

Influência da temperatura de calcinação na fotoconversão de CO₂ utilizando catalisadores estruturados

Luara R. V. Brandão^{*1}, Emerson F. M. Da Silva¹, Felipe G. G. N. das Chagas¹, Oihane Sanz², Luciano C. Almeida¹

¹Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Engenharia Química, luara.viana@ufpe.br

²Departamento de Química Aplicada da Universidade do País Vasco.

Resumo/Abstract

RESUMO – Diante das crescentes concentrações de CO₂ na atmosfera, diversas pesquisas vêm sendo conduzidas para mitigar esse problema ambiental. Neste estudo, investigou-se o impacto da temperatura de calcinação na suspensão contendo TiO₂ utilizada para recobrir monólitos metálicos. Foram avaliadas três temperaturas de calcinação: 300, 400 e 450 °C, com o objetivo de compreender a influência na eficiência da atividade fotocatalítica na redução fotocatalítica de CO₂. Técnicas de termogravimetria (TG) e espectroscopia de reflectância difusa (DRS) foram utilizadas para caracterizar as amostras. Os resultados revelaram que as amostras calcinadas em temperaturas mais baixas apresentaram menor band gap. A amostra S300 apresentou o menor band gap, favorecendo uma maior absorção da luz e, consequentemente, uma melhor fotoatividade. No entanto, sua estabilidade reduzida pode comprometer a eficiência do sistema a longo prazo. Esses achados destacam a necessidade de equilibrar a temperatura de calcinação e a estabilidade dos fotocatalisadores para otimizar a fotoredução de CO₂. Além disso, reforçam o potencial da fotocatalise como uma solução promissora na conversão sustentável de carbono.

Palavras-chave: Conversão sustentável de carbono, TiO₂, fotoredução de CO₂.

ABSTRACT - Considering the increasing concentrations of CO₂ in the atmosphere, various studies have been conducted to mitigate this environmental issue. In this study, we investigated the impact of calcination temperature on the suspension containing TiO₂ used to coat metallic monoliths. Three calcination temperatures were evaluated: 300, 400, and 450 °C, with the aim of understanding their influence on the efficiency of photocatalytic activity in the photoreduction of CO₂. Thermogravimetric (TG) and diffuse reflectance spectroscopy (DRS) techniques were employed to characterize the samples. The results revealed that samples calcined at lower temperatures exhibited a lower band gap. The S300 sample showed the lowest band gap, favoring greater light absorption and consequently better photoactivity. However, its reduced stability may compromise the long-term efficiency of the system. These findings highlight the need to balance the calcination temperature and the stability of photocatalysts to optimize CO₂ photoreduction. Furthermore, they reinforce the potential of photocatalysis as a promising solution in sustainable carbon conversion.

Keywords: Sustainable carbon conversion, TiO₂, CO₂ photoreduction.

Introdução

As emissões antropogênicas de CO₂ estão aumentando sua concentração na atmosfera, principalmente devido à queima de combustíveis fósseis. Essas emissões excedem a capacidade natural dos ecossistemas de absorver o gás, causando um desequilíbrio no ciclo do carbono (1,2). Como consequência, ocorre a intensificação do efeito estufa, pois o excesso de CO₂ retém mais calor na atmosfera, provocando desequilíbrios ambientais (3). Segundo o Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC), no Sexto Relatório de Avaliação (AR6), publicado em 2023, a concentração atmosférica de CO₂ atingiu 419,7 ppm, um nível 150% acima dos valores pré-industriais (4).

Diversas estratégias para mitigar as emissões de dióxido de carbono estão sendo estudadas. Entre as principais medidas propostas para diminuir a liberação de CO₂ na atmosfera, destacam-se a redução direta das emissões, a captura e armazenamento de carbono e a sua utilização (5).

A fotoconversão de CO₂ é uma das estratégias estudadas para alcançar a neutralidade de carbono. Ao converter o CO₂, um gás causador do efeito estufa, em produtos como

CO, CH₄, entre outros, reduzimos a concentração de um gás poluente e produzimos compostos ricos em energia que podem ser introduzidos como matéria prima em outros processos (6).

A fotocatalise surge como uma solução promissora para a conversão de CO₂, oferecendo uma alternativa sustentável e acessível ao utilizar a luz solar como fonte de energia e o CO₂ como matéria-prima no processo (7). O monóxido de carbono é um dos produtos da fotoconversão de CO₂, é muito utilizado na indústria química, em alguns processos importantes como síntese de Fischer-Tropsch, produção de metanol e carbonilação de alcenos (8).

