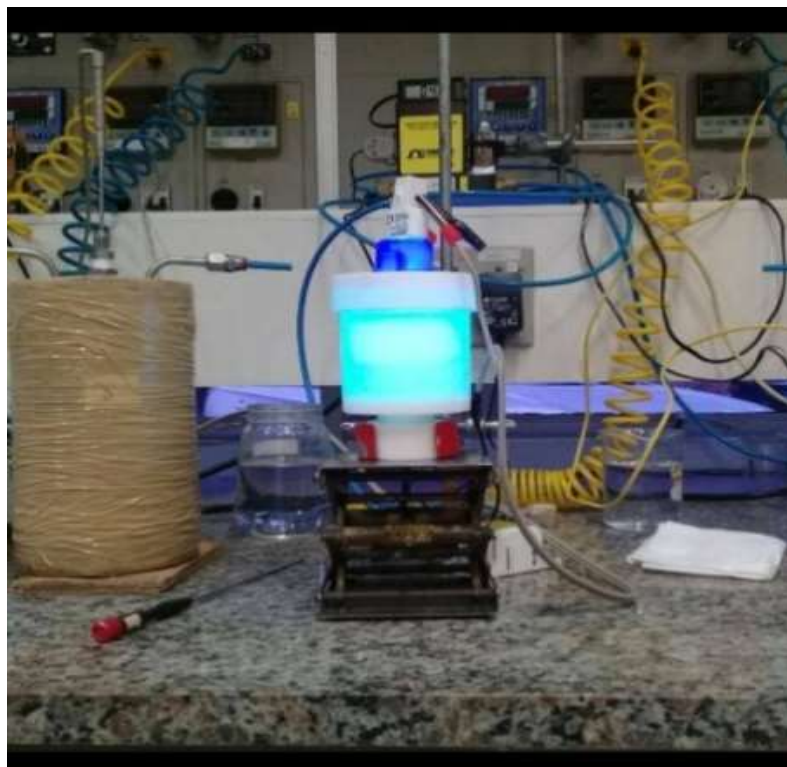
O Reator Fotoquímico Contínuo (Figura 10) construído, externo e internos, em PVC, no formato em “T”, dimensões aproximadas de 25 cm de comprimento por 15 cm de altura e 4 cm de largura, possui alimentação de soluções aquosas pelo lado esquerdo, num regime de 1,0 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, controlado por uma bomba peristáltica, ensaio com fonte de luz UV, 9 W, 254 nm e fonte de luz visível (lâmpada de Xenônio), 65 W, alimentação de metano em 50 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$.

A camada difusora de carbono foi produzida com 40 mg de aglutinado de carbono Vulcan (Cabot ®) com suspensão de PTFE 2% (DuPont TM 30) em molde com diâmetro de 8 mm e 2 mm de espessura, prensado por 1 hora a 80° C e 225 $\text{kgf}\cdot\text{cm}^{-2}$ (Figura 11).

A camada fina porosa de fotocatalisador foi preparada com uma mistura de 20 mg de catalisador e suspensão de PTFE 2% (DuPont TM 30) formando uma pasta que foi acondicionada no espaço restante de 0,5 mm entre o disco de carbono e a interface da água deionizada (100 mL) contida no cerne do reator.

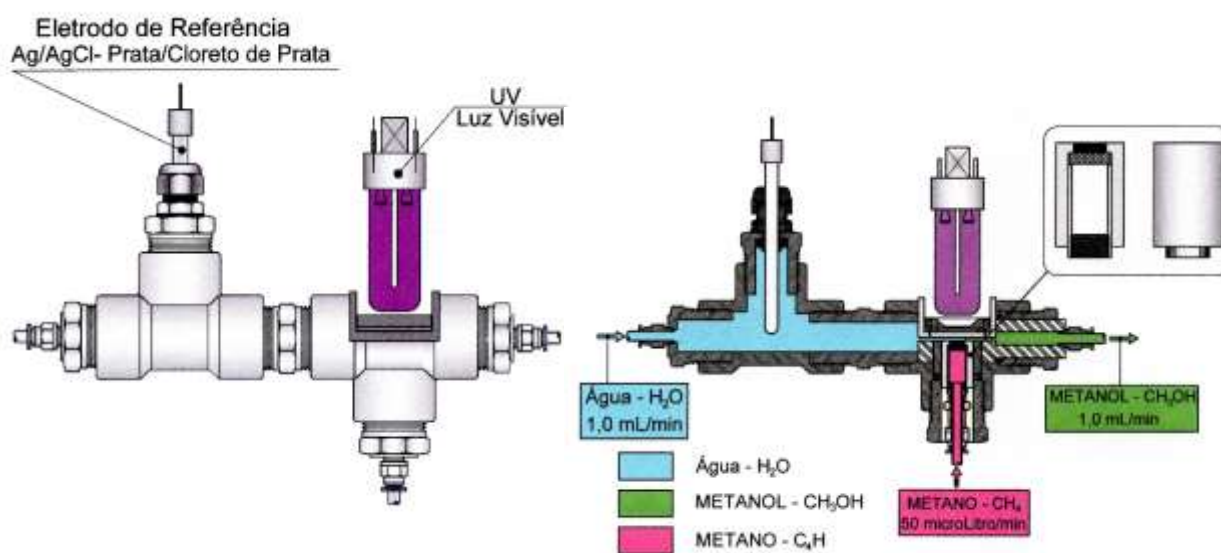
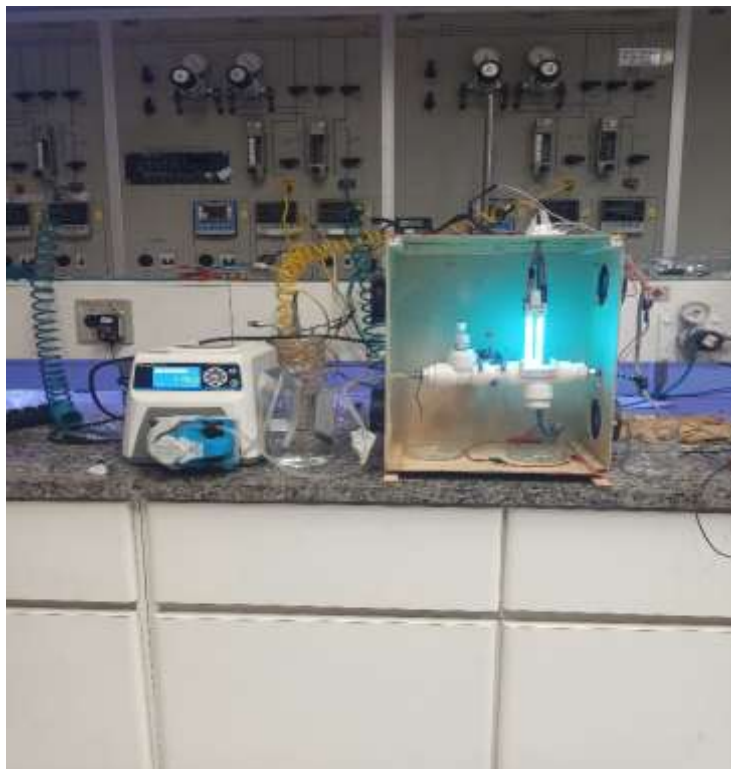
O suporte móvel de PTFE, utilizado em ambos os reatores tem formato cilíndrico, numa condição de montagem deslizante, posterior estanque, onde a estrutura catalítica foi mantida num conjunto integrado de disco poroso de inox #304, um disco matriz na função de camada difusora de carbono e uma camada fina porosa de fotocatalisador acondicionada acima dessa camada matriz (Figura 12).

Figura 9. Visão geral e desenho esquemático do reator fotoquímico descontínuo (batelada)



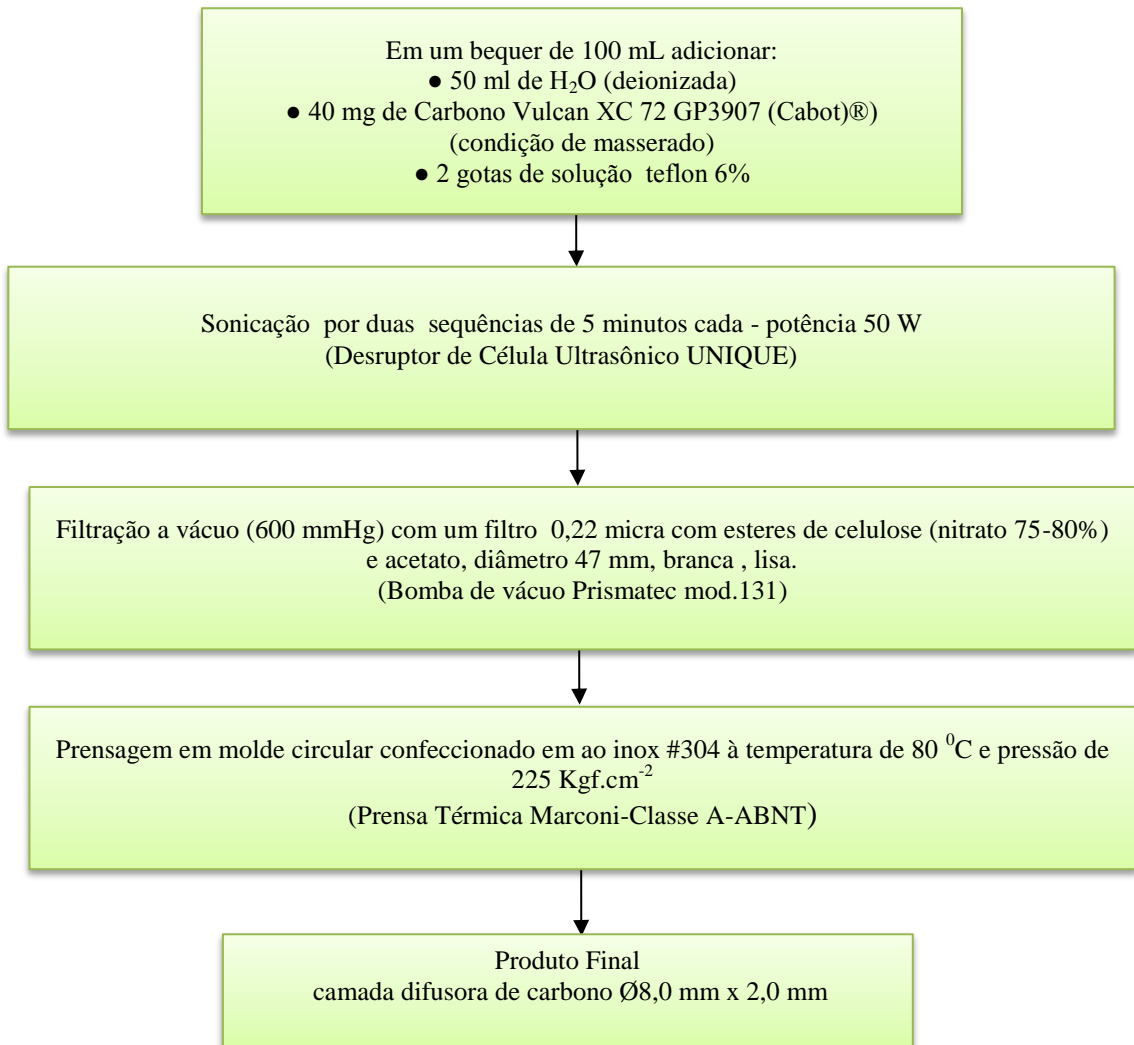
Fonte: Autor da tese

Figura 10. Visão geral e desenho esquemático do reator fotoquímico contínuo (fluxo)



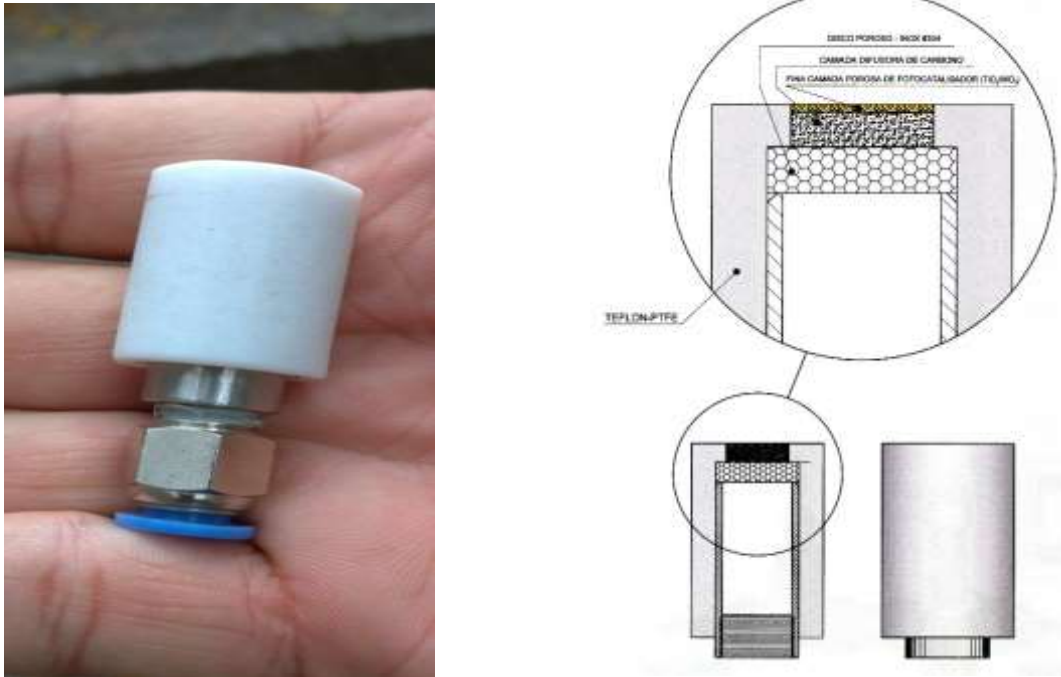
Fonte: Autor da tese

Figura 11. Procedimento esquemático para a confecção da camada difusora de carbono



Fonte: Autor da tese

Figura 12. Visão geral e desenho esquemático do suporte móvel de PTFE que aloja o fotocatalisador.



Fonte: Autor da tese

O reator descontínuo, com injeção de um fluxo de metano de $50\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ na parte inferior, 100 mL de água deionizada em condição estacionária, sem fluxo, sob irradiação UV e luz visível, proporcionou a averiguação de fotoatividade apenas na interação luz mais fotocatalisador para o processo de converção metano/metanol.

No reator contínuo, com injeção de um fluxo de metano de $50\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ na parte inferior, fluxo de água deionizada e de solução KCl ($1,0\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), sob irradiação UV e luz visível, ocorreram nas três condições de alimentação:

(a) água deionizada, apenas para averiguação de fotoatividade na interação luz mais fotocatalisador,

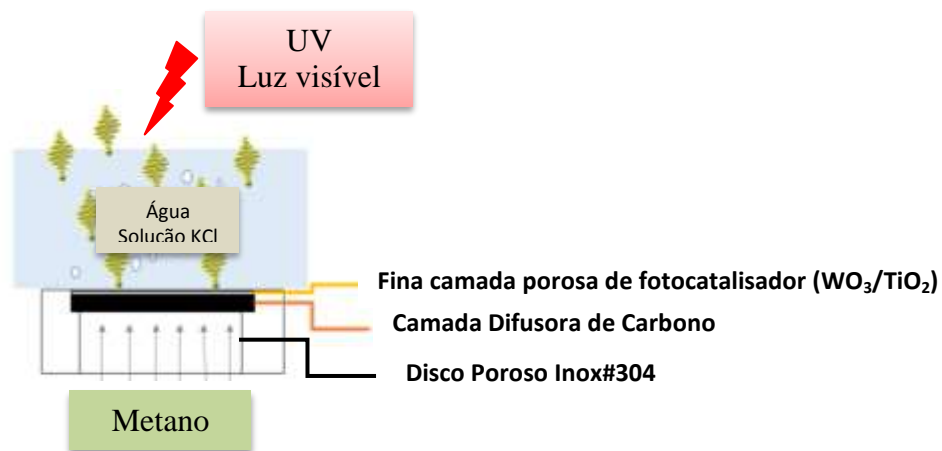
(b) solução aquosa de KCl $3,0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ para averiguação da interação fotoativa e efeito de eletrólito e na mesma condição de solução aquosa,

(c) KCl $3,0 \text{ mol.L}^{-1}$, polarização a $1,0 \text{ V}$, na condição sem luz e com luz, para estudo da eletrooxidação parcial em meio eletrólito. Todas essas três condições de regime de alimentação foram realizadas num fluxo de $1,0 \text{ mL.min}^{-1}$.

