



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

SAMUEL MANZINI DE OLIVEIRA

**Produção fotocatalítica de hidrogênio
utilizando catalisadores baseados no
dióxido de titânio**

Uberlândia – MG

2015

SAMUEL MANZINI DE OLIVEIRA*

Produção fotocatalítica de hidrogênio utilizando catalisadores baseados no dióxido de titânio

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do título de
MESTRE EM QUÍMICA.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Eduardo da Hora Machado

Co-Orientador: Prof. Dr. Antonio Otávio de Toledo Patrocínio

*(Bolsista CAPES)

Uberlândia – MG

2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

- O48p Oliveira, Samuel Manzini de, 1989-
2015 Produção photocatalítica de hidrogênio utilizando catalisadores
baseados no dióxido de titânio / Samuel Manzini de Oliveira. - 2015.
81 f. : il.
- Orientador: Antonio Eduardo da Hora Machado.
Coorientador: Antonio Otávio de Toledo Patrocínio.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,
Programa de Pós-Graduação em Química.
Inclui bibliografia.
1. Química - Teses. 2. Hidrogênio - Teses. 3. Fotocatálise - Teses. 4.
Dióxido de titânio - Teses. I. Machado, Antonio Eduardo da Hora. II.
Patrocínio, Antonio Otávio de Toledo. III. Universidade Federal de
Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Título.



**SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**



**Ata da defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO junto ao Programa de Pós-Graduação em
Química, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia
DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO, NÚMERO 216/PPQUI.**

DATA: 15/05/2015

DISCENTE: Samuel Manzini de Oliveira

MATRÍCULA: 11312QMI008

TÍTULO DO TRABALHO: Produção fotocatalítica de gás hidrogênio utilizando catalisadores baseados no dióxido de titânio.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Química

LINHA DE PESQUISA: Ciência dos Materiais

PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Geração de hidrogênio a partir do emprego de radiação solar.

Às nove horas do dia quinze de maio do ano dois mil e quinze, no Auditório do Bloco 3C, no Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Marluce Oliveira da Guarda Souza, da Universidade Do Estado da Bahia, Noélio Oliveira Dantas, do Instituto de Física da UFU e Antonio Eduardo da Hora Machado, do Instituto de Química da UFU, professor(a) orientador(a) e presidente da mesa. Iniciando os trabalhos, o(a) presidente da mesa apresentou o(a) candidato(a) e a Banca Examinadora, agradeceu a presença do público e discorreu sobre as normas e critérios para a realização desta sessão, baseadas na Norma Interna nº 03/2013/PPQUI. Em seguida, o(a) presidente da mesa concedeu a palavra ao(à) candidato(a) para a exposição do seu trabalho e, em seqüência, aos examinadores, em ordem sucessiva, para arguir o(a) apresentador(a). A duração da apresentação e o tempo de arguição e resposta deram-se conforme as normas do Programa. Ultimada a arguição, desenvolvida dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais e Aprovou o(a) candidato(a). Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será "PRODUÇÃO FOTOCATALÍTICA DE HIDROGÊNIO UTILIZANDO CATALISADORES BASEADOS NO DIÓXIDO DE TITÂNIO"

Esta defesa de Dissertação de Mestrado Acadêmico é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre. O competente diploma será expedido após cumprimento do estabelecido nas normas do Programa, legislação e regulamentação internas da UFU. As correções observadas pelos examinadores deverão ser realizadas no prazo máximo de 30 dias. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 10 horas e 50 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.

Marluce Oliveira da Guarda Souza
Profª Dra. Marluce Oliveira da Guarda Souza

Noélio Oliveira Dantas
Prof. Dr. Noélio Oliveira Dantas

UNEB

INFIS/UFU

Antonio Eduardo da Hora Machado

Orientador(a): Prof. Dr. Antonio Eduardo da Hora Machado – IQUFU

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

COMISSÃO EXAMINADORA

Membros Titulares:

Prof. Dr. Antonio Eduardo da Hora Machado (Orientador)
Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia

Prof. Dr. Noelio Oliveira Dantas
Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia

Prof. Dra. Marluce Oliveira da Guarda Souza
Departamento de Ciências Exatas e da Terra, Universidade do Estado da Bahia

Uberlândia – MG

2015

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, pela vida e todas oportunidades.

Aos meus pais, Cristina e Onofre, por toda carinho, dedicação e esforços empenhados na minha criação e formação.

À Letícia Manzini de Oliveira por sempre estar ao meu lado.

Aos meus parentes, sempre presentes.

Ao Leandro Firmo Ferreira, pelo apoio, companheirismo e incentivos que me trouxeram até aqui.

Aos meus amigos, pela paciência e todos os momentos proporcionados.

Aos professores da UFU, que contribuíram para a minha formação.

Ao orientador, Prof. Dr. Antonio Eduardo da Hora Machado, pelo suporte e todo o aprendizado proporcionado.

À Marcela Dias França, pela ajuda e ensinamentos assim que entrei no mestrado.

À Tatiana Aparecida da Silva, pelas discussões científicas, apoio e toda amizade.

Aos colegas de laboratório, Tatiana, Marcela, Lidiane, Karen, Valdislaine, Werick, Bruno, Mariana, William e Diesley. Foi muito bom ter convivido com todos vocês.

Ao Paulo Müller Jr., pela amizade e enorme ajuda durante o desenvolvimento do trabalho.

À prof. Dra. Carla Eponina Hori, por ceder o cromatógrafo, essencial para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Rondinele, sempre animado e disposto a ajudar.

À Thamayne, pelo treinamento no cromatógrafo.

Ao prof. Dr. Antonio Otávio de Toledo Patrocínio, pelas contribuições neste trabalho.

Aos membros da banca, pela atenção e contribuições valiosas.

À CAPES, CNPq e FAPEMIG pelo apoio financeiro.

“Aquele que conhece todas as respostas, simplesmente não foi submetido a todas as perguntas”. (Confúcio)

RESUMO

Recentemente, a possibilidade de produzir hidrogênio utilizando luz tem atraído o interesse da comunidade científica. No presente estudo, um sistema projetado para a produção photocatalítica de hidrogênio a partir de água foi testado e analisado. Foi utilizado um reator cilíndrico de borossilicato contendo 750 mL da suspensão constituída por 100 mg L⁻¹ do catalisador baseado no TiO₂ (P25, M02 ou M19) carregado com 0,5% m/m de Pt como cocatalisador (utilizando ácido hexacloroplatínico hexahidratado como precursor) e reagente de sacrifício (metanol, paracetamol ou lignossulfonato de sódio) em diferentes concentrações, com pH do meio reacional ajustado e sob atmosfera inerte de gás nitrogênio. O sistema obtido foi mantido sob temperatura controlada (20 °C), agitação e irradiação utilizando uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão (HPL-N) de 400 W. A partir do uso do catalisador comercial P25 (Degussa-Evonick), os ensaios foram conduzidos de maneira a estudar a estabilidade do sistema; o papel do pH (0,5; 1,8; 2,8; 3,8; 4,8; 6,2; 8,3 e 11,5); a influência do uso de diferentes percentuais em volume de metanol (0; 20; 35; 50; 65 e 80%) e o uso de reagentes de sacrifício alternativos (PCT e LSS). Posteriormente foram conduzidos ensaios utilizando os catalisadores baseados no TiO₂ disponíveis no LAFOT-CM (M02 e M19) e ensaios empregando compósitos entre o dióxido de titânio e a ftalocianina de zinco (TiO₂/FtZn 2,5% m/m). Por meio destes ensaios, constatou-se que 8 horas de irradiação mostra-se suficiente para a avaliação da evolução de hidrogênio; o pH ótimo encontra-se nas mediações do ponto de carga zero do catalisador utilizado, atingindo nessas condições 55,36 mmol h⁻¹ g⁻¹; a melhor concentração de metanol estudada foi 50% v/v (131,41 mmol h⁻¹ g⁻¹) e o uso de reagentes de sacrifício alternativos resultou na produção de hidrogênio a uma taxa de 9,76 mmol h⁻¹ g⁻¹ usando PCT, enquanto não foi observada atividade photocatalítica usando o LSS. Dentre os catalisadores baseados no TiO₂ estudados, obteve-se a seguinte relação de eficiência de produção de hidrogênio: P25 > M19 > M02. O uso de compósitos mostrou-se favorável para melhorar o processo photocatalítico, com acréscimos de eficiência em relação aos catalisadores puros de 61%, 170% e 34% respectivamente, para P25/FtZn 2,5% m/m, M02/FtZn 2,5% m/m e M19/FtZn 2,5% m/m devido a capacidade que a FtZn possui de injetar elétrons na banda de condução dos semicondutores quando eletronicamente excitadas.

Palavras-chaves: Produção de hidrogênio; photocatálise; água; dióxido de titânio; ftalocianina de zinco; otimização.

ABSTRACT

Recently, great attention has been focused on hydrogen as a clean and renewable potential energy vector. In the present study, a functional system designed for photocatalytic hydrogen evolution from water was developed and analyzed. Essays consisted of cylindrical borosilicate reactor with 750 mL suspension under nitrogen atmosphere, 100 mg L⁻¹ of 0.5% m/m Pt-loaded TiO₂ (P25, M02 or M19) using hexachloroplatinic acid as cocatalyst (Pt) precursor and aqueous solution of electron donor as sacrificial reagent (methanol, paracetamol or sodium lignosulfonate) at different concentrations. The pH of the suspension was adjusted using NaOH 0.1 mol L⁻¹ or HCl 0.1 mol L⁻¹ solutions previously prepared. The obtained system was maintained under controlled temperature (20 °C), stirring and irradiation by the use of 400 W high-pressure mercury lamp (HPL-N). The tests were carried out employing commercial P25 (Degussa-Evonick) to study the stability of the system; role of pH (0.5; 1.8; 2.8; 3.8; 4.8; 6.2; 8.3 e 11.5); influence of methanol concentration (0; 20; 35; 50; 65 e 80% v/v) and the use of alternative sacrificial reagents (paracetamol and sodium lignosulfonate). Lately, essays were conducted employing based-TiO₂ catalysts available in LAFOT-CM (M02 e M19) and tests using composites of titanium dioxide associated with zinc phthalocyanine (TiO₂/FtZn 2.5% m/m). The results showed that 8 hours of irradiation proved to be enough to evaluate hydrogen evolution satisfactorily; optimum pH lies around point of zero charge (pH_{pzc}) of the employed catalyst, reaching at these conditions 55.36 mmol h⁻¹ g⁻¹; the best methanol concentration studied was 50% v/v achieving 131.41 mmol h⁻¹ g⁻¹ and the use of alternative sacrificial reagents resulted in hydrogen evolution at rate of 9.76 mmol h⁻¹ g⁻¹ with paracetamol, whereas no hydrogen production was detected by the use of sodium lignosulfonate. Among based-TiO₂ studied were found the following relationship of hydrogen evolution efficiency: P25 > M19 > M02. The association between zinc phthalocyanine dye and titanium dioxide proved to be favorable to facilitate hydrogen evolution resulting in improvement of 61%, 170% e 34% respectively to P25/ZnPc 2,5% m/m, M02/ZnPc 2,5% m/m e ZnPc/FtZn 2,5% m/m compared with pure catalyst due to the ZnPc capacity to inject electrons in the conduction band of semiconductors when electronically excited.

Keywords: Hydrogen evolution; photocatalysis; water; titanium dioxide; zinc phthalocyanine; optimization.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	vi
RESUMO	ix
ABSTRACT	x
SUMÁRIO	xi
LISTA DE FIGURAS	xiii
LISTA DE TABELAS	xv
LISTA DE ABREVIACÕES E SÍMBOLOS	xvi
1. INTRODUÇÃO	18
1.1. O gás hidrogênio.....	19
1.2. Processos de obtenção de hidrogênio	20
1.2.1. Processos térmicos	21
1.2.2. Processos eletrolíticos.....	21
1.2.3. Bioprocessos	22
1.2.4. Processos fotolíticos	22
1.2.5. Processos combinados	23
1.3. Fotocatálise heterogênea.....	24
1.4. Dióxido de titânio	26
1.5. Produção fotocatalítica de H ₂	27
1.6. Reagentes de Sacrifício	29
1.7. Cocatalisador	31
1.8. Uma economia baseada no hidrogênio.....	32
2. OBJETIVOS.....	34
2.1. Objetivo geral	34
2.2. Objetivos específicos.....	34
3. MATERIAIS E MÉTODOS	35
3.1. Instrumentação e acessórios	35
3.2. Reagentes	35
3.2.1. Catalisadores	36
3.2.2. Compósitos	37
3.3. Ensaio fotocatalítico de produção de hidrogênio	37
3.3.1. Estudo da estabilidade na geração fotocatalítica de H ₂	38
3.3.2. Influência da concentração de metanol.....	38

3.3.3.	Papel do pH.....	38
3.3.4.	Reagentes de sacrifício alternativos.....	38
3.3.5.	Ensaios empregando outros catalisadores.....	39
3.3.6.	Ensaios empregando compósitos TiO ₂ /Ftalocianina de Zinco como catalisadores...	39
3.3.7.	Determinação dos parâmetros envolvidos na produção de H ₂	40
3.3.7.1.	Taxa de produção de hidrogênio	40
3.4.	Especificações do sistema de trabalho.....	41
3.5.	Análises	42
3.5.1.	Cromatografia em fase gasosa	42
3.5.2.	Difração de Raios-X	43
3.5.3.	Parâmetros morfológicos	44
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
4.1.	Difração de Raios-X	45
4.2.	Parâmetros morfológicos	48
4.3.	Estabilidade do sistema photocatalítico para geração de H ₂	52
4.4.	Papel do pH	55
4.5.	Influência da concentração do metanol	58
4.6.	Uso de reagentes de sacrifício alternativos.....	61
4.7.	Outros catalisadores.....	65
4.8.	Uso de compósitos TiO ₂ /Ftalocianina de Zinco na produção de H ₂	67
5.	CONCLUSÃO	71
6.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	73
7.	REFERÊNCIAS	75
8.	ANEXOS.....	90

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Crescimento da demanda total de energia (MTOE – Milhões de toneladas de petróleo equivalentes). Fonte: World Energy Outlook (W.E.O., 2013)	18
Figura 2. Esquema geral de uma célula eletrolítica. Adaptado de (Geosites, 2015).....	22
Figura 3. Esquema geral de um processo fotoeletroquímico. Adaptado de (Maeda, 2011)....	24
Figura 4. Esquema geral de alguns dos processos primários que ocorrem depois da fotoativação de semicondutores. Fonte: (Machado <i>et al.</i> , 2012).....	25
Figura 5. Representação da estrutura química da ftalocianina de zinco. Fonte: (Ueno <i>et al.</i> , 2012).....	39
Figura 6. (a) Vista externa do contêiner usado para isolar o sistema reacional do meio externo; (b) vista interna do contêiner mostrando a (1) lâmpada, (2) o reator, (3) agitador mecânico, e a superfície interna espelhada. Fonte: autor.	42
Figura 7. Indexação de picos das fases (a) anatase (b) rutilo e (c) broquita nas amostras de TiO ₂ P25, TiO ₂ M2 e TiO ₂ M19. Fonte: autor.	45
Figura 8. Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio	50
Figura 9. Ensaio demonstrando a evolução de hidrogênio em 13,5 horas de reação, usando o P25 (catalisador) carregado com 0,5% m/m de Pt (cocatalisador), 20 % (v/v) de metanol (reagente de sacrifício) e pH corrigido para (■) 2,8; (●) 3,8 e (▲) 4,8. Fonte: autor.	52
Figura 10. Produção pontual de hidrogênio por via fotocatalítica em 13,5 horas de reação, usando o P25 (catalisador) carregado com 0,5% m/m de Pt (cocatalisador), 20 % (v/v) de metanol (reagente de sacrifício) e pH corrigido para (a) 2,8; (b) 3,8; (c) 4,8. A Figura 9 (d) apresenta as taxas de produção de hidrogênio dos ensaios com pH (■) 2,8; (●) 3,8 e (▲) 4,8. Fonte: autor.....	54
Figura 11. (a) Produção fotocatalítica de hidrogênio vs. tempo de reação (8 horas) usando o P25 (catalisador) carregado com 0,5% m/m de Pt (cocatalisador), 20 % (v/v) de metanol (reagente de sacrifício) em diferentes pH: (■) 0,5; (●) 1,8; (▲) 2,8; (▼) 3,8; (◆) 4,8; (◀) 6,2; (▶) 8,3 e (●) 11,5; (b) Produção de H ₂ em 8 horas de reação, em função do pH do meio reacional. Fonte: autor.	56
Figura 12. (a) Produção fotocatalítica de hidrogênio vs. tempo de reação (até 8 horas) usando o P25 (catalisador) carregado com 0,5% m/m de Pt (cocatalisador), pH a 6,2 e diferentes concentrações de metanol, expressas em % (v/v): (■) 0; (●) 5; (▲) 20; (▼) 35; (◆) 50; (◀) 65;	