O dióxido de titânio (TiO₂) é um dos semicondutores mais utilizados devido as suas boas propriedades como não tóxico, estável e de baixo custo (9).

O dióxido de titânio, embora apresente diversas vantagens, sofre com a lenta separação de cargas (elétrons e buracos) na interface, devido ao seu amplo band gap, o que pode resultar na recombinação antes da participação na redução do CO₂, diminuindo a eficiência do processo. Além

disso, o design do fotorreator desempenha um papel importante na eficiência do processo fotocatalítico (10,11).

Diante dos desafios na eficiência da fotocatalise para a conversão de CO_2 , este estudo tem como objetivo investigar como a temperatura de calcinação das suspensões influencia a fotoconversão de CO_2 .

Experimental

Suspensão de TiO_2 para recobrimento de monólitos

A suspensão para o recobrimento das estruturas foi realizada com base no trabalho de Da Silva *et al.*, (2022). A suspensão foi preparada utilizando água como solvente, com 10% de TiO_2 P25 EVONIK, 4% de do PVA (álcool polivinílico), 10% em peso de alumina coloidal (Nyacol 20% em peso), obtendo um teor total de sólidos de 16%. Inicialmente, realizou-se a dissolução do PVA a 80°C em água destilada, em seguida a solução foi deixada em repouso até atingir a temperatura ambiente. Na sequência, o TiO_2 foi adicionado aos poucos, sempre com 15 minutos no ultrassom. Por último, a alumina coloidal foi adicionada e o ajuste do pH para 4 foi realizado.

Construção dos monólitos.

Os monólitos foram construídos a partir da liga metálica FeCrAl. Inicialmente, as lâminas dessa liga foram cortadas nas dimensões desejadas. Em seguida, passaram por um processo de limpeza com água e sabão e, em seguida colocadas em um recipiente com etanol em um banho ultrassônico por 30 minutos. Após essa etapa, foram submetidas ao processo de ondulação, no qual os microcanais foram formados pela passagem das lâminas por dois rolos de superfície ondulada. Na sequência, as lâminas onduladas e não onduladas foram enroladas sobre um mesmo eixo e, por fim, foram amarradas com um fio de Khantal, dando origem aos monólitos com 0,8 cm de altura e 3,5 cm de diâmetro. Após a finalização da construção dos monólitos, foi realizada outra etapa de limpeza com etanol em ultrassom por 30 minutos. Por fim, os monólitos passaram por um tratamento térmico em forno mufla a 900 °C por 22 horas a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Recobrimento por washcoating.

Os monólitos termicamente tratados foram recobertos com a suspensão de TiO_2 . Para isso, os monólitos foram imersos na suspensão a uma velocidade constante de 3 cm/min, mantida durante 1 minuto e em seguida retirado na mesma velocidade. O excesso de suspensão nos canais foi removido com centrifugação a 400 rpm por 30 segundos. Em seguida, foram levados a estufa a uma temperatura de 120 °C, por fim, pesados. O processo foi repetido até o monólito atingir a massa depositada desejada, que foi 1 g. Após atingir a massa, o monólito foi calcinado em 3

temperaturas distintas 300, 400 e 450°C, denominadas S300, S400 e S450, respectivamente.

Técnicas de Caracterizações.

A decomposição térmica dos componentes da suspensão foi avaliada por análise termogravimétrica (TG), realizada de 30 °C a 900 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min sob atmosfera de ar sintético. As propriedades ópticas dos fotocatalisadores foram investigadas por espectroscopia UV-Vis, com aquisição dos espectros na faixa de 200 a 800 nm, em temperatura ambiente.

Avaliação fotocatalítica.