A alimentação de metano ($50 \text{ }\mu\text{L.min}^{-1}$) foi feita na parte inferior em ambos reatores, conectado no suporte móvel, já mencionado, ocorrendo a passagem pelo conjunto da estrutura fotocatalítica até atingir o cerne do reator descontínuo contendo 100 mL de água deionizada e o cerne do reator contínuo contendo um fluxo de água deionizada ou solução KCl .

Em ambos os cernes dos reatores, a presença de água deionizada e/ou solução na condição estacionária mais o encontro do fluxo do metano, na presença da estrutura catalítica, tem-se a incidência de luz UV ou visível (Figura 13), proporcionando as reações de fotocatalise.

Figura 13. Representação esquemática do posicionamento do fotocatalisador (WO_3/TiO_2) suportado sobre a camada difusora de carbono de difusão de gás.



Fonte: Autor da Tese

A fonte de irradiação UV foi uma lâmpada de mercúrio de média pressão (254 nm , 9 W). Para incidir radiação visível foi utilizada uma lâmpada de xenônio (65 W). As lâmpadas foram posicionadas nos reatores, descontínuo e contínuo, com incidência acima da estrutura catalítica

A análise por técnica de espectroscopia Raman extrai informações a partir do espalhamento sofrido por uma radiação eletromagnética (luz) após a interação da mesma com um material de modo a permitir identificar a estrutura química do mesmo. A diferença

de energia do fóton incidente e o fóton espalhado provoca uma vibração sobre os átomos da amostra refletindo uma condição de vibração cuja frequência identifica, como uma impressão digital (*Fingerprint*), a forma de como os átomos estão ligados, fornecendo informações sobre a geometria molecular do material analisado. Cada material apresenta um padrão de deslocamento energético (*Shift*) entre fótons incidentes e refletidos possibilitando diferenciar, até mesmo, compostos que têm a mesma formulação química, mas estruturas diferentes [88, 89].

Para melhor interpretação dos resultados de Raman, utiliza-se um espectrômetro contendo um feixe de radiação eletromagnética monocromática, que é focalizado na amostra a ser estudada. O feixe espalhado pela amostra é, então, coletado e levado ao monocromador utilizado para separar os comprimentos de onda da luz coletada. Os diferentes comprimentos de onda são, a seguir, focalizados em um detector do tipo CCD (dispositivo de carga acoplada, do inglês *charge-coupled device*), capaz de identificar a intensidade da radiação em cada comprimento de onda. Os valores de intensidade em função do comprimento de onda são então enviados a um computador, que processa os dados e constrói o espectro de intensidades da luz espalhada [88, 89].

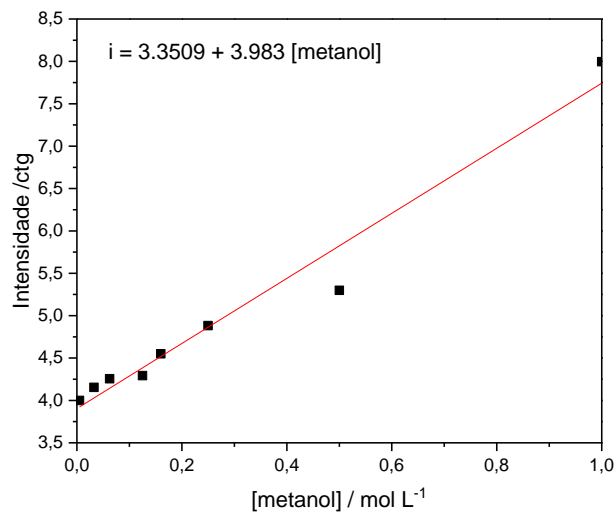
A identificação e quantificação do metanol foi obtida pelo método de Boyaci a partir do dados de espectroscopia Raman [88, 89], utilizando equipamento de espectroscopia Raman MacroRam da Horiba Scientific, com comprimento de onda estabelecido em 785 nm. A curva analítica de calibração foi construída na faixa de concentração de 0,005 a 1,0 mol.L⁻¹ de metanol, para ambos os reatores, batelada e fluxo contínuo. Foi preparada uma solução padrão de metanol (Synth®), CH₃OH, 1mol.L⁻¹ + KOH, 6,0 mol.L⁻¹ em sete concentrações diluídas em 50% de uma para outra. Para o reator descontínuo, batelada, para cada amostra de concentração de metanol obtida, 1 mL, foi adicionado 2mL de acetonitrila (Supelco®), 1 mol.L⁻¹, em uma cubeta de quartzo, padrão do equipamento de espectroscopia citado. Para o reator contínuo, fluxo, o procedimento foi idêntico, porém a concentração da acetonitrila utilizada foi de 0,1 mol.L⁻¹.

A acetonitrila foi utilizada por ser um composto orgânico com sinais bem intensos e definidos, cujos picos não se sobrepõem aos do metanol e outros produtos formados no decorrer das reações redox.

Para o reator descontínuo, batelada, a curva de calibração obtida está mostrada na Figura 14 e tem sua função representada pela expressão:

Intensidade(ctg)/área integrada = $3,3509 + 3,983 [\text{concentração metanol/mol.L}^{-1}]$
com coeficiente de correlação de 0,97.

Figura 14. Curva de calibração de $\text{CH}_3\text{OH}+\text{KOH}$, em diferentes concentrações obtidas, para os ensaios do reator descontínuo (batelada).

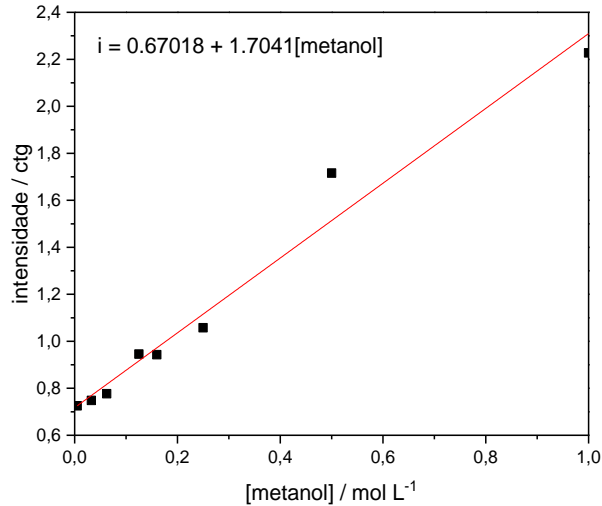


Fonte: Autor da tese

Para o reator contínuo, batelada, a curva de calibração obtida está mostrada na Figura 15 e tem sua função representada pela expressão:

Intensidade(ctg)/área integrada = $0,67018 + 1,704 [\text{concentração metanol/mol.L}^{-1}]$
com coeficiente de correlação de 0,97.

Figura 15. Curva de calibração de $\text{CH}_3\text{OH}+\text{KOH}$, em diferentes concentrações obtidas, para os ensaios do reator contínuo (fluxo).



Fonte: Autor da tese

As amostras, em ambos os reatores, foram coletadas em intervalos de 5,10, 20, 30, 40 e 60 minutos para cada uma das composições do fotocatalisador, TiO_2 e condições de ensaio. Todas amostras foram armazenadas, devidamente etiquetadas, e posteriormente acondicionadas na cubeta de quartzo, padrão do equipamento de espectroscopia Raman MacroRam da Horiba Scientific, já descrito anteriormente, para os devidos ensaios. Com os resultados obtidos, comparados com os resultados da curva de calibração, determina-se a concentração obtida no processo de conversão metano/metanol.

A técnica de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR - Fourier Transform Infrared) foi utilizada para identificar as diferentes espécies formadas durante a oxidação eletroquímica do metano em meio alcalino em diferentes potenciais. Os produtos da reação foram coletados em diferentes tempos durante a reação de 60 minutos e analisados por ATR-FTIR realizado em um acessório ATR (MIRacle com um ZnSe Crystal Plate Pike®) instalado em um espectrômetro Nicolet® 6700 FT-IR equipado com um detector MCT resfriado com N_2 líquido.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

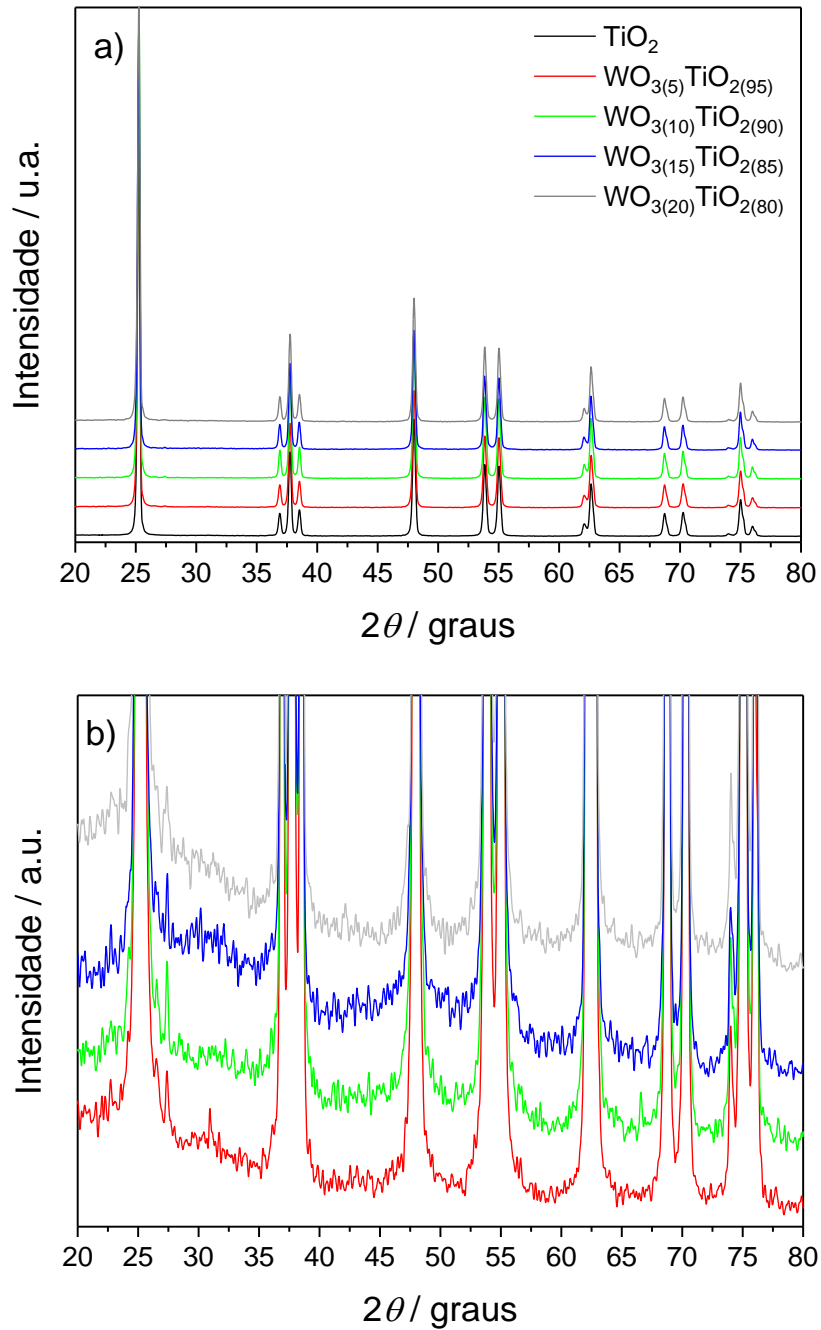
Os fotocatalisadores WO_3/TiO_2 foram caracterizados, primeiramente, por difração de raios X (DRX). Na Figura 16(a) são apresentados os difratogramas dos fotocatalisadores sintetizados e respectivas composições químicas. Como pode ser visto, os picos de difração em $2\theta = 25,3; 36,9; 37,6; 38,6; 48,1; 53,9; 55,1; 62,1; 62,6; 68,8; 70,3; 75,1$ e $75,8$ graus correspondem aos planos cristalinos (101), (103), (004), (112), (200), (105), (211), (213), (204), (116), (220), (215) e (301), confirmando a presença de TiO_2 em sua fase anatásio (JCPDS # 21-1272).

Picos de óxido de tungstênio também são observados, porém com intensidade bem menor, quando não sobrepostos com picos de TiO_2 . Na Figura 16(b), essas fases são observadas com maior ampliação dos difratogramas. Além disso, é possível ver picos próximos ao ruído em $2\theta = 22,8; 26,3; 27,9; 28,1; 30,8; 42,1; 56,6$ e $67,0$ graus que podem ser atribuídos à fase triclinica de WO_3 (JCPFS # 20-1323). Esta grande diferença na intensidade dos picos de TiO_2 e WO_3 é provavelmente devido ao fato de estar presente na forma de aglomerados WO_x altamente dispersos ou como uma camada amorfa em TiO_2 , conforme relatado na literatura [26, 40, 81, 90, 91].

Na Figura 17 são apresentadas as micrografias de microscopia eletrônica de transmissão (MET) dos materiais WO_3/TiO_2 de diferentes composições químicas, sendo possível observar partículas de TiO_2 com tamanhos da ordem de 30 a 50 nm. A análise estatística do tamanho das partículas é dificultada devido ao tamanho relativamente grande das estruturas de TiO_2 , observadas em todas as composições químicas, o que também foi relatado por Song [92] e Souza [93]. Adicionalmente, foi difícil distinguir as partículas baseadas em tungstênio nessas imagens e, portanto, difícil estimar seu tamanho de partícula, conforme relatado por Yang [26].

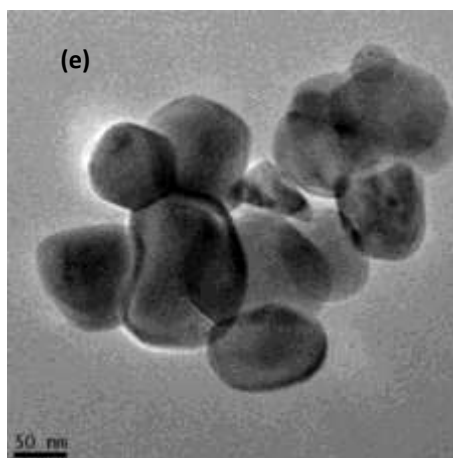
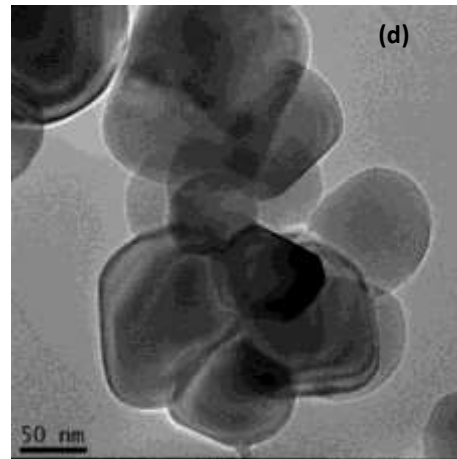
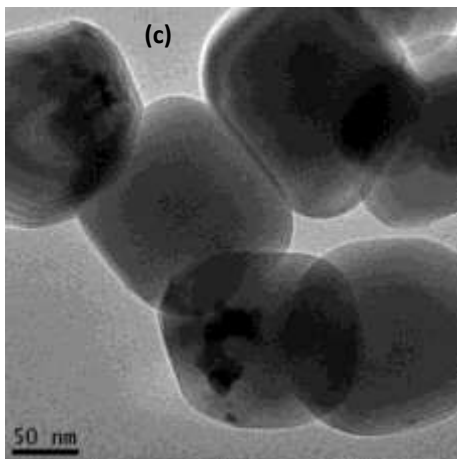
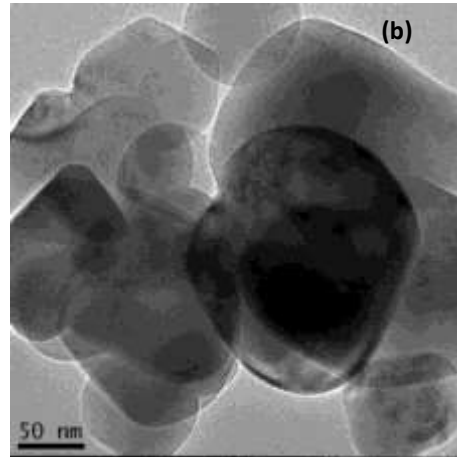
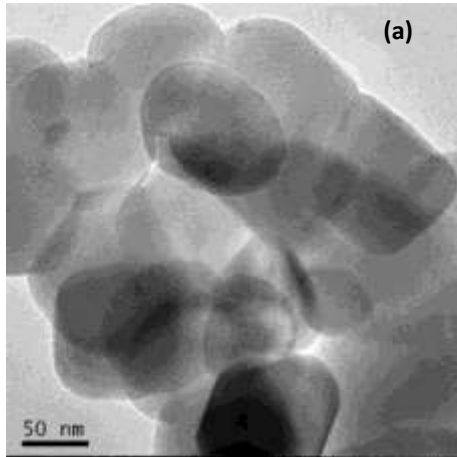
Os resultados dos espectros de Raman dos materiais WO_3/TiO_2 são apresentados na Figura 18, os modos E_g , B_{1g} , A_{1g} e E_g da anátase TiO_2 são claramente observados em 146 cm^{-1} , 397 cm^{-1} , 517 cm^{-1} e 638 cm^{-1} respectivamente [26, 94]. Os sinais de Raman característicos do WO_3 são em 278 e 317 cm^{-1} correspondentes aos modos vibracionais O-W-O de pontes de oxigênio e em 817 cm^{-1} , correspondente ao alongamento O-W-O, [22]. O pico em 965 cm^{-1} foi relatado como característico de WO_3 amorfo [26]. O espectro de Raman está de acordo com os padrões de DRX observados, indicando que WO_3 está na forma amorfa e observa-se que a intensidade do pico aumenta, à medida que aumenta a quantidade de WO_3 nas composições químicas.

