



Doctor Blade versus Spin Coating: Avaliação da Estabilidade e Eficiência de Filmes de $\text{TiO}_2\text{@Pt}$ para a Fotorreforma do Glicerol

Lucas J. C. Nascimento¹; Mariana M. Duarte¹; Emily K. da S. Costa¹; Júlia F. Alves¹; Mayara M. R. de Oliveira²; Luana S. Bomfim²; Erandir B. da Silva¹; Bruno C. B. Salgado¹

¹Instituto Federal do Ceará – IFCE

lucasjancjnascimento@gmail.com

Palavras-Chave: Filmes finos, fotocatalise, reutilização.

Introdução

A crescente demanda energética mundial, associada à necessidade de redução das emissões de gases de efeito estufa, tem impulsionado a busca por fontes energéticas renováveis e por tecnologias capazes de converter recursos disponíveis em combustíveis de baixo impacto ambiental. Nesse contexto, o hidrogênio destaca-se como um importante vetor para a transição energética, principalmente por apresentar elevada densidade energética por unidade de massa e possibilitar sua utilização em diferentes setores, incluindo transporte, indústria e armazenamento de energia (Sadeq et al., 2024). Entre as diferentes rotas de produção, os processos que utilizam fontes renováveis de energia e matérias-primas residuais apresentam grande potencial para o desenvolvimento de uma economia de hidrogênio de menor emissão de carbono.

A produção fotocatalítica de hidrogênio constitui uma alternativa promissora, pois utiliza a energia da radiação luminosa para promover reações químicas na superfície de um semicondutor. Na fotocatalise heterogênea, a absorção de fótons com energia adequada promove elétrons da banda de valência para a banda de condução do semicondutor, gerando pares elétron-lacuna. Os elétrons fotogerados podem participar da reação de redução de prótons H^+ para formação de H_2 , enquanto as lacunas podem promover reações de oxidação de substratos orgânicos, como poluentes e biomassa residual. Entretanto, a recombinação dos pares elétron-lacuna e as limitações de absorção de luz constituem desafios importantes para a obtenção de elevadas taxas de produção de hidrogênio (Lin et al., 2026).

Entre os materiais empregados na produção fotocatalítica de hidrogênio, o TiO_2 apresenta elevada estabilidade química, resistência à fotocorrosão e baixo custo, sendo amplamente investigado em processos de conversão de energia solar. Entretanto, sua elevada energia de band-gap limita a absorção direta de uma parcela significativa da radiação solar. Nesse sentido, a utilização de cocatalisadores metálicos, como a platina (Pt), constitui uma estratégia importante para melhorar o aproveitamento das cargas fotogeradas. A Pt pode atuar como sítio preferencial para a redução de prótons, favorecendo a transferência de elétrons provenientes do TiO_2 para a superfície metálica e reduzindo a recombinação elétron-lacuna,



incrementando a atividade na produção fotocatalítica de H_2 em comparação ao TiO_2 não modificado (Kumaravel et al., 2019).

Além da composição e das propriedades eletrônicas do fotocatalisador, a forma de utilização do TiO_2 também influencia o desempenho do processo. A imobilização do semicondutor em substratos sólidos, como placas de vidro, apresenta vantagens relacionadas à recuperação e reutilização do catalisador, reduzindo problemas associados à separação de partículas após a reação, conferindo perspectiva de aumento de escala do processo. Nesse sentido, técnicas como *Doctor Blade* e *Spin Coating* podem ser empregadas para produzir filmes finos de TiO_2 sobre superfícies de vidro. A técnica *Doctor Blade* permite a deposição de camadas relativamente espessas e o controle da quantidade de material depositado, enquanto o *Spin Coating* possibilita a obtenção de filmes mais finos e uniformes por meio do controle da velocidade de rotação do substrato (Gonciarz et al., 2021).

Diante desse contexto, este trabalho tem como objetivo avaliar a produção fotocatalítica de hidrogênio utilizando catalisadores à base de TiO_2 , investigando a aplicação de filmes imobilizados sobre substrato de vidro e comparando as técnicas *Doctor Blade* e *Spin Coating* para sua preparação. A realização deste estudo justifica-se pela necessidade de desenvolver sistemas fotocatalíticos mais eficientes, reutilizáveis e adequados à produção sustentável de hidrogênio, bem como pela importância de compreender a influência do método de deposição sobre o desempenho fotocatalítico.