Os experimentos de fotorredução de CO_2 foram conduzidos em regime de fluxo contínuo. O reator fotocatalítico, construído em aço inoxidável, possui uma janela de quartzo em sua parte superior. Uma mistura de vapor de água e CO_2 , foi produzida através do borbulhamento do CO_2 na água Mili-Q. A temperatura do saturador, responsável pela produção de vapor de água, foi mantida em 50 °C, valor determinado por testes previamente realizados no laboratório. Previamente à ligação da fonte luz, o reator foi alimentado com o fluxo de CO_2 úmido de 15 mL/min durante 2 horas. Na sequência, o fluxo foi regulado para 5 mL/min utilizando um controlador mássico, seguido do acionamento da fonte de luz com uma intensidade de radiação de 20 mW/cm². A reação foi conduzida durante 5 horas. Um cromatógrafo gasoso (CG), da marca Agilent 7890B acoplado a reator fotocatalítico, contendo a um detector de ionização de chama (FID com metanador em serie) e um detector de condutividade térmica (TCD), foi usado para analisar, de forma online, a composição do produto gasoso. A unidade experimental está disposta na Figura 1.

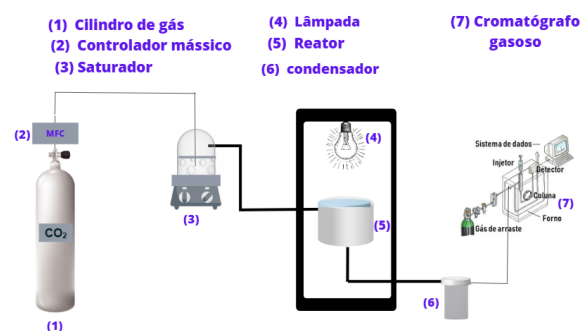


Figura 1. Unidade fotocatalítica.

Resultados e Discussão

Efeito da Temperatura de Calcinação.

A análise termogravimétrica (TG) dos componentes da suspensão, apresentada na Figura 2, fornece informações relevantes sobre a estabilidade térmica e a decomposição dos aditivos utilizados no processo de recobrimento de monólitos fotocatalíticos. Observa-se que tanto o dióxido de titânio (TiO_2) quanto a alumina coloidal demonstram elevada estabilidade térmica, com variações de massa desprezíveis ao longo da faixa de temperatura analisada (30 °C a 900 °C). Essa característica é fundamental, pois garante que os materiais inorgânicos presentes na formulação não sofrem degradação térmica durante possíveis etapas de calcinação ou operação reacional.

Em contraste, o poli(álcool vinílico) (PVA), utilizado como ligante na suspensão, apresenta comportamento claramente distinto. A decomposição térmica do PVA inicia-se por volta de 220 °C, com uma perda de massa acentuada de aproximadamente 49% até 365 °C, associada à degradação da cadeia polimérica e liberação de voláteis. Um segundo evento térmico expressivo ocorre entre 370 °C e 470 °C, com perda adicional de 26%, totalizando cerca de 75% de massa removida até 470 °C. A partir de 500 °C, a massa residual é mínima, indicando a quase completa eliminação do material orgânico.

Esses resultados reforçam a importância de etapas de tratamento térmico no preparo dos monólitos recobertos: a eliminação completa dos resíduos orgânicos, como o PVA, é essencial para evitar interferências indesejadas nas reações fotocatalíticas subsequentes, especialmente na redução de CO_2 . Resíduos carbonáceos remanescentes poderiam atuar como sítios recombinantes de portadores de carga ou mesmo como barreiras físicas à adsorção de CO_2 e à transferência eletrônica. Portanto, recomenda-se que o processo de calcinação seja conduzido a temperaturas superiores a 500 °C, de forma a garantir a remoção total dos aditivos orgânicos e a obtenção de um recobrimento inorgânico limpo e funcionalmente ativo para aplicações fotocatalíticas.

A Figura 3(a) apresenta os espectros de reflectância difusa UV-Vis das suspensões calcinadas a diferentes temperaturas, na faixa de 250 a 800 nm. Observa-se que as amostras tratadas a 400 °C e 450 °C exibem maior absorção na região do ultravioleta, característica do TiO_2 , indicando uma maior pureza inorgânica do material após a eliminação dos componentes orgânicos da suspensão. Em contraste, a amostra calcinada a 300 °C mostra uma absorção praticamente constante entre 400 e 800 nm, sugerindo a presença de resíduos orgânicos, como o PVA, que contribuem para a absorção em regiões do visível.