Figura 16: (a) Difratogramas dos materiais sintetizados à base de WO_3/TiO_2
(b) ampliação dos difratogramas da Figura 16a



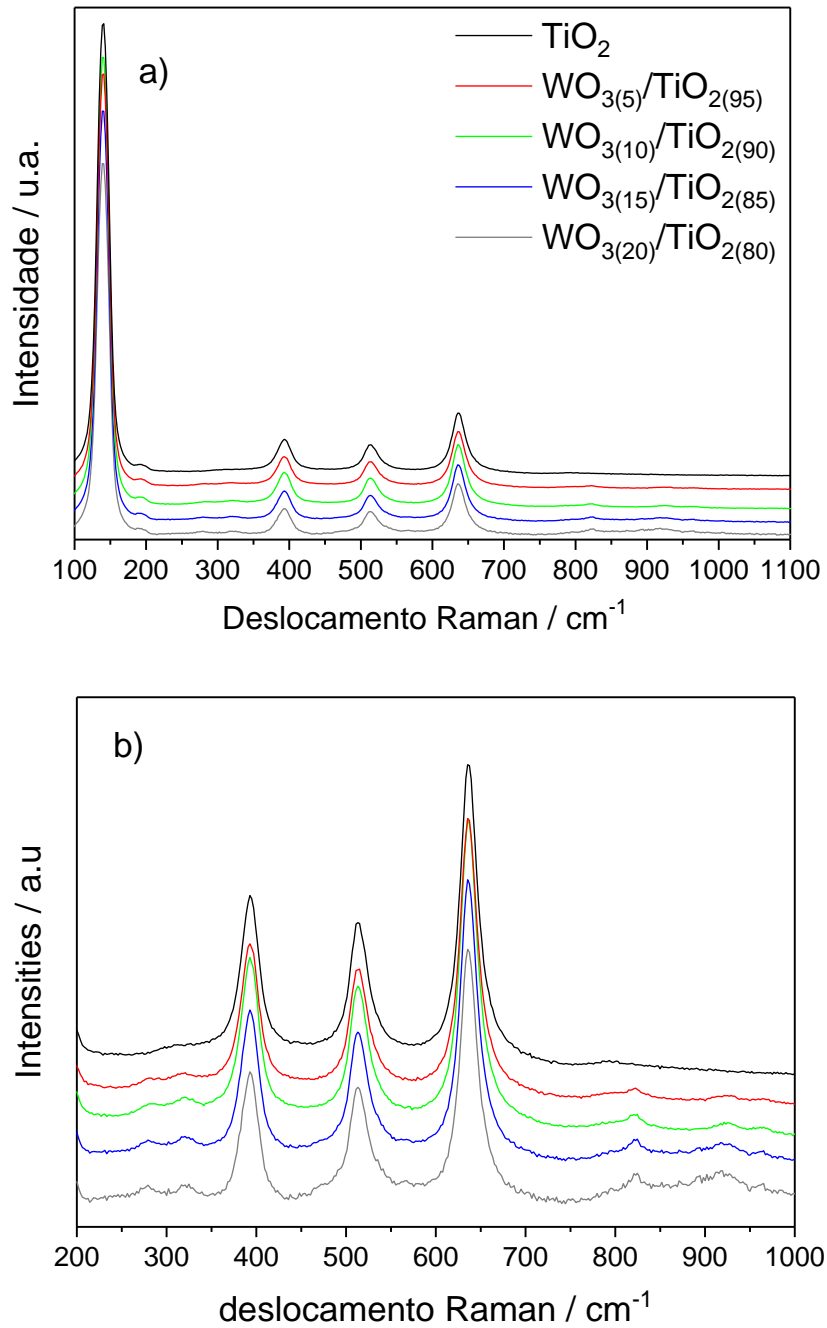
Fonte: Autor da tese

Figura 17. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET): a) TiO_2 ,
b) $\text{WO}_3(5)/\text{TiO}_2(95)$, c) $\text{WO}_3(10)/\text{TiO}_2(90)$, d) $\text{WO}_3(15)/\text{TiO}_2(85)$,
e) $\text{WO}_3(20)/\text{TiO}_2(80)$



Fonte: Autor da tese

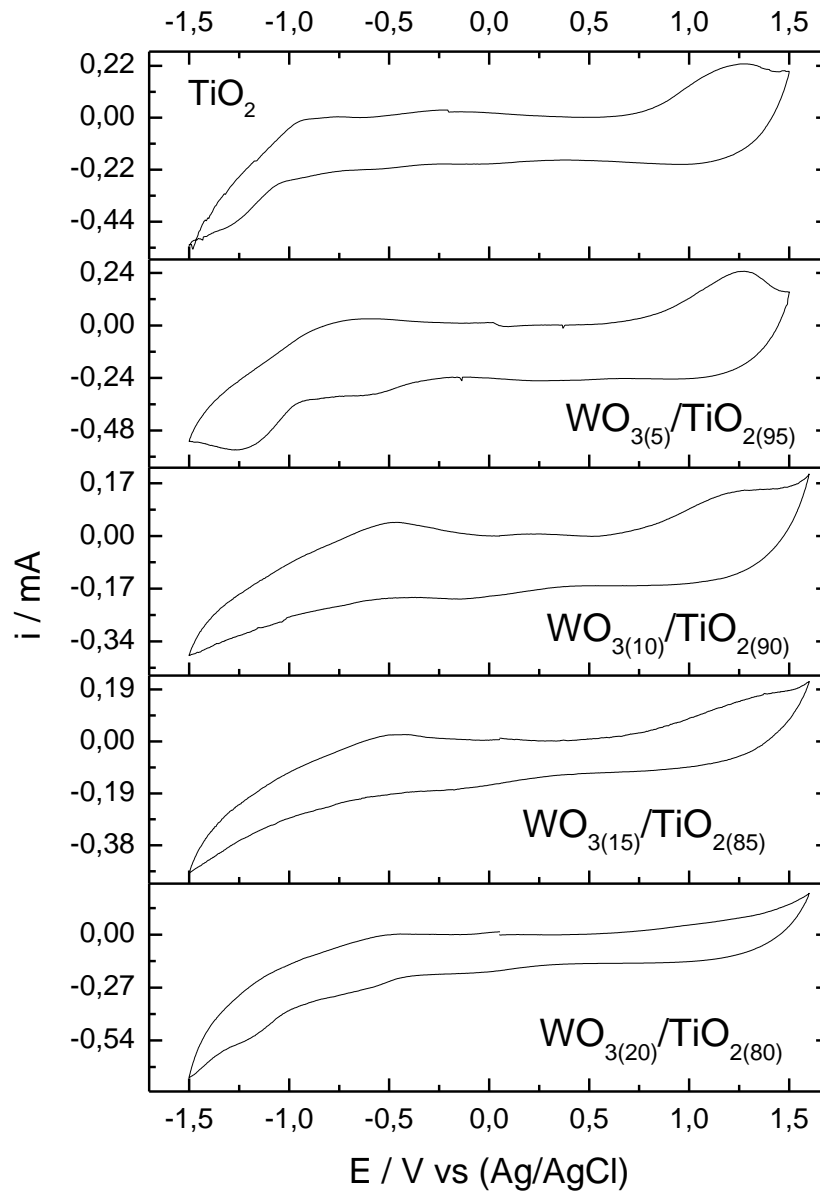
Figura 18. (a) Espectros Raman dos materiais sintetizados $\text{WO}_3 / \text{TiO}_2$, (b) ampliação de (a) na faixa de 200-1000 cm^{-1} .



Fonte: Autor da tese

Na Figura 19 são apresentados os voltamogramas cíclicos de materiais à base de óxidos de tungstênio e titânio, sendo possível observar que as regiões de oxidação e redução irreversíveis se separaram em ~ 2 V e diminuindo com a adição de WO_3 em TiO_2 .

Figura 19. Curvas de voltametria cíclica dos eletrodos à base de WO_3/TiO_2 . O experimento foi realizado em solução de acetonitrila LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.



Fonte: Autor da tese

Assumindo que os potenciais de oxidação e redução de um material podem ser tipicamente correlacionados com os potenciais de HOMO (*highest occupied molecular orbital*), análogo à banda de valência, e LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*),

análogo à banda de condução, respectivamente, o *bandgap* eletroquímico deve ser menor que o óptico [95].

Os níveis de energia HOMO e LUMO dos catalisadores WO₃/TiO₂ podem ser calculados a partir do potencial de oxidação inicial (E⁰_{ox} (início)) e do potencial de redução inicial (E⁰_{red} (início)), como um método relatado na literatura [96, 97] e representado pelas equações (24), (25) e (26):

$$\text{HOMO} = - [4.4 \text{ V} - E_{\text{ox}}^0] \quad (24)$$

$$\text{LUMO} = - [4.4 \text{ V} - E_{\text{red}}^0] \quad (25)$$

$$E_g = \text{LUMO} - \text{HOMO} \quad (26)$$

Os resultados de energia de HOMO, LUMO e *bandgap* eletroquímico, E_g, para materiais WO₃/TiO₂ são reportados na Tabela 1. É possível observar que a adição de WO₃ em TiO₂, aumenta, em valores absolutos, o *bandgap* eletroquímico, E_g, a partir da composição WO₃₍₁₀₎/TiO₂₍₉₀₎, enfatizando que, para esse fotocatalisador, WO₃₍₁₀₎/TiO₂₍₉₀₎, é observado o menor valor absoluto, induzindo um indicativo de ser necessário menos energia para o transporte de elétrons entre as bandas BC e BV. Portanto, é proporcionado um maior número de reações redox em relação às outras composições químicas. O aumento na energia necessária para excitar a transferência desses elétrons, identificados pelos valores obtidos para o *bandgap* eletroquímico para WO₃₍₁₅₎/TiO₂₍₈₅₎ e WO₃₍₂₀₎/TiO₂₍₈₀₎, pode ser decorrente de uma maior fração de fase amorfa de WO₃ presente no TiO₂ [26, 66, 81], identificada na posição de 965 cm⁻¹ dos espectros Raman da Figura 18 (b).

Tabela 1: Valores de *bandgap* eletroquímico do TiO₂ e WO₃/TiO₂ calculados a partir dos níveis de energia HOMO e LUMO

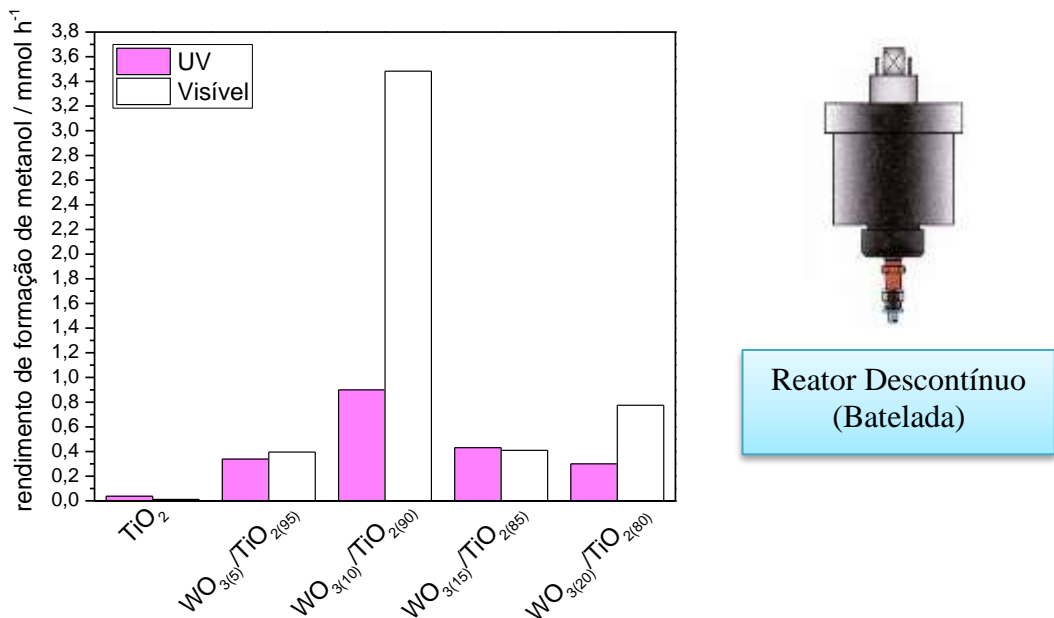
Material	E ⁰ _{ox} (V)	E ⁰ _{red} (V)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E _g (eV)
TiO ₂	0,79	-0,99	-3,61	-5,39	-1,78
WO ₃₍₅₎ /TiO ₂₍₉₅₎	0,78	-0,87	-3,62	-5,27	-1,65
WO ₃₍₁₀₎ /TiO ₂₍₉₀₎	0,71	-0,63	-3,69	-5,03	-1,34
WO ₃₍₁₅₎ /TiO ₂₍₈₅₎	0,67	-0,72	-3,73	-5,12	-1,39
WO ₃₍₂₀₎ /TiO ₂₍₈₀₎	0,63	-0,79	-3,77	-5,19	-1,42

Fonte: Autor da tese

A atividade desses materiais para conversão de metano foi avaliada nos reatores fotoquímicos descontínuo (Figura 7), e contínuo (Figura 8), já descritos em Materiais e Métodos, exposição a luz UV e visível, com fluxo contínuo de CH_4 seco, $50\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, em ambos reatores, passando pela mesma interface fotocatalisador/água (Figura. 10). Seguem os resultados dessa conversão.

Na Figura 20 são apresentados os valores de rendimento de metanol obtido após 1 h de irradiação, reator descontínuo, com testes de UV e luz visível.

Figura 20. Rendimento de formação de metanol na oxidação fotocatalítica de CH_4 em WO_3/TiO_2 , sob irradiação UVC e luz visível no reator descontínuo. Dados relativos a 1 h de irradiação em fluxo contínuo de metano de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.



Fonte: Autor da tese

Em experimento com o fotocatalisador de TiO_2 , sem presença do WO_3 , praticamente não foi observada formação de produtos, não mostrando nenhuma reação fotoativa com a exposição à UV/luz visível, resultado provável de recombinação dos portadores de carga fotogerados, os elétrons (e_{BC}^-) na banda de condução, BC, e lacunas (h_{BV}^+) na banda de valência, BV [12]. Dentre os materiais avaliados, o que apresentou melhor resultado na conversão metano em metanol foi a composição química $\text{WO}_{3(10)}/\text{TiO}_{2(90)}$, tanto sob irradiação ultravioleta ou luz visível, coerente com o resultado obtido no ensaio de voltametria cíclica, Figura 19, apresentando um valor absoluto de

bandgap eletroquímico menor, -1,34 eV, conforme a tabela 1 e, acrescentando, nessa composição química, a condição de irradiação por luz visível proporcionou uma conversão metano/metanol 4 vezes maior do que a obtida por luz ultravioleta. É importante frisar que quanto menor for o *bandgap* eletroquímico, menor é a energia necessária para o transporte de elétrons da banda de valência, BV, para a banda de condução, BC, portanto, essa condição pode proporcionar um número maior de reações redox. As demais composições, $\text{WO}_{3(5)}/\text{TiO}_{2(95)}$, $\text{WO}_{3(15)}/\text{TiO}_{2(85)}$ e $\text{WO}_{3(20)}/\text{TiO}_{2(80)}$, proporcionaram taxas de conversão metano/metanol menores, também, confirmado pelos resultados indicativos de *bandgap* eletroquímicos obtidos com valores absolutos mais altos, (tabela 1). A composição $\text{WO}_{3(5)}/\text{TiO}_{2(95)}$ apresentou o maior *bandgap* eletroquímico e sua baixa taxa de conversão provavelmente pode estar associada à baixa quantidade de WO_3 , portanto, menos benefícios que esse fotocatalisador, WO_3 , numa condição de heteroestrutura estudada nesse trabalho, pode proporcionar.