Material e Métodos

Os reagentes utilizados foram dióxido de titânio (TiO_2 , P25, Evonik®), ácido hexacloroplátinico (H_2PtCl_6) como precursor de platina, polietilenoglicol (PEG, Dinâmica®), Triton X-114 (Sigma-Aldrich®), álcool etílico absoluto (Êxodo Científica®) e água deionizada. Como suporte para os filmes finos, utilizaram-se placas de vidro com dimensões de 77 mm x 15 mm x 3 mm.

O fotocatalisador $TiO_2@Pt$ (0,5%) (m/m) foi obtido pelo método de fotodeposição (Yoshida et al., 2016), o qual promoveu a modificação das propriedades ópticas do TiO_2 . O material foi então impregnado nos substratos vítreos por duas metodologias distintas, cujos detalhes experimentais estão esquematizados nas Figuras 1 e 2.



Figura 1 – Passo a passo da metodologia *Doctor Blade*



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

Para o método *Doctor Blade*, formulou-se uma pasta precursora contendo 500 mg do fotocatalisador em pó, 0,5 mL de PEG e 1,5 mL de água deionizada. A mistura foi homogeneizada utilizando um homogeneizador ultrassônico de ponta (Eco-Sonics®, modelo QR 500) por 30 s. Nas placas de vidro, fitas adesivas foram fixadas nas extremidades laterais para atuar como delimitadoras da espessura do filme (~0,05 mm). O espalhamento da pasta foi realizado empregando uma espátula confeccionada por impressão 3D pela equipe de pesquisa; o equipamento foi projetado com bordas sobressalentes que se encaixavam perfeitamente na placa, minimizando vibrações mecânicas durante o arraste ao longo da superfície (Figura 1). Posteriormente, os filmes secaram à temperatura ambiente por 10 min, seguiram para estufa a 100 °C por 20 min e, finalmente, foram calcinados em forno mufla a 400 °C durante 2 h (Tulli et al., 2021).

Figura 2 – Passo a passo da metodologia *Spin Coating*



Fonte: Elaborado pelo autor (2026)



Para a técnica de *Spin Coating*, utilizou-se um equipamento de baixo custo construído a partir de um motor de disco rígido controlado eletronicamente por um microcontrolador (Arduino Nano®). A suspensão catalítica foi preparada dispersando 500 mg do catalisador em 1 mL de etanol absoluto, 500 μL de Triton X-114 e 100 μL de PEG, sendo submetida ao ultrassom de ponta por 30 s. Uma alíquota de 150 μL da dispersão foi gotejada sobre o substrato posicionado no equipamento e submetida a uma rotação de 5000 rpm por 30 s (Figura 2). Após a etapa de deposição centrífuga, as placas foram pré-aquecidas em estufa a 100 °C por 10 min. Por fim, os filmes foram tratados termicamente em forno mufla a 400 °C por 1 h, assegurando a consolidação da matriz inorgânica e a completa degradação do material orgânico excedente (Sadikin et al., 2023).

Ambas as placas foram testadas em um meio reacional com 2 lâmpadas de xênon de 150W durante 3 horas de reação, posicionadas verticalmente em um *vial* de 40 ml, contendo 25 mL de uma solução aquosa de glicerina PA à 10% (m/m). A fase gasosa produzida no interior dos *vials* foi coletada através de septo de silicone na tampa, sendo analisada via cromatografia gasosa para fins de quantificação da produção de H_2 .