Na Figura 3(b), são apresentados os valores de band gap (E_g) estimados segundo o método de Tauc, com resultados de 2,40 eV, 2,90 eV e 3,01 eV para as amostras calcinadas a 300 °C, 400 °C e 450 °C, respectivamente. Nota-se uma clara tendência de aumento do E_g com a elevação da temperatura de calcinação. Essa variação está diretamente relacionada à decomposição térmica dos aditivos orgânicos, como evidenciado pela análise termogravimétrica (TG). A temperaturas mais baixas, a presença residual de PVA pode introduzir estados intermediários na banda proibida, reduzindo o valor aparente do band gap.

Além disso, a interação dos grupos hidroxila do PVA com a superfície do TiO_2 pode alterar a densidade eletrônica local e afetar a estrutura de bandas do semicondutor. Esse efeito é mais evidente nas amostras calcinadas a 300 °C, que mantêm frações significativas de material orgânico, comprometendo a definição da borda de absorção e, consequentemente, a eficiência fotocatalítica (13). Portanto, calcinações em temperaturas ≥ 400 °C são recomendadas para garantir a remoção dos aditivos orgânicos e a recuperação do comportamento óptico típico do TiO_2 .

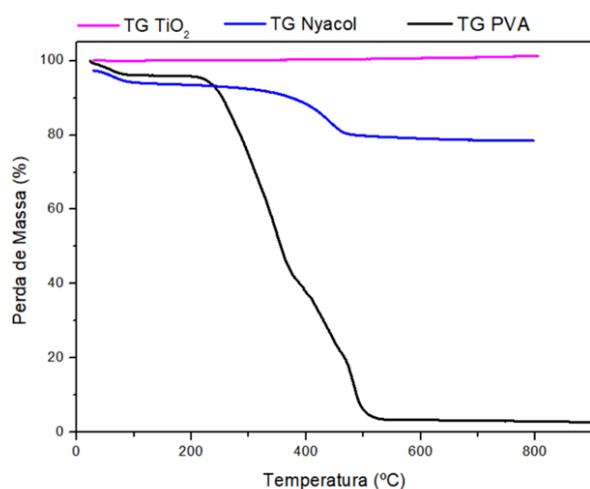


Figura 2. Curva TG dos componentes da suspensão.

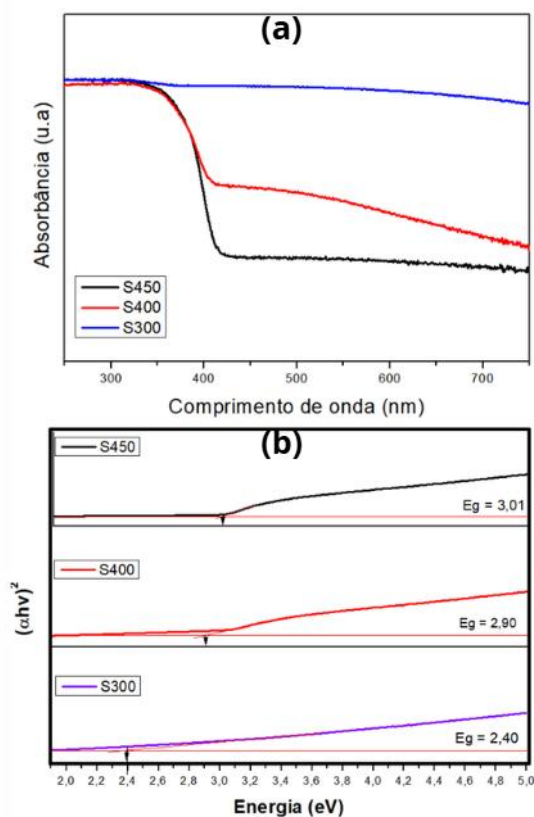


Figura 3. Espectroscopia de reflectância difusa UV-vis das suspensões.

A Figura 4 mostra o gráfico dos recobrimentos das estruturas versus a quantidade de massa depositada. Observa-se que foram necessários cerca de 15 recobrimentos para se atingir a massa desejada. Após a calcinação, ocorreu uma perda de cerca de 19% da massa depositada, o que está atrelado à decomposição do PVA. As massas restantes em cada estrutura foram 1006 mg, 963 mg e 1002 mg nos monólitos M300, M400, M450, respectivamente.

