

Estudo Cinético da Produção Fotocatalítica de H₂ Utilizando Etilenoglicol como Reagente de Sacrifício

Ivana C. F. Araújo^{1*}, Jhonanta do N. Silva¹, Clarice M. Beserra¹, Luciano C. Almeida¹

¹Laboratório de Microrreatores Aplicados à Indústria Química, Departamento de Engenharia Química, Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, Avenida dos Economistas S/N – Cidade Universitária, CEP 50740-590, Recife – PE – Brasil

*ivana.araujo@ufpe.br

Resumo/Abstract

RESUMO – A cinética da reação de *water splitting* via fotocatalise heterogênea foi estudada em 0,184 g de TiO₂-G5 irradiado com luz ultravioleta. Os efeitos da concentração inicial de etilenoglicol (C₀) na taxa de reação (r_{H2}) foram investigados através da produção fotocatalítica de H₂ em reator operando em regime batelada. O aumento da concentração de álcool resultou na redução da taxa de reação, que apresentou tendência de estabilidade para concentrações iniciais superiores a 6,5217 mol·L⁻¹. Os resultados foram interpretados em termos de modelo de Langmuir-Hinshelwood (R² = 0,86731) e da lei de potência (R² = 0,93707). Devido à obtenção de uma constante de equilíbrio de adsorção negativa (K = -2,52810), concluiu-se que o modelo de Langmuir-Hinshelwood não é adequado para representar o sistema, sendo o modelo da Lei de Potência (LP) o que melhor descreve o comportamento observado. Ademais, o valor da ordem de reação (n = -0,35303) e a elevada constante de velocidade da reação (k = 8,38304 min⁻¹) obtidos através do ajuste do modelo LP indicam boa conformidade com o que foi observado experimentalmente.

Palavras-chave: Fotocatalise heterogênea, dióxido de titânio, hidrogênio verde.

ABSTRACT – The kinetics of the water splitting reaction via heterogeneous photocatalysis was studied using 0.184 g of TiO₂-G5 irradiated with ultraviolet light. The effects of the initial ethylene glycol concentration (C₀) on the reaction rate (r_{H2}) were investigated through the photocatalytic production of H₂ in a batch-operated reactor. Increasing the alcohol concentration resulted in a reduction in the reaction rate, which tended to stabilize at initial concentrations higher than 6.5217 mol·L⁻¹. The results were interpreted using the Langmuir-Hinshelwood model (R² = 0.86731) and the power law model (R² = 0.93707). Due to the negative adsorption equilibrium constant obtained (K = -2.52810), it was concluded that the Langmuir-Hinshelwood model is not suitable to represent the system, with the Power Law (PL) model providing a better description of the observed behavior. Furthermore, the reaction order (n = -0.35303) and the high reaction rate constant (k = 8.38304 min⁻¹) obtained from the PL model fitting indicate good agreement with the experimental observations.

Keywords: Heterogenous photocatalysis, titanium dioxide, green hydrogen.

Introdução

O crescimento populacional atrelado aos avanços tecnológicos aumentou a demanda de energia e a constante necessidade de uma transição energética no País. Dependendo de sua matéria-prima, o hidrogênio (H₂) é um ótimo candidato a fonte de energia. Contudo, o H₂ oriundo do gás natural, sobretudo por meio da reforma a vapor do metano, atende à maior parte da demanda de hidrogênio. Este processo endotérmico requer um alto fornecimento de energia, além de gerar óxidos de carbono que, quando não capturados, prejudicam o meio ambiente através do efeito estufa (1).

Nesse contexto, a produção de hidrogênio verde (H₂V) a partir da quebra molecular da água (*water splitting*), utilizando-se de fonte de energia renovável, é altamente pesquisada pela comunidade científica, tendo a fotocatalise heterogênea (processo de baixo gasto energético) e dióxido

de titânio (baixo custo, atóxico, boa estabilidade química), como o principal processo e catalisador aplicado (2).

Entretanto, alguns desafios acerca da aplicação da fotocatalise heterogênea para produção de H₂V ainda são enfrentados. Do ponto de vista termodinâmico, a reação é não espontânea e detém rápida recombinação elétron/buraco, o que resulta em uma baixa eficiência de produção ao se utilizar um meio reacional composto apenas por água e catalisador puro (3).