(►) 80. (b) Produção de H ₂ em 8 horas de reação, em função da concentração de metanol em % (v/v). Fonte: autor.....	59
Figura 13. Representação da estrutura química do paracetamol. Fonte: autor.....	62
Figura 14. Estrutura proposta para um fragmento de lignina. As ligninas são constituídas por estruturas fenólicas ramificadas que conferem às madeiras resistência mecânica e à ação de microorganismos (Infoescola, 2015).	63
Figura 15. (a) Produção fotocatalítica de hidrogênio vs. tempo de reação (até 8 horas) usando o P25 (catalisador) carregado com 0,5% m/m de Pt (cocatalisador) a pH 6,2, utilizando (■) 0,2% (m/v) lignossulfonato de sódio e (●) 2,6 g L ⁻¹ de paracetamol como reagente de sacrifício. Inserto: Detalhamento da curva utilizando 0,2% (m/v) lignossulfonato de sódio. Fonte: autor.....	64
Figura 16. Espectro UV-VIS de uma solução aquosa contendo 0,2% (m/v) lignossulfonato de sódio em pH 6,2 de 200 a 600 nm. Fonte: autor.....	65
Figura 17. Produção fotocatalítica de hidrogênio vs. tempo de reação (até 8 horas) usando os TiO ₂ (■) P25; (●) M02 e (▲) M19 como catalisadores, carregados com 0,5% m/m de Pt (cocatalisador), 20% (v/v) de metanol (reagente de sacrifício) a pH 6,2. Fonte: autor.....	66
Figura 18. Produção fotocatalítica de hidrogênio vs. tempo de reação (até 8 horas) usando os compósitos (▼) TiO ₂ P25/FtZn 2,5% m/m; (◆) TiO ₂ M02/FtZn 2,5% m/m; (◀) TiO ₂ M19/FtZn 2,5% m/m como catalisadores, carregados com 0,5% m/m de Pt (cocatalisador), 20% (v/v) de metanol (reagente de sacrifício) a pH 6,2. Fonte: autor.	68
Anexo I - Laudo emitido sobre o paracetamol. Fonte: autor.	90
Anexo II - Curva de calibração para o GC. Fonte: autor.	91
Anexo III – Representação dos seis tipos mais comuns de isotermas (Sing <i>et al.</i> , 1985).....	92
Anexo IV – Representação dos quatro tipos mais comuns de histereses (Sing <i>et al.</i> , 1985)...93	

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais vantagens e desvantagens dos processos de produção de hidrogênio. Fonte: autor.....	20
Tabela 2. Relação de reagentes utilizados ao longo dos experimentos. Fonte: autor.....	36
Tabela 3. Principais informações sobre os catalisadores TiO ₂ P25, M02 e M19. Fonte: autor	47
Tabela 4. Parâmetros morfológicos dos catalisadores TiO ₂ P25, M02 e M19. Fonte: autor... ..	49
Tabela 5. Taxa de produção de hidrogênio (TPH) e taxa específica de produção de hidrogênio (TEPH) calculados para os ensaios realizados em diferentes pH. Fonte: autor.	58
Tabela 6. Taxa de produção de hidrogênio (TPH) e taxa específica de produção de hidrogênio (TEPH), calculadas para os ensaios realizados com diferentes concentrações de metanol. Fonte: autor.	60
Tabela 7. Velocidade de produção de hidrogênio (TPH) e velocidade específica máxima de produção de hidrogênio (TEPH) calculadas para os ensaios realizados com diferentes catalisadores e compósitos, a pH 6,2. Fonte: autor.	69

LISTA DE ABREVIAÇÕES E SÍMBOLOS

- A – Altura do contêiner utilizado;
- BC – Banda de Condução;
- BET – *Brunauer, Emmett e Taller*;
- BV – Banda de Valência;
- e^- - elétron promovido da BV para a BC;
- E_g – Energia de band gap;
- FEQUI – Faculdade de Engenharia Química
- FtZn – Ftalocianina de zinco;
- h – altura do reator utilizado;
- h^+ - Vacância formada na banda de valência, após promoção do elétron para a BC;
- HPL-N – Lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão;
- IAEA – Agência Internacional de Energia Atômica (*International Atomic Energy Agency*)
- IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares;
- IV – Infravermelho;
- JCPDS – Comissão Mista Sobre Normas Envolvendo Difraçao de Pó (*Joint Committee of Powder Diffraction Standards*);
- L – Largura do contêiner utilizado;
- LAFOT-CM – Laboratório de Fotoquímica e Ciência dos Materiais;
- LSS – Lignossulfonato de sódio;
- m – Massa de catalisador utilizada;
- MTOE – Milhões de Toneladas de Petróleo Equivalentes;
- n – Número de mol de hidrogênio produzido;
- NREL – Laboratório Nacional de Energias Renováveis (*National Renewable Energy Laboratory*);
- P – Profundidade do contêiner utilizado;
- PCT – Paracetamol;
- pH_{pcz} – pH no ponto de carga zero;
- POA – Processos Oxidativos Avançados;
- PTFE – Politetrafluoretileno (teflon);
- r – Raio do reator utilizado;

t – Tempo de ensaio decorrido;

TEPH – Taxa Específica de Produção de Hidrogênio;

TOF – Frequência de turnover (*Turnover Frequency*);

TON – Número de turnover (*Turnover Number*);

TPH – Taxa de Produção de Hidrogênio;

USDE – Departamento de Energia dos EUA (*US Department of Energy*)

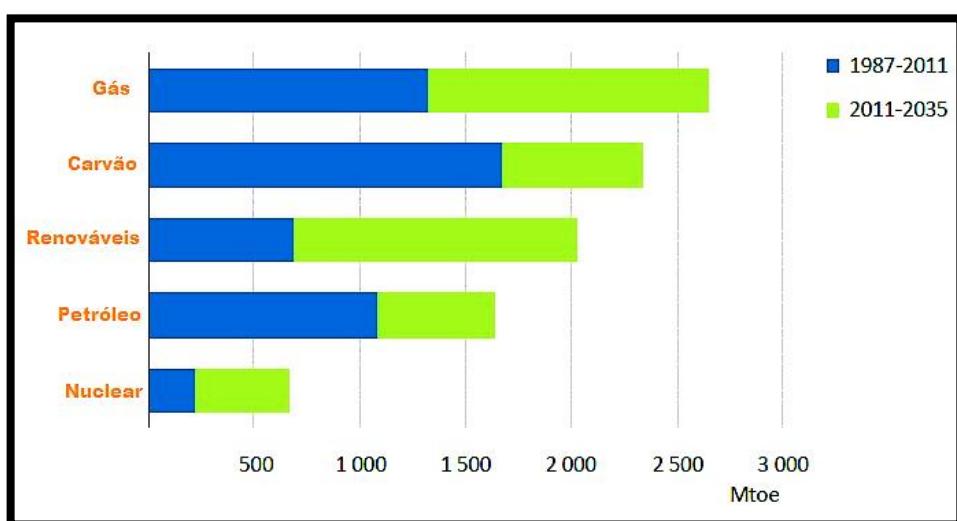
UV – Ultravioleta;

VIS – Visível.

1. INTRODUÇÃO

Com a finalidade de responder e solucionar questões referentes à minimização de impactos ambientais, garantia de recursos importantes para a manutenção de inúmeras atividades humanas e também obtenção de processos e tecnologias mais inteligentes e eficientes, alguns temas têm sido ampla e exaustivamente abordados. Dentre estas questões podemos destacar o aquecimento global (Feng *et al.*, 2014; Hay, 2014), a tendência de escassez de certos recursos naturais importantes (Bretschger, 2013; Huntingford, 2014) e a crise energética prevista para os próximos anos (Richardson, 2011; Maitra *et al.*, 2014). Segundo relatório publicado durante o World Energy Outlook (W.E.O., 2013), a demanda global de energia deverá aumentar cerca de dois-terços entre 2011 e 2035 (Figura 1), considerando-se as atuais políticas governamentais.

Figura 1. Crescimento da demanda total de energia (MTOE – Milhões de toneladas de petróleo equivalentes). Fonte: World Energy Outlook (W.E.O., 2013)



Em relatório recente do Greenpeace, foi demonstrado que a transição para o uso de energias renováveis poderia liberar recursos para outros setores do desenvolvimento econômico. Isto significaria mais e melhores empregos, maior independência energética, além de maior controle na produção de energia. Comparado com o atual modelo, a transição para as energias renováveis criaria 34% mais empregos até 2030 e dessa forma, somando o potencial

das novas tecnologias, a transição total para uso de energias renováveis poderia ser atingida até aproximadamente 2050 (Greenpeace, 2014).

Falar em energia, no entanto, não é um assunto totalmente novo. Desde o início da civilização o homem vem tentando criar e aprimorar técnicas de obtenção de energia para o seu uso cotidiano. Antes baseado apenas na energia cinética gerada pelo uso da força humana, animal, ou recursos hídricos e eólicos, a geração de energia teve na Revolução Industrial um ponto crucial para o desenvolvimento da atual matriz energética mundial. Além da energia gerada pelas vias já citadas, o emprego de vapor como força motriz para o seu funcionamento, as máquinas logo passaram a utilizar a energia elétrica gerada a partir do carvão que, por fim, evoluiu para o emprego do petróleo como fonte de energia. Além disso, anos após a Revolução Industrial, foi construída a primeira usina de energia hidrelétrica em Appleton, Wisconsin (EUA), em 1882, no Rio Fox (Planetseed, 2015).

A partir desse histórico, a dependência energética para satisfazer as necessidades humanas bem como a questão ambiental é que tem se estabelecido a busca por um combustível minimamente poluente, renovável e que concilie positivamente o custo-benefício para sua geração, neste contexto, o hidrogênio tem sido alvo de diversos estudos científicos para a geração de energia elétrica empregando células a combustível, tendo em vista que o único subproduto gerado é a H_2O (Yang *et al.*, 2013a; Li *et al.*, 2014c; Mendez *et al.*, 2014).

1.1. O gás hidrogênio

O hidrogênio é o elemento mais abundante no universo, tendo sido identificado pela primeira vez pelo cientista britânico Henry Cavendish em 1776, foi denominado de “ar inflamável” (Rifkin, 2003). O gás hidrogênio (H_2), que será discriminado neste trabalho apenas como “hidrogênio”, não está presente na natureza em quantidades significativas, embora seja considerado um vetor energético, ou seja, um “armazenador de energia”. Para sua utilização, energética ou não, ele deve ser extraído de uma fonte primária que o contenha. A energia contida em 1,0 kg de hidrogênio corresponde à energia de 2,75 kg de gasolina (Neto, 2005).

A obtenção de hidrogênio é bastante flexível, sendo esta uma de suas características mais interessantes. Assim, o hidrogênio pode ser obtido a partir de diversos recursos, incluindo combustíveis fósseis, nuclear, biomassa e outras tecnologias de energias renováveis

(hidroelétricas, geotérmicas, eólica e solar fotovoltaica) (Turner, 2004). Esta flexibilidade em relação à sua obtenção permite que cada país escolha a melhor maneira de produzir o hidrogênio, segundo suas próprias disponibilidades. Atualmente, as fontes de hidrogênio mais viáveis economicamente são, no entanto, os combustíveis fósseis (via reforma catalítica ou gaseificação, seguida de purificação), como: petróleo, carvão e gás natural (Cockerham e Percival, 1966; Shen *et al.*, 2011).

1.2. Processos de obtenção de hidrogênio

A obtenção do hidrogênio pode ocorrer basicamente através de cinco processos diferentes: térmico, eletrolítico, fotolítico, bioprocessos e combinado (U.S-D.E., 2015). A Tabela 1 a seguir mostra algumas das vantagens e desvantagens em utilizar cada um dos processos de produção de hidrogênio (exceto para processos combinados, já que dependem particularmente da combinação adotada).

Tabela 1. Principais vantagens e desvantagens dos processos de produção de hidrogênio. Fonte: autor.

Processo	Vantagens	Desvantagens
Térmico	Custo relativamente baixo; permite reaproveitamento energético; eficiente.	Temperaturas elevadas; uso de fontes combustíveis; recursos limitados.
Eletrolítico	Elevado potencial para sinergismo com energias renováveis; pode alcançar emissão zero de poluentes.	Baixa eficiência; custo elevado.
Fotolítico	Sistema simples; pode alcançar emissão zero de poluentes; permite utilização de radiação solar como fonte energética.	Aplicação ainda inviável em escala industrial.
Bioprocesso	Baixo custo; requer pouca energia; versátil.	Baixo rendimento; tempo de biorreação longa.

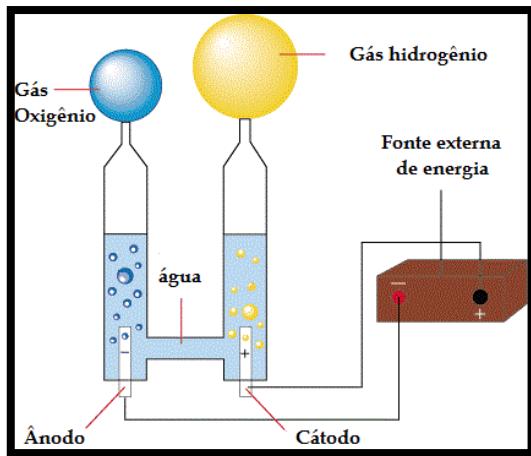
1.2.1. Processos térmicos

Os processos térmicos podem utilizar-se de recursos que possuam o hidrogênio como constituinte da sua estrutura molecular, aí se incluem a reforma do gás natural (Maciel *et al.*, 2007), a gaseificação do carvão (Lin *et al.*, 2002), a reforma de combustíveis renováveis (Martin *et al.*, 2015), a gaseificação da biomassa (Shabani *et al.*, 2013) ou ainda a aplicação de calor em reações químicas realizadas em ciclos fechados que conduzirão à formação de hidrogênio a partir de outras matérias-primas, como a água por exemplo (high temperature water-splitting) (Hydrosol-Project, 2015). Neste tipo de processo, basicamente há o uso de temperaturas e pressões elevadas no meio reacional contendo a matéria-prima escolhida, água (reforma por vapor) ou água e oxigênio (oxidação parcial) e algum catalisador específico. O gás resultante será rico em hidrogênio e monóxido de carbono. O CO poderá ser submetido a uma câmara rica em vapor de água para sua conversão em CO₂, gerando mais H₂ e calor que poderá ser reaproveitado na primeira etapa endotérmica.