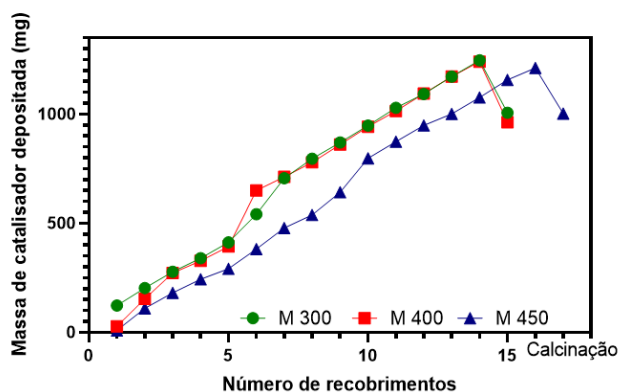


Figura 4. Recobrimento dos substratos metálicos.

A Figura 5 ilustra os monólitos após o recobrimento com a suspensão catalítica e a posterior calcinação nas diferentes temperaturas estudadas (300 °C, 400 °C e 450 °C). O aspecto visual revelou que o processo de recobrimento foi bem-sucedido, resultando em uma camada relativamente homogênea de material fotocatalítico nos canais dos monólitos. Pequenos acúmulos de material nas interseções dos canais sugerem a ação de forças capilares durante a secagem, fenômeno comum em estruturas porosas com geometrias regulares (14).

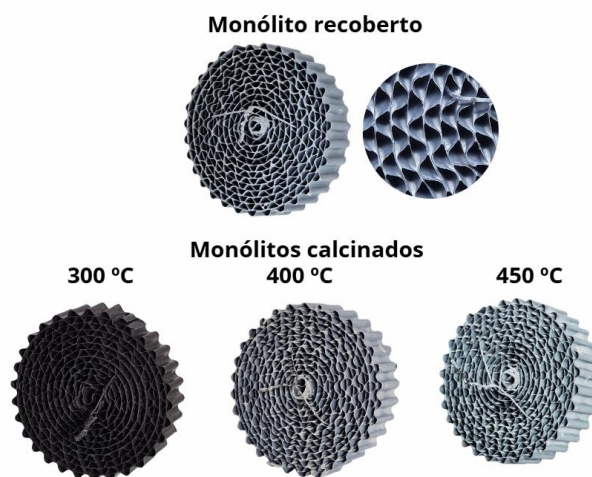


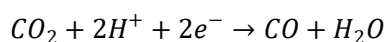
Figura 5. Monólito recoberto e calcinados em temperaturas distintas.

As diferenças de coloração entre as amostras calcinadas são particularmente reveladoras sobre o efeito da temperatura no tratamento térmico dos aditivos orgânicos. A amostra calcinada a 300 °C (S300) apresenta coloração escura, em contraste com os tons mais claros observados nas amostras calcinadas a 400 °C (S400) e 450 °C (S450). Essa variação cromática está em concordância com os dados da análise termogravimétrica, que indicam uma decomposição incompleta do poli(álcool vinílico) (PVA) a 300 °C, resultando na retenção de resíduos orgânicos e/ou carbonáceos na matriz. A presença desses resíduos foi posteriormente investigada por meio de análise em branco com fluxo de nitrogênio, seguida por cromatografia gasosa. Embora não tenha sido detectada a formação de monóxido de carbono (CO) em nenhuma das amostras, a amostra S300 apresentou sinais de dióxido de carbono (CO₂), o que sugere a liberação de espécies carboniladas ou carboxílicas ainda presentes na matriz após calcinação a temperaturas insuficientes para sua completa degradação (15). Isso reforça a hipótese de que resíduos orgânicos remanescentes atuaram como fontes de oxidação térmica parcial, mesmo na ausência de oxigênio atmosférico. Além de afetar a

coloração, esses resíduos podem comprometer diretamente o desempenho fotocatalítico dos monólitos em aplicações como a redução de CO_2 . Por sua vez, os grupos orgânicos residuais podem bloquear sítios ativos do catalisador, reduzir a eficiência na geração e separação de pares elétron-buraco e até atuar como centros recombinantes de carga. Portanto, a calcinação a temperaturas inferiores a 400°C pode ser inadequada, tanto do ponto de vista óptico quanto funcional. Assim, os dados indicam que temperaturas de calcinação de 400°C ou superiores são essenciais para garantir a remoção eficiente dos aditivos orgânicos e preservar a atividade fotocatalítica do TiO_2 imobilizado sobre o suporte monolítico.

Fotorredução de CO_2 .

