

Avaliação Fotocatalítica e Estudo do Reuso de TiO₂-G5 Imobilizado em Espumas de Cobre para Produção de H₂

Ivana C. F. Araújo^{1*}, Jhonanta do N. Silva¹, Clarice M. Beserra¹, Ramón Raudel Peña-Garcia², 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

²Laboratório de Sínteses de Nanoestruturas Aplicadas, Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho, Universidade Federal Rural de Pernambuco, R. Cento e Sessenta e Três, 300 – Garapu, CEP 54518-430, Cabo de Santo Agostinho – PE – Brasil
*ivana.araujo@ufpe.br

Resumo/Abstract

RESUMO - Este trabalho investigou o desempenho fotocatalítico de espumas de cobre com diferentes porosidades como suporte para o TiO₂-G5 imobilizado, visando à produção de hidrogênio. As espumas de diferentes porosidades foram recobertas por *washcoating* e caracterizadas por MEV, densidade aparente e porosidade. A avaliação fotocatalítica foi realizada em meio alcalino de etilenoglicol sob radiação UV, com análise da estabilidade das espumas ao longo de cinco ciclos reacionais. Os resultados indicaram que a porosidade do suporte influenciou significativamente a eficiência e a reutilização do sistema. A espuma de menor densidade de poros (E2) apresentou maior produção inicial de H₂ devido à maior transparência óptica, enquanto a de maior densidade (E1) mostrou maior estabilidade dos filmes. Apesar da maior produção do catalisador em pó, o sistema imobilizado apresentou maior estabilidade operacional ao longo dos reusos. Conclui-se que a imobilização do TiO₂ em espumas metálicas é uma estratégia promissora para sistemas sustentáveis de geração de hidrogênio.

Palavras-Chave: Fotocatálise heterogênea, fotocatalisador estruturado, *washcoating*.

ABSTRACT - This study investigated the photocatalytic performance of copper foams with different porosities as a support for immobilized TiO₂-G5, aiming at hydrogen production. The foams with varying porosities were coated via *washcoating* and characterized by SEM, apparent density, and porosity. The photocatalytic evaluation was carried out in an alkaline ethylene glycol medium under UV radiation, with analysis of foam stability over five reaction cycles. The results indicated that the support's porosity significantly influenced the efficiency and reusability of the system. The foam with lower pore density (E2) exhibited higher initial H₂ production due to greater optical transparency, whereas the one with higher density (E1) showed greater film stability. Despite the higher hydrogen production of the powdered catalyst, the immobilized system presented greater operational stability throughout reuse. It is concluded that the immobilization of TiO₂ on metal foams is a promising strategy for sustainable hydrogen generation systems.

Keywords: Heterogenous photocatalysis, structured catalyst, washcoating.

Introdução

A energia é um fator imprescindível para a economia, infraestrutura e transporte da humanidade. Sendo assim, para suprir o esgotamento de fontes de energia e por motivos ambientais, muitos cientistas têm apontado a necessidade de uma transição energética. Nesse sentido, o hidrogênio é um atraente candidato, uma vez que sua combustão libera cerca de 2,4 vezes mais energia que o gás natural, com emissão zero de gases de efeito estufa (1).

Há várias maneiras de se produzir hidrogênio, no entanto, mais de 90% são produzidos através da reforma a vapor do metano, que é um processo endotérmico e resulta na produção de óxidos de carbono. Nesse contexto, a produção de hidrogênio verde, ou seja, produção oriunda de fontes renováveis de energia (através de reações eletroquímicas, bioquímicas ou fotocatalíticas), é altamente pesquisada pela comunidade científica (2).