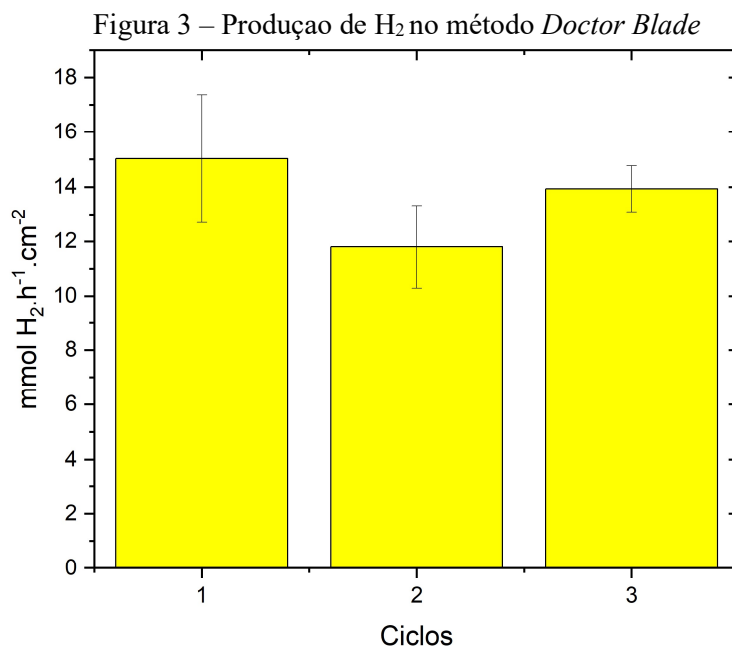
Resultados e Discussão

Os ensaios fotocatalíticos de fotorreforma do glicerol para produção de hidrogênio (H_2) foram realizados durante três ciclos consecutivos, com o objetivo de avaliar a atividade fotocatalítica e a estabilidade operacional dos filmes de $\text{TiO}_2@\text{Pt}$ imobilizados em substratos de vidro. A utilização de fotocatalisadores imobilizados apresenta interesse para aplicações em maior escala, considerando redução de tempo e custo inerentes às etapas de separação e recuperação do material após a reação. Estudos empregando placas de $\text{TiO}_2@\text{Pt}$ na fotorreforma do glicerol demonstraram a possibilidade de manter a atividade fotocatalítica ao longo de ciclos sucessivos de utilização, evidenciando o potencial dessa configuração para sistemas de produção de H_2 (Oliveira et al., 2023, 2026).

Para possibilitar a comparação do desempenho das placas na configuração do reator utilizado, as taxas de evolução de H_2 foram expressas em função da área geométrica ativa e submersa do filme ($\text{mmol H}_2 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$). A normalização por área é particularmente relevante para sistemas catalíticos imobilizados, pois permite avaliar a produtividade associada à área efetivamente disponível no reator. Entretanto, a quantidade de material depositada por unidade de área também deve ser considerada, uma vez que a carga de TiO_2 e a espessura do filme podem modificar a absorção, o espalhamento e a penetração da radiação no material, não existindo necessariamente uma relação linear entre aumento de espessura e atividade fotocatalítica (Morales et al., 2024).

Para as placas preparadas pelo método *Doctor Blade*, a área ativa submersa foi de 6,80 cm^2 , com aproximadamente 6,5 mg de catalisador depositado, correspondendo a uma carga de cerca de 0,956 $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$. As taxas de produção de H_2 obtidas nos três ciclos consecutivos foram de 15,03; 11,80 e 13,93 $\text{mmol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$, respectivamente (Figura 3), resultando em uma média de $13,57 \pm 1,64 \text{ mmol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$. Apesar da variação entre os ciclos, não foi observada perda de

massa mensurável do filme após os ensaios, indicando boa estabilidade mecânica do revestimento nas condições avaliadas.

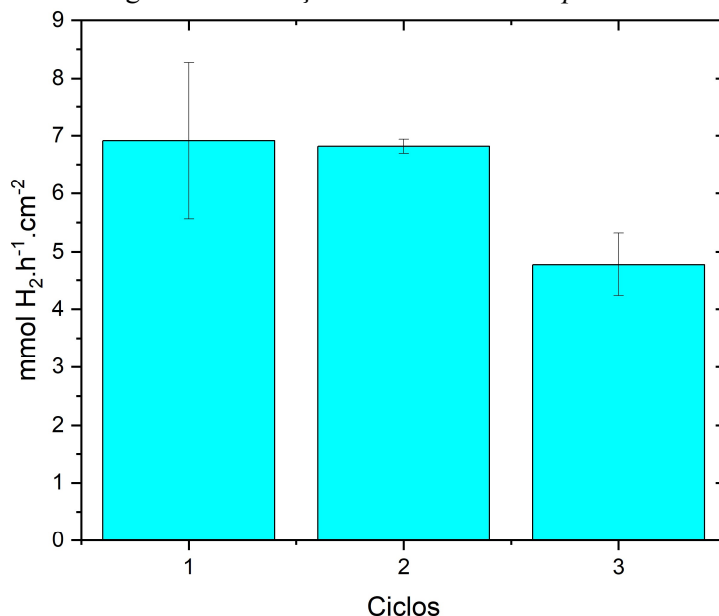


Fonte: Elaborado pelo autor (2026)

A estabilidade observada para o filme preparado por *Doctor Blade* é compatível com a possibilidade de obtenção de camadas relativamente espessas e aderidas por essa técnica. Tulli et al. (2021) demonstraram a preparação de filmes de TiO₂ sobre vidro por *Doctor Blade* utilizando PEG na formulação da pasta e verificaram que sua concentração influencia a micromorfologia, a rugosidade e as características do revestimento. Deve-se ressaltar, entretanto, que o PEG atua durante a preparação e conformação da pasta, evitando-se a aglutinação das partículas sólidas do catalisador; após o tratamento térmico, os componentes orgânicos são progressivamente removidos. Dessa forma, a maior estabilidade observada neste trabalho não deve ser atribuída exclusivamente ao PEG, podendo resultar da combinação entre formulação da pasta, processo de deposição, tratamento térmico e interação filme–substrato.