Como já foi colocado nesse texto, para o êxito de uma conversão metano/metanol, o efeito de recombinação entre os portadores de cargas fotogerados numa formação de fotocatalisador não só deve ser diminuído, o quanto possível, como deve ser diminuído, também, as reações de redução nas respectivas bandas de condução, BC. O WO_3 possui uma banda de condução de energia mais baixa que o TiO_2 , Figura 5 da página 48, recebendo, neste caso, os elétrons da banda de condução do TiO_2 numa condição de potencial insuficiente para reduzir espécies adsorvidas, como O_2 , em radicais superóxidos ($\bullet\text{O}_2^-$). Por consequência, há diminuição das reações indesejáveis, equações (15) e (16) da página 36, que consomem metano e metanol. Ao mesmo tempo, esses elétrons, nessa condição de aprisionamento, inibem ou retardam o efeito de recombinação de cargas fotogeradas. Portanto, ambos os mecanismos contribuem para uma região de oxidação, pois a banda de valência está mais fortalecida para essa reação [12, 98].

Os valores menores das taxas de conversão metano/metanol que decaem nas composições químicas $\text{WO}_{3(15)}/\text{TiO}_{2(85)}$ e $\text{WO}_{3(20)}/\text{TiO}_{2(80)}$, também podem ser explicados pelos estudos realizados por Martins et al. [98] que indicam que um maior teor de WO_3 afeta a transferência de carga entre interfaces. Nesta situação, é gerado um efeito reverso, pois com um excesso de elétrons, as fotocorrentes são reduzidas, ocorrendo uma recombinação de cargas e, portanto, reduzindo o número de reações de oxidação, importante para a conversão metano/metanol, em função de perdas de lacunas perdidas. A literatura indica que a presença de impurezas, modificações como dopagem, inserção de elementos metálicos e não metálicos, cocatalisadores e outros, criam as denominadas

armadilhas de elétrons, que os retêm, inibindo essas recombinações em maior número. Dessa forma, preserva-se uma região forte de oxidação, na banda de valência, BV, inibindo perda nas reações de oxidação e, ao mesmo tempo, diminuindo as reações de redução melhorando, assim, o rendimento da conversão [67].

No resultado de Espectroscopia Raman, Figura 18, a posição -965cm^{-1} indica a presença de óxido de tungstênio amorfo que, com uma estrutura mais distorcida, normalmente possui um *bandgap* da ordem de 3,25 eV, maior que o *bandgap* do óxido de tungstênio cristalino, 2,6 a 2,8 eV, à temperatura ambiente [79]. No espectro Raman, Figura 18, esses picos são mais expressivos à medida que o teor de WO_3 das composições aumenta. Sob a ação de um fóton energético oriundo do UV, pode estar ocorrendo um deslocamento desses elétrons com potencial de redução acima do potencial de redução de um elétron do oxigênio, $\text{O}_2(\text{ads})$, resultando na geração do superóxido $(\bullet\text{O}_2^-)$ [26], promovendo as reações indesejáveis que consomem o metano e o metanol. Portanto, esse mecanismo pode estar contribuindo para a diminuição da taxa de conversão metano/metanol obtida nas composições com maiores espécies amorfas $\text{WO}_{3(15)}/\text{TiO}_{2(85)}$ e $\text{WO}_{3(20)}/\text{TiO}_{2(80)}$, sendo que os resultados das taxas de conversão, sob UV foram menores que as apresentadas pela luz visível.

Em trabalhos realizados, como o de Tetsu Tatsuma et al [66], já mencionado nessa tese, o WO_3 apresenta a propriedade de reter elétrons, armazenar energia redutora durante a absorção de fótons para posteriores reações de redução na condição de escuro, *RTCPS/MC*. Uma vez que esses elétrons ficam retidos, podem estar contribuindo para manter baixa a taxa de recombinação entre os portadores de cargas foto gerados, e_{BC}^- e h_{BV}^+ , mantendo uma melhor integridade na zona de oxidação. Esse mecanismo pode, também, contribuir para uma maior eficiência na conversão metano/metanol sob luz visível em comparação com UV.

Os resultados mostrados na Figura 20 identificam melhores taxas e conversão sob luz visível nas composições $\text{WO}_{3(5)}/\text{TiO}_{2(95)}$, $\text{WO}_{3(10)}/\text{TiO}_{2(90)}$, $\text{WO}_{3(20)}/\text{TiO}_{2(80)}$ e uma certa paridade, entre UV e luz visível, na composição $\text{WO}_{3(15)}/\text{TiO}_{2(85)}$. A composição $\text{WO}_{3(10)}/\text{TiO}_{2(90)}$, como já foi colocado, apresenta um resultado expressivo sob luz visível em relação a UV, quatro vezes maior. Uma vez que o TiO_2 puro não apresentou nenhuma reação fotoativa, não só é explicado pela alta taxa de recombinação, como confirma a exclusão dessa propriedade de armazenamento redutor no mesmo [99].

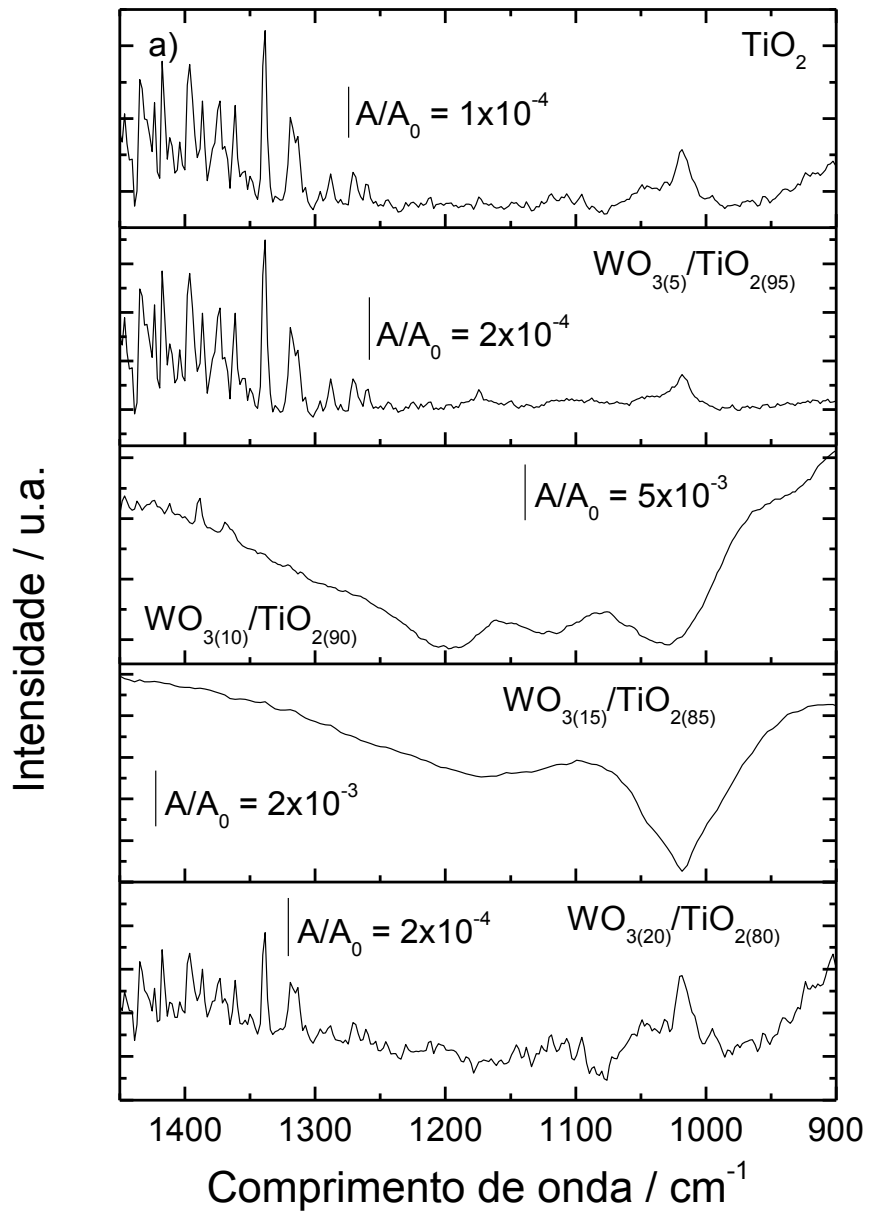
Yang et al. [26] sugerem, em seu trabalho, que a influência do WO_3 na atividade fotocatalítica do TiO_2 deve estar relacionada à composição química da estrutura do

fotocatalisador, à estrutura da banda de energia, bandgap do WO_3 , à microestrutura do fotocatalisador compósito de TiO_2/WO_3 , cristalinidade, e ao mecanismo de degradação da substância a ser convertida. Porém, baseados nos resultados que foram obtidos no trabalho desses autores, comparando ao trabalho aqui em questão, os elétrons acumulados na banda de condução (BC) do WO_3 , na forma cristalina ortorrômbica WO_3 , estão na condição de menor potencial que o potencial de redução de um elétron do superóxido oxigênio molecular [34, 80, 100]. Portanto, esses elétrons, por não estarem na condição de reagir com $\text{O}_2(\text{ads})$ para oxidação do metano, inibem reações indesejáveis que consomem o metano e metanol, equações (15) e (16) da página 36, ficando acumulados na banda de condução do WO_3 . Por outro lado, esse acúmulo de elétrons em excesso podem levar os mesmos elétrons a participar das recombinações, diminuindo o número de lacunas h_{BV}^+ , empobrecendo a região de oxidação. Além disso, esses elétrons acumulados no WO_3 podem reagir com espécies reativas, como os radicais hidroxila livres, gerados durante o processo fotocatalítico e, nesse contexto, perdas de hidroxilas, acarretam uma diminuição na oxidação do metano na banda de valência. [28, 31].

Para confirmar a presença de produtos de oxidação, durante os experimentos fotocatalíticos em reator descontínuo, uma alíquota de solução aquosa foi coletada e analisada por FTIR para identificar as espécies formadas. Nas Figuras 21 e 22 são mostrados os espectros de FTIR dessas alíquotas no tempo de 60 min sendo possível observar em 1082 cm^{-1} e $1020\text{-}1030 \text{ cm}^{-1}$ bandas comumente atribuídas ao metanol [62, 101] em todos os materiais. A banda de 1249 cm^{-1} , correspondente à rock CH_2 do formaldeído [102], aparece apenas para TiO_2 e $\text{WO}_{3(5)}/\text{TiO}_{2(95)}$. Outra molécula relatada para a oxidação parcial do metano é o ácido fórmico, onde a banda de 1102 cm^{-1} , correspondente aos trechos C-O [46], está presente em todas as amostras sob irradiação UVC. Para experimentos em irradiação de luz visível, não se observou bandas de formaldeído.

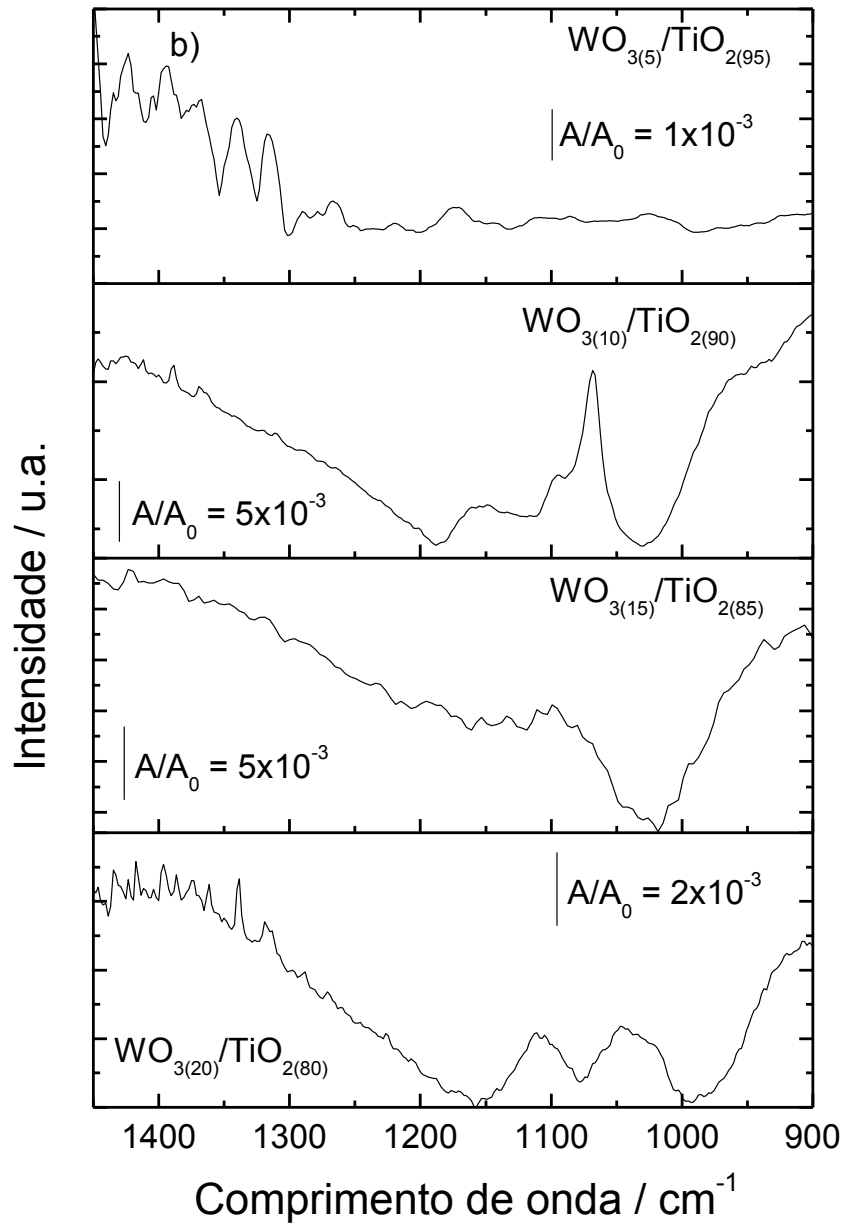
Na Figura 23 são apresentados os valores de rendimento da conversão metano/metanol obtidos após 1 h de irradiação, no reator contínuo, sob irradiação UV e luz visível, na condição de fluxo com água deionizada, Figura 23(a), com fluxo de solução aquosa $3,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de KCl sem a polarização, Figura 23(b), e com fluxo de solução aquosa $3,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de KCl com a polarização a 1 V vs Ag/AgCl incluso modo escuro, Figura 23(c).

Figura 21. Espectros FTIR dos materiais sintetizados $\text{WO}_3 / \text{TiO}_2$. Aliquotas retiradas após 60 minutos sob luz UVC.