A fotocatálise heterogênea obtém grande vantagem nesse sentido, ao dispor de uma metodologia simples e barata. Dentre os fotocatalisadores mais estudados, o dióxido de titânio (TiO₂) se sobressai devido às suas propriedades favoráveis, como baixa toxicidade, estabilidade química, baixo custo e fácil obtenção. O uso de TiO₂ na forma de pó em reações fotocatalíticas apresenta desvantagens operacionais, especialmente relacionadas à sua recuperação e reutilização. Devido à sua natureza micrométrica ou nanométrica, há perdas significativas de massa durante as etapas de separação, comprometendo a eficiência do processo. Nesse contexto, a imobilização do TiO₂ em suportes estruturados tem se destacado como uma alternativa promissora, por eliminar a necessidade de separação sólido-líquido, facilitar o manuseio e permitir maior reusabilidade do catalisador (3–5).

Há diversos substratos nos quais se pode imobilizar os catalisadores. Por exemplo, os monolitos cerâmicos

destacam-se por sua elevada área superficial, robustez e estabilidade térmica. As malhas metálicas, por sua vez, oferecem uma estrutura flexível e de fácil manipulação, enquanto as espumas metálicas apresentam elevada porosidade, resistência mecânica e excelente condutividade térmica (6–8).

Dito isso, o objetivo do presente trabalho é avaliar o uso de espumas de cobre, com diferentes porosidades, como suporte para imobilização do photocatalisador TiO_2 -G5, como foco na produção fotocatalítica de hidrogênio verde, concentrando-se na influência da morfologia do suporte sobre a eficiência e estabilidade do processo.

Experimental

Confecção de Espumas Metálicas

Inicialmente, espumas de cobre, com densidades de poros iguais a 40 PPI e 10 PPI (denominadas E1 e E2, respectivamente), foram cortadas, a fim de se obter um substrato com diâmetro e altura de 35 e 10 mm, respectivamente. Em seguida, as espumas foram lavadas com detergente neutro, seguida por lavagem com álcool etílico PA, ambos em banho ultrassônico por 15 minutos. Por fim, elas foram secas em estufa a 80 °C por 2 horas.

Preparo de Suspensão Contendo TiO_2 -G5

A suspensão utilizada seguiu a formulação descrita por Oliveira e colaboradores (2025), na qual 15 m/m% eram de sólidos totais, sendo 12,5% álcool polivinílico (PVA) e 87,5% TiO_2 -G5. Inicialmente, o PVA foi adicionado em água destilada a 80 °C e pH 4 (corrigido com HNO_3 diluído). Após a suspensão atingir temperatura ambiente, a massa de TiO_2 foi adicionada, sob agitação constante até completa homogeneização. Por último, a suspensão foi mantida sob agitação pelo período de 24 horas (9).

Recobrimento por Técnica de Washcoating

A imobilização dos filmes de TiO_2 nas espumas foi adaptado do estudo realizado por Chagas e colaboradores (2023). A técnica consistiu na imersão do substrato na suspensão fotocatalítica com velocidade constante ($3\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$), permanecendo submersos por 1 minuto, seguida da eliminação do excesso de massa com centrífuga (400 RPM por 30 s) e jato de ar (2 bar por 30 s) (3). Em seguida, os monolitos foram secos em estufa (50 °C e 120 °C, ambos por 20 minutos) e monitorados quanto ao ganho de massa, até atingir a massa desejada (0,1800 g). Por último, as espumas foram calcinadas em forno mufla por 2 horas a 400 °C para eliminação do PVA.

Caracterização das Espumas de Cobre

As espumas recobertas foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), a fim de se visualizar a morfologia do photocatalisador. Tal experimento foi conduzido em microscópio eletrônico de varredura (LEO EVO 40 XVP).

Algumas propriedades como porosidade e área superficial foram estimadas para cada espuma através de aproximações matemáticas. Inicialmente, o volume das espumas foi calculado pelo método de deslocamento de volume, que consistiu em inserir cada espuma em uma proveta com 50 mL de água destilada. Sendo assim, o volume da espuma foi igual à diferença entre o volume de líquido deslocado e o volume inicial contido na proveta.