A Figura 6 apresenta a produção de monóxido de carbono (CO) nos ensaios de fotorredução de CO_2 conduzidos com água como doador de elétrons. A reação foi seletiva para monóxido de carbono. A redução de CO_2 a CO é mais fácil do que a geração de CH_4 e CH_3OH , com base na cinética da reação, pois, na formação do CO, são requeridos apenas 2 elétrons, enquanto nos demais produtos são necessários mais elétrons. A equação da reação está exposta abaixo (16).



Os monólitos foram previamente calcinados a 300°C , 400°C e 450°C . Entre as amostras avaliadas, a calcinada a 300°C (S300) apresentou a maior produção de CO, sendo 2,8 vezes superior à da amostra calcinada a 400°C (S400) e 4,3 vezes maior que a da S450. Esse resultado está alinhado com os dados da espectroscopia de reflectância difusa (DRS), que indicaram um menor band gap para S300 (2,40 eV), favorecendo a absorção de luz na região visível e promovendo maior geração de elétrons excitados sob radiação (17, 18). No entanto, apesar da alta atividade inicial, a amostra S300 demonstrou instabilidade na reação, comportamento associado à maior taxa de recombinação de portadores de carga, típica de materiais com estados intermediários na banda proibida. Essa recombinação limita a eficiência global da fotoconversão (19). Além disso, como indicado na análise termogravimétrica (TG) e pela coloração escura observada, a calcinação a 300°C não foi suficiente para remover completamente os resíduos orgânicos, como o PVA, os quais podem introduzir defeitos estruturais ou atuar como centros de recombinação indesejados.

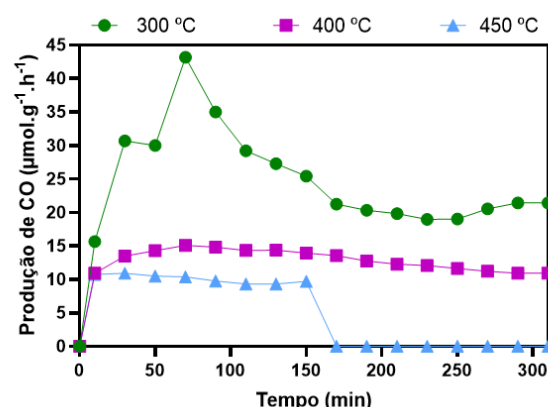


Figura 6. Produção de CO em diferentes temperaturas de calcinação.

A amostra S400, por sua vez, apresentou o melhor equilíbrio entre atividade e estabilidade. Seu band gap intermediário (2,90 eV) permitiu uma absorção eficiente na região UV-visível e menor suscetibilidade à recombinação eletrônica, resultando em desempenho fotocatalítico consistente ao longo do tempo. Isso reforça a importância de uma calcinação adequada, capaz de eliminar os aditivos orgânicos sem comprometer a estrutura do semicondutor. Em contraste, a amostra calcinada a 450°C (S450) teve o pior desempenho. Embora a TG não tenha indicado degradação de massa significativa, a elevação excessiva da temperatura pode ter induzido transições de fase no TiO_2 (por exemplo, de anatásio para rutilo), prejudicando suas propriedades fotocatalíticas. A possível redução da área superficial e alterações na cristalinidade também podem ter contribuído para a queda da atividade fotocatalítica (20). Esses resultados destacam a temperatura de 400°C como condição ideal de calcinação, conciliando eficiência de remoção de resíduos orgânicos, manutenção da estrutura cristalina desejada e propriedades ópticas adequadas para a fotorredução de CO_2 .

Na literatura, outros trabalhos, como Li *et al.*, (2022), estudaram a temperatura de calcinação de nanofibras de TiO_2 para a fotoconversão de CO_2 e relataram a temperatura de 400°C como mais adequada, pois otimiza as propriedades estruturais e eletrônicas e aumenta a fotoatividade, proporcionando um equilíbrio entre a manutenção da integridade estrutural e as suas propriedades superficiais.

Sean *et al.*, (2019) relataram que a temperatura de 400°C é ideal para alcançar o desempenho fotocatalítico do TiO_2 dopado com carbono, pois reduz a recombinação entre os elétrons e buracos, proporciona um número adequado de defeitos e favorece a retenção de elétrons ativos, todos esses fatores contribuindo para uma boa eficiência fotocatalítica.