Fonte: Autor da tese

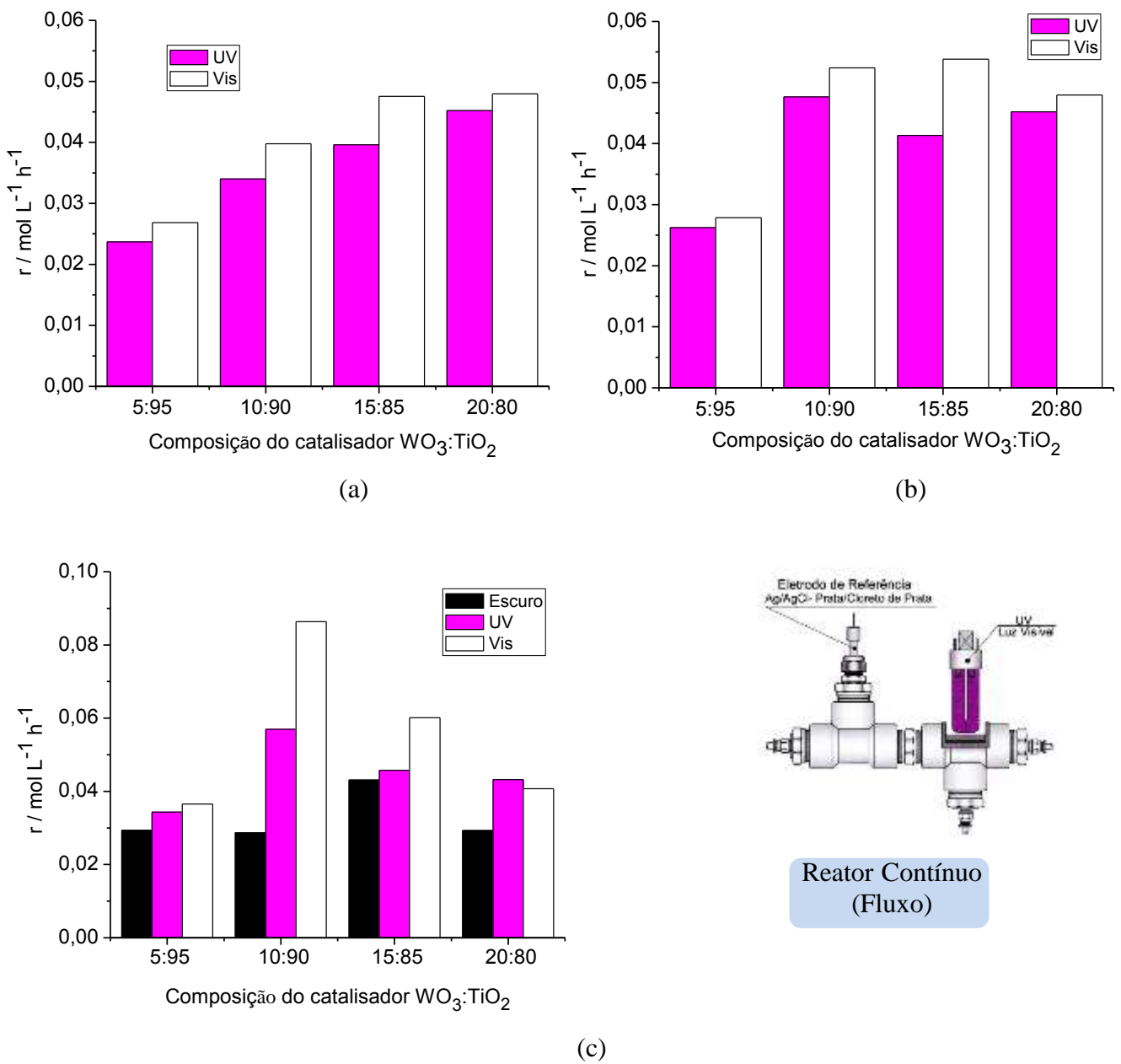
Figura 22. Espectros FTIR dos materiais sintetizados WO_3/TiO_2 . Aliquotas retiradas após 60 minutos sob luz visível.



Fonte: Autor da tese

Figura 23. Rendimento de formação de metanol na oxidação fotocatalítica de CH_4 em WO_3/TiO_2 , sob irradiação UVC e luz visível no reator contínuo.

Dados correspondentes a 1 h de irradiação em fluxo contínuo de metano de $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. (a) com fluxo de água deionizada, (b) com fluxo de solução aquosa $3,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de KCl sem a polarização, (c) com fluxo de solução aquosa $3,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de KCl com a polarização a $1,0 \text{ V}$ vs Ag/AgCl incluso modo escuro.



Em uma comparação entre os dois reatores, contínuo e descontínuo, nas mesmas condições de fluxo de água deionizada, os resultados apresentados das taxas de conversão metano/metanol das Figuras 20 e 23(a) indicam que as taxas de conversão metano/metanol foram maiores no reator contínuo para todas as composições WO_3/TiO_2 . O melhor resultado de conversão obtido no reator descontínuo, composição $\text{WO}_{3(10)}/\text{TiO}_{2(90)}$, foi de $0,0009 \text{ mol.L}^{-1}$ para UV e $0,0034 \text{ mol.L}^{-1}$ para luz visível, enquanto para o reator contínuo, na mesma composição, foi de $0,034 \text{ mol.L}^{-1}$ para UV e $0,040 \text{ mol.L}^{-1}$ para luz visível, cerca de 38 e 12 vezes maior, respectivamente.

Outra comparação que se pode fazer nessas mesmas condições em água deionizada, entre os dois reatores, está no fato de que o reator contínuo apresenta um aumento linear crescente da taxa de conversão metano/metanol à medida que se aumenta o teor de óxido de tungstênio, sendo que o fotocatalisador $\text{WO}_{3(20)}/\text{TiO}_{2(80)}$ foi o que apresentou melhores resultados sob interação UV ($0,045 \text{ mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$) e luz visível ($0,047 \text{ mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$). Contrariar-se as expectativas de comportamento em relação ao reator descontínuo para as composições $\text{WO}_{3(15)}/\text{TiO}_{2(85)}$ e $\text{WO}_{3(20)}/\text{TiO}_{2(80)}$, onde há presença maior de teor de óxido de tungstênio amorfo, uma condição não cristalina que faz com que os elétrons apresentem menor mobilidade, com potencial insuficiente para reduzir o oxigênio adsorvido a superóxido (O_2^-), apesar da presença de elétrons com energia 3,25 V gerados pelo WO_3 amorfo sob irradiação UV, como já foi colocado. O aumento linear das taxas de conversão para as maiores porcentagens, $\text{WO}_{3(15)}/\text{TiO}_{2(85)}$, $\text{WO}_{3(20)}/\text{TiO}_{2(80)}$, no reator contínuo, pode ser explicado pela diminuição da espessura da camada de difusão, dupla camada elétrica, e acesso mais dinâmico de espécies a serem adsorvidas pela superfície do fotocatalisador em função do fluxo presente. Aliado a esse comportamento, como já foi relatado, o WO_3 proporciona a existência de ácidos de Bronsted e Lewis locais, W^{6+} [82] que fortalece a presença sítios ácidos, que cobrem preferencialmente a superfície do TiO_2 [92] e tal condição de acidez resulta num maior número de adsorção de $-\text{OH}$ ou H_2O , que aumenta com o teor de WO_3 . Portanto, maior número de radicais hidroxilas é gerado para as reações de oxidação. Esses últimos dois mecanismos, dupla camada elétrica menor e maior número de sítios ácidos, permitem melhorias para o processo de oxidação. Não foi colocado na literatura, até o momento, o contexto em que envolve a relevância do poder de adsorção do O_2 pelas superfícies dos fotocatalisadores, como foi colocado para $\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$. É provável que o $\text{O}_2(\text{ads})$ seja mais sensível à condição de fluxo, pois pode sofrer arrastes tendo menor tempo de permanência de exposição para de ser reduzido pelos portadores de cargas,

elétrons, refletindo na diminuição de geração de superóxidos, $\bullet\text{O}_2^-$ que consomem metano/metanol, o que contribuiria para a melhora nos resultados das taxas de conversão.

Os efeitos do *RTCPs/MC* que o WO_3 proporciona, já anteriormente mencionados, armazenamentos de elétrons, em regime de reator contínuo e descontínuo, pode estar também contribuindo para que a conversão metano/metanol sob luz visível seja mais elevada, comparativamente sob ação da luz UV em todas as composições do TiO_2/WO_3 , uma vez que o TiO_2 não possui essa propriedade [32, 66].

Na Figura 23(b) são apresentados os resultados das taxas de conversão metano/metanol, reator contínuo, com fluxo de solução aquosa KCl $3,0 \text{ mol.L}^{-1}$ sem polarização, avaliando a fotoatividade sob ambiente de eletrólito, com interação UV, luz visível, sob o fotocatalisador. Observa-se um comportamento semelhante em relação aos resultados das taxas de conversão metano/metanol, apresentados com fluxo de água deionizada, Figura 21 (a), reator contínuo, citados anteriormente, que também podem ser explicados pela diminuição da espessura da dupla camada elétrica e condição de acidez que o WO_3 proporciona. O melhor resultado apresentado nessa condição de regime foi a composição $\text{WO}_{3(10)}/\text{TiO}_{2(90)}$ na condição UV com taxa de conversão $0,047 \text{ mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$ e a composição $\text{WO}_{3(15)}/\text{TiO}_{2(85)}$ com taxa de conversão $0,054 \text{ mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$ na condição de luz visível.

Esse melhor desempenho dentre os ensaios fotocatalíticos em fluxo de solução aquosa KCl, sem polarização, em relação aos ensaios realizados em fluxo de água deionizada, pode ser explicado pela ocorrência de uma condição de solvatação dos íons hidroxilas (-OH) e H^+ pelos íons K^+ e Cl^- , inibindo a recombinação imediata para H_2O . Esse efeito permite aumentar o número de hidroxilas disponíveis para oxidar o metano.

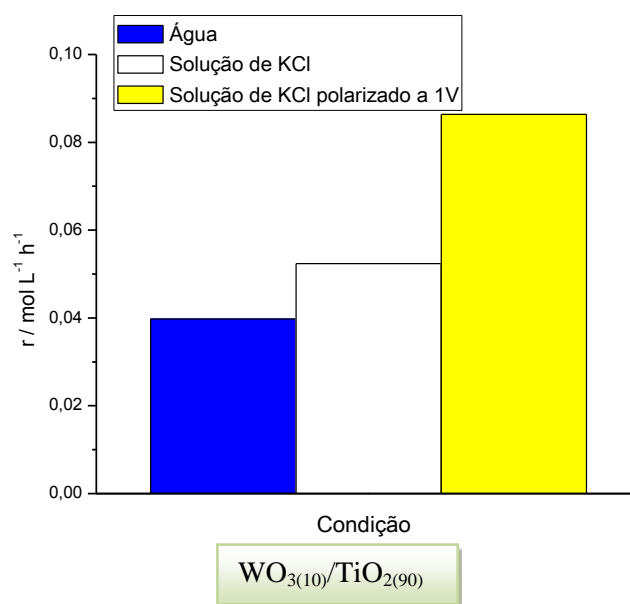
Com base nos resultados apresentados das taxas de conversão metano/metanol, Figura 23(c), reator contínuo, com fluxo de solução aquosa KCl $3,0 \text{ mol.L}^{-1}$ com polarização a $1,0\text{V}$ vs Ag/AgCl, incluso modo escuro, verificou-se que, com o meio eletrolítico acrescido de eletroxidação parcial, atinge-se o melhor resultado para a conversão de metano em metanol com a composição $\text{WO}_{3(10)}/\text{TiO}_{2(90)}$: $0,086 \text{ mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$ na interação de luz visível e $0,059 \text{ mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$ na interação UV, Figura 23(c). Esse resultado é bem superior aos obtidos nas condições anteriores, água deionizada e solução KCl em regime de reator contínuo.

A condição de maior cristalinidade que a composição química $\text{WO}_{3(10)}/\text{TiO}_{2(90)}$ possui em relação às composições $\text{WO}_{3(15)}/\text{TiO}_{2(85)}$ e $\text{WO}_{3(20)}/\text{TiO}_{2(80)}$ permite uma mobilidade maior de elétrons e, na aplicação de um potencial de 1 V , tem-se uma

alimentação de um número maior de elétrons com maior energia que permite que outras rotas contribuam para aumentar o número de radicais hidroxilas, $\bullet\text{OH}$. Além disso, os superóxidos gerados são consumidos, como descrito nas equações (17), (18), (19) e (20) da página 36. Para o declínio dos resultados apresentados pelas composições $\text{WO}_{3(15)}/\text{TiO}_{2(85)}$ e $\text{WO}_{3(20)}/\text{TiO}_{2(80)}$, a explicação pode estar na pouca mobilidade desses elétrons na fase amorfa proporcionando as reações de redução do $\text{O}_2(\text{ads})$ em maior quantidade ou a participação dos efeitos de recombinação, eliminando lacunas na banda de valência, h_{BV}^+ , eliminando sítios de oxidação [79, 83] .

Na Figura 24 são mostrados os melhores desempenhos na taxa de conversão metano/metanol para cada uma das três condições de regime operacional realizados no reator contínuo, sob luz UV e luz visível. Esses resultados são da composição $\text{WO}_{3(10)}/\text{TiO}_{2(90)}$ que proporcionou as melhores taxas de conversão metano/metanol sob luz visível, uma condição otimizada nos quesitos de região de oxidação forte, eficiente transporte de cargas fotogeradas e baixas taxas de recombinações.

Figura 24: Comparação entre os melhores resultados da taxa de conversão de metano/metanol nos três regimes de fluxo submetidos ao reator contínuo, água deionizada, solução aquosa 3% KCl e solução aquosa 3% KCl com polarização 1,0 V proporcionadas pelo fotocatalisador de composição $\text{WO}_{3(10)}/\text{TiO}_{2(90)}$ sob regime de luz visível.



Fonte: Autor da tese

6 CONCLUSÕES

O processo de síntese química via redução borohidreto de sódio (NaBH_4), a partir do ácido tungstíco e titânia comercial na fase anatásio, mostrou-se eficaz para obtenção da heterojunção WO_3/TiO_2 , sendo que, para composições molares entre 5 e 20% de WO_3 estão presentes as fases de óxido de tungstênio com mistura de fase triclinica e amorfa, esta última de forma acentuada e crescente, mantendo-se a estrutura anatásio da matriz de titânia.

A aplicação dos fotocatalisadores de WO_3/TiO_2 em uma camada difusora de carbono que promove a difusão de gás mostrou-se promissora para a conversão de metano em metanol em reatores de operação descontínua e contínua projetados na presente tese, sendo os melhores resultados de conversão metano a metanol obtidos no reator contínuo. Esse comportamento deve-se ao menor tempo de residência dos reagentes no sistema reacional, em função do fluxo contínuo, permitindo um acesso mais dinâmico das espécies a serem adsorvidas pela superfície do fotocatalisador.

Os materiais contendo WO_3 foram ativos sob UV e luz visível, ao contrário do TiO_2 puro, o que demonstrou que o WO_3 cumpriu sua função prevista em diminuir as reações de recombinações ocorridas na titânia, proporcionando um transporte eficiente dos elétrons da banda de condução da titânia para a banda de condução do óxido de tungstênio. Com isso, retardou-se as reações de recombinação, oferecendo na região de oxidação, BC, uma expressiva geração de radicais hidroxilas ($\cdot\text{OH}$) para o processo de oxidação do metano. O efeito proporcionado pelo WO_3 , retenção de elétrons em sua BC, em condição de armazenamento, *RTCPS/MC*, também pode ter contribuído para retardar tais recombinações nas bandas de condução e banda de valência do óxido de tungstênio, WO_3 , poupando o sequestro de lacunas na banda de valência.

Outra contribuição do WO_3 , na heterojunção em questão, foi de sua receptação de elétrons na sua BC, com origem na BC do TiO_2 , numa condição de potencial insuficiente para proporcionar reduções, conseqüentemente, diminuindo a geração dos superóxidos que consomem metano e metanol.

Em todos ensaios, tanto para os realizados no reator descontínuo, como no reator contínuo, as taxas de conversão metano/metanol, sob luz visível, foram maiores que as realizadas sob UV, com exceção da composição $\text{WO}_{3(20)}/\text{TiO}_{2(80)}$, condição de polarização de 1,0 V, comprovando o benefício proporcionado pelo WO_3 nessa condição de

heteroestrutura para estender as reações fotocatalíticas para comprimento de ondas mais baixo.

A presença da fase amorfa em maior intensidade nas composições químicas com 15 e 20 mol% de WO_3 em TiO_2 , promove a geração de elétrons com 3,25 eV, quando irradiado por UV, energia suficiente para participar de reações de redução que consomem metano/metanol. Este fato reflete em menores taxas comparadas com submissão de luz visível. A mobilidade inferior dos elétrons em relação à fase cristalina foi confirmada pela comparação com a composição $\text{WO}_{3(10)}/\text{TiO}_{2(90)}$.

Os melhores resultados de conversão metano a metanol foi para a composição $\text{WO}_{3(10)}/\text{TiO}_{2(90)}$ em solução KCl e aplicação de 1,0 V em reator contínuo. Nesta condição, a formação de metanol foi de $0,086 \text{ mol.L}^{-1}$ para luz visível e $0,059 \text{ mol.L}^{-1}$ para UV. Sugere-se que devido à injeção de elétrons com maior energia e em maior quantidade, na superfície de fotocatalisadores de maior cristalinidade, a formação de radicais hidroxilas e consumo de superóxidos é beneficiada. Com o uso de fotocatalisadores cujas composições apresentam maior teor de WO_3 amorfo, $\text{WO}_{3(15)}/\text{TiO}_{2(85)}$ e $\text{WO}_{3(20)}/\text{TiO}_{2(80)}$, nas mesmas condições de aplicação de potencial de 1,0 V, são gerados elétrons de menor mobilidade que podem estar contribuindo para as recombinações, consumo de lacunas, h_{BV}^+ e diminuição do número de reações de oxidação. Portanto, a presença de fase amorfa de WO_3 é prejudicial para a conversão de metano a metanol. Neste sentido, a presença maior concentração de fases cristalinas de WO_3 , que podem ser obtidas por tratamentos térmicos, a baixas temperaturas, sem comprometer a estrutura do TiO_2 , merecem atenção e estudos posteriores.