Tendo o volume das espumas, pôde-se calcular sua densidade aparente através da Equação 1 e porosidade pela Equação 2 (10). Em seguida, a área superficial específica (11) para E1 e E2 foi estimada pelas Equações 3 e 4, respectivamente. Além disso, a área superficial total de ambas as espumas foi calculada através da Equação 5.

$$\rho_{Espuma} = \frac{m_{Espuma}}{V_{Espuma}} \quad (1)$$

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_{Espuma}}{\rho_{Cu}} \quad (2)$$

$$\sigma = 694,57 \ln(1 - \varepsilon) + 3579,99 \quad (3)$$

$$\sigma = 349,15 \ln(1 - \varepsilon) + 1667,99 \quad (4)$$

$$A_S = \sigma * V_{Espuma} \quad (5)$$

Sendo: ρ_{Cu} a densidade do cobre igual a $8,96 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Avaliação Fotocatalítica e Estudo do Reuso

As espumas recobertas com TiO_2 foram aplicadas para reação fotocatalítica de produção de hidrogênio em reator cilíndrico de aço inoxidável, no qual adicionou-se o photocatalisador estruturado em contato com 100 mL de solução de etilenoglicol (18,4 v/v% e pH 9,5), sob temperatura ambiente e agitação constante, que foi irradiada com lâmpada de 300 W (Ultra VitaLux), através de janela de borossilicato. Ao fim de 4 horas de reação, a produção de H_2 foi quantificada mediante amostragem do gás, análise por cromatografia gasosa (Agilent Technologies 7890B-GC) e cálculo por curva analítica construída com padrão certificado.

Com o objetivo de avaliar a estabilidade dos filmes de TiO_2 sobre as espumas de cobre, foi analisada sua capacidade de reutilização. Para tal, as espumas foram expostas à mais 4 ciclos de reuso após o primeiro ciclo, sendo regeneradas em estufa com temperatura de 200 °C por 2 horas e tendo a perda de massa monitorada a cada ciclo. Para avaliar a estabilidade do pó na produção de H_2 , a suspensão fotocatalítica foi seca, a 120 °C por 12 horas, e calcinada a 400 °C por 2 horas, tal amostra foi denominada “suspensão calcinada” (SC). Para analisar a capacidade de

reutilização de SC, a cada ciclo, o pó foi centrifugado a 10000 RPM e seco a 200 °C por 2h, tendo a massa de pó recuperada pesada e submetida novamente para a produção de H₂.

Resultados e Discussão

Caracterização das Espumas de Cobre

Os filmes de TiO₂-G5 sobre as espumas de cobre foram caracterizados quanto à morfologia com diferentes aproximações do microscópio. Os resultados podem ser vistos na Figura 1.

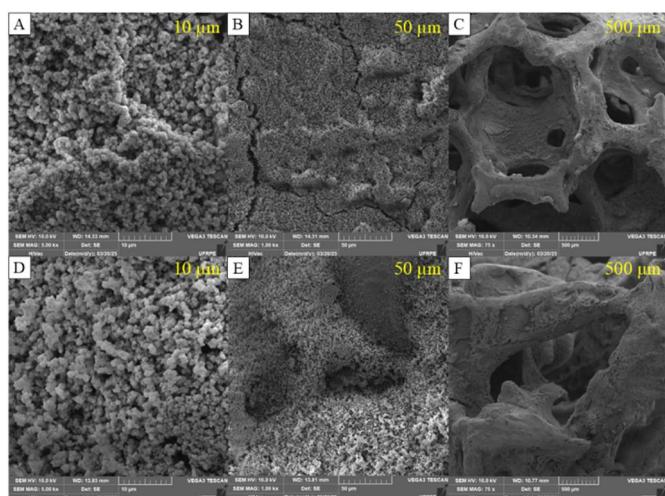


Figura 1. Resultados da caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura, sendo A, B e C: E1; e D, E e F: E2.