1.2.2. Processos eletrolíticos

Nesta modalidade de produção de hidrogênio, utiliza-se uma célula eletroquímica (Figura 2) para cisão da molécula de água em hidrogênio e oxigênio gasosos a partir do uso de eletricidade (“*water-splitting*”). Embora recentemente alguns sistemas em escala aumentada tenham sido projetados e testados em parques eólicos (Hydrosol-Project, 2015) e usinas nucleares (I.A.E.A, 2015), as pilhas são geralmente pequenos aparelhos constituídos de dois compartimentos, um anódico e outro catódico, contendo soluções eletrolíticas e ligados de modo a se estabelecer um fluxo eletrônico (corrente elétrica) capaz de permitir reações de óxido-redução. O hidrogênio formado através destes processos pode resultar em emissão zero de gases estufas dependendo da fonte da eletricidade.

Figura 2. Esquema geral de uma célula eletrolítica. Adaptado de (Geosites, 2015).



1.2.3. Bioprocessos

A produção biológica de hidrogênio através de fermentação é tecnicamente mais simples, uma vez que o hidrogênio pode ser obtido por meio de carboidratos presentes em águas residuais. É um processo mais eficiente que não precisa de luz para ocorrer (Elsharnouby *et al.*, 2013). O biohidrogênio, como é chamado o hidrogênio produzido via bioprocesso é um dos produtos metabólicos da fermentação via microorganismos.

1.2.4. Processos fotolíticos

Os processos fotolíticos utilizam energia luminosa para produzir hidrogênio a partir de água. Estes podem acontecer de forma combinada (fotoeletroquímica e fotobiológica) ou independente, isto é, sem o auxílio de aparelhos que induzem a eletrólise direta da água ou sem a necessidade de microorganismos no meio reacional. Basicamente, estes sistemas independentes fazem uso da excitação eletrônica de um semicondutor, desencadeando inúmeras reações na presença de aditivos em meio reacional aquoso, para a formação de hidrogênio (Melian *et al.*, 2013b). Este processo, foco do presente trabalho, será melhor detalhado na Seção 1.5.

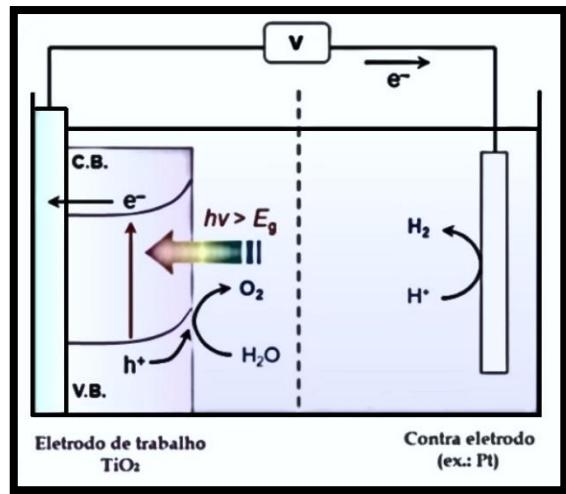
1.2.5. Processos combinados

Os processos combinados levam em conta um ou mais princípios (térmico, eletrolítico, fotolítico e biológico). Dentre as várias combinações possíveis existem duas que se destacam pela sua relevância: a fotoeletroquímica (Zhou *et al.*, 2009) e fotobiológica (Sakurai *et al.*, 2013), que por vezes são classificadas simplesmente como processos fotolíticos e bioprocessos, respectivamente.

Na produção do biohidrogênio via rota fotobiológica (*photobiological water-splitting*), combinando os processos fotolítico e biológico, há o uso de microorganismos especializados, como cianobactérias e algas. Assim como as plantas produzem o oxigênio durante a fotossíntese, estes microorganismos consomem água e outros nutrientes para produção de hidrogênio como bioproduto dos seus processos metabólicos. Um dos desafios dessa tecnologia é a lentidão com que ocorrem os processos envolvendo a quebra da molécula de água (Kothari *et al.*, 2012). Pesquisas, no entanto, têm sido feitas no sentido de modificar geneticamente espécies capazes de criar condições que propiciem uma melhora na taxa de produção, uma vez que, embora estas pesquisas estejam relativamente em estágio inicial, o seu uso acarretaria um impacto muito pequeno ao meio ambiente (Frymier e Le, 2013; Ghirardi, 2013; Basak *et al.*, 2014).

O processo fotoeletroquímico (*photoelectrochemical water-splitting*) é outra forma de produzir hidrogênio com baixo impacto ambiental a partir da combinação dos processos eletroquímico e fotolítico. Assim como ocorre com o processo fotobiológico, as pesquisas neste campo encontram-se num estágio relativamente inicial e mais avanços são necessários até que a produção alcance maior viabilidade. Neste processo (Figura 3), quando a superfície do semicondutor é irradiada, ocorre oxidação da água (ânodo) e redução de íons H⁺ (cátodo) para a evolução de gases oxigênio e hidrogênio, respectivamente (Fujishima e Honda, 1972; Maeda, 2011; Jacobsson *et al.*, 2014).

Figura 3. Esquema geral de um processo fotoeletroquímico. Adaptado de (Maeda, 2011)

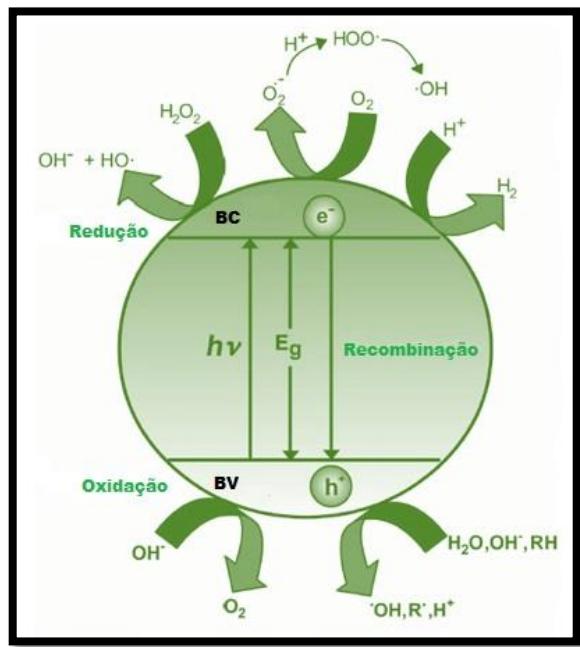


1.3. Fotocatálise heterogênea

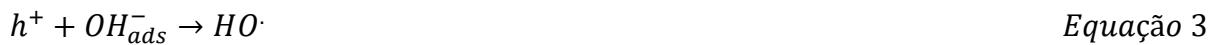
Dentre os processos para produção de hidrogênio, a fotocatálise heterogênea e a geração via decomposição de água pelo emprego de radiação solar concentrada mostram ser bastante promissores. Tais processos têm merecido grande atenção em função de suas potencialidades na prevenção de uma futura crise energética (Machado *et al.*, 2012) (Machado *et al.*, 2013).

Pertencente à classe dos POA (Processos Oxidativos Avançados), a fotocatálise heterogênea baseia-se no uso de semicondutores capazes de, quando eletronicamente excitados, mediar reações químicas. A diferença de energia entre o limite superior da banda de valência (BV) e o inferior da de condução (BC) do semicondutor é conhecida por energia de *band gap* (E_g). A absorção de fótons com energia superior a energia de *band gap* resulta na promoção de um elétron (e^-) da BV para a BC, com a concomitante formação de uma vacância (h^+) na BV (Equação 1) (Ohtani, 2010; Maeda, 2011). A Figura 4, esquematiza alguns dos processos que ocorrem durante o processo photocatalítico.

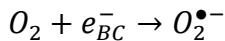
Figura 4. Esquema geral de alguns dos processos primários que ocorrem depois da fotoativação de semicondutores. Fonte: (Machado *et al.*, 2012).



A vacância gerada possuirá potencial bastante elevado e suficientemente positivo para induzir a geração de radicais HO^\cdot a partir de moléculas de água (Equação 2, Figura 4) ou grupos hidroxilas em geral adsorvidos na superfície do semicondutor (Equação 3, Figura 4), os quais devido à sua baixa seletividade, podem oxidar o contaminante orgânico até sua completa mineralização (Equação 4, Figura 4) (Machado *et al.*, 2012).



Os elétrons transferidos para a banda de condução serão responsáveis pelas reações de redução, como a formação do hidrogênio (apresentada na Figura 4 e discutida na Seção 2.5) e a geração de espécies oxidantes de interesse em vários processos fotocatalíticos, como o radical ânion superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$) (Equação 5, Figura 4) (Machado *et al.*, 2012).



Equação 5

O par elétron-vacância pode sofrer recombinação interna ou se deslocar para a superfície da partícula do semicondutor, onde pode sofrer recombinação externa ou participar de reações redox, conforme exemplificam as Equações 2-6. Assim, a eficiência fotocatalítica depende da competição entre a formação dos pares e^-/h^+ na superfície do catalisador e recombinação desses pares (Machado *et al.*, 2013).

1.4. Dióxido de titânio

O dióxido de titânio (TiO_2) é um semicondutor cuja energia de *band gap* é estimada entre 3,00 e 3,20 eV, ou seja, absorve luz ultravioleta (UV). Em princípio, essa faixa de absorção pode limitar sua aplicação utilizando radiação solar, uma vez que ao incidir na biosfera, a composição espectral solar é de aproximadamente 5% UV, 43% visível (VIS) e 52% infravermelho (IV) (Machado *et al.*, 2012; Machado *et al.*, 2013). Afim de contornar esta limitação, podem ser introduzidas modificações na estrutura cristalina do TiO_2 capazes de ampliar a sensibilidade deslocando a absorção para o VIS. Dentre estas modificações podem ser citadas a dopagem (Zhang *et al.*, 2011; Bloh *et al.*, 2013; Pattanaik e Sahoo, 2014) e/ou associação com fotossensitizadores (Machado *et al.*, 2008b; Kim *et al.*, 2011; Batista *et al.*, 2013).

Além disso, o *band gap* pode ser afetado pelo tamanho das partículas. No entanto, estudos mostram que, nanopartículas de TiO_2 maiores que 2 nm não apresentam propriedades de confinamento quântico responsáveis pela alteração da energia de *band gap* (Monticone *et al.*, 2000; Silva, 2012).

O TiO_2 pode ser encontrado em três fases cristalinas com diferentes atividades photocatalíticas: anatase (tetragonal), rutilo (tetragonal) e broquita (ortorrômbica), podendo ocorrer na forma de minerais encontrados na natureza ou preparadas sinteticamente. A anatase e broquita são fases metaestáveis transformando exotérmica e irreversivelmente em rutilo (fase estável) (Saleiro *et al.*, 2010).

O óxido de titânio (TiO_2) é um material com grande aplicabilidade em várias áreas devido a características como estabilidade química e fotoquímica, baixa toxicidade e custo

relativamente baixo (Acar *et al.*, 2014). Graças a isto, o TiO₂ torna-se um candidato atrativo para utilização como catalisador nos processos fotocatalíticos (Mutuma *et al.*, 2015; Zhou *et al.*, 2015), inclusive na produção de hidrogênio e como constituinte de células solares (Paula *et al.*, 2014). Além disso, estudos apontam que o TiO₂ pode ser usado na destruição de microorganismos (Zalneravicius *et al.*, 2014), na inativação de células cancerosas (Bogdan *et al.*, 2015), na liberação controlada de fármacos (Wang *et al.*, 2015b), em vidros auto-limpantes (Antonello *et al.*, 2014), em bloqueadores solares (Silva *et al.*, 2013) entre outros (Ahmed *et al.*, 2014c; Pessoa *et al.*, 2015; Seo *et al.*, 2015; Zalnezhad *et al.*, 2015). Apesar de tamanha aplicabilidade e características desejadas, no geral o TiO₂ sintetizado pode possuir relativa baixa área superficial (dependendo do tamanho e da forma), rápida taxa de recombinação das cargas fotogeradas e absorção de radiação no ultravioleta (Ahmed *et al.*, 2014b).

Além do óxido de titânio, a produção de hidrogênio vem sendo avaliada usando outros óxidos semicondutores, como por exemplo o CuO (Zhao *et al.*, 2014), TaON, Ta₃N₅ (Zhang *et al.*, 2014b), Bi₂WO₆ (Zhang *et al.*, 2014a), Fe₂O₃ (Preethi e Kanmani, 2014), dentre outros. Embora muitos deles representem alternativas para aplicação na evolução de hidrogênio, algumas das vezes, questões ambientais, custo ou baixa eficiência são alguns dos impedimentos para o seu uso.

1.5. Produção fotocatalítica de H₂

A possibilidade de produzir hidrogênio utilizando luz tem atraído o interesse da comunidade científica desde 1972, com a descoberta de Fujishima e Honda (Fujishima e Honda, 1972), de que eletrodos de TiO₂ atuaram como fotocatalisadores para a decomposição de água sob ação de luz ultravioleta, sem a aplicação de voltagem externa. Desde então, inúmeros trabalhos têm sido feitos de modo a mostrar que reações, seguindo o princípio do sistema em questão, sob condições adequadamente impostas, poderiam resultar na evolução de hidrogênio com maior eficiência (Hisatomi *et al.*, 2014; Li *et al.*, 2014a; Lin *et al.*, 2014; Haldorai *et al.*, 2015; Li *et al.*, 2015)

A utilização de radiação solar nos processos fotocatalíticos é uma alternativa promissora, de baixo custo e ambientalmente sustentável (Linares *et al.*, 2014; Zhou *et al.*, 2015). Embora um grande progresso na fotocatálise empregando radiação na região do ultravioleta tenha

ocorrido nas últimas décadas, esse progresso tem sido estendido com certa dificuldade à região da luz visível, através de modificações estruturais do semicondutor (Jeyalakshmi *et al.*, 2012; Machado *et al.*, 2012; Machado *et al.*, 2013) ou a partir da associação com outros materiais (Machado *et al.*, 2008b; Lalitha *et al.*, 2014; Najafabadi e Taghipour, 2014).

O hidrogênio é gerado através de um mecanismo correntemente bem estabelecido, envolvendo a decomposição da água (*water-splitting*), exemplificado em parte pelas Equações 6 e 7 (Schneider *et al.*, 2014).



À medida que o TiO₂ é fotoexcitado, o par elétron/vacância é formado e inicialmente separado devido à influência de mudanças no campo elétrico causadas pela incorporação de elétrons excitados na banda de condução e à formação de vacâncias na banda de valência (Stevanovic e Yates, 2013).

A iluminação contínua resulta no deslocamento das bandas ocasionado pela passagem dos elétrons livres para o bulk do catalisador, enquanto as vacâncias acumulam-se na superfície, este processo é conhecido por “*achatamento das bandas*” e implica na diminuição do campo elétrico que mantém separadas as cargas fotogeradas (Stevanovic e Yates, 2013). Dessa forma as cargas acabam, conforme mencionado na Seção 1.3, sofrendo recombinação (recombinação do par elétron/vacância), comprometendo a atividade photocatalítica do semicondutor e, consequentemente diminuindo ou até mesmo limitando o processo global de produção de hidrogênio, uma vez que os elétrons utilizados na redução do próton a H₂ (Equação 7) não estarão disponíveis.

No “*water splitting*”, entretanto, o oxigênio evoluído (Equação 6) pode comprometer a eficiência do processo de produção de H₂ por meio de reações paralelas (Equações 8-11). Desse modo, visando prevenir a ocorrência desse evento, há uso de espécies químicas que possam ser oxidadas (reagentes de sacrifício) (Machado *et al.*, 2012; Machado *et al.*, 2013; Schneider e Bahnemann, 2013) e a adição de cocatalisadores para “aprisionar” os elétrons na banda de condução, retardando a recombinação dos portadores de carga e potencializando a produção de H₂ (Anicijevic *et al.*, 2013; Yang *et al.*, 2013b; Ahmed *et al.*, 2014b; Xing *et al.*, 2014). Sendo assim, a combinação entre cocatalisador e reagente de sacrifício é fundamental para o bom desempenho do processo de produção de H₂.