Sendo assim, alguns métodos como utilização de cocatalisadores (4), heterojunções (5), reagentes de sacrifício (6), entre outros, podem ser utilizados. Das moléculas orgânicas utilizadas como reagente de sacrifício, o álcool é apontado como o composto mais amplamente utilizado. Por serem miscíveis em água, os álcoois são adequados para captura de lacunas da superfície de fotocatalisadores hidrofílicos, a exemplo óxidos metálicos. Neste caso, a eficiência da evolução de H₂ está diretamente ligada a capacidade do álcool de se decompor e os radicais

produzidos de sua oxidação são eles próprios excelentes eliminadores de lacunas (7–9).

Entretanto, para obter avaliação e previsão da atividade fotocatalítica em condições operacionais extensivas, é necessário modelos e parâmetros cinéticos bem ajustados. Na literatura, são comumente utilizados os modelos de Langmuir-Hinshelwood (LH) e de lei de potência (LP) para estudar reações fotocatalíticas. Enquanto o modelo LH considera a interação de superfície, o que o torna indicado para ajustes operacionais em pequena escala, o modelo LP não depende de micromecanismos específicos para determinar a constante de velocidade e a ordem de reação, tornando-o ideal para aplicação em sistemas com mecanismos complexos e desconhecidos (10).

Desta forma, o objetivo do presente trabalho é a avaliação cinética e aplicação de modelos matemáticos, para estudo da reação fotocatalítica de *water splitting* para produção de H_2 , utilizando-se TiO_2 como fotocatalisador e etilenoglicol como reagente de sacrifício.

Experimental

Procedimento de Produção Fotocatalítica de H_2

Para as reações fotocatalíticas, utilizou-se um reator cilíndrico de aço inoxidável, provido de janela de borossilicato, pela qual foi irradiada uma radiação UV de uma lâmpada de 300 W (Ultra Vitalux). No reator, foi disperso 0,184 g de TiO_2 -G5 em 100 mL de solução aquosa contendo diferentes concentrações de etilenoglicol. Essa solução teve pH corrigido para 9,5 com NaOH 0,1 mol·L⁻¹. Em seguida, o reator foi purgado com argônio (Air Liquide® – 99,99%) por 5 minutos. Após 90 minutos de exposição à radiação, sob agitação constante e temperatura ambiente, a evolução de H_2 foi quantificada através de uma alíquota injetada em cromatógrafo gasoso (Agilent Technologies 7890B-GC). Ademais, o H_2 produzido foi quantificado mediante curva analítica construída com auxílio de padrões certificados.

Aplicação de Modelos Cinéticos de Langmuir-Hinshelwood e Lei de Potência

Com o objetivo de compreender a influência da concentração de substrato na produção de H_2 , foi realizado um estudo cinético, aplicando-se etilenoglicol como reagente de sacrifício. Para tal, avaliou-se a produção resultante de diferentes concentrações desse álcool, com intervalos de tempo pré-determinados, no qual para cada tempo proposto foi realizada uma batelada diferente.

De cada concentração estudada, foi obtida uma curva que relacionava o número de mol de hidrogênio produzido em função do tempo de exposição do meio reacional à radiação.

Essa curva foi linearizada, resultando na taxa de produção de hidrogênio (r_{H_2}), que foi obtida através do coeficiente angular da reta. Os resultados foram interpretados em termos do modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood (11) e pelo modelo simplificado da lei de potência (12), cujas equações são apresentadas nas Equações 1 e 2, respectivamente.

$$r_{H_2} = \frac{k * K * C_0}{1 + (K * C_0)} \quad (1)$$

$$r_{H_2} = k * C_0^n \quad (2)$$

Onde: r_{H_2} é a taxa de produção de hidrogênio ($\mu\text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$); k é a constante de velocidade da reação (min^{-1}); K é a constante de adsorção de Langmuir-Hinshelwood ($\text{L} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$); C_0 é a concentração de etilenoglicol ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$); e n é a ordem da reação.

Resultados e Discussão

Efeito da concentração de Álcool na produção de H_2

O resultado da produção de H_2 em função do tempo de irradiação a partir de diferentes concentrações de etilenoglicol pode ser visto na Figura 1.