Em contrapartida, as placas preparadas por *Spin Coating* apresentaram área ativa de 10,23 cm² e massa inicial depositada de aproximadamente 3,0 mg, equivalente a cerca de 0,293 mg·cm⁻². As taxas de produção de H₂ nos três ciclos foram de 6,92; 6,81 e 4,78 mmol·h⁻¹·cm⁻², respectivamente (Figura 4), com média de 6,17 ± 1,20 mmol·h⁻¹·cm⁻². Entre o primeiro e o terceiro ciclo foi observada uma redução de aproximadamente 30,9% na produtividade real. Paralelamente, foi registrada perda de aproximadamente 0,4 mg de material por ensaio, indicando desprendimento ou deslaminção parcial do revestimento durante a operação.

Figura 4 – Produção de H₂ no método *Spin Coat*



Fonte: Elaborado pelo autor (2026)

As diferenças observadas também são coerentes com características inerentes aos processos de deposição. Estudos comparativos mostram que o *Doctor Blade* pode produzir filmes de TiO₂ substancialmente mais espessos que aqueles obtidos por *Spin Coating*, enquanto a elevada rotação empregada no *Spin Coating* promove a remoção de parte da suspensão durante o espalhamento, resultando em menor quantidade de material retida no substrato (Tractz et al., 2018). Gonciarz et al. (2021), por sua vez, demonstraram que ambas as técnicas podem ser utilizadas para produzir revestimentos fotocatalíticos de TiO₂ sobre vidro, embora as características finais das camadas dependam fortemente das condições de deposição.

A comparação dos resultados obtidos neste trabalho mostra que, em termos de produtividade exclusivamente por área geométrica, o *Doctor Blade* apresentou desempenho médio aproximadamente 2,2 vezes superior ao *Spin Coating*. Entretanto, essa diferença deve ser interpretada em conjunto com a carga de catalisador, uma vez que o filme produzido por *Doctor Blade* apresentou aproximadamente 3,26 vezes mais material depositado por unidade de área. Portanto, os resultados não permitem atribuir a diferença de atividade exclusivamente à técnica de deposição ou à espessura do filme. Estudos com TiO₂ imobilizado demonstram, inclusive, que o aumento da carga de material pode elevar a espessura sem necessariamente aumentar continuamente a eficiência fotocatalítica, devido às limitações de penetração e distribuição da radiação no interior da camada (Morales et al., 2024).

Dessa forma, nas condições experimentais deste estudo, o método *Doctor Blade* mostrou-se mais favorável para a construção das placas destinadas à fotorreforma do glicerol, sobretudo por combinar maior produtividade de H₂ por área exposta com ausência de perda de massa mensurável ao longo dos três ciclos. O *Spin Coating*, embora tenha produzido filmes com menor carga de catalisador, apresentou redução progressiva da atividade no terceiro ciclo



de aplicação, além de desprendimento do material durante os ensaios. Esses resultados indicam que, para a configuração de reator avaliada, a estabilidade do filme constitui um parâmetro tão relevante quanto sua atividade inicial, especialmente quando se considera a reutilização do fotocatalisador e o futuro escalonamento do processo. Essa perspectiva é consistente com trabalhos que demonstraram a viabilidade de placas de $\text{TiO}_2\text{@Pt}$ reutilizáveis para a produção de H_2 por fotorreforma do glicerol (Oliveira et al., 2023; Oliveira et al., 2026).

Conclusões

Os resultados obtidos demonstraram a viabilidade da utilização de filmes de $\text{TiO}_2\text{@Pt}$ (0,5%) imobilizados em substratos de vidro para a produção fotocatalítica de hidrogênio a partir da fotorreforma do glicerol. A comparação entre as técnicas de deposição evidenciou diferenças relevantes tanto no desempenho fotocatalítico quanto na estabilidade física dos filmes ao longo dos ciclos de reutilização.