1.6. Reagentes de Sacrifício

Conforme explicitado anteriormente, após a promoção de elétrons para a banda de condução com formação de vacâncias na banda de valência, diferentes dinâmicas impostas pelo processo de geração e migração desses portadores de carga na superfície da partícula podem resultar na recombinação prematura dessas espécies, resultando em baixa eficiência photocatalítica de produção de hidrogênio (Schneider e Bahnemann, 2013; Schneider *et al.*, 2014).

O emprego de reagentes de sacrifício tem por finalidade aumentar a eficiência da evolução de hidrogênio, graças à capacidade de reagirem prontamente com as vacâncias, reduzindo a ocorrência do processo de recombinação do par elétron/vacância (Machado *et al.*, 2012; Machado *et al.*, 2013; Schneider e Bahnemann, 2013).

Dentre os reagentes de sacrifício mais comuns, destacam-se o metanol (Melian *et al.*, 2013b), etanol (Xu *et al.*, 2014), ácido fórmico (Zhang *et al.*, 2013), ácido acético (Zheng *et al.*, 2009), glicose (Gomathisankar *et al.*, 2013) e glicerol (Jiang *et al.*, 2015).

Mais comumente, e foco do presente trabalho, os álcoois, em especial o metanol, tem sido amplamente utilizados (Melian *et al.*, 2013b; Merka *et al.*, 2013; Ahmed *et al.*, 2014a; Oros-Ruiz *et al.*, 2014; Bowker *et al.*, 2015). Sob ação de radiação UV e na presença do oxigênio evoluído durante o processo de *water splitting* (Equação 7), a oxidação do metanol inclui a clivagem da ligação C-H resultando na formação de radicais α -hidroxialquil, precedendo à formação de formaldeído. Neste processo há ainda a possibilidade de injeção de

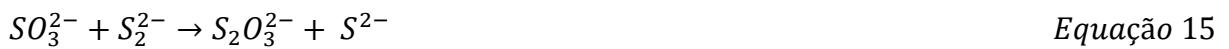
elétrons na banda de condução do TiO₂, evento denominado de “*efeito da corrente dobrada*”, Equação 12, aumentando a eficiência da produção de H₂ (Guzman *et al.*, 2013; Schneider e Bahnemann, 2013; Schneider *et al.*, 2014).

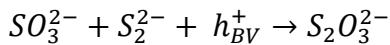


Outro detalhe importante acerca do metanol e outros reagentes de sacrifício protonados, são as reações com as vacâncias, as quais são capazes de originar prótons como resultado da oxidação, potencializando a evolução de hidrogênio gasoso. Vale salientar que a água é a fonte preferencial de prótons para originar o H₂, enquanto que na banda de valência ocorrem reações que garantem o “consumo” das vacâncias e do oxigênio eventualmente evoluído através da oxidação da água (Equações 2 e 6) (Schneider e Bahnemann, 2013).

Em estudo isotópico empregando diferentes misturas de água, água deuterada, metanol e metanol deuterado confirmou-se que o H₂ é originado preponderantemente a partir dos prótons da água, promovida pelos elétrons na banda de condução (Kandiel *et al.*, 2014).

Outra comprovação inconteste de que a água é a fonte preferencial dos prótons que dão origem ao H₂ são os reagentes de sacrifício inorgânicos. Estes, do mesmo modo que o metanol, atuam como aceptores de vacâncias sendo oxidados, e, do mesmo modo que os reagentes de sacrifício orgânicos, favorecendo a separação efetiva dos portadores de carga fotogerados, minimizando com isso a recombinação destes. Em particular, o CdS tem sido usado como photocatalisador para a produção de hidrogênio na presença de sulfeto (S²⁻) e/ou sulfito (SO₃²⁻), uma vez que o nível de energia da banda de valência do CdS é suficientemente positivo para promover a oxidação desses compostos (Yan *et al.*, 2009). Outro exemplo de reagente de sacrifício inorgânico bem sucedido é a mistura estequiométrica Na₂S e Na₂SO₃ (Zhang *et al.*, 2011; Jianping *et al.*, 2014). Pela combinação de S²⁻ e SO₃²⁻, diferentes reações ocorrem na vacância fotoexcitada (Equações 13-16) (Bao *et al.*, 2008; Wang *et al.*, 2010; Wang *et al.*, 2012).



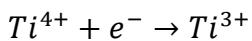


Equação 16

Tem-se sugerido que os reagentes de sacrifício inorgânicos sejam mais vantajosos que os álcoois e outras espécies orgânicas também usadas como reagentes de sacrifício já que são mais facilmente oxidados (Schneider e Bahnemann, 2013). No entanto a ocorrência de reações paralelas ao utilizá-los deve ser controlada ao máximo, sobretudo em vista de riscos ambientais (Buehler *et al.*, 1984).

1.7. Cocatalisador

Os semicondutores por si sós não conseguem proporcionar uma produção de hidrogênio minimamente satisfatória. Em vista disto, na maior parte dos casos a presença de cocatalisadores é imprescindível. Isto ocorre devido à relativa lentidão da reação na superfície, o que tende a proporcionar a recombinação dos portadores de carga e o favorecimento de reações paralelas como a redução do Ti^{4+} a Ti^{3+} , Equação 17 (Schneider e Bahnemann, 2013; Schneider *et al.*, 2014).



Equação 17

Os cocatalisadores são geralmente metais nobres, que terão o papel não só de capturar e ‘aprisionar’ os elétrons na banda de condução, promovendo a separação das cargas fotogeradas, mas também o de facilitar a redução do próton através da disponibilização de sítios reacionais efetivos devido à suas propriedades de adsorção (Yang *et al.*, 2013b; Xing *et al.*, 2014).

Dentre os metais nobres, a platina destaca-se como excelente candidato para a captura de elétrons na superfície do semicondutor, facilitando a evolução de H_2 (Xing *et al.*, 2014). Diversos trabalhos disponíveis na literatura mostram a produção de hidrogênio com a utilização de TiO_2 carregado com platina (Lee e Choi, 2005; Hidalgo *et al.*, 2007; Ikuma e Bessho, 2007; Anicijevic *et al.*, 2013; Melian *et al.*, 2013b; Navarro *et al.*, 2013; Ahmed *et al.*, 2014b; Xing *et al.*, 2014). No entanto, outros metais têm sido também estudados, como Pd, Ru, Rh, Au, Mo, Cu e Ni (Foo *et al.*, 2013; Naik *et al.*, 2014; Oros-Ruiz *et al.*, 2014; Wu *et al.*, 2014; Yan *et al.*, 2014a; Yan *et al.*, 2014b; Zhao *et al.*, 2014; Zhang *et al.*, 2015). Além disso, há estudos que

demonstram que o uso de fotocatalisadores para a produção de hidrogênio, sem o uso de cocatalisadores, como os nanotubos de *black TiO₂* (Liu *et al.*, 2014b) e compósitos formados a partir do TiO₂ e *quantum dots de CdS* (Kim *et al.*, 2011), porém sem eficiência comparável ao uso de metais nobres.

1.8. Uma economia baseada no hidrogênio

A economia do hidrogênio não é uma ideia nova. Em 1874, Jules Verne tendo em mente que as reservas de carvão são finitas e que há possibilidade do hidrogênio ser produzido através da eletrólise da água, comentou que “a água seria o carvão do futuro”. Rudolf Erren na década de 30 sugeriu o uso de hidrogênio produzido via eletrólise da água como combustível no setor dos transportes (Turner, 2004).

A produção de hidrogênio para fins de geração de energia é encabeçada pelos EUA, Japão e União Europeia, que possuem políticas de investimento bastante agressivas nesse setor. Os EUA têm focado na produção de hidrogênio a partir do gás natural, enquanto o Japão e União Europeia utilizam um combinando de fontes fósseis, como o gás natural, e fontes renováveis (U.S-D.E., 2015). Contudo, mesmo sendo o hidrogênio uma fonte de energia de baixo impacto ambiental, apenas 5% da produção mundial de hidrogênio ainda são efetivamente obtidos independentemente dos combustíveis fósseis e por processos ambientalmente seguros.

A escala de produção ainda é um importante gargalo para a produção e aproveitamento do hidrogênio, embora grande investimento tenha sido feito em anos recentes, com excelente retorno, no que concerne ao desenvolvimento e aperfeiçoamento de tecnologias viáveis. Grande parte dos esforços para ampliação do uso do hidrogênio como fonte de energia renovável tem se baseado no desenvolvimento da tecnologia das células a combustível, tanto para ampliação da sua vida útil, tanto para barateamento do seu custo. Volumes consideráveis de hidrogênio já têm sido produzidos, tanto em projetos financiados pela União Europeia, como pelos EUA. O aproveitamento desse hidrogênio em larga escala, para a geração de energia elétrica já vem sendo feito, ainda em escala piloto. No entanto, diversas iniciativas, como por exemplo, os Projetos Hydrosol, têm conseguido ampliar significativamente a escala de produção, sendo

ainda a durabilidade e estabilidade dos eletrodos empregados o ponto crítico dessas tecnologias (Hydrosol-Project, 2015).

O Brasil, mesmo estando muito longe dos níveis de investimento na geração de hidrogênio em relação aos EUA, Japão e União Europeia, vem buscando diversificar os investimentos no sentido de diversificar a sua matriz energética, aplicando recursos em pesquisas sobre fontes de energia “*limpas*”, provenientes da biomassa e da energia eólica. Atualmente, várias instituições brasileiras estão atuando em áreas de pesquisa e desenvolvimento neste setor com vários projetos em andamento. Novas empresas já apresentam produtos para esta nova tecnologia (Electrocell, Unitech e Novocell, entre outras). O IPEN e pesquisadores de um número restrito de universidades têm desempenhado um importante papel no cenário nacional para o desenvolvimento desta tecnologia.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Obter um sistema funcional para a produção fotocatalítica de hidrogênio, empregando o óxido de titânio e seus compósitos carregado com platina metálica e otimizar alguns dos parâmetros que influenciam na eficiência do processo.

2.2. Objetivos específicos

- Ajustar um sistema que propicie a formação e detecção do hidrogênio produzido;
- Estudar o efeito do pH e da concentração de metanol no desempenho do processo fotocatalítico;
- Avaliar reagentes de sacrifício alternativos;
- Testar a eficiência de catalisadores sintetizados no LAFOT-CM na produção de hidrogênio;
- Obter e testar compósitos formados entre o óxido de titânio e a ftalocianina de zinco.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Instrumentação e acessórios

A seguir está listada a relação dos instrumentos e acessórios utilizados ao longo dos experimentos.

- Agitador magnético Tecnal, modelo TE-139;
- Banho termostatizado Tecnal, modelo TE-184;
- Béquer com capacidade de 300 mL, Satelit;
- Centrífuga Beckman Coulter, modelo ALLEGRA X-22;
- Contêiner usado nos ensaios de produção de hidrogênio, detalhes nas Seções 3.3 e 3.4;
- Cromatógrafo de fase gasosa Shimadzu modelo GC-17A, com detector de condutividade térmica (TCD), gentilmente disponibilizado pela prof. Dra. Carla Eponina Hori da Faculdade de Engenharia Química (FEQUI);
- Estufa de esterilização e secagem Nova Ética, modelo 402N;
- Forno tipo mufla Fornitec, modelo N1100;
- Micropipeta, faixa 1 – 5 mL, Digipet;
- pHmetro PHTEK, modelo pH-100;
- Proveta, faixa 20 – 500 mL, Vidrolabor;
- Purificador de água por osmose reversa TE-4007/10.

3.2. Reagentes

A Tabela 2 apresenta de forma resumida a relação dos reagentes utilizados ao longo dos experimentos.

Tabela 2. Relação de reagentes utilizados ao longo dos experimentos. Fonte: autor.

Reagentes	Pureza (%)	Fabricante/Fornecedor
Ácido clorídrico P.A.	37	Vetec
Ácido hexacloroplatínico hexahidratado	$\geq 37,50$ (Pt)	Sigma-Aldrich
Ácido sulfúrico P.A.	96	Vetec
Ftalocianina de zinco	≥ 90 (Zn)	Sigma-Aldrich
Hidróxido de sódio P.A.	98	Vetec
Isopropanol P.A.	99,5	Vetec
Lignossulfonato de sódio	94	Sigma-Aldrich
Metanol HPLC/UV	99,8	J. T. Baker
Paracetamol	98,96	Farmácia de manipulação, Anexo I
Tetraisopropóxido de titânio (IV)	97	Sigma-Aldrich

3.2.1. Catalisadores

Nos ensaios de produção de hidrogênio utilizou-se três variações do óxido de titânio, um comercial, o TiO_2 P25 Degussa-Evonick, e dois sintetizados no LAFOT-CM, os TiO_2 M02 e M19.

Os catalisadores M02 e M19 foram obtidos por precipitação homogênea, solubilizando o tetraisopropóxido de titânio em isopropanol, seguido de hidrolise. Após este procedimento, cada catalisador foi submetido à agitação em banho ultrassônico e magnética, respectivamente M02 e M19. Posteriormente o material sólido obtido foi lavado com o auxílio da centrífuga, seco em estufa (60-70 °C) e submetido a tratamento térmico na mufla a 400 °C por 5 horas e em reator hidrotermal a 200 °C por 8 horas, respectivamente M02 e M19. Ambos os catalisadores sintetizados no LAFOT-CM são materiais resultantes de um estudo baseado em planejamento fatorial (França, 2015).

3.2.2. Compósitos

O compósito TiO₂/FtZn 2,5% foi preparado segundo metodologia descrita por (Machado *et al.*, 2008b), baseada na modificação de uma matriz de TiO₂ comercial (TiO₂ P25, Degussa) com a agregação de 2,5% (m/m) de ftalocianina de zinco.

A ftalocianina de zinco foi dissolvida em ácido sulfúrico seguido da adição, sob agitação magnética, do catalisador (P25, M02 ou M19). A suspensão formada foi mantida em agitação “over-night”. Posteriormente, o material foi lavado a partir de centrifugações sucessivas até pH em torno de 7 e seco em estufa (60-70 °C).

3.3. Ensaio fotocatalítico de produção de hidrogênio

Os ensaios envolvendo a produção fotocatalítica de hidrogênio foram realizados em regime de batelada, empregando-se 100 mg L⁻¹ do catalisador carregado com 0,5% m/m de Pt (utilizando ácido hexacloroplatínico hexahidratado), em 750 mL de solução aquosa contendo o reagente de sacrifício e, sob atmosfera de nitrogênio. O pH foi ajustado utilizando soluções 0,1 mol L⁻¹ de HCl e 0,1 mol L⁻¹ de NaOH. A suspensão contida no reator foi submetida a agitação e irradiada. Além disso, afim de evitar aquecimento excessivo do meio reacional, o reator é dotado de um sistema de arrefecimento constituído por uma camisa que envolve a peça contendo o meio reacional, ligada a um banho termostatizado ajustado em 20°C. A quantificação do gás produzido foi feita por cromatografia em fase gasosa em intervalos de 30 minutos.

3.3.1. Estudo da estabilidade na geração fotocatalítica de H₂

Os ensaios foram conduzidos empregando suspensões contendo TiO₂ P25 como catalisador, 20% (v/v) de metanol como reagente de sacrifício e com o pH do meio reacional corrigido para 2,8; 3,8 ou 4,8. O tempo de reação foi de 13,5 horas.

3.3.2. Influência da concentração de metanol

Os ensaios foram conduzidos empregando suspensões contendo TiO₂ P25 como catalisador e diferentes percentuais de metanol em volume (0; 20; 35; 50; 65 e 80%) como reagente de sacrifício. O pH do meio reacional foi corrigido para 4,8. O tempo total de reação foi de 8 horas.

3.3.3. Papel do pH

Os ensaios foram conduzidos empregando suspensões contendo TiO₂ P25 como catalisador, contendo 20% (v/v) de metanol como reagente de sacrifício, para diferentes pH do meio reacional (0,5; 1,8; 2,8; 3,8; 4,8; 6,2; 8,3 e 11,5). O tempo total de reação foi de 8 horas.