7 PARTICIPAÇÃO EM CONGRESSO E PUBLICAÇÃO DE ARTIGO

V. Ussui; M. Yovanovich, R. F. B de Souza, D. R. R. Lazar, A. Oliveira Neto Síntese de TiO_2/WO_3 para conversão fotocatalítica do metano. In: 63^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2019, Bonito, MS. Anais do 63^o Congresso Brasileiro de Cerâmica. São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 2019 (resumo).

M. Yovanovich; R. F. B. De Souza; A. Oliveira Neto; D. R. R. Lazar Conversão de metano em metanol em camada fina de difusão de gás utilizando fotocatalisadores porosos de trióxido de tungstênio e titânia. In: 67^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2023, Florianópolis, SC. Anais do 67^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 2023 (resumo).

M. Yovanovich , A. J. da Silva , R. F. B. de Souza, V. Ussui, A. Oliveira Neto , D. R. R. Lazar Conversion of methane to methanol using WO_3/TiO_2 porous photocatalyst. *International Journal of Electrochemical Science*, v.16, ID210735. doi:1020964/2021.07.65

8 PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS

Estudar a conversão de metano em metanol nas condições experimentais do presente estudo, com as seguintes modificações das heterojunções de WO_3/TiO_2 :

- introdução de aditivos como cocatalisadores (íons metálicos, íons não metálicos, grafeno e outros), e
- aumento da cristalinidade do WO_3 com tratamento térmico a 400°C.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. FANG, G.; GAO, D.; PAN, X.; WANG, G.; BAO, X. 6.15 - *Inorganic catalysis for methane conversion to chemicals*, In: **Comprehensive Inorganic Chemistry III (Third Edition)**, Reedijk, J.ePoeppelmeier, K.R., Editors. 2023, Elsevier: Oxford. p. 327-353.
2. SAN-JOSÉ-ALONSO, D.; JUAN-JUAN, J.; ILLÁN-GÓMEZ, M.J.; ROMÁN-MARTÍNEZ, M.C. Ni, Co and bimetallic Ni–Co catalysts for the dry reforming of methane. *Applied Catalysis A: General*, v. 371, n. 1, p. 54-59, 2009.
3. NIMKAR, S.C.; MEWADA, R.K.; ROSEN, M.A. Exergy and exergoeconomic analyses of thermally coupled reactors for methanol synthesis. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 42, n. 47, p. 28113-28127, 2017.
4. JIANG, H.; ZHANG, L.; HAN, Z.; TANG, Y.; SUN, Y.; WAN, P.; CHEN, Y.; ARGYLE, M.D.; FAN, M. Direct conversion of methane to methanol by electrochemical methods. *Green Energy & Environment*, v. 7, n. 6, p. 1132-1142, 2022.
5. SANTOS, M.C.L.; GODOI, C.M.; KANG, H.S.; DE SOUZA, R.F.B.; RAMOS, A.S., ANTOLINI, E.; OLIVEIRA NETO, A. Effect of Ni content in PdNi/C anode catalysts on power and methanol co-generation in alkaline direct methane fuel cell type. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 578, n., p. 390-401, 2020.
6. WANG, X.; DU, X.; YU, W.; ZHANG, J.; WEI, J. Coproduction of hydrogen and methanol from methane by chemical looping reforming. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 58, p. 10296-10306, 2019.
7. LI, X.; LI, Z.; LU, C.; LI, D.; LI, Z.; GAO, J.; WEI, J.; LI, K. Enhanced performance of LaFeO₃ oxygen carriers by NiO for chemical looping partial oxidation of methane. *Fuel Processing Technology*, v. 236, p. 107396, 2022.
8. SWOLKIEŃ, J. Polish underground coal mines as point sources of methane emission to the atmosphere. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 94, p. 102921, 2020.
9. ZAKARIA, Z.; KAMARUDIN, S.K. Direct conversion technologies of methane to methanol: An overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 65, p. 250-261, 2016.
10. SHAVI, R.; HIREMATH, V.; SEO, J.G. Radical-initiated oxidative conversion of methane to methanol over metallic iron and copper catalysts. *Molecular Catalysis*, v. 445, p. 232-239, 2018.
11. ZENG, Y.; TANG, Z.; WU, X.; HUANG, A.; LUO, X.; XU, G.Q.; ZHU, Y., WANG, S.L. Photocatalytic oxidation of methane to methanol by tungsten trioxide-supported atomic gold at room temperature. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 306, p. 120919, 2022.
12. HU, D.; ORDOMSKY, V.V.; KHODAKOV, A.Y. Major routes in the photocatalytic methane conversion into chemicals and fuels under mild conditions. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 286, p. 119913, 2021.
13. GUPTA, D.; CUNDARI, T.R. Group 13 complexes for methane activation. *Computational and Theoretical Chemistry*, v. 1214, p. 113788, 2022.

14. ARRUDA FILHO, M.T.D.; JACOBI, P.R.; LAUDA-RODRIGUEZ, Z.; MILZ, B. Brazil and its disarranged climate policy towards COP 27. *Ambiente & Sociedade*, v. 25, 2022.
15. ROMSOM, E.; McPHAIL, K. Looking ahead to COP 27—from climate pledges to action: The Global Methane Pledge—opportunities and risks **UNU-WIDER**, 2022. DOI: 10.35188/UNU-WIDER/2022/264-5
16. MELLO M. B., M.M.C. #PLATAFORMA NA COP27: Análise do acordo final. *IRI-Instituto de Relações Internacionais-PUC/Rio*, 2022 Disponível em http://www.iri.puc-rio.br/wp-content/uploads/2022/11/blog-cobertura-analisefinal_compressed-1.pdf
17. TAYLOR, C.E.; NOCETI, R.P. New developments in the photocatalytic conversion of methane to methanol. *Catalysis Today*, v. 55, n. 3, p. 259-267, 2000.
18. KUSHIDA, M.; YAMAGUCHI, A.; MIYAUCHI, M. Photocatalytic dry reforming of methane by rhodium supported monoclinic TiO₂-B nanobelts. *Journal of Energy Chemistry*, v. 71, p. 562-571, 2022.
19. SHI, D.; LIU, J.; SUN, R.; JI, S.; ROGERS, S.M.; CONNOLLY, B.M.; DIMITRATOS, N.; WHEATLEY, A.E.H. Preparation of bifunctional Au-Pd/TiO₂ catalysts and research on methanol liquid phase one-step oxidation to methyl formate. *Catalysis Today*, v. 316, p. 206-213, 2018.
20. XIE, S.; LIN, S.; ZHANG, Q.; TIAN, Z.; WANG, Y. Selective electrocatalytic conversion of methane to fuels and chemicals. *Journal of Energy Chemistry*, v. 27, n. 6, p. 1629-1636, 2018.
21. LIMA SANTOS, M.C. *Conversão de metano em metanol por intermédio de catalisadores Pdx-My/C (M=Ni e Cu) em reatores de eletrólito polimérico - tipo célula a combustível*. 2021. 113f. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN, São Paulo. Disponível em <<http://repositorio.ipen.br>>
22. SONG, H.; MENG, X.; WANG, Z.-J.; LIU, H.; YE, J. Solar-Energy-Mediated Methane Conversion. *Joule*, v. 3, n.7, p. 1606-1636, 2019.
23. WANG, Z.; ZHANG, Z.; WANG, Z.; LU, H.; WANG, L. Can we achieve efficient photocatalytic partial oxidation of methane to methanol: A perspective on oxygen reaction pathways. *Applied Catalysis A: General*, v. 654, p. 119082, 2023.
24. LEE, B.; HIBINO, T. Efficient and selective formation of methanol from methane in a fuel cell-type reactor. *Journal of Catalysis*, v. 279, n. 2, p. 233-240, 2011.
25. LIN, X.-Y.; LI, J.-Y.; QI, M.-Y.; TANG, Z.-R.; XU, Y.-J. Methane conversion over artificial photocatalysts. *Catalysis Communications*, v. 159, p. 106346, 2021.
26. YANG, J.; ZHANG, X.; LIU, H.; WANG, C.; LIU, S.; SUN, P.; WANG, L.; LIU, Y. Heterostructured TiO₂/WO₃ porous microspheres: Preparation, characterization and photocatalytic properties. *Catalysis Today*, v. 201, p. 195-202, 2013.
27. AUGUGLIARO, V.; BELLARDITA, M.; LODDO, V.; PALMISANO, G.; PALMISANO, L.; YURDAKAL, S. Overview on oxidation mechanisms of organic compounds by TiO₂ in heterogeneous photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v. 13, n. 3, p. 224-245, 2012.

28. VILLA, K.; MURCIA-LÓPEZ, S.; MORANTE, J.R.; ANDREU, T. 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.
29. SWEDHA, M.; BALASURYA, S.; SYED, A.; DAS, A.; and SUDHEER KHAN, S. Continuous photocatalysis via Z-scheme based nanocatalyst system for environmental remediation of pharmaceutically active compound: Modification, reaction site, defect engineering and challenges on the nanocatalyst. *Journal of Molecular Liquids*, v. 353, p. 118745, 2022.
30. MOHD RAZALI, N.A.; WAN SALLEH, W.N.; AZIZ, F.; JYE, L.W.; YUSOF, N.; ISMAIL, A.F. Review on tungsten trioxide as a photocatalysts for degradation of recalcitrant pollutants. *Journal of Cleaner Production*, v. 309, p. 127438, 2021.
31. YANG, J.; HAO, J.; WEI, J.; DAI, J.; LI, Y. Visible-light-driven selective oxidation of methane to methanol on amorphous FeOOH coupled m-WO₃. *Fuel*, v. 266, p. 117104, 2020.
32. SAMUEL, O.; OTHMAN, M.H.D.; KAMALUDIN, R.; SINSAMPANH, O.; ABDULLAH, H.; PUTEH, M.H.; KURNIAWAN, T.A. WO₃-based photocatalysts: A review on synthesis, performance enhancement and photocatalytic memory for environmental applications. *Ceramics International*, v. 48, n. 5, p. 5845-5875, 2022
33. HAMEED, A.; ISMAIL, I.M.I.; ASLAM, M.; GONDAL, M.A. Photocatalytic conversion of methane into methanol: Performance of silver impregnated WO₃. *Applied Catalysis A: General*, v. 470, p. 327-335, 2014.
34. VILLA, K.; MURCIA-LÓPEZ, S.; ANDREU, T.; MORANTE, J.R. Mesoporous WO₃ photocatalyst for the partial oxidation of methane to methanol using electron scavengers. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 163, p. 150-155, 2015.
35. ARORA, I.; CHAWLA, H.; CHANDRA, A.; SAGADEVAN, S.; GARG, S. Advances in the strategies for enhancing the photocatalytic activity of TiO₂: Conversion from UV-light active to visible-light active photocatalyst. *Inorganic Chemistry Communications*, v. 143, p. 109700, 2022.
36. PAUL, K.K. GIRI, P.K., *Plasmonic Metal and Semiconductor Nanoparticle Decorated TiO₂-Based Photocatalysts for Solar Light Driven Photocatalysis*, In *Encyclopedia of Interfacial Chemistry*, Wandelt, K., Editor. 2018, Elsevier: Oxford. p. 786-794.
37. BUENO, R. T; LOPES, O. F.; CARVALHO, K. T. G.; RIBEIRO, C.; MOURÃO, H. A. J. L. Semicondutores Heteroestruturados: uma abordagem sobre os principais desafios para obtenção e aplicação em processos fotoquímicos ambientais e energéticos. *Química Nova*, v. 42, p. 661-675, 2019.
38. PAULA, L.F.; HOFER, M.; LACERDA, V.P.B.; BAHNEMANN, D.W.; PATROCINIO, A.O.T. Unraveling the photocatalytic properties of TiO₂/WO₃ mixed oxides. *Photochemical & Photobiological Sciences*, v. 18, p. 2469-2483, 2019.
39. VERNARDOU, D.; DROSOS, H.; SPANAKIS, E.; KOUDOUMAS, E.; SAVVAKIS, C.; KATSARAKIS, N. Electrochemical and photocatalytic properties of WO₃ coatings grown at low temperatures. *Journal of Materials Chemistry*, v. 21, p. 513-517, 2011.

40. KWON, Y. T.; SONG, K.Y.; LEE W. I.; CHOI, G. J.; DO, Y. R. Photocatalytic Behavior of WO₃-Loaded TiO₂ in an oxidation reaction. *Journal of Catalysis*, v. 191, p. 192-199, 2000.
41. ZHANG, Y.; LIU, D.-L.; XIONG, B.-Y.; LI, J.-L.; LI, Y.-T., ZHOU, Y.-L.; YANG, A.-S.; ZHANG, Q.-P. Constructing WO₃/TiO₂ heterojunction with solvothermal-sintering for enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation. *Solid State Sciences*, v. 131, p. 106963, 2022.
42. LIU, J.; YANG, L.; LI, C.; CHEN, Y.; and ZHANG, Z. Optimal monolayer WO₃ nanosheets/TiO₂ heterostructure and its photocatalytic performance under solar light. *Chemical Physics Letters*, v. 804, p. 139861, 2022.
43. BINJHADE, R.; MONDAL, R.; MONDAL, S. Continuous photocatalytic reactor: Critical review on the design and performance. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 10, n. 3, p. 107746, 2022.
44. MCCULLAGH, C.; ROBERTSON, P.K.J.; ADAMS, M.; POLLARD, P.M.; MOHAMMED, A. Development of a slurry continuous flow reactor for photocatalytic treatment of industrial waste water. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 211, n. 1, p. 42-46, 2010
45. LANG, J.; MA, Y., WU, X.; JIANG, Y.; HU, Y.H. Highly efficient light-driven methane coupling under ambient conditions based on an integrated design of a photocatalytic system. *Green Chemistry*, v. 22, p. 4669-4675, 2020.
46. NANDENHA, J. ; NAGAHAMA, I.N.F.; YAMASHITA; J. Y.; FONTES, E.; AYOUB, J. M. S.; DE SOUZA, R. F. B.; FONSECA, F. C.; OLIVEIRA NETO, A. Activation of methane on PdZn/C electrocatalysts in an acidic electrolyte at low temperatures. *International Journal Electrochemical. Science*, v. 14, p. 10819-10834, 2019.
47. HE, C.; WU, S.; WANG, L.; ZHANG, J. Recent advances in photo-enhanced dry reforming of methane: A review. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v. 51, n., p. 100468, 2022.
48. WU, S.; WANG, L.; ZHANG, J. Photocatalytic non-oxidative coupling of methane: Recent progress and future. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v. 46, p. 100400, 2021.
49. XUEREF-REMY, I.; ZAZZERI, G.; BRÉON, F.M.; VOGEL, F.; CIAIS, P., LOWRY, D.; NISBET, E.G. Anthropogenic methane plume detection from point sources in the Paris megacity area and characterization of their δ¹³C signature. *Atmospheric Environment*, v. 222, p. 117055, 2020.
50. METYA, A.; DATYE, A.; CHAKRABORTY, S.; TIWARI, Y.K.; PATRA, P.K.; MURKUTE, C. Methane sources from waste and natural gas sectors detected in Pune, India, by concentration and isotopic analysis. *Science of The Total Environment*, v. 842, p. 156721, 2022.
51. LAPA, K.R; CONTRERA, R. C.; GARBOSSA, L.H.P., BÓRIA, J.; SCHALCH, V.,; DE SOUZA , M. P. Impactos ambientais relacionados com a geração de gás metano por fontes antropogênicas – Destaque para aterros sanitários, In: *Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia em Resíduos e Deseenvolvimento Sustentável, Ciclo de Conferências sobre política e Gestão Ambiental, ICTR, NISSAN USP2004*, 10 a 20 de outubro 2004, Florianópolis, SC.