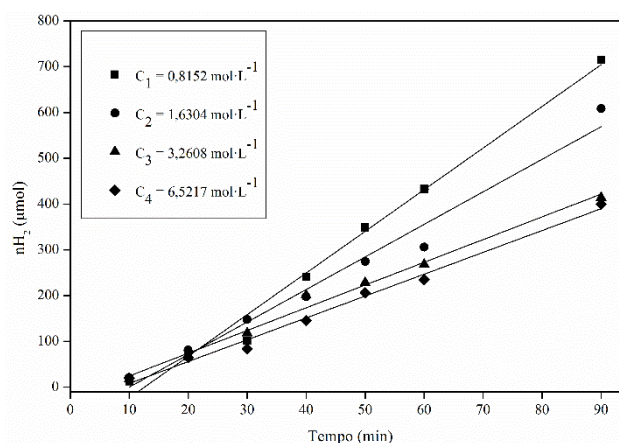


Figura 1. Curvas cinéticas para concentrações estudadas.

Na Figura 1, foi observado que, para curtos intervalos de tempo (10 e 20 minutos), as curvas se sobrepõem, ou seja, a produção de H_2 independe da concentração utilizada. Todavia, ao aumentar o tempo de irradiação, as curvas correspondentes a C1, C2 e C3 têm comportamentos cada vez mais dispersas entre si, enquanto C3 e C4 tem praticamente a mesma inclinação. Esse efeito sugere um comportamento não linear da cinética de reação.

Puga (2016), investigou a produção fotocatalítica de H_2 utilizando soluções com diferentes concentrações de metanol como reagente de sacrifício. O autor observou que,

em baixas concentrações, pequenas variações na quantidade de metanol resultaram em aumentos significativos na taxa de produção de hidrogênio (r_{H_2}), caracterizando uma forte dependência cinética. Em contrapartida, em concentrações elevadas, a taxa de produção tende a se estabilizar, aproximando-se de um valor máximo assintótico, o que sugere um regime cinético de ordem próxima a zero (13).

Ainda na Figura 1, foi observado um decaimento da taxa de produção de H_2 com o aumento da concentração de etilenoglicol. Esse resultado é decorrente da elevada viscosidade do álcool (13,868 cP puro a 30 °C) (13), aumentando a turbidez do meio reacional, e dificultando a penetração da luz e o transporte de água para superfície do fotocatalisador (14). Esse efeito torna a cinética da reação mais lenta para elevadas concentrações do agente de sacrifício.

Aplicação de Modelos Cinéticos

Para aplicação dos modelos cinéticos, foram utilizados os coeficientes angulares de cada reta obtida na Figura 1. Esses valores e os coeficientes de correlação (R^2) resultantes da linearização das curvas obtidas para cada concentração estudada podem ser vistos na Tabela 1.

Tabela 1. Taxas de produção de H_2 obtidas para cada concentração estudada.

C_0 (mol·L ⁻¹)	r_{H_2} (mol·min ⁻¹)	R^2
0,8152	9,0956	0,9838
1,6304	7,1098	0,9736
3,2608	4,9634	0,9889
6,5217	4,7704	0,9886

Analisando-se a Tabela 1, observa-se que as curvas apresentaram bons ajustes lineares, com valores de R^2 maiores que 0,97. Os modelos de Langmuir-Hinshelwood e de lei de potência, aplicados à curva de r_{H_2} em função de C_0 , podem ser vistos nas Figuras 2 e 3, respectivamente.

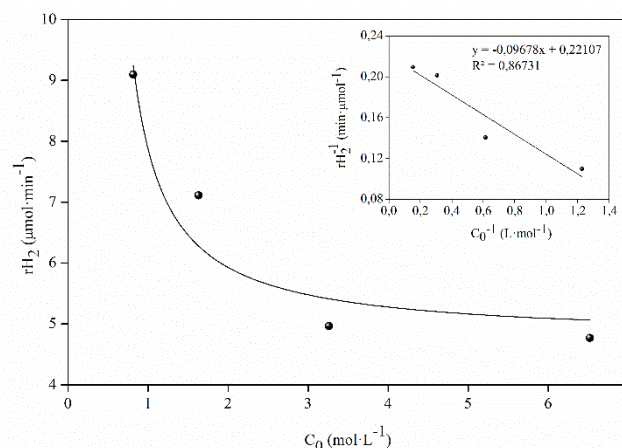


Figura 2. Modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood e curva de $r_{H_2}^{-1}$ em função de C_0^{-1} .