3.3.4. Reagentes de sacrifício alternativos

Os ensaios foram conduzidos empregando suspensões contendo TiO₂ P25 como catalisador. Como reagentes de sacrifício foram empregados lignossulfonato de sódio e paracetamol. O pH do meio reacional foi corrigido para 6,2. O tempo total de reação foi de 8 horas.

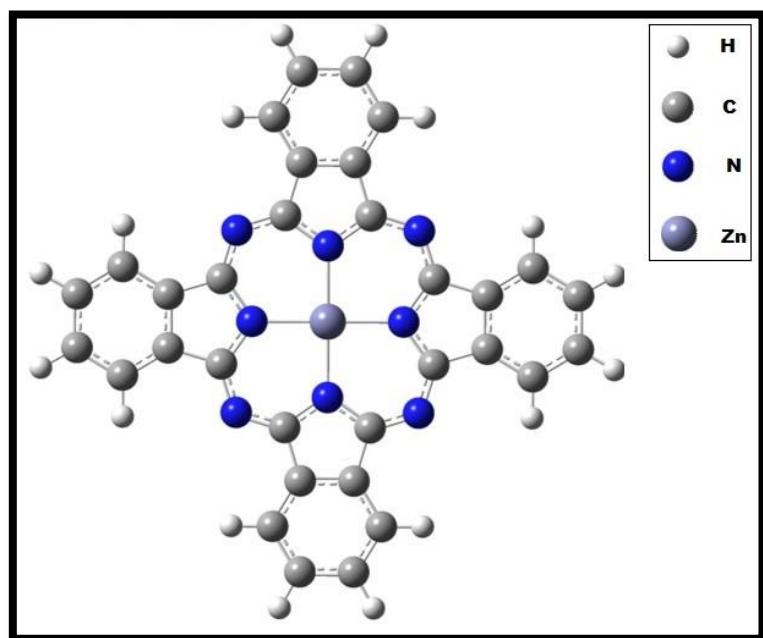
3.3.5. Ensaios empregando outros catalisadores

Os ensaios empregando outros catalisadores foram conduzidos empregando suspensões contendo os TiO₂ M02 ou M19 como catalisadores, 20% (v/v) de metanol como reagente de sacrifício e com o pH do meio reacional corrigido para 6,2. O tempo total de reação foi de 8 horas.

3.3.6. Ensaios empregando compósitos TiO₂/Ftalocianina de Zinco como catalisadores

Os ensaios foram conduzidos empregando suspensões contendo um compósito formado entre o catalisador TiO₂ P25, M02 ou M19 e a ftalocianina de zinco (Figura 5), com 20% (v/v) de metanol como reagente de sacrifício e com o pH corrigido para 6,2. O tempo de reação foi de 8 horas.

Figura 5. Representação da estrutura química da ftalocianina de zinco. Fonte: (Ueno *et al.*, 2012).



3.3.7. Determinação dos parâmetros envolvidos na produção de H₂

A quantificação de hidrogênio foi realizada empregando curva de calibração que relaciona a área dos picos apresentados nos cromatogramas (software CLASS-GC10) com o número de mol de H₂ (Anexo II).

3.3.7.1. Taxa de produção de hidrogênio

Através de estudos disponíveis na literatura nota-se que há falta de padronização na forma como os resultados são apresentados. Dados necessários para uma comparação mais fidedigna das velocidades de reação e quantidades de hidrogênio evoluídas estão frequentemente ausentes. A quantidade de hidrogênio produzida pode ser encontrada em número de mol (Zhang *et al.*, 2013), em volume (Li *et al.*, 2014c) ou ser apresentada através de taxas (Kubacka *et al.*, 2015). Estas taxas podem ser encontradas como função do tempo de experimento (Lyubina *et al.*, 2013), da massa de catalisador utilizada (Yang *et al.*, 2013a) ou através do volume de solução (Xu e Sun, 2009). Por vezes, encontra-se ainda os valores de hidrogênio evoluído por meio do número de *turnover* do catalisador (TON), que representa o número transformações fotoinduzidas por sítio ativo (Boddien *et al.*, 2010) ou pela frequência de *turnover* (TOF), que mostra o TON em função do tempo (Xing *et al.*, 2014). Algumas vezes é feita a determinação da eficiência quântica, também chamada de rendimento quântico da reação (Salas *et al.*, 2013; Wang *et al.*, 2015a).

No presente trabalho, a avaliação da eficiência do processo fotocatalítico foi feita através do cálculo da taxa de produção de hidrogênio (TPH), Equação 18, e da taxa específica de produção de hidrogênio (TEPH) de hidrogênio, Equação 19.

$$TPH = \frac{n}{t} \quad \text{Equação 18}$$

$$TEPH = \frac{n}{t m} \quad \text{Equação 19}$$

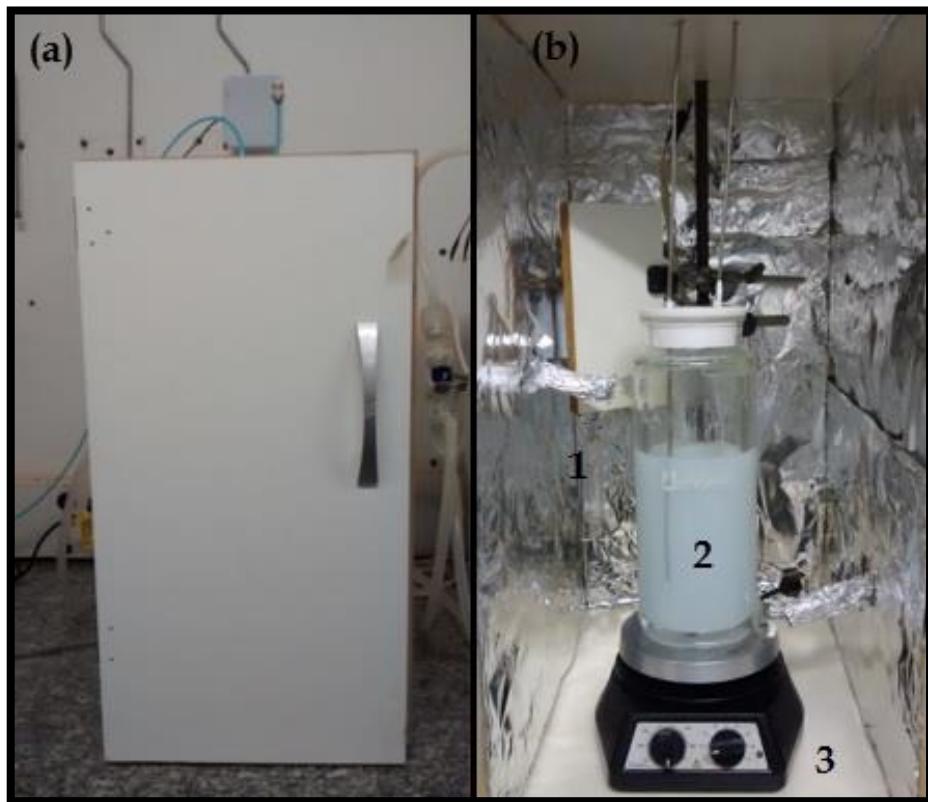
onde n representa o número de mol de hidrogênio obtido por integração no intervalo entre 7 e 8 horas, t é o tempo decorrido da reação, e m é a massa de catalisador (em gramas). A integração foi feita empregando o software Origin, versão 9.0.

3.4. Especificações do sistema de trabalho

Os ensaios fotocatalíticos de produção de hidrogênio foram realizados utilizando o aparato apresentado na Figura 6. O sistema consiste de um contêiner construído em madeira (L: 33 cm x P: 47 cm x A: 62 cm), Figura 5, revestido internamente com filme de alumínio, onde se encontra o agitador mecânico usado para promover a homogeneidade da suspensão no sistema reacional. Sobre o agitador, coloca-se o reator de borossilicato com capacidade volumétrica de 1200 cm³ e geometria cilíndrica ($r = 3,8$ cm e $h = 25$ cm) dotado com uma camisa de resfriamento de 1 cm de espessura ligada através de mangueiras de silicone a um banho termostatizado, que manteve a temperatura do meio reacional em 20°C durante toda a reação. A tampa do reator, confeccionada em politetrafluoretileno (PTFE – Teflon), possui dois (02) orifícios onde são inseridos os tubos de introdução do gás nitrogênio para purga do ar antes de iniciados os experimentos, e de amostragem de gás. Foi acoplado a este sistema um tubo plástico com septo aderido à ponta para recolhimento do gás produzido. A quantificação de gás produzido foi feita através de cromatografia gasosa.

Como fonte de irradiação, foi utilizada uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão (HPL-N) de 400 W, posicionada dentro do contêiner a 13 cm do reator. O filme de alumínio no interior do contêiner garante um maior aproveitamento da radiação fornecida pela lâmpada. A lâmpada possui fluxo fotônico estimado em $3,3 \times 10^{-6}$ Einstein/s, com faixa espectral útil entre 300 e 800 nm (Machado *et al.*, 2008a).

Figura 6. (a) Vista externa do contêiner usado para isolar o sistema reacional do meio externo; (b) vista interna do contêiner mostrando a (1) lâmpada, (2) o reator, (3) agitador mecânico, e a superfície interna espelhada. Fonte: autor.



3.5. Análises

3.5.1. Cromatografia em fase gasosa

Durante os ensaios de produção de hidrogênio, amostras de gás foram retiradas a cada 30 minutos. Durante o período do processo photocatalítico, com o auxílio do tubo de recolhimento, utilizou-se uma seringa para gases Dynatech com capacidade de 2 mL para a coleta das alíquotas dos gases produzidos durante a reação. O conteúdo gasoso contido na seringa era posteriormente ajustado para 1 mL e injetado em cromatógrafo de gás (GC-17A

SHIMADZU). Através deste procedimento foram obtidas as áreas do pico cromatográfico referentes ao hidrogênio presente na amostra.

A quantificação de hidrogênio pode ser feita relacionando a área do pico cromatográfico com a concentração, segundo curva de calibração, Seção 8, Anexo II.

3.5.2. Difração de Raios-X

A identificação das fases cristalinas dos catalisadores foi feita no intervalo angular compreendido entre $10^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ utilizando um difratômetro XRD-6000 SHIMADZU e uma fonte monocromática CuK α ($\lambda = 1,54148$ nm). O passo para contagem foi de $0,02^\circ$ com tempo de contagem de 3 segundos. Esses ensaios permitiram avaliar a microestrutura do material e relacioná-la com a eficiência obtida na produção de hidrogênio. Como padrão de difração foi utilizado silício cristalino.

As fases cristalinas foram identificadas através da comparação dos resultados experimentais com a ficha cristalográfica disponibilizada pelo *Joint Committee of Powder Diffraction Standards* (JCPDS). A atribuição dos picos de Bragg no difratograma e sua correlação com o tamanho do cristalito foi estimada a partir do parâmetro largura de banda a meia altura dos picos.

O tamanho de cristalito dos materiais foi calculado a partir da *equação de Scherrer* (Cullity e Stock, 1956), Equação 20. A fim de eliminar o alargamento dos picos, causado pelo equipamento, foi obtido um difratograma padrão de SiO₂.

$$TC = \frac{0,94\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Equação 20}$$

Onde TC representa o tamanho médio do cristalito, o parâmetro 0,94 corresponde ao utilizado para monocristais esféricos, λ o comprimento de onda da radiação eletromagnética aplicada do cobre (K α) igual a 1,54060 Å, θ o ângulo de difração de Bragg e β a relação da largura à meia altura do pico de intensidade 100%, que é corrigido pela Equação 21.

$$\beta^2 = (FHM_{amostra})^2 - (FHM_{padrão})^2 \quad \text{Equação 21}$$

Onde $\text{FHM}_{\text{amostra}}$ representa a largura à meia altura do pico difratado da amostra, com intensidade 100% e $\text{FHM}_{\text{padrão}}$ a largura à meia altura do padrão (SiO_2).

3.5.3. Parâmetros morfológicos

Os parâmetros morfológicos dos óxidos TiO_2 P25, TiO_2 M02 e TiO_2 M19 foram obtidos através das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio gasoso em 77 K, utilizando a metodologia *Brunauer, Emmett e Taller* (BET). Nos ensaios com o equipamento ASAP 2020 MICROMETRICS utilizou-se aproximadamente 0,01 g de material previamente seco, submetido à diferença de pressão, para a monitoração dos processos adsorptivos na superfície do material.

Através do software ASAP 2020, determinou-se a relação entre área e massa de catalisador (área superficial específica). Os dados foram então submetidos ao método de integração numérica de Barret, Joyner e Halenda (BJH) (Barrett *et al.*, 1951), efetuadas pelo software, com o intuito de determinar o volume de poro (V_{poro}), o diâmetro de poro (D_{poro}) e a porosidade, PR (Equação 22).

$$PR = \frac{V_{\text{poro}}}{\left(1 + \frac{V_{\text{poro}}}{\delta}\right)} \quad \text{Equação 22}$$

onde δ representa o peso específico do adsorbente (para o TiO_2 , $\delta = 3,893 \text{ g cm}^{-3}$).

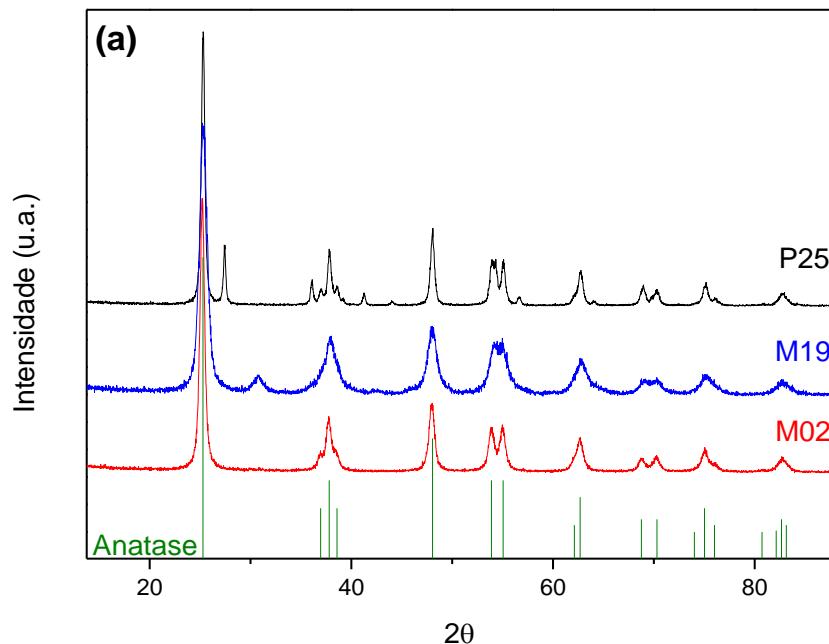
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Difração de Raios-X

Nos difratogramas obtidos para os catalisadores TiO_2 M02 e M19 é possível observar a presença de picos de difração bem definidos, indicando que estes materiais apresentam elevada cristalinidade. Para que houvesse um padrão de comparação com a literatura, o TiO_2 P25 também foi analisado, Figura 7.

Inicialmente, é possível notar que os óxidos sintetizados no LAFOT-CM (denominados M02 e M19) obtiveram difratogramas com picos de difração mais alargados em relação ao produto comercial (P25), Figura 7. Isto pode ser explicado pelo tamanho de partículas do catalisador analisado (Tabela 3). Quanto menor a partícula, maior a tendência em alargamento dos picos (Abazari *et al.*, 2014).

Figura 7. Indexação de picos das fases (a) anatase (b) rutilo e (c) broquita nas amostras de TiO_2 P25, TiO_2 M2 e TiO_2 M19. Fonte: autor.