52. ALMEIDA, N.D.S. *Influência da temperatura na geração biogênica de metano e dióxido de carbono na formação Irati, Permiano da Bacia do Paraná*, 2018, 130p. Tese (Doutorado em Geoquímica e Geotectônica) Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP.
53. DA SILVA ALMEIDA, N.; SAWAKUCHI, H.O.; TEIXEIRA, C.A.S.; BERTASSOLI JR., D.J.; FURUKAWA, L.Y.; PELISSARI, M.; SAWAKUCHI, A.O. Incubation experiments to constrain the production of methane and carbon dioxide in organic-rich shales of the Permian Irati Formation, Paraná Basin. *Marine and Petroleum Geology*, v. 112, p. 104039, 2020.
54. SCHUTZ, E.L., SOARES, I.P. *Reforma do Biogás-Revisão*, Agroenergia, E., Editor 2014: Brasília, DF.
55. PICININI, M. *Oxidação direta de metano a metanol sobre zeólitas Cu.MOR: Efeito do método de preparação na formação de espécies ativas*. 2019 107 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP.
56. RODRÍGUEZ, E.; LÓPEZ, J.C.; PRIETO, P.; MERCHÁN, L.; GARCÍA-ENCINA, P.A.; LEBRERO, R.; MUÑOZ, R. Quantitative analysis of methane monooxygenase (MMO) explains process robustness in continuous and feast-famine bioreactors treating methane. *Chemosphere*, v. 212, p. 319-329, 2018.
57. ARRUDA, G.M. *Conversão fotocatalítica de metano em metanol: desenvolvimento do equipamento e experimentos*. 2018. 98 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte: Natal, RN
58. LAWTON, T.J.; ROSENZWEIG, A.C. Biocatalysts for methane conversion: big progress on breaking a small substrate. *Current Opinion in Chemical Biology*, v. 35, p. 142-149, 2016.
59. ARMINIO-RAVELO, J.A.; ESCUDERO-ESCRIBANO, M. Strategies toward the sustainable electrochemical oxidation of methane to methanol. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, v. 30, p. 100489, 2021
60. CHIARELLO, G.L. and SELLI, E., Photocatalytic production of hydrogen. In: BASILE, A. and IULIANELLI, A. (Eds) *Advances in Hydrogen Production, Storage and Distribution*, Woodhead Publishing, 2014, p. 216-247.
61. KOTARO OGURA, M.K. Photochemical Conversion of Methane. *Journal of Molecular Catalysis*, v. 43, p. 371-379, 1988.
62. TERAN, F. Aplicação de fotocatalise heterogênea e homogênea para a remoção de cor em efluentes provenientes de indústria de processamento de couro. *Revista Monografias Ambientais – REMOA*, v. 14, n.3, p. 3316-3325, 2014.
63. VILLA, K.; MURCIA-LÓPEZ, S.; ANDREU, T.; MORANTE, J.R. On the role of WO₃ surface hydroxyl groups for the photocatalytic partial oxidation of methane to methanol. *Catalysis Communications*, v. 58, p. 200-203, 2015.
64. LOPES, B. C. *Efeitos da fotólise e fotocatalise sobre a dinâmica de fármacos presentes em esgoto anitário tratados biologicamente*. 2014. 94 p. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte, MG.
65. XU, Q.; ZHANG, L.; CHENG, B.; FAN, J.; YU, J. S-Scheme Heterojunction Photocatalyst. *Chem*, v. 6, n. 7, p. 1543-1559, 2020.

66. TATSUMA, T.; SAITOH, S.; NGAOTRAKANWIWAT, P.; OHKO, Y.; FUJISHIMA, A. Energy storage of TiO₂/WO₃ photocatalysis systems in the gas phase. *Langmuir*, v. 18, n.21, p. 7777-7779, 2002.
67. ŽERJAV, G.; ARSHAD, M.S.; DJINOVIĆ, P.; ZAVAŠNIK, J.; and PINTAR, A. Electron trapping energy states of TiO₂-WO₃ composites and their influence on photocatalytic degradation of bisphenol A. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 209, p. 273-284, 2017.
68. ZESHAN, M.; BHATTI, I.A.; MOHSIN, M.; IQBAL, M.; AMJED, N.; NISAR, J.; ALMASOUD, N.; ALOMAR, T.S. Remediation of pesticides using TiO₂ based photocatalytic strategies: A review. *Chemosphere*, v. 300, p. 134525, 2022.
69. TANAKA, Y.; HASANUZZAMAN, M. Energy, economic and environmental assessment of photocatalytic methane production: a comparative case study between Japan and Malaysia. *Global Energy Interconnection*, v. 5, n. 2, p. 192-205, 2022.
70. V. AUGUGLIARO, PALMISANO, L.; SCHIAVELLO, M.; SCLAFANI, A.; MARCHESE, L.; MARTRA, G.; MIANO, F. Photocatalytic degradation of nItrophenols in aqueous titanium-dioxide dispersion. *Applied Catalysis A: General*, v. 69, n.1, p. 323, 1991.
71. FERREIRA, V.R.A.; SANTOS, P.R.M.; SILVA, C.I.Q.; AZENHA, M.A. Latest developments on TiO₂-based photocatalysis: a special focus on selectivity and hollowness for enhanced photonic efficiency. *Applied Catalysis A: General*, v. 623, p. 118243, 2021.
72. PAUMO, H.K.; DALHATOU, S.; KATATA-SERU, L.M.; KAMDEM, B.P.; TIJANI, J.O.; VISHWANATHAN, V.; KANE, A., and BAHADUR, I. TiO₂ assisted photocatalysts for degradation of emerging organic pollutants in water and wastewater. *Journal of Molecular Liquids*, v. 331, p. 115458, 2021.
73. ZHAO, Y.; LINGHU, X.; SHU, Y.; ZHANG, J.; CHEN, Z.; WU, Y.; SHAN, D.; WANG, B. Classification and catalytic mechanisms of heterojunction photocatalysts and the application of titanium dioxide (TiO₂)-based heterojunctions in environmental remediation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 10, n. 3, p. 108077, 2022.
74. SILVA, T.C.F.D. *Processos oxidativos avançados para tratamentos de efluentes de indústria de celulose Kraft branqueada. Dissertação*, 2007. 92p. (Mestrado em Agroquímica) Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG.
75. SWETHA, S.; JANANI, B.; KHAN, S.S. A critical review on the development of metal-organic frameworks for boosting photocatalysis in the fields of energy and environment. *Journal of Cleaner Production*, v. 333, p. 130164, 2022.
76. WANG, K.; JANCZAREK, M., WEI, Z.; RAJA-MOGAN, T.; KIMURA, M. E.; KHEDR, T. M.; OHTANI, B.; KOWALSKA, E. Morphology- and crystalline composition-governed activity of titania-based photocatalysts: Overview and Perspective. *Catalysts*, v. 9, p. 1054, 2019.
77. NUR, A.S.M.; SULTANA, M.; MONDAL, A.; ISLAM, S.; ROBEL, F.N.; ISLAM, A.; and SUMI, M.S.A. A review on the development of elemental and codoped TiO₂ photocatalysts for enhanced dye degradation under UV-vis irradiation. *Journal of Water Process Engineering*, v. 47, p. 102728, 2022.
78. PELEYEJU, M.G.; VILJOEN, E.L. WO₃-based catalysts for photocatalytic and photoelectrocatalytic removal of organic pollutants from water – A review. *Journal of Water Process Engineering*, v. 40, p. 101930, 2021.

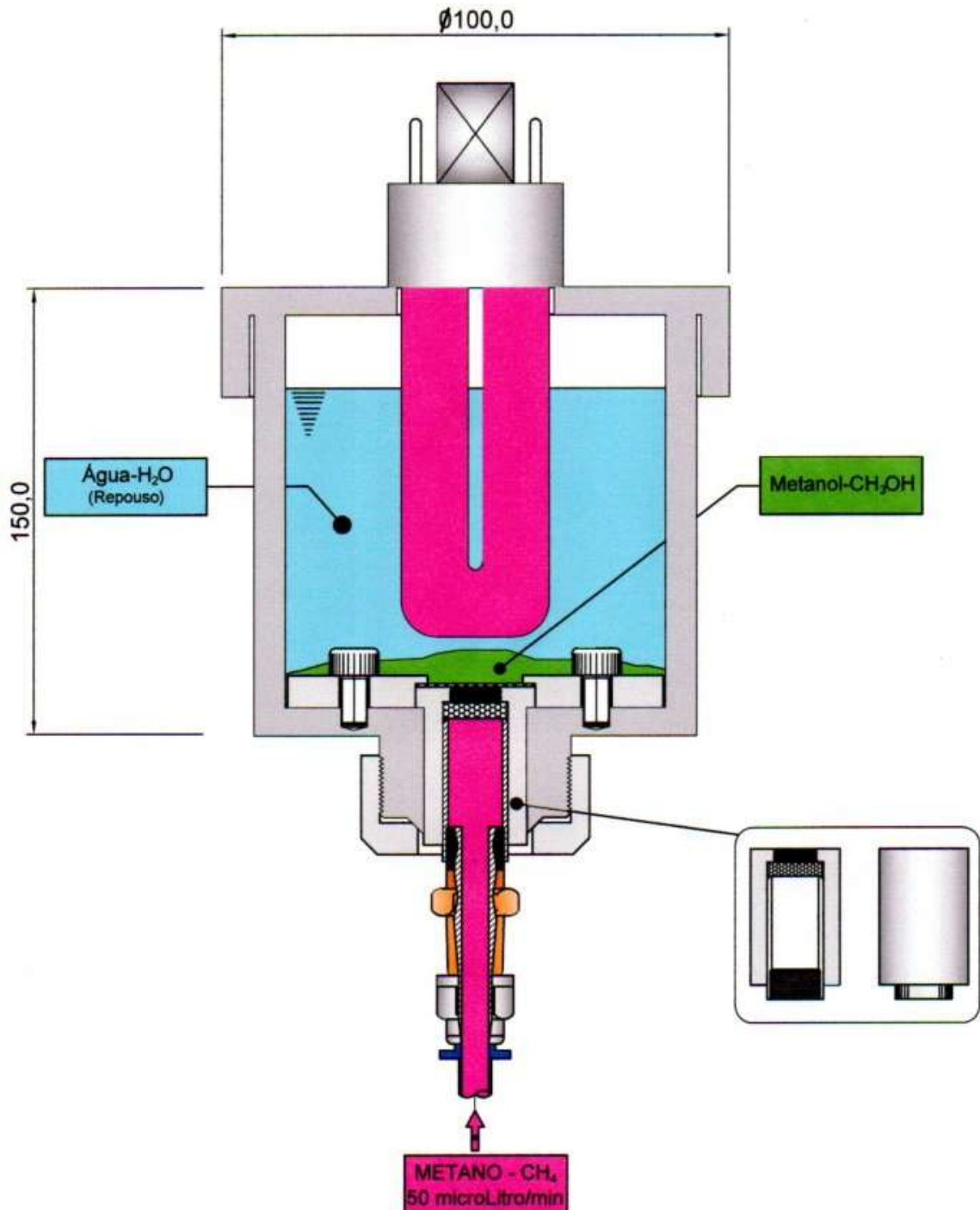
79. ZHENG, H.; OU, J.Z.; STRANO, M. S.; KANER, R. B.; MITCHELL, A.; KALANTAR-ZADEH, K., Nanostructured Tungsten Oxide - Properties, Synthesis, and Applications. *Advanced Functional Materials*, v. 21, n. 12, p. p.2175-2196, 2011.
80. JOHANSSON, M.B.; NIKLASSON, G.A.; ÖSTERLUND, L. Structural and optical properties of visible active photocatalytic WO₃ thin films prepared by reactive dc magnetron sputtering. *Journal of Materials Research*, v. 27, p. 3130-3140, 2012.
81. SHIFU, C.; LEI, C.; SHEN, G.; GENGYU, C. The preparation of coupled WO₃/TiO₂ photocatalyst by ball milling. *Powder Technology*, v. 160, n. 3, p. 198-202, 2005.
82. ANANDAN, S.; SIVASANKAR, T.; LANA-VILLARREAL, T. Synthesis of TiO₂/WO₃ nanoparticles via sonochemical approach for the photocatalytic degradation of methylene blue under visible light illumination. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 21, n. 6, p. 1964-1968, 2014.
83. BACCARO, A. L. B.; GUTZ, I. V. Fotoeletrocatalise em semicondutores : dos princípios básicos até sua conformação à nanoescala. *Química Nova*, v. 41, p. 326-339, 2018.
84. BALTA, Z.; SIMSEK, E.B. Insights into the photocatalytic behavior of carbon-rich shungite-based WO₃/TiO₂ catalysts for enhanced dye and pharmaceutical degradation. *New Carbon Materials*, v. 35, n. 4, p. 371-383, 2020.
85. SILVA, F.V. *Aplicação da fotocatalise heterogênea para degradação de benzeno e fenol em um reator contínuo do tipo labirinto*. 2007. 102 p. Dissertação. (Mestrado em Engenharia) Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Departamento da Engenharia Química, Porto Alegre, RS.
86. SUNDAR, K.P.; KANMANI, S. Progression of Photocatalytic reactors and it's comparison: A Review. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 154, p. 135-150, 2020.
87. BYUN, J.; HONG, Y.; ZHANG, K.A.I. Beyond the batch: Process and material design of polymeric photocatalysts for flow photochemistry. *Chem Catalysis*, v. 1, n. 4, p. 771-781, 2021.
88. BOYACI, I.H.; GENIS, H.E.; GUVEN, B.; TAMER, U.; ALPER, N. A novel method for quantification of ethanol and methanol in distilled alcoholic beverages using Raman spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 43, p. 1171-1176, 2012.
89. SANTOS, M.C.L.; NUNES, L.; SILVA, L.M.G.; RAMOS, A.S.; FONSECA, F.C.; DE SOUZA, R.F.B.; OLIVEIRA NETO, A. Direct Alkaline Anion Exchange Membrane Fuel Cell to converting methane into methanol. *ChemistrySelect*, v. 4, p. 11430-11434, 2019.
90. AKURATI, K.K.; VITAL, A.; DELLEMANN, J.-P.; MICHALOW, K.; GRAULE, T.; FERRI, D.; BAIKER, A. Flame-made WO₃/TiO₂ nanoparticles: Relation between surface acidity, structure and photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 79, n. 1, p. 53-62, 2008.
91. BAI, S.; LIU, H.; SUN, J.; TIAN, Y.; CHEN, S.; SONG, J.; LUO, R.; LI, D.; CHEN, A.; LIU, C.-C. Improvement of TiO₂ photocatalytic properties under visible light by WO₃/TiO₂ and MoO₃/TiO₂ composites. *Applied Surface Science*, v. 338, p. 61-68, 2015.

92. SONG, K.Y.; PARK, M.K.; KWON, Y.T.; LEE, H.W.; CHUNG, W.J.; LEE, W.I. Preparation of transparent particulate MoO₃/TiO₂ and WO₃/TiO₂ films and their photocatalytic properties. *Chemistry of Materials*, v. 13, p. 2349-2355, 2001.
93. DE SOUZA, R.F.B.; BUZZO, G.S.; SILVA, J.C.M.; SPINACE, E.V.; OLIVEIRA NETO, A.; ASSUMPÇÃO M.H.M.T. Effect of TiO₂ content on ethanol electrooxidation in alkaline media using Pt nanoparticles supported on physical mixtures of carbon and TiO₂ as electrocatalysts. *Electrocatalysis*, v. 5, p. 213-219, 2014.
94. JEONG, H.W.; PARK, K.J.; HAN, D.S.; PARK, H. High efficiency solar chemical conversion using electrochemically disordered titania nanotube arrays transplanted onto transparent conductive oxide electrodes. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 226, p. 194-201, 2018.
95. BLEDOWSKI, WANG, L.; RAMAKRISHNAN, A.; KHAVRYUCHENKO, O.V.; KHAVRYUCHENKO, V.D.; RICCI, P.C.; STRUNK, J.; CREMER, T.; KOLBECK, C.; BERANEK, R. Visible-light photocurrent response of TiO₂-polyheptazine hybrids: evidence for interfacial charge-transfer absorption. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 13, p. 21511-21519, 2011.
96. BARAN, D.; BALAN, A.; CELEBI, S.; MEANA ESTEBAN, B.; NEUGEBAUER, H.; SARICIFTCI, N.S.; TOPPARE, L. Processable multipurpose conjugated polymer for electrochromic and photovoltaic applications. *Chemistry of Materials*, v. 22, p. 2978-2987, 2010.
97. Z. HAN, J.Z., X. YANG, H. ZHU, W. CAO Synthesis and application in solar cell of poly (3-Decylthiophene)/titanium Dioxide hybrid. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, v. 20, n., p. 649-656, 2010.
98. MARTINS, A.S.; CORDEIRO-JUNIOR, P.J.M.; BESSEGATO, G.G.; CARNEIRO, J.F.; ZANONI, M.V.B.; LANZA, M.R.D.V. Electrodeposition of WO₃ on Ti substrate and the influence of interfacial oxide layer generated in situ: A photoelectrocatalytic degradation of propyl paraben. *Applied Surface Science*, v. 464, p. 664-672, 2019.
99. CAO, L.; YUAN, J.; CHEN, M.; SHANGGUAN, W. Photocatalytic energy storage ability of TiO₂-WO₃ composite prepared by wet-chemical technique. *Journal of Environmental Sciences*, v. 22, n. 3, p. 454-459, 2010.
100. HUNGE, Y.M.; MAHADIK, M.A.; MOHOLKAR, A.V.; BHOSALE, C.H. Photoelectrocatalytic degradation of oxalic acid using WO₃ and stratified WO₃/TiO₂ photocatalysts under sunlight illumination. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 35, p. 233-242, 2017.
101. NANDENHA, J.; PIASENTIN, R.M.; SILVA, L.M.G.; FONTES, E.H.; OLIVEIRA NETO, A.; DE SOUZA, R.F.B. Partial oxidation of methane and generation of electricity using a PEMFC. *Ionics*, v. 25, n. 10, p. 5077-5082, 2019.
102. GACA-ZAJĄC, K.Z.; SMITH, B.R.; NORDON, A.; FLETCHER, A.J.; JOHNSTON, K.; SEFCIK, J. Investigation of IR and Raman spectra of species present in formaldehyde-water-methanol systems. *Vibrational Spectroscopy*, v. 97, p. 44-54, 2018.