As espumas de cobre recobertas com filmes de TiO₂-G5 foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), conforme apresentado na Figura 1. As micrografias obtidas para as amostras E1 (Figura 1A) e E2 (Figura 1B) revelam que ambas apresentam morfologia típica do TiO₂ comercial, com partículas de aspecto levemente esférico e tendência à aglomeração. Esse comportamento é consistente com observações anteriores da literatura, como no estudo de Santos e colaboradores (2025), que relataram morfologia semelhante ao utilizar TiO₂ dopado com ouro em sistemas fotocatalíticos (12). A aglomeração observada pode ser atribuída ao tratamento térmico por calcinação, que induz à sinterização parcial das partículas, reduzindo sua dispersão e favorecendo o crescimento de aglomerados. Avaliando-se as micrografias 1B e 1E é possível identificar a presença de fissuras na camada de TiO₂ aplicada sobre os suportes estruturados. Essas fissuras provavelmente resultam do processo de calcinação a 400 °C por 2 horas, devido a formação de gases na eliminação PVA, empregado como ligante na

formulação. Adicionalmente, a formação de óxidos de cobre, proveniente do substrato, durante esse tratamento térmico pode gerar tensões internas na estrutura do filme de TiO₂-G5, levando ao aparecimento de trincas superficiais. Por fim, a análise das micrografias 1C e 1F evidencia que a amostra E2 apresenta um recobrimento mais heterogêneo em comparação à E1. Essa diferença pode estar relacionada ao maior número de camadas aplicadas no recobrimento de E2, o que influencia diretamente na uniformidade e na distribuição do material sobre o substrato metálico (10).

Recobrimento por Washcoating

As espumas de cobre foram recobertas mediante técnica de *washcoating*. As propriedades de cada espuma, bem como a porosidade e área superficial, calculadas pelas Equações 1-4, estão expostas na Tabela 1.

Tabela 1. Propriedades das espumas de cobre antes e após a imobilização do TiO₂-G5.

	E1	E2
Massa antes de recobrir (g)	5,6740	3,7038
Massa após recobrir (g)	5,9566	3,8879
Massa após calcinação (g)	5,7634	3,7414
Massa final de TiO ₂ (g)	0,1932	0,1465
Massa de óxidos gerados (g)	0,0894	0,0376
Volume da espuma (cm ³)	8,00	1,62
Densidade aparente (g·cm ⁻³)	0,71	2,29
Porosidade (%)	92,09	74,42
Área superficial específica (cm ² ·cm ⁻³)	1818,13	1191,97
Área superficial total (cm ²)	145,49	19,26
Relação massa/área (mg·cm ⁻²)	1,33	7,60
*Passagem de radiação UV (W·m ⁻²)	0,29	14,80

*Passagem de radiação UV para catalisador disperso em solução igual a 50 W·m⁻².

Na Tabela 1 verifica-se as massas iniciais e finais das espumas antes e após o processo de imobilização do fotocatalisador. Como esperado, após a calcinação, além de perder massa do PVA, possivelmente houve um crescimento de óxidos metálicos, resultante da oxidação da superfície do

metal, além disso, a espuma E2 apresentou um menor crescimento de óxidos devido à sua menor área superficial.

A construção dos filmes de TiO_2 nas espumas de cobre seguiu o método de *washcoating*, no qual foram feitos recobrimentos sucessivos das espumas E1 e E2 até atingir a carga de massa de TiO_2 de aproximadamente 0,180 g. Para tal, foram necessários três ciclos de recobrimento para E1 e oito ciclos para E2. A massa de TiO_2 total aderida a cada ciclo de recobrimento para E1 e E2 pode ser vista na Figura 2.