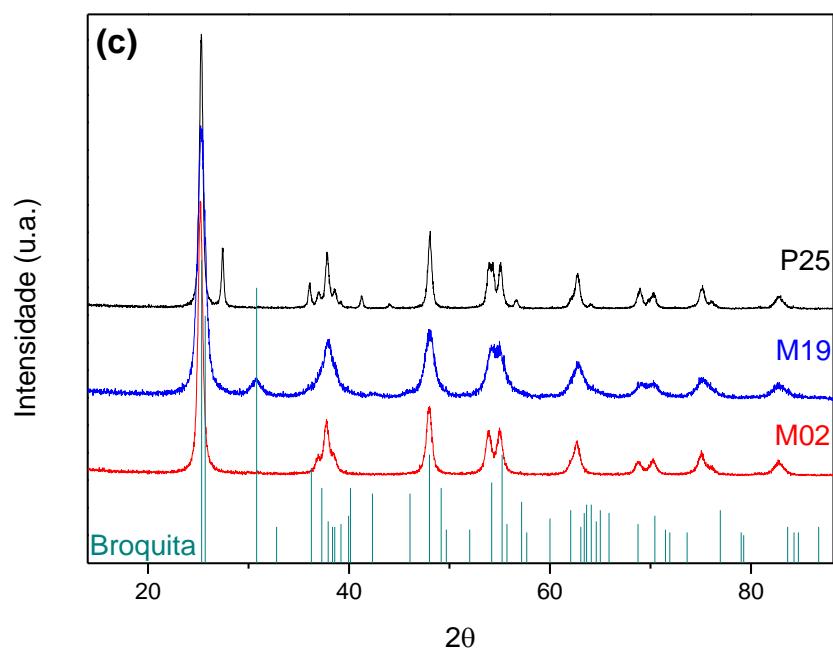
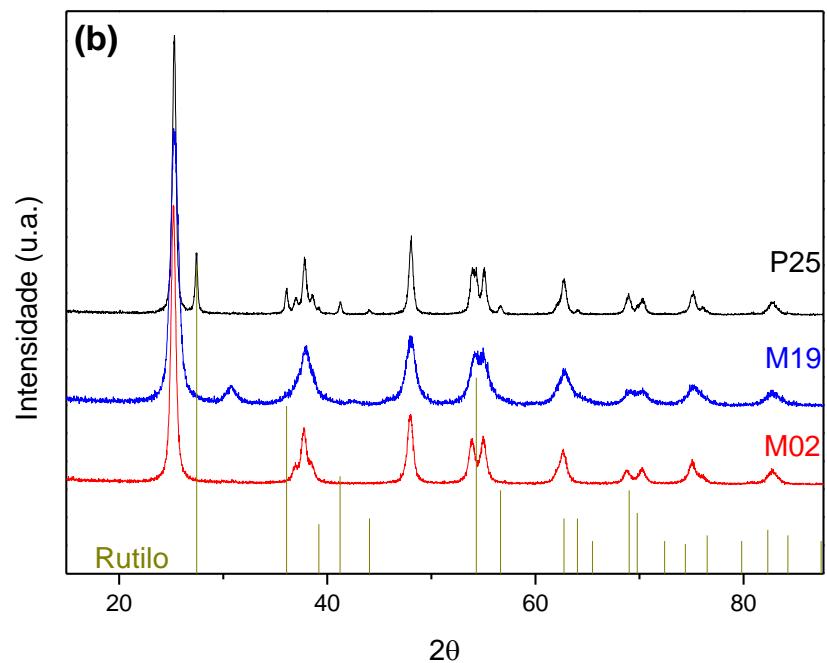


Tabela 3. Principais informações sobre os catalisadores TiO₂ P25, M02 e M19. Fonte: autor

Catalisadores	Anatase (%)*	Rutilo (%)*	Broquita (%)*	Tamanho de cristalito (nm)	Tamanho de partícula (nm)**
P25	83	17	-	22,0	30 ± 2
M02	100	-	-	14,9	25 ± 2
M19	55	-	45	9,05	12 ± 3

(*) Determinado através de refinamento Rietveld (Patrocinio *et al.*, 2015)

(**) Determinado através de STEM (Patrocinio *et al.*, 2015)

Na literatura tem sido reportado para o TiO₂ P25 um tamanho de cristalito médio de 20 nm e uma mistura das fases anatase e rutilo com proporção em torno de 70 a 85% de anatase, 15 a 30% de rutilo e 0 a 18% de TiO₂ amorfado (Porter *et al.*, 1999; Bakardjieva *et al.*, 2005; Jensen *et al.*, 2006; Ohtani *et al.*, 2010; Tay *et al.*, 2013; Kandiel *et al.*, 2014). Além disso, um mesmo lote do P25 pode apresentar variação de composição, como reportado na literatura (Ohtani *et al.*, 2010). Estas diferenças foram atribuídas ao processo utilizado na fabricação. Consequentemente, os valores de tamanho de cristalito e área superficial podem também apresentar-se levemente alterados em função da variação nas fases. Assim, os resultados apresentados na Tabela 5 para o P25 estão em boa concordância com a literatura. Tomando por base as fichas cristalográficas JCPDS 21-1272 (anatase) e 21-1276 (rutilo), o padrão de difração do TiO₂ P25 apresenta picos a 25,3°, 36,12°, 37,18°, 37,8°, 48,08°, 62,66°, 68,96°, 70,01°, 75,06°, 82,70°, que correspondem aos planos (1 0 1), (1 0 3), (0 0 4), (1 1 2), (2 0 0), (2 0 4), (1 1 6), (2 2 0), (2 1 5) e (2 2 4) da anatase, Figura 7(a), e os picos a 27,46°, 41,26°, 44,03, 56,26° e 64,28 correspondendo aos planos (1 1 0), (1 1 1), (2 1 0), (2 2 0) e (3 1 0) do rutilo, Figura 7(b).

O difratograma do TiO₂ M02 indica a presença apenas da fase anatase, uma provável consequência do tratamento térmico aplicado (mufla a 400°C) e da metodologia de síntese empregada. Os picos indexados ao padrão de difração da anatase ocorrem a 25,3°, 36,12°, 37,18°, 37,8°, 48,08°, 62,66°, 68,96°, 70,01°, 75,06°, 82,70°, Figura 7(a).

Já no TiO₂ M19, foram observadas as fases anatase, Figura 7(a), e broquita, Figura 7(c). Assim como ocorre para o M02, as fases obtidas no M19 são consequência da metodologia de síntese e do tratamento térmico empregado (tratamento hidrotermal a 200°C). Através dos dados informados nas fichas cristalográficas JCPDS número 21-1272 (anatase) e 29-1360 (broquita). Os picos indexados ao padrão de difração da anatase ocorrem a 25,3°, 36,12°, 37,18°,

37,8°, 48,08°, 62,66°; 68,96°, 70,01°, 75,06°, 82,70°. Os picos indexados ao padrão de difração da broquita ocorrem a 30,3° e 42,3 correspondendo aos planos (1 2 1) e (2 2 1). Os demais picos devem estar sobrepostos pelos sinais da anatase.

Adicionalmente à análise dos catalisadores puros, em estudo prévio, a análise difratométrica do compósito P25/FtZn 2,5% m/m mostrou que a posição dos picos e os parâmetros de rede permaneceram praticamente inalterados, uma vez que o processo de adsorção não implica em distorções na estrutura cristalina do TiO₂. Observou-se ainda uma redução na intensidade dos picos, evidenciando a adsorção do corante na superfície do semicondutor devido à absorção parcial da radiação incidente pelo corante (Machado *et al.*, 2008b).

4.2. Parâmetros morfológicos

As medidas de adsorção e dessorção de N₂(g) foram realizadas utilizando os catalisadores TiO₂ P25, M02 e M19 e a análise dos dados foi feita empregando os métodos BET e BJH. Determinou-se então a área superficial específica, Tabela 4. A área superficial do TiO₂ P25 é conhecida na literatura (valor em torno de 50 m² g⁻¹) (Hufschmidt *et al.*, 2002). O valor encontrado pode ser atribuído aos desvios referentes a heterogeneidade do material fabricado e a erros inerentes à medida, conforme discutido na Seção 4.1.

A área superficial específica estimada para o M02 possui grandeza similar à apresentada pelo P25, enquanto que para o M19 foi estimado um valor quase quatro vezes maior. É muito provável que essa discrepância se deva principalmente à metodologia de síntese empregada e ao tratamento térmico ao qual os catalisadores foram submetidos: o M02 foi submetido a 400°C por 5 horas, enquanto que o M19 passou por tratamento hidrotermal por 8 horas a 200°C. Temperaturas menores e tempo prolongado tem se mostrado mais favoráveis no sentido de aumentar a área superficial do catalisador (Liu *et al.*, 2014a; Patrocínio *et al.*, 2015).

Tabela 4. Parâmetros morfológicos dos catalisadores TiO₂ P25, M02 e M19. Fonte: autor.

Catalisador	Área superficial (m ² g ⁻¹)	Diâmetro de poro (nm)	Volume de poro (cm ³ g ⁻¹)	Porosidade (%)
P25	41	11,85	0,14	14
M02	49	9,11	0,16	15
M19	164	4,94	0,29	27

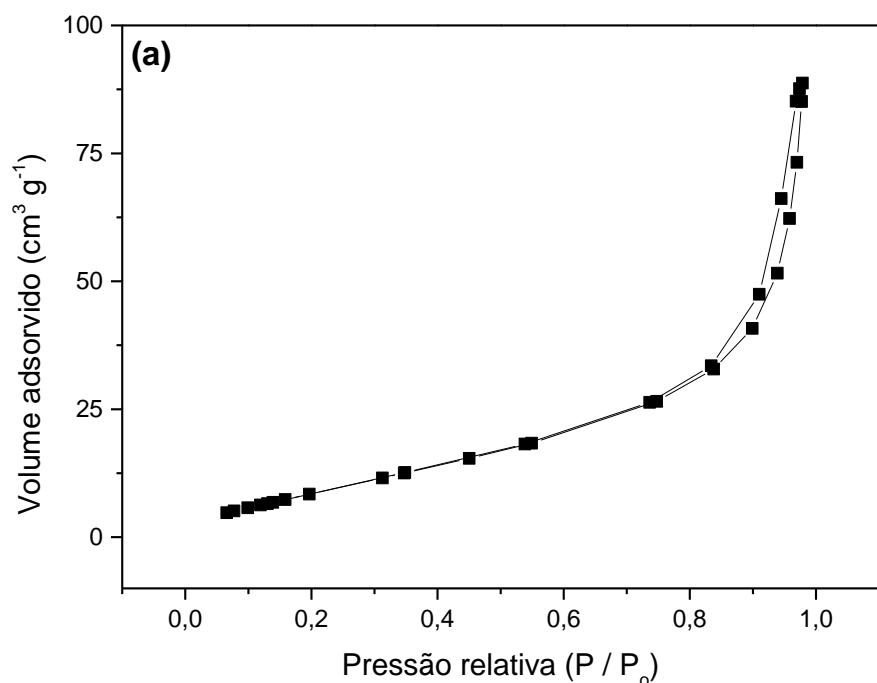
Os diâmetros médios de poros também foram determinados a partir das medidas de adsorção/dessorção (Tabela 4). Os catalisadores analisados, TiO₂ P25, M02 e M19, apresentaram respectivamente diâmetros de poro iguais a 11,85; 9,11 e 4,84 nm. A IUPAC recomenda uma divisão quantitativa da classe de poros: microporos (poros menores que 2 nm), mesoporos (poros entre 2 e 50 nm) e macroporos (poros maiores que 50 nm) (Sing *et al.*, 1985). Dessa forma, podemos classificar os sólidos de trabalho como materiais mesoporosos, e as isotermas obtidas, por conseguinte, como tipo IV (Figura 8, Anexo III) (Sing *et al.*, 1985; Li *et al.*, 2014b). Analisando as isotermas há, no entanto, incerteza relacionada às medições quanto à visualização do trecho que indica o estágio em que a cobertura da monocamada é completada e há inicio do recobrimento pelas multicamadas de adsorbato (N₂) no adsorvente (catalisador). O inicio deste trecho é representado pelo ponto B (Anexo III).

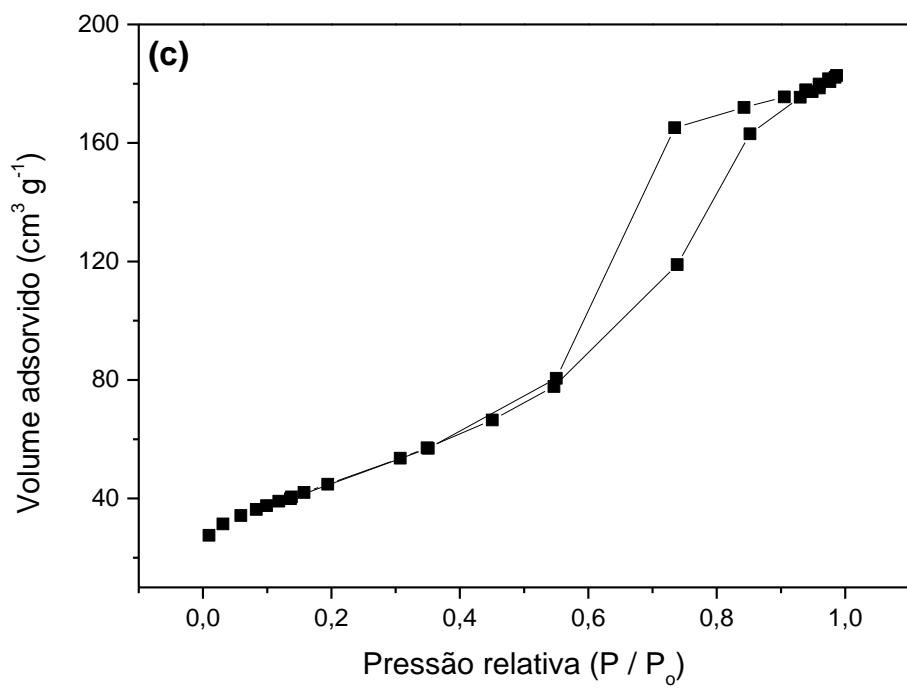
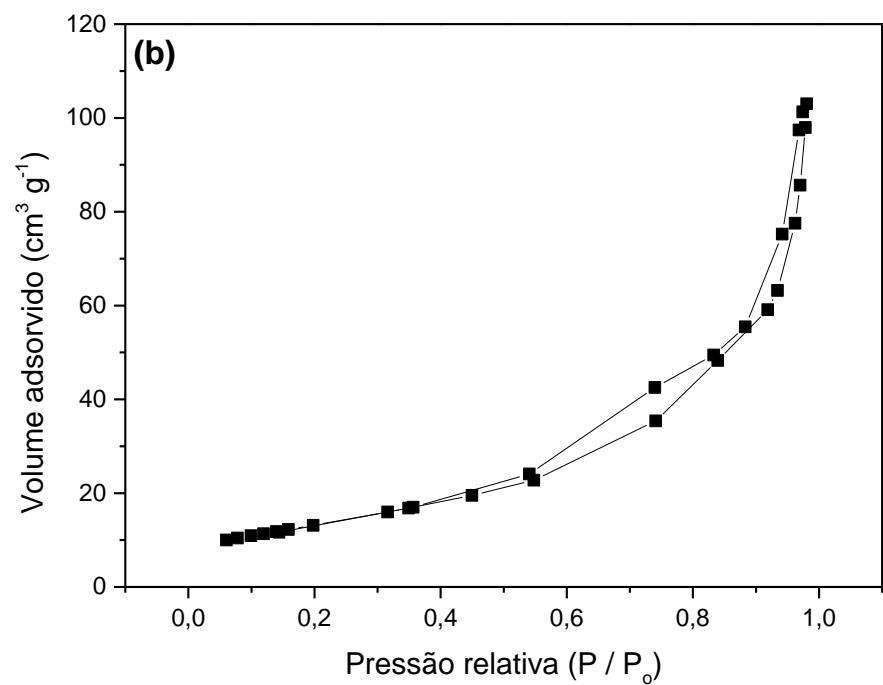
É amplamente aceito que existe correlação entre a forma da histerese obtida e a textura dos materiais mesoporosos (distribuição do tamanho de poro, geometria e conectividade). A IUPAC recomenda o uso da classificação empírica de morfologia em função do tipo da histerese (Sing *et al.*, 1985), os catalisadores P25 e M02 com porosidade de 14 e 15%, respectivamente, possuem histereses com forma do tipo H1, sugerindo materiais com poros regulares, de formato cilíndrico ou poliédrico e extremidades abertas. Já o M19, com porosidade de 27% possui histerese típica de H2, cujos poros geralmente são irregulares, abertos ou fechados com estrangulações (Anexo IV) (Sing *et al.*, 1985). É possível notar uma relação direta entre a porosidade e área superficial.