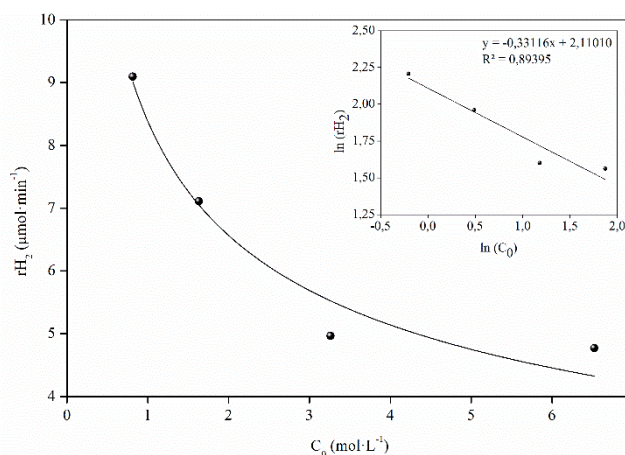


Figura 3. Modelo cinético de lei de potência e curva $\ln(r_{H_2})$ em função do $\ln(C_0)$.

A curva linearizada do inverso de C_0 em função da taxa de produção de H_2 ($y = -0,09678x + 0,22107$; $R^2 = 0,86731$) é apresentada na Figura 2. Nela também está exposto o ajuste do modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood, cuja constante de velocidade de reação (k) e constante de adsorção (K) foram iguais a 4,75537 min⁻¹ e -2,52810 L·μmol⁻¹, respectivamente. O valor negativo de K e o baixo coeficiente de correlação resultante da aplicação do modelo ($R^2 = 0,87993$), indicam que o modelo de Langmuir-Hinshelwood não é aplicável para esse sistema, e que a operação de adsorção não exerce influência significativa no presente estudo. Chang e colaboradores (2020) (15), ao utilizarem celulose, verificaram que esse aumento de r_{H_2} com o crescimento de C_0 ocorreu em uma faixa de 0,5 a 4 g·L⁻¹ (cerca de 0,003 a 0,02 mol·L⁻¹). Todavia, ao estender a concentração para 10 g·L⁻¹ (aproximadamente 0,06 mol·L⁻¹), a taxa de produção de H_2 caiu 28,5%. Isso implica que a faixa de concentração utilizada no presente estudo (0,8 a 6,5

$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) é significativamente alta em comparação com os estudos da literatura que aplicam o modelo LH.

A linearização da curva r_{H_2} em função de C_0 , cuja equação obtida foi $-0,33116x - 2,11010$ ($R^2 = 0,89395$) e o ajuste do modelo de lei de potência apresentadas na Figura 3, obtiveram valores de k , n e R^2 iguais à $8,38304 \text{ min}^{-1}$, $-0,35303$ e $0,93707$, respectivamente. O valor negativo e próximo de zero de n indica boa conformidade com o observado experimentalmente (r_{H_2} diminui com o aumento de C_0), além de indicar que a reação é explicitada como uma reação de ordem zero. Lopéz e colaboradores (2019) (16) discutem que a produção fotocatalítica de H_2 utilizando solução de etilenoglicol, além de possuir elevada viscosidade, gera produtos intermediários de reações secundárias, que podem ser aldeídos, ácidos carboxílicos, álcoois de cadeiras menores e outros compostos orgânicos, tornando a cinética da reação complexa e mais bem ajustada pelo modelo de potência, como dito anteriormente (10).

A Tabela 2 exibe a comparação entre a aplicação dos modelos cinéticos propostos e o resultado obtido experimentalmente, além do erro absoluto calculado para cada modelo.

Tabela 2. Valores de r_{H_2} ($\mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$) resultantes da aplicação dos modelos propostos e erro absoluto obtido.