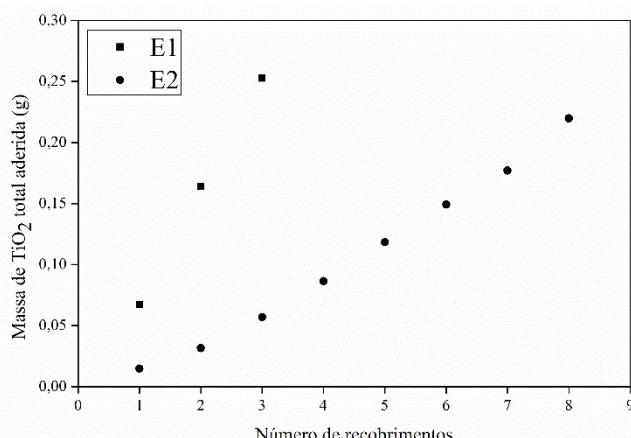


Figura 2. Massa total de TiO_2 aderida por recobrimento para E1 e E2.

Os resultados acerca do ganho de massa de TiO_2 por ciclo de recobrimento expostos na Figura 2 estão em consonância com as propriedades estruturais das espumas estudadas. A espuma com densidade de 40 PPI (E1), apresentando porosidade de 92,09%, caracteriza-se por uma estrutura com maior área superficial ($145,49 \text{ cm}^2$). Essa configuração favoreceu um acúmulo médio de massa superior por ciclo de recobrimento, atingindo $0,0842 \text{ g/recobrimento}$, resultando em uma razão massa/área relativamente menor. Em contraste, a espuma de 10 PPI (E2), com porosidade menor (74,42%), exibiu um menor acúmulo de massa por ciclo, com valor médio de $0,0275 \text{ g/recobrimento}$, refletindo sua menor densidade de superfície ativa para ancoragem do photocatalisador.

Estudos indicam (13,14) que espumas com maior densidade de poros (PPI) proporcionam uma área superficial específica mais elevada, favorecendo a deposição e ancoragem de catalisadores, mas também aumentando a tendência de bloquear os poros ao se carregar maiores quantidades de massa. Por outro lado, espumas com menor densidade de poros apresentam menor área superficial disponível para a deposição do catalisador, o que demanda a realização de múltiplos ciclos de recobrimento para que se atinja a carga de massa catalítica desejada. Essa necessidade, entretanto, compromete a uniformidade das

camadas depositadas, uma vez que, com o aumento da espessura, intensifica-se a probabilidade de delaminação das camadas superiores. Isso ocorre porque a adesão mais efetiva tende a ocorrer em camadas mais próximas do substrato.

Produção de H_2V Mediante Fotocatálise Utilizando Espumas Metálicas

As espumas recobertas foram avaliadas quanto à eficiência de produção de H_2V mediante fotocatálise heterogênea. As imagens das espumas metálicas utilizadas nos experimentos, registradas antes e após a avaliação fotocatalítica, e depois da regeneração térmica, estão expostas na Figura 3.



Figura 3. Espumas metálicas, sendo A, B e C: E1 recoberta antes da reação fotocatalítica, após reação fotocatalítica e após regeneração, respectivamente; D, E e F: E2 recoberta antes da reação fotocatalítica, após reação fotocatalítica e após regeneração, respectivamente.

A Figura 3 apresenta imagens da espuma de cobre recoberta com dióxido de titânio (TiO_2) em diferentes estágios do processo fotocatalítico. Nas imagens iniciais (Figuras 3A e 3D), observa-se uma superfície branca homogênea, característica do TiO_2 imobilizado. A morfologia de E2 (Figura 3D) é mantida, favorecendo a exposição da área superficial ativa. Contudo, nota-se alguns poros de E1 (Figura 3A) bloqueados, refletindo o que foi dito anteriormente acerca da deposição de catalisadores em substratos com maior densidade de poros.

Após a exposição à radiação UV em presença de etilenoglicol (Figuras 3B e 3E), nota-se um escurecimento considerável da superfície. Esse comportamento está associado à formação de subprodutos orgânicos adsorvidos, provenientes da degradação do etilenoglicol, bem como à possível redução *in situ* de CuO superficial para Cu^0 (15,16).