ANEXO

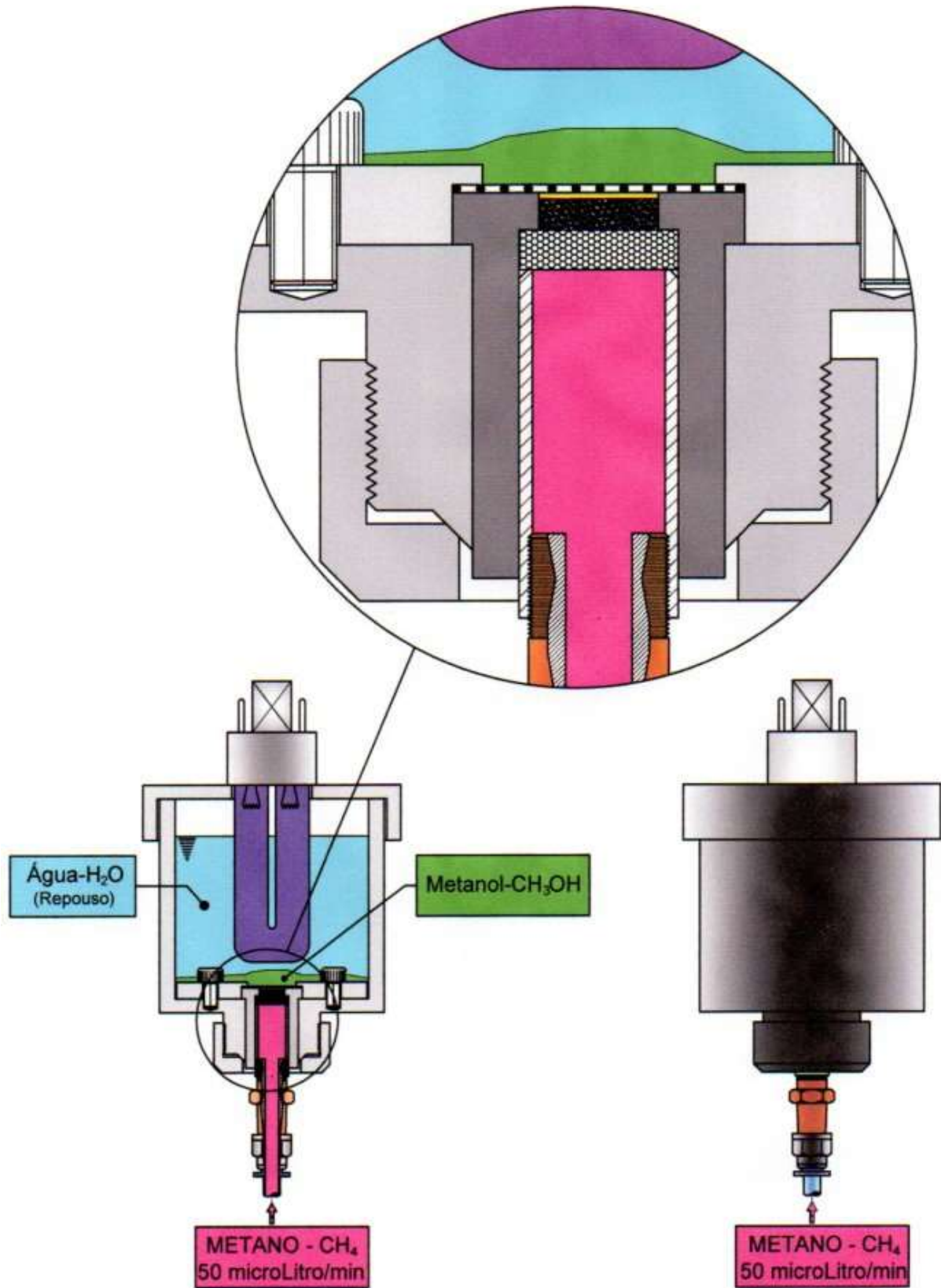
Desenhos esquemáticos dos reatores fotocatalíticos e
do eletrodo de difusão gasosa

REATOR DESCONTÍNUO - BATELADA

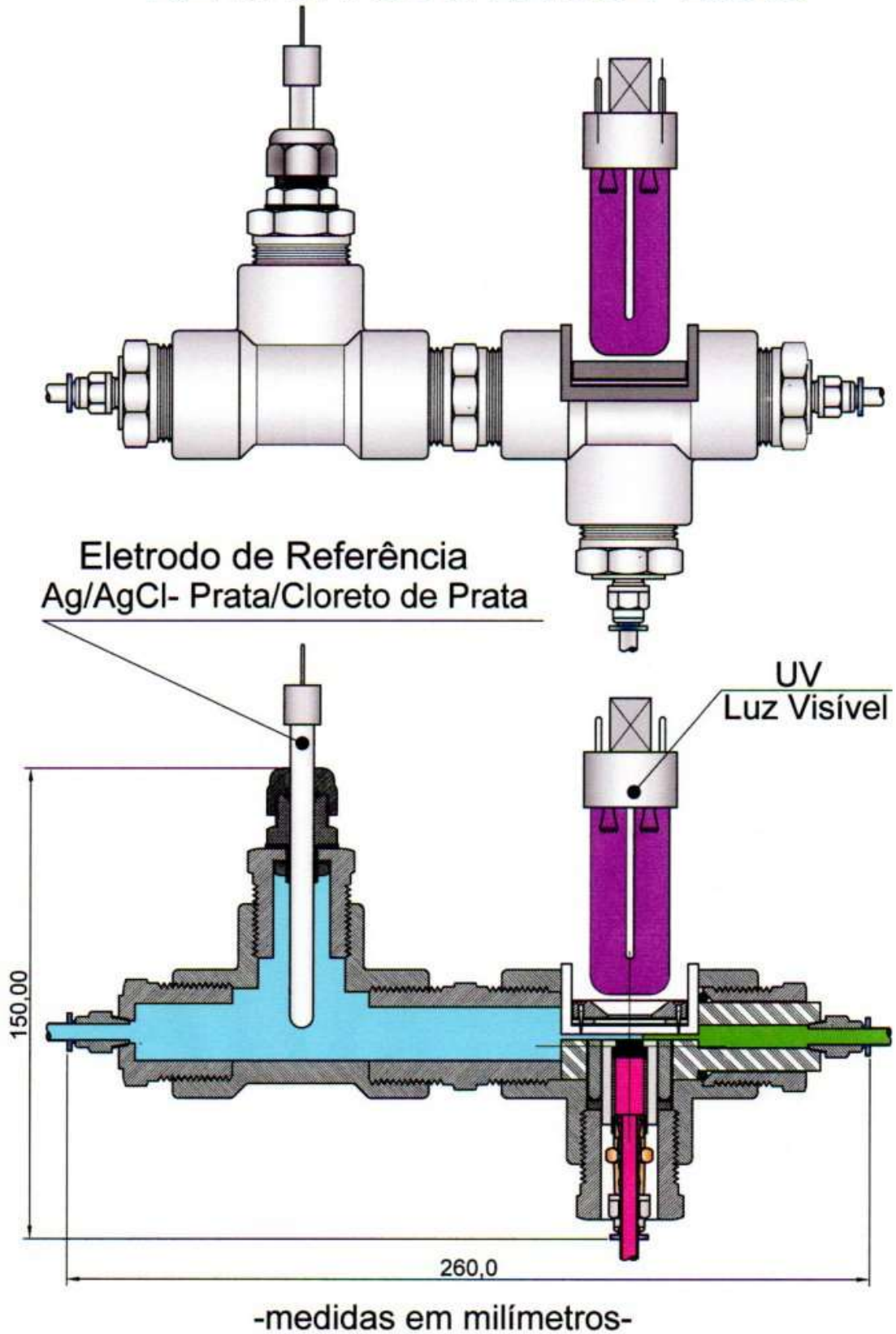


- medidas em milímetros-

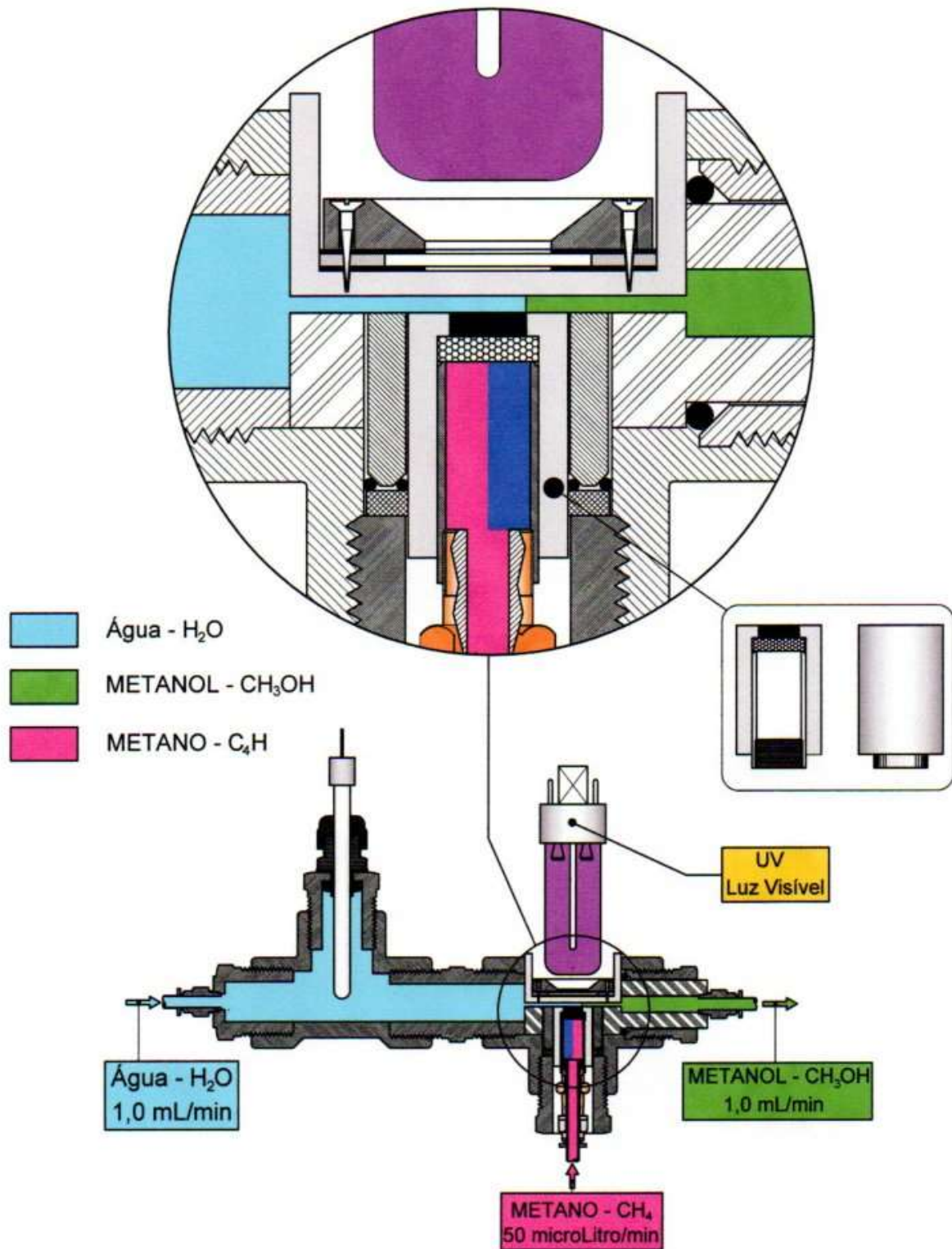
REATOR DESCONTÍNUO - BATELADA



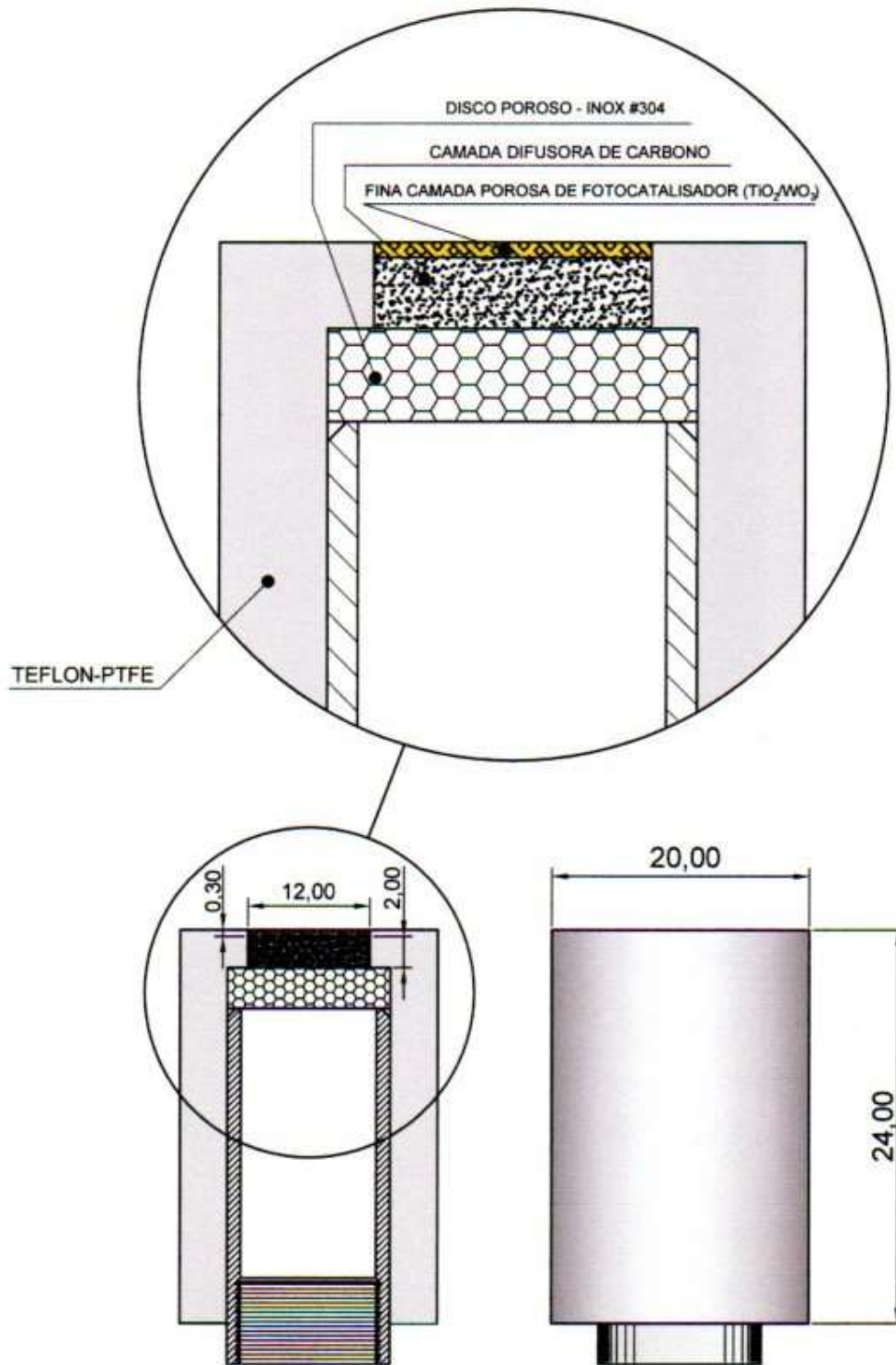
REATOR CONTÍNUO-FLUXO



REATOR CONTÍNUO - Fluxo



ELETRODO DE DIFUSÃO DE GÁS



- medidas em milímetros -

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.