Experimental	Modelo LP	Erro absoluto	Modelo LH	Erro absoluto
9,0956	9,0072	0,0884	9,2378	0,1422
7,1098	7,0521	0,0577	6,2787	0,8311
4,9634	5,5214	0,5580	5,4119	0,4485
4,7704	4,3229	0,4475	5,0624	0,2920

Analisando-se os valores do erro absoluto calculados para o modelo LP e LH (Tabela 2), observa-se um melhor ajuste do modelo da lei de potência, o que corrobora com a Figura 3 e com os valores de R^2 obtidos para os ajustes de ambos os modelos.

Conclusões

O estudo demonstrou que a produção fotocatalítica de hidrogênio utilizando $\text{TiO}_2\text{-G5}$ e etilenoglicol como reagente de sacrifício tem forte influência da concentração inicial do álcool, como consequência de sua elevada viscosidade, o que dificulta a penetração da luz e o transporte de reagentes à superfície do catalisador. A aplicação dos modelos cinéticos indicou que o modelo de Langmuir-Hinshelwood não é adequado para descrever o sistema. Por outro lado, o modelo da lei de potência

apresentou melhor ajuste aos dados experimentais ($R^2 = 0,93707$), revelando uma reação de ordem próxima de zero e uma elevada constante de velocidade. Dessa forma, conclui-se que o modelo de potência é o mais apropriado para descrever a cinética do processo estudado, sendo uma ferramenta útil para previsão e otimização da produção de hidrogênio verde em sistemas semelhantes.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Referências

1. T. Bisognin Garlet; F. de Souza Savian; J.L. Duarte Ribeiro; J.C. Mairesse Siluk, *Int. J. Hydrogen Energy* **2024**, 49, 553–570.
2. H. Enzweiler; P.H. Yassue-Cordeiro; M. Schwaab; E. Barbosa-Coutinho; M.H.N. Olsen Scalante; N.R.C. Fernandes, *Int. J. Hydrogen Energy* **2018**, 43, 6515–6525.
3. G. Liu; Y. Sheng; J.W. Ager; M. Kraft; R. Xu, *EnergyChem* **2019**, 1, 100014.
4. H. Zhang; C. Shao; Z. Wang; J. Zhang; K. Dai, *J. Mater. Sci. Technol.* **2024**.
5. S. Liu; W. Wang; S. Shi; S. Liao; M. Zhong; W. Xiao; S. Wang; X. Wang; C. Chen, *Appl. Surf. Sci.* **2024**, 657, 159795.
6. Y. AlSalka; O. Al-Madanat; A. Hakki, *Appl. Catal. A Gen.* **2023**, 662, 119287.
7. P.V. Kamat; S. Jin, *ACS Energy Lett.* 2018, 3, 622–623.
8. S. Fang; Y. Liu; Z. Sun; J. Lang; C. Bao; Y.H. Hu, *Appl. Catal. B* **2020**, 278, 119316.
9. A. Augustin; P. Ganguly; S. Shenoy; C. Chuaicham; S.C. Pillai; K. Sasaki; A.F. Lee; K. Sekar, *Adv. Sustain. Syst.* **2024**.
10. T. Huang; B. Yan, *Chin. J. Chem. Eng.* **2024**, 72, 209–219.
11. G.N. Nomikos; P. Panagiotopoulou; D.I. Kondarides; X.E. Verykios, *Appl. Catal. B* **2014**, 146, 249–257.
12. A. Caravaca; W. Jones; C. Hardacre; M. Bowker, *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **2016**, 472, 20160054.
13. A.V. Puga, *Coord. Chem. Rev.* 2016, 315, 1–66.
14. W.-T. Chen; A. Chan; D. Sun-Waterhouse; J. Llorca; H. Idriss; G.I.N. Waterhouse, *J. Catal.* **2018**, 367, 27–42.
15. W.-T. Chen; Y. Dong; P. Yadav; R.D. Aughterson; D. Sun-Waterhouse; G.I.N. Waterhouse, *Appl. Catal. A Gen.* **2020**, 602, 117703.
16. C. Chang; N. Skillen; S. Nagarajan; K. Ralphs; J.T.S. Irvine; L. Lawton; P.K.J. Robertson, *Sustain. Energy Fuels* **2019**, 3, 1971–1975.



17. C.R. López; E.P. Melián; J.A. Ortega Méndez; D.E. Santiago; J.M. Doña Rodríguez; O. González Díaz, J. Photochem. Photobiol. A Chem. **2015**, 312, 45–54.