Conclusões

A investigação da temperatura de calcinação na atividade fotocatalítica revelou que a presença residual de PVA e a variação de band gap estão interligados, sugerindo que a degradação incompleta do PVA pode impactar a reação de fotoconversão de CO₂. A amostra calcinada a 300°C demonstrou o menor band gap, favorecendo uma maior absorção de luz e, conseqüentemente, uma melhor fotoatividade. No entanto, sua estabilidade reduzida pode comprometer a eficiência do sistema a longo prazo. Em contraste, a amostra de 400 °C demonstrou uma maior estabilidade na reação. Por outro lado, a amostra calcinada a 450°C revelou que temperaturas excessivas podem prejudicar a cristalinidade do TiO₂, resultando em uma diminuição do desempenho fotocatalítico. Os resultados dessa pesquisa destacam a necessidade de equilíbrio entre a temperatura de calcinação dos monólitos e estabilidade das reações de fotorredução de CO₂. Além disso, mostra a eficiência da fotocatalise como alternativa para utilização do CO₂.

Agradecimentos

Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Laboratório de Catálise do Departamento de Química Aplicada da Universidade do País Basco.

Laboratório de Refino e Tecnologias Limpas do instituto LITPEG (LABREFINO-LATECLIM/UFPE).

Laboratório de sínteses de nanoestruturas aplicadas - UFRPE.

Referências

1. L. J. R. Nunes, *Environments* **2023**, 10, 66.
2. O. Wang; E. Chen; J. Tang, *ACS Catal.* **2022**, 12, 7300-7316.
3. M. Filonchyk; M. P. Peterson; L. Zhang; V. Hurynovich; Y. He, *Sci. Total Environ.* **2024**, 935, 173359.
4. IPCC, 2023: Climate Change 2023: Synthesis Report
5. S. Al Jitan; G. Palmisano; C. Garlisi, *Catalysts*, **2020**, 10, 227.
6. Y. Liu; J. Sun; H. Huang; L. Bai; X. Zhao; B. Qu; L. Xiong; F. Bai; J. Tang; L. Jing, *Nature Communications*, **2023**, 14.
7. P.N. Paulino; V.M.M. Salim; N.S. Resende, *Appl. Catal. B: Environ.* **2016**, 185, 362-370.
8. A. H. Behrooz; R. Xu, *Chem Catalysis*, **2023**, 3(3), 100550.
9. I. Som; M. Roy, *J. Alloys Compd.* **2022**, 918, 165533.
10. D. Nematov, *Innovation Discovery*, **2025**, 15, 17-46.
11. M. Tahir; B. Tahir; N. Kumar; et al., *Fuel*, **2024**, 370, 131816.
12. 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.
13. A. Maurya; P. Chauhan, *Polym. Bull.* **2011**, 68(4), 961-972.
14. M.A. Ashraf; O. Sanz; M. Montes; S. Specchia, *Int. J. Hydrogen Energy* **2018**, 43(26), 11778-11792.
15. S.I. Senkevich; T.V. Druzhinina; I.M. Kharchenko; Yu.G. Kryazhev, *Solid Fuel Chem.* **2007**, 41(1), 45-51.
16. Z. Fu; Q. Yang; Z. Liu; F. Chen; F. Yao; T. Xie; Y. Zhong; D. Wang; J. Li; X. Li; G. Zeng, *Journal Of CO₂ Utilization*, **2019**, 34, 63-73.
17. Q. Zheng; Y. Wei; X. Zeng; W. Xia; Q. Lu; J. Sun; Z. Li; W. Fang, *Nanotechnology*, **2020**, 31(42), 425402.
18. S. Wang; T. Zhao; Y. Tian; L. Yan; Z. Su, *New J. Chem.* **2021**, 45(26), 11474-11480.
19. S. Lu; S. Zhang; Q. Liu; W. Wang; N. Hao; Y. Wang; Z. Li; D. Luo, *Carbon Neutralization*, **2024**, 3(1), 142-168.
20. G.C. Park; T.Y. Seo; C.H. Park; J.H. Lim; J. Joo, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2017**, 56(29), 8235-8240.
21. Y. Li; Z. Ren.; M. Gu; Y. Duan; W. Zhang; K. Lv, *Applied Catalysis B Environment And Energy*, **2022**, 317, 121773.
22. N. A. Sean; W. L. Leaw; H. Nur, *Journal Of The Chinese Chemical Society*, **2019**, 66(10), 1277-1283.