Nas condições experimentais avaliadas, os filmes produzidos pelo método *Doctor Blade* apresentaram maior produtividade de H_2 por área geométrica ativa, além de maior estabilidade mecânica durante os três ciclos consecutivos. A ausência de perda de massa mensurável após os ensaios indicou boa aderência do revestimento ao substrato de vidro, característica importante para aplicações que envolvem reutilização do fotocatalisador. Em contrapartida, os filmes obtidos por *Spin Coating* apresentaram menor produtividade de hidrogênio e redução progressiva da atividade ao longo dos ciclos, acompanhada por perda de material do revestimento.

Dessa forma, os resultados demonstram um compromisso entre atividade fotocatalítica inicial e estabilidade operacional. O *Spin Coating* apresentou vantagem quanto ao aproveitamento de uma menor quantidade de $\text{TiO}_2\text{@Pt}$, enquanto o *Doctor Blade* mostrou maior capacidade de retenção do catalisador e estabilidade durante os ciclos sucessivos. Assim, não se pode considerar uma das técnicas universalmente superior, uma vez que a escolha do método de deposição depende do parâmetro priorizado no processo: eficiência inicial e economia de catalisador ou estabilidade, reutilização e durabilidade do filme.

Assim, conclui-se que a imobilização de $\text{TiO}_2\text{@Pt}$ (0,5%) por *Doctor Blade* constitui uma alternativa promissora para sistemas de produção fotocatalítica de H_2 utilizando glicerol, principalmente por combinar elevada atividade por área exposta, estabilidade operacional e possibilidade de recuperação e reutilização do material catalítico. Esses aspectos reforçam o potencial da tecnologia para o desenvolvimento de sistemas fotocatalíticos mais estáveis e aplicáveis à valorização do glicerol e à produção sustentável de hidrogênio, contribuindo para estratégias associadas à transição energética e ao aproveitamento de matérias-primas renováveis.



Agradecimentos

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico (FUNCAP), ao Instituto Federal do Ceará, à Universidade Federal do Ceará e à Fundação de Apoio ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (FAIFCE) pelo apoio à pesquisa e ao desenvolvimento deste trabalho.

Referências

- GONCIARZ, A. *et al.* TiO₂ and TiO₂-Ag powders and thin layer toward self-cleaning coatings for PV panel integrated with sound-absorbing screens: Technical approaches. **Journal of Power Sources Advances**, 8, 100053, 2021.
- KUMARAVEL, V. *et al.* Photocatalytic hydrogen production using metal doped TiO₂: A review of recent advances. **Applied Catalysis B: Environmental**, 244, 1021–1064, 2019.
- LIN, W.; LI, Y.; LAI, S. Y. A review of solar-driven photocatalytic reforming of glycerol into hydrogen fuel and value-added chemicals. **International Journal of Hydrogen Energy**, 201, 152951, 2026.
- MORALES, J. M. N. *et al.* Photocatalytic efficiency of TiO₂ films immobilized by annealing on glassy support as a function of material mass loading. **Molecular Catalysis**, 553, 113721, 2024.
- OLIVEIRA, M. M. R. *et al.* Construction of photocatalytic plates for hydrogen production from photoreforming of glycerol. **International Journal of Hydrogen Energy**, 48(74), 28792–28802, 2023.
- OLIVEIRA, M. M. R. *et al.* Photocatalytic Plates for Production of Hydrogen and Value-Added Products via Glycerol Photoreforming. **ACS Omega**, 11(6), 9312–9324, 2026.
- SADEQ, A. M.; HOMOD, R. Z.; HUSSEIN, A. K.; TOGUN, H.; MAHMOODI, A.; ISLEEM, H. F.; PATIL, A. R.; MOGHADDAM, A. H. Hydrogen energy systems: Technologies, trends, and future prospects. **Science of The Total Environment**, 939, 173622, 2024.
- SADIKIN, S. N. *et al.* Photocatalytic activity and stability properties of porous TiO₂ film as photocatalyst for methylene blue and methylene orange degradation. **International Journal of Electrochemical Science**, 18(9), 2023.
- TRACTZ, G. T. *et al.* Influence of deposition methodology and heating treatment on dye sensitized solar cell with natural extract. **Orbital**, 10(3), 204–210, 2018.
- TULLI, F. *et al.* Photocatalytic Efficiency Tuning by the Surface Roughness of TiO₂ Coatings on Glass Prepared by the Doctor Blade Method. **Photochemistry and Photobiology**, 97(1), 22–31, 2021.
- YOSHIDA, T. *et al.* XAFS study on a photodeposition process of Pt nanoparticles on TiO₂ photocatalyst. **Journal of Physics: Conference Series**, 712(1), 012076, 2016.