A regeneração térmica das espumas (Figuras 1C e 1F), realizada a 200 °C por 2 h, promoveu recuperação parcial no aspecto coloração. A presença de regiões com coloração metálica e amarela pode indicar a formação de óxidos de cobre, visto que as espumas eram regeneradas em atmosfera de oxigênio. Embora a estrutura morfológica geral da espuma permaneça preservada, alterações superficiais na coloração sugerem que o tratamento térmico é ineficiente para eliminação de todo etilenoglicol, uma vez sua adsorção é descrita como ocorrendo tanto fisicamente, quanto quimicamente, devido à formação de subprodutos na reação (15,16).

A Figura 4 apresenta os resultados referentes à evolução da produção de H₂ ao longo de cinco ciclos reacionais, para os sistemas E1, E2 e para o catalisador em suspensão calcinado (SC). Para comprovação da eficiência do catalisador imobilizado, foram realizados experimentos em branco – água; água e etilenoglicol; água e espuma com e sem calcinar – resultando em valores de produção de H₂ insignificantes.

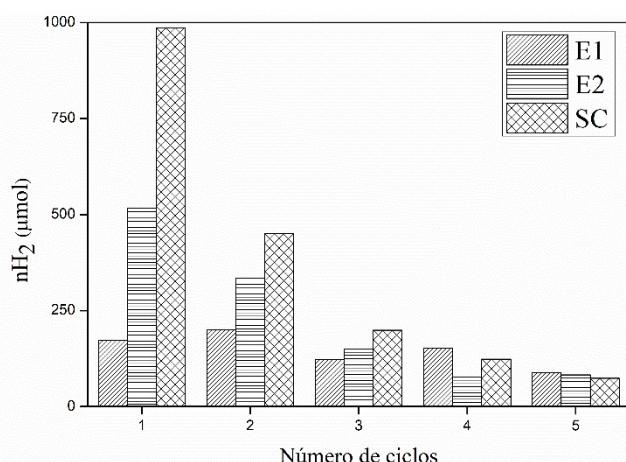


Figura 4. Número de mol de H₂ produzido para E1, E2 e SC nos cinco ciclos estudados.

Analizando-se a Figura 4, observa-se que, no primeiro ciclo, a utilização do photocatalisador calcinado em suspensão resulta na maior produção de hidrogênio entre os três sistemas avaliados. Esse comportamento está relacionado com o contato reagente-catalisador. A produção de H₂ a partir de SC é caracterizada pela dispersão das partículas no meio reacional (água e etilenoglicol), apresentando maior área superficial disponível para a fotoconversão, favorecendo as reações na interface sólido-líquido. Por outro lado, ao comparar os photocatalisadores estruturados (E1 e E2) nota-se um desempenho superior de espuma E2, cuja produção de H₂ no primeiro ciclo é aproximadamente o dobro. Esse resultado evidencia a influência da configuração do suporte, uma vez que, por

apresentar menor densidade de poros, E2 permitia maior penetração da luz, característica essencial para ativação do photocatalisador. Entretanto, por ter uma relação massa/área menor, E1 obteve melhor aderência dos filmes de TiO₂, o que ocasionou sua melhor estabilidade durante os ciclos.

Ainda com base na Figura 4, observa-se que, embora o catalisador em suspensão (SC) apresente inicialmente uma produção de H₂ significativamente superior (cerca do dobro da obtida com E2), a partir do segundo ciclo há uma queda progressiva em sua atividade. No segundo ciclo, a produção de H₂ por SC se aproxima daquela verificada para E2 e, ao final do quinto ciclo, encontra-se inferior à ambas as estruturas. Por outro lado, o desempenho de E2 se estabiliza a partir do quarto ciclo, mantendo sua eficiência ao longo dos reusos. Esse comportamento pode ser atribuído à dificuldade de recuperação e reutilização do catalisador (nanopartículas) quando disperso no meio reacional, uma limitação amplamente discutida na literatura, o que justifica o crescente interesse em estratégias de imobilização dos photocatalisadores sobre suportes estruturados.