Adicionalmente à análise dos catalisadores puros, em estudo prévio, a área superficial específica do compósito P25/FtZn 2,5% m/m revelou uma redução de aproximadamente 30%

em função da adsorção do corante na superfície do catalisador. Apesar disso, a eficiência photocatalítica foi melhorada (Machado *et al.*, 2008b).

Figura 8. Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio utilizando a metodologia BET para o (a) P25; (b) o M02 e (c) e o M19. Os ensaios utilizaram 0,01 g do material previamente seco. Fonte: autor.

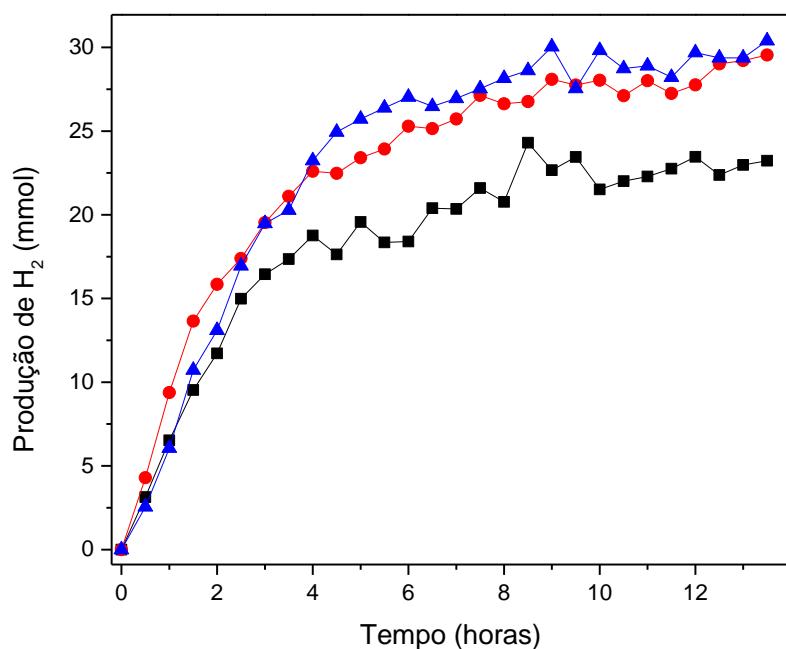




4.3. Estabilidade do sistema photocatalítico para geração de H₂

Com o intuito de definir um tempo apropriado para os ensaios, a produção photocatalítica de hidrogênio foi conduzida em três diferentes pH utilizando o catalisador comercial P25 em reação limitada a 13,5 horas, Figura 9. Dessa forma, pôde-se verificar o perfil típico das curvas, e realizar um breve estudo sobre a estabilidade do sistema reacional.

Figura 9. Ensaio demonstrando a evolução de hidrogênio em 13,5 horas de reação, usando o P25 (catalisador) carregado com 0,5% m/m de Pt (cocatalisador), 20 % (v/v) de metanol (reagente de sacrifício) e pH corrigido para (■) 2,8; (●) 3,8 e (▲) 4,8. Fonte: autor.



A taxa de produção de hidrogênio no intervalo entre 0 e 4 horas atinge, em média 5,3 mmol h⁻¹. Além das 13,5 h de reação monitorada, parece haver uma tendência de estabilização da reação, como mostram os perfis apresentados na Figura 9. A velocidade de produção de hidrogênio sofre uma redução pronunciada, atingindo valores em torno de 2,0 mmol h⁻¹, o que pode estar sugerindo o declínio da produção de hidrogênio.

Através da avaliação do perfil obtido durante a evolução de hidrogênio acumulada ao longo do tempo (Figura 9), observa-se que a produção pode ser dividida em duas etapas, uma

de iniciação, extremamente rápida, que envolve a formação dos portadores de carga a partir da excitação eletrônica de catalisador (da ordem de alguns fs) (Schneider *et al.*, 2014) e processos fotoinduzidos na superfície do semicondutor, com a formação de espécies ativas de oxigênio (entre 10^2 ps e 10^2 μ s) (Schneider *et al.*, 2014) e a propagação, envolvendo as reações mediadas pelas espécies ativas originais e secundárias, onde se observa um crescimento da produção de H₂, seguida de um estágio onde a produção aparentemente se estabiliza. Um terceiro estágio, não observado, seria a terminação, com a queda na produção ocasionada pelo esgotamento de um ou mais reagentes limitantes da reação, pelo “envenenamento” da reação por algum agente externo, ou aumento excessivo da pressão interna do meio reacional. Estes três estágios ou etapas são típicos de processos radicalares, com a produção de hidrogênio ocorrendo em função de reações de óxido-redução envolvendo espécies ativas produzidas a partir da foto excitação do semicondutor, conforme Figura 4, Seção 1.3.

De forma aproximada, a propagação da reação ocorre em todo o intervalo de reação monitorado. Pelas vias usuais seria impossível monitorar a iniciação do processo, já que seria necessário para isso o uso de técnicas resolvidas no tempo. A reação em todo o seu intervalo é caracterizada pela forte dependência dos fótons incidentes, que promovem a excitação do TiO₂, com o desencadeamento das reações que formam as espécies reativas, como as vacâncias fotogeradas, a elevada densidade eletrônica na banda de condução, radicais hidroxila e outras espécies reativas, que promovem a ocorrência dos processos de oxidação e redução (Schneider e Bahnemann, 2013).

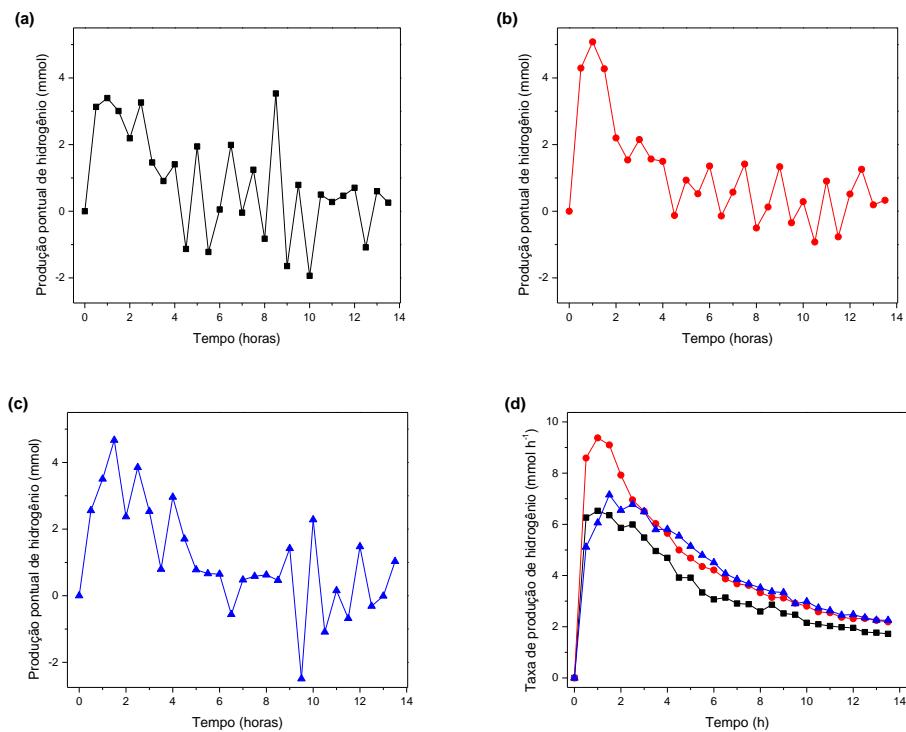
Por outro lado, o declínio da taxa de produção de hidrogênio observado ao longo da reação pode estar relacionado, considerando-se as condições da reação, ao aumento na concentração de produtos da reação, com o consequente aumento da pressão interna no reator, interrompendo a reação, conforme o Princípio de Le Chatelier. Segundo este princípio, “uma perturbação causada por alterações na concentração, temperatura ou pressão, resulta no contrabalanceamento dos componentes do meio no sentido de reduzir esta perturbação” (Hillert, 1995). Assim, o aumento na pressão interna do reator tende a reduzir o avanço da reação até interrompê-la, já que o volume do meio reacional é, no caso do presente estudo, constante. Segundo estudos publicados, ensaios de longo prazo podem ter a evolução de hidrogênio reativada com a remoção dos produtos, sugerindo que o acúmulo destes seria a causa do declínio na produção de hidrogênio (Xu e Sun, 2009; Ohno *et al.*, 2012).

Outro fato que merece ser apresentado e discutido são as oscilações observadas na velocidade de produção de H₂, principalmente quando isto é monitorado de forma pontual (não

acumulada), Figura 10. Durante os ensaios, retirava-se a cada meia hora aproximadamente 4 cm³ de gás do interior do reator, implicando em redução na concentração de H₂ no meio reacional, com redução proporcional da pressão interna do reator. Com isso, a taxa de produção de hidrogênio era momentaneamente aumentada até o meio reacional voltar a saturar graças ao reestabelecimento da pressão interna no interior do reator.

Figura 10. Produção pontual de hidrogênio por via photocatalítica em 13,5 horas de reação, usando o P25 (catalisador) carregado com 0,5% m/m de Pt (cocatalisador), 20 % (v/v) de metanol (reagente de sacrifício) e pH corrigido para (a) 2,8; (b) 3,8; (c) 4,8. A Figura 9 (d) apresenta as taxas de produção de hidrogênio dos ensaios com pH (■) 2,8; (●) 3,8 e (▲) 4,8.

Fonte: autor.



Observou-se também, após algumas coletas de H₂, que a velocidade de produção oscilou de forma mais ou menos acentuada, Figura 10, o que pode estar associado a erros experimentais, como por exemplo, o fato de a injeção das amostras gasosas ter ocorrido de forma manual e geralmente com grandes intervalos de espera entre a coleta da alíquota do gás produzido nos experimentos que ocorriam no LAFOT-CM e a injeção em cromatógrafo de gás situado no Laboratório de Processos em Condições Supercríticas e de Caracterização de Catalisadores, da

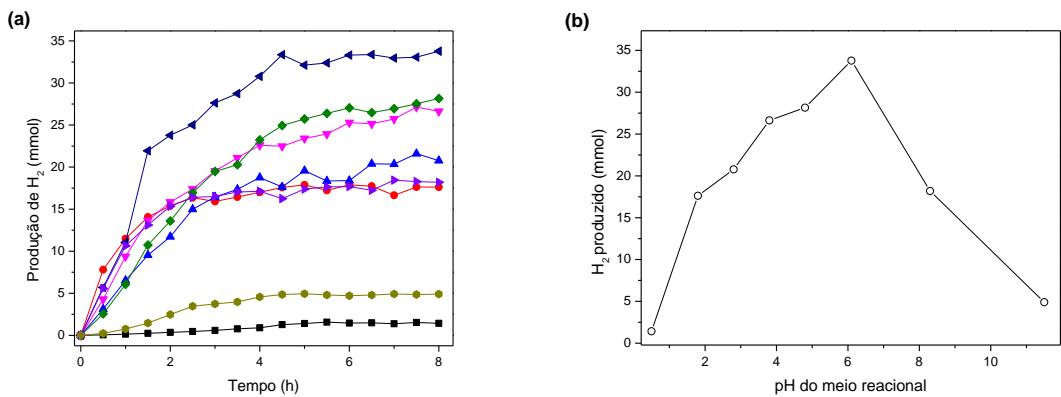
Faculdade de Engenharia Química, a cerca de 150 m do local dos ensaios. Mesmo com a ajuda de um septo protetor na ponta da agulha por onde se fez a coleta, de modo a evitar vazamentos durante o trajeto, a perda do conteúdo podia ser maior ou menor, influenciando nos resultados.

O estudo prosseguiu com a redução do tempo dos experimentos para 8 horas, considerado satisfatório para a visualização da evolução de hidrogênio e avaliação de dois parâmetros que influenciam fortemente na produção de hidrogênio: o pH da solução e a concentração de metanol. Outros parâmetros como, tipo de semicondutor, cocatalisador, processo escolhido para a deposição do cocatalisador, características estruturais (presença de fases, tamanho de cristalito, coeficiente de dispersão, área superficial, *band gap*, entre outros), fluxo fotônico da fonte luminosa, geometria do reator, etc, têm mostrado que o controle de parâmetros considerados importantes para a melhoria do processo global é muito problemático (Sreethawong *et al.*, 2007; Chiarello *et al.*, 2011; Zamfirescu *et al.*, 2012; Navarro *et al.*, 2013; Xing *et al.*, 2014; Yang *et al.*, 2014). No presente estudo, estes parâmetros foram mantidos constantes, já que seria impraticável otimizá-los para cada um dos catalisadores estudados, no sentido de reduzir o número de variáveis do estudo.

4.4. Papel do pH

A Figura 11 apresenta a correlação entre o pH e a evolução de hidrogênio utilizando o P25, para os processos estudados.

Figura 11. (a) Produção photocatalítica de hidrogênio vs. tempo de reação (8 horas) usando o P25 (catalisador) carregado com 0,5% m/m de Pt (cocatalisador), 20 % (v/v) de metanol (reagente de sacrifício) em diferentes pH: (■) 0,5; (●) 1,8; (▲) 2,8; (▼) 3,8; (◆) 4,8; (◀) 6,2; (►) 8,3 e (●) 11,5; (b) Produção de H₂ em 8 horas de reação, em função do pH do meio reacional. Fonte: autor.



Nota-se que a produção máxima ocorreu por volta do pH 6,2 - valor bem próximo ao ponto de carga zero (pH_{pcz}), do P25, aproximadamente igual a 6,25 (Hoffmann *et al.*, 1995). Quando a solução em contato com o catalisador está abaixo do pH_{pcz} haverá na superfície do TiO₂ a predominância de cargas positivas (Equação 23). Ao contrário, em meio com pH > pH_{pcz} a superfície estará carregada negativamente - Equação 24 (Sauer, 2002). No pH_{pcz} considera-se que a superfície neutra interage igualmente com cátions e ânions, podendo haver a formação de interações polares entre o TiO₂ e ambas as espécies (Liu *et al.*, 2008).



Em pH 6,2 ocorre, portanto, um balanço favorável entre os fatores cinéticos e termodinâmicos, que devem garantir uma melhor eficiência para a produção photocatalítica de H₂, Figura 11b. Com base nos resultados obtidos, a faixa ótima de trabalho encontra-se em torno do ponto de carga zero do TiO₂, em concordância com estudos prévios sobre o papel do pH (Sreethawong *et al.*, 2007; Espindola, 2010).

Embora fosse esperado que uma maior disponibilidade de prótons resultasse em um aumento na eficiência da produção de hidrogênio com a solução acidificada, a produção de hidrogênio foi comprometida muito provavelmente devido à superfície do TiO₂ estar

positivamente carregada (Liu *et al.*, 2008). Como a redução do próton depende de sua adsorção na superfície do catalisador (Schneider e Bahnemann, 2013), a reação nesta condição ficou comprometida.