Conclusões

Os resultados obtidos neste estudo evidenciam a viabilidade do uso de espumas de cobre como suporte para imobilização de photocatalisadores, como TiO₂-G5, na produção fotocatalítica de hidrogênio verde. Observou-se que a porosidade do suporte exerce influência direta sobre a eficiência e estabilidade do sistema fotocatalítico, sendo que a espuma de menor densidade (E2) apresentou maior produção de H₂, enquanto a de maior densidade (E1) demonstrou maior aderência e estabilidade dos filmes ao longo dos ciclos de reuso. Embora o catalisador da suspensão calcinada tenha se destacado no primeiro ciclo, sua performance decaiu significativamente, reforçando a importância da imobilização para aplicações de longa duração. Assim, a estratégia de imobilização em espumas metálicas mostra-se promissora para o desenvolvimento de sistemas sustentáveis e reusáveis de geração de hidrogênio verde.

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. D.M. de Lara; M.F. Richter, Novos Cadernos NAEA **2023**, 26, 1.
2. J. Incer-Valverde; A. Korayem; G. Tsatsaronis; T. Morosuk, Energy Convers. Manag. **2023**, 291, 117294.

3. F. Chagas; É.F.M. da Silva; C.M.B.M. Barbosa; L.C. Almeida, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* **2023**, 185, 109312.
4. H. Enzweiler; P.H. Yassue-Cordeiro; M. Schwaab; E. Barbosa-Coutinho; M.H.N. Olsen Scaliante; N.R.C. Fernandes, *Int. J. Hydrogen Energy* **2018**, 43, 6515–6525.
5. V.M. Joy; S. Dutta; S. Feroz; G. Devi, *J. Water Process Eng.* **2021**, 43, 102263.
6. K. Urkasame; S. Yoshida; T. Takanohashi; S. Iwamura; I. Ogino; S.R. Mukai, *ACS Omega* **2018**, 3, 14274–14279.
7. É.F.M. da Silva; E.D.C. Oliveira; A.T.S. Ribeiro; R.R.P. Garcia; D.C. Napoleão; O. Sanz; L.C. Almeida, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* **2022**, 174, 108895.
8. Q. Tong; T. Cai; J. Yuan; D. He, *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2023**, 31, 1964–1979.
9. E.D.C. Oliveira; I.C.F. Araujo; R. dos Santos; R.R. Peña Garcia; L.C. Almeida, *Sep. Purif. Technol.* **2025**, 361, 131368.
10. L.C. Almeida, Universidade del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea (UPV/EHU), **2010**.
11. N. Dukhan; P. Patel, *Experimental Thermal and Fluid Science.* **2008**, 32, 1059-1067.
12. R. dos Santos; E.D.C. Oliveira; I.C.F. Araujo; J.N. Silva; A.G. Câmara; É.F.M. da Silva, et al., *Water Air Soil Pollut.* **2025**, 236, 297.
13. É.F.M. da Silva; R.R.P. Garcia; L.A. Rodrigues; D.C. Napoleão; O. Sanz; L.C. Almeida, *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2024**, 31, 53472–53496.
14. K.C. Musavuli; N. Engelbrecht; R.C. Everson; P. Modisha; G. Kolb; R. Zapf, et al., *ChemEngineering* **2023**, 7, 16.
15. K.C. Musavuli; P. Modisha; R.C. Everson; A. Malakhov; D. Bessarabov, *Catalysts* **2025**, 15, 44.
16. W.T. Chen; Y. Dong; P. Yadav; R.D. Aughterson; D. Sun-Waterhouse; G.I.N. Waterhouse, *Appl. Catal. A Gen.* **2020**, 602, 117703.