Outro fator causador da menor eficiência utilizando o meio ácido é um efeito denominado *dependência Nernstiana*, que consiste na variação sistemática da energia eletrônica na interface semicondutor/meio aquoso. Dessa forma, há deslocamento das bandas, de cerca de 60 mV por unidade de pH, afetando a habilidade de grupos hidroxila localizados no semicondutor em alterar a carga da superfície pela adsorção e dessorção de prótons. Este efeito, portanto, tende a ocasionar uma tendência de diminuição da eficiência da produção de hidrogênio (Zaban *et al.*, 1997; Lyon e Hupp, 1999; Watson *et al.*, 2004).

De maneira similar, à medida que o pH é maior que o pH_{pcz} observou-se a diminuição de eficiência na evolução de hidrogênio. Foram estudadas duas situações: pH 8,3 e 11,5. Em situações como estas, como a superfície do TiO₂ está negativa, a tendência é de atração de espécies com carga positiva (Liu *et al.*, 2008), como o próton. Como a disponibilidade de H⁺ no meio tende a ser extremamente baixa, isto acaba por impactar negativamente o desempenho do processo photocatalítico.

A Tabela 5 apresenta a Taxa de Produção de Hidrogênio (TPH) e a taxa específica de produção de hidrogênio (TEPH) para as reações conduzidas nos diferentes pH estudados. Observa-se uma diferença de 2205% entre a menor (0,18 mmol h⁻¹ a pH 0,5) e a maior (4,15 mmol h⁻¹ a pH 6,2) TPH, evidenciando o papel do pH_{pcz} sobre a eficiência do processo. A TEPH foi estimada a fim de comparar os resultados com os obtidos em sistemas reportados na literatura. Wang e colaboradores obtiveram uma TEPH de 18,94 mmol h⁻¹ g⁻¹ utilizando o P25 carregado com 1% de Pt, 10% v/v de metanol, sob irradiação de uma lâmpada de Xe de 300W (Wang *et al.*, 2015a). Em outro trabalho, Kubacka e colaboradores obtiveram uma TEPH de 2,18 mmol h⁻¹ g⁻¹ utilizando TiO₂ carregado com 3% m/m de cobre, 27% v/v de metanol e lâmpada de mercúrio de média pressão (MPL-N) de 400W (Kubacka *et al.*, 2015). Embora nos dois casos os autores tenham sonegado a informação acerca do pH do meio reacional, supondo que os valores reportados correspondam às melhores condições, observa-se que a melhor taxa obtida a pH 6,2 no presente estudo do papel do pH (55,36 mmol h⁻¹ g⁻¹) é aproximadamente 3 vezes (192%) superior ao valor reportado por Wang e colaboradores e cerca de 25 vezes (2439%) maior ao estimado por Kubacka e colaboradores.

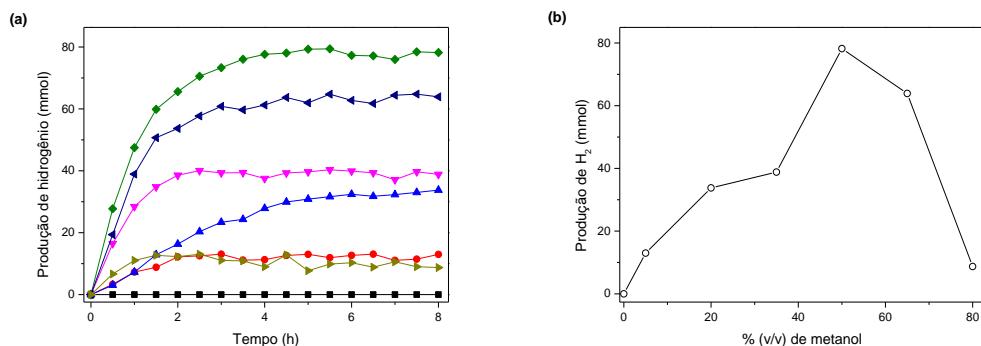
Tabela 5. Taxa de produção de hidrogênio (TPH) e taxa específica de produção de hidrogênio (TEPH) calculados para os ensaios realizados em diferentes pH. Fonte: autor.

pH	TPH em 8h (mmol h ⁻¹)	TEPH (mmol h ⁻¹ g ⁻¹)
0,5	0,18	2,42
1,8	2,21	29,48
2,8	2,64	35,13
3,8	3,33	44,42
4,8	3,44	45,90
6,2	4,15	55,36
8,3	2,29	30,50
11,5	0,61	8,13

4.5. Influência da concentração do metanol

A Figura 12 apresenta a influência da concentração do metanol na produção de hidrogênio, usando o P25 como catalisador. Os resultados mostram que o melhor desempenho de evolução de hidrogênio sob nossas condições experimentais ocorre para uma concentração de metanol por volta de 50%, com uma taxa de 9,86 mmol h⁻¹ e produção de 78,20 mmol em 8 horas de reação. A partir daí, cai rapidamente à medida que essa concentração é aumentada.

Figura 12. (a) Produção photocatalítica de hidrogênio vs. tempo de reação (até 8 horas) usando o P25 (catalisador) carregado com 0,5% m/m de Pt (cocatalisador), pH a 6,2 e diferentes concentrações de metanol, expressas em % (v/v): (■) 0; (●) 5; (▲) 20; (▼) 35; (◆) 50; (◀) 65; (►) 80. (b) Produção de H₂ em 8 horas de reação, em função da concentração de metanol em % (v/v). Fonte: autor.



Analisando a variação obtida pode-se verificar que a presença de metanol como reagente de sacrifício é indispensável, uma vez que em sua ausência não foi detectada a evolução de hidrogênio. Entre 5 e 50% v/v observa-se um incremento no desempenho do processo graças, provavelmente, à maior disponibilidade de espécies a serem oxidadas. A elevada densidade eletrônica na superfície do catalisador eletronicamente excitado, favorecida pela captura dos elétrons excitados pelo cocatalisador, minimizando a taxa de recombinação dos portadores de carga, favorece a redução do próton em H₂ (Gomathisankara *et al.*, 2013; Lyubinaa *et al.*, 2013).

O uso de concentrações muito elevadas do reagente de sacrifício, como acontece quando foi utilizado 80% v/v de metanol (Figura 12b), acarretou em perda de eficiência da reação, muito provavelmente pela saturação dos sítios ativos e porque o excesso de metanol pode induzir reações paralelas que acabam por consumir espécies ativas capazes de promover a oxidação, sem que este fim seja alcançado.

A Tabela 6 apresenta a TPH, permitindo uma comparação numérica entre os dados obtidos nos ensaios a diferentes concentrações de metanol. Observa-se uma diferença de 528% entre a menor (1,57 mmol h⁻¹ com 5% v/v de metanol) e a maior (9,86 mmol h⁻¹ com 50% v/v de metanol) TPH, evidenciando a influência da concentração de metanol na eficiência do processo. Avaliando as TEPH obtidas, pode-se destacar a melhor eficiência usando o sistema proposto no presente estudo. Melián e colaboradores obtiveram uma taxa específica de produção de hidrogênio de 1,1 mmol h⁻¹ g⁻¹ utilizando 100 mg L⁻¹ do catalisador comercial TiO₂

KR, 25% de metanol, pH corrigido para 5 e sob irradiação de duas lâmpadas Philips Solarium HB175 de 415 W equipadas com tubos fluorescentes Philips CLEO (Melian *et al.*, 2013a). Além disso, comparações com trabalhos utilizando outros reagentes de sacrifício também foram realizadas. Slamet e colaboradores obtiveram a TEPH de $208 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ utilizando nanotubos de TiO_2 dopados com nitrogênio e platina, 50% v/v de glicerol e lâmpada de mercúrio (HPL-N) 250 W (Slamet *et al.*, 2013). Em outro estudo, Gomathisankar e colaboradores obtiveram TEPH de $1,41 \text{ mmol h}^{-1} \text{g}^{-1}$, $0,33 \text{ mmol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ e $0,08 \text{ mmol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ variando o cocatalisador (respectivamente Pd^{2+} , Au^{3+} e Rh^{2+}) em sistemas contendo TiO_2 P25, 15% v/v de glicose e lâmpada de LED (365 nm) (Gomathisankar *et al.*, 2013). O pH não foi informado em nenhum dos casos. O melhor resultado obtido neste estudo da influência da concentração metanol ($131,42 \text{ mmol h}^{-1} \text{g}^{-1}$) é muito superior ao valor reportado por esses autores, denotando que os experimentos foram executados em condições otimizadas e em escala aumentada.

Tabela 6. Taxa de produção de hidrogênio (TPH) e taxa específica de produção de hidrogênio (TEPH), calculadas para os ensaios realizados com diferentes concentrações de metanol. Fonte: autor.

Metanol % (v/v)	TPH em 8h (mmol h ⁻¹)	TEPH (mmol h ⁻¹ g ⁻¹)
0	-	-
5	1,57	20,95
20	4,15	55,36
35	5,08	55,37
50	9,86	131,42
65	8,06	107,45
80	1,32	17,67

4.6. Uso de reagentes de sacrifício alternativos

Em estudos sobre produção fotocatalítica de H₂, geralmente uma quantidade considerável de reagente de sacrifício é usada (Wender *et al.*, 2011; Wu *et al.*, 2011; Schneider e Bahnemann, 2013; Slamet *et al.*, 2013; Kandiel *et al.*, 2014). É evidente que tal abordagem, embora favoreça o processo global, acaba por ser inviável do ponto de vista econômico, dado o custo inerente a esses compostos. No entanto, se poluentes orgânicos puderem ser usados como doadores de elétron para a produção de H₂, o processo global pode se tornar viável, favorecendo o desenvolvimento de tecnologias baseadas em fotocatálise solar que combinem o tratamento de águas residuárias com a produção de H₂, compensando o custo global do tratamento de águas com a produção de H₂ como combustível.

Estudos neste sentido têm sido reportados mais recentemente (Patsoura *et al.*, 2007; Daskalaki *et al.*, 2010; Kim *et al.*, 2012; Shaban, 2013). Merece destaque o trabalho de Kim et al. (Kim *et al.*, 2012), onde reportaram a produção simultânea de H₂ com a degradação de poluentes orgânicos (uréia e 4-clorofenol) via fotocatálise mediada por TiO₂ modificado com íons fluoreto ou fosfato, na presença de metais nobres como co-dopantes (Pt, Pd, Au, Ag, Cu, ou Ni).

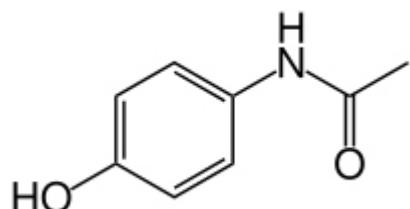
Nesse sentido, no presente trabalho foram iniciados estudos no sentido de substituir o metanol por reagentes de sacrifício alternativos sem, no entanto, introduzir alterações no catalisador TiO₂ P25, a não ser sua impregnação com platina. O metanol, por seu valor comercial e uso como combustível é um reagente de sacrifício economicamente inviável para a produção comercial de H₂ por via fotocatalítica.

Foram selecionados como possíveis reagentes de sacrifício um lignossulfonato de sódio, produto da polpação da madeira (Fengel e Wegener, 1984) para produção de celulose e papel, presente em efluentes dessas indústrias (Machado *et al.*, 2003; Sattler *et al.*, 2004), e o paracetamol, um contaminante emergente, detectado em estações de tratamento de esgoto (ETE), águas superficiais e até mesmo em água potável (Trovó *et al.*, 2008).

Em geral, produtos farmacêuticos como o paracetamol são contaminantes persistentes à degradação natural no ambiente (Matamoros e Bayona, 2006; Kümmerer, 2009; Kümmerer, 2009b; Homem e Santos, 2011) A despeito da baixa concentração desses contaminantes, sua continua introdução no ambiente ecossistemas e consequentemente à vida humana e animal (González *et al.*, 2009; Kümmerer, 2009; Kümmerer, 2009b).

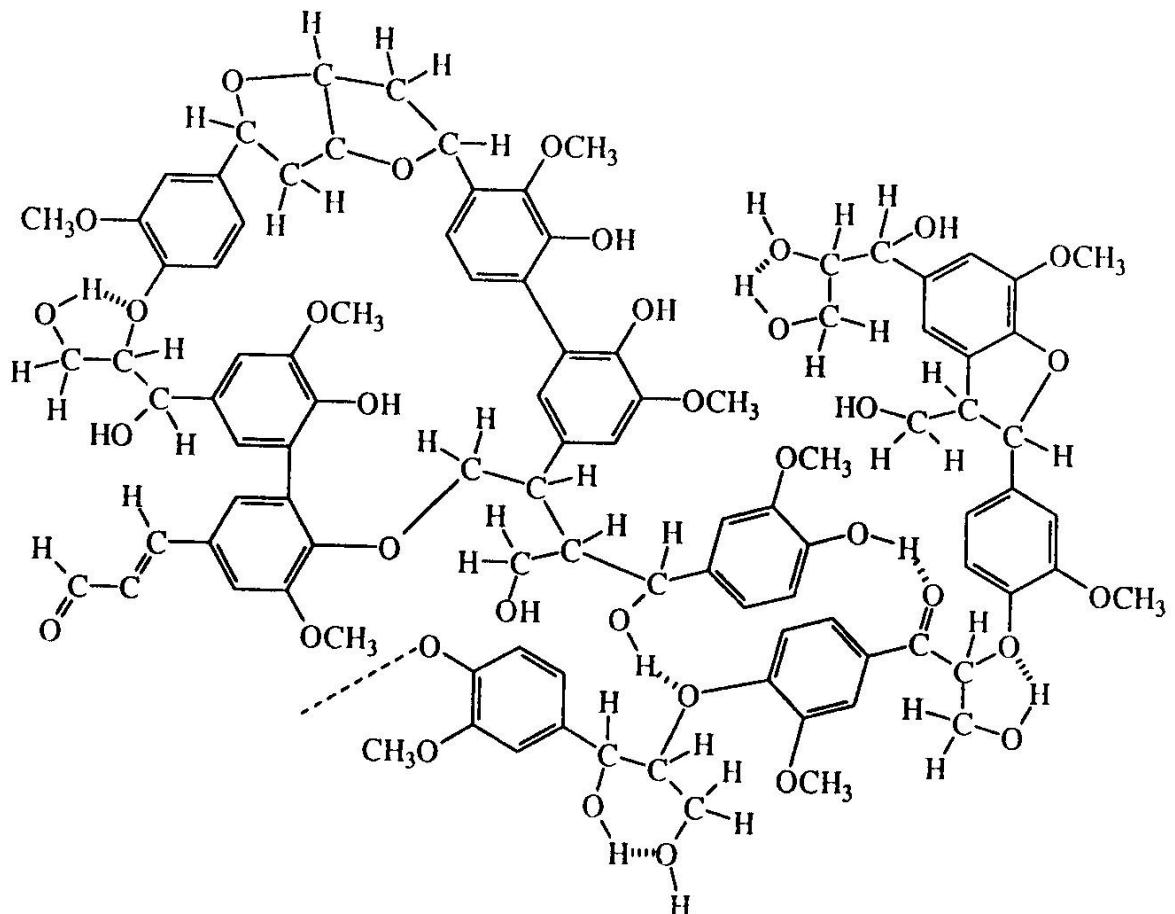
O composto *N*-acetil-p-aminofenol, comumente chamado de paracetamol – PCT (Figura 13), vem sendo frequentemente detectado em amostras ambientais (Nikolaou *et al.*, 2007; Vulliet *et al.*, 2009). Estudos usando Processos Oxidativos Avançados (POA) tem sido propostos como técnicas promissoras para o tratamento de poluentes orgânicos recalcitrantes e perigosos em águas residuárias. Particularmente, estudos envolvendo fotocatálise heterogênea e processo foto-Fenton têm sido propostos para promover a eliminação do PCT (Radjenovića *et al.*, 2009; Aguilar *et al.*, 2011; Moctezuma *et al.*, 2012; Trovó *et al.*, 2012; Jagannathana *et al.*, 2013).

Figura 13. Representação da estrutura química do paracetamol. Fonte: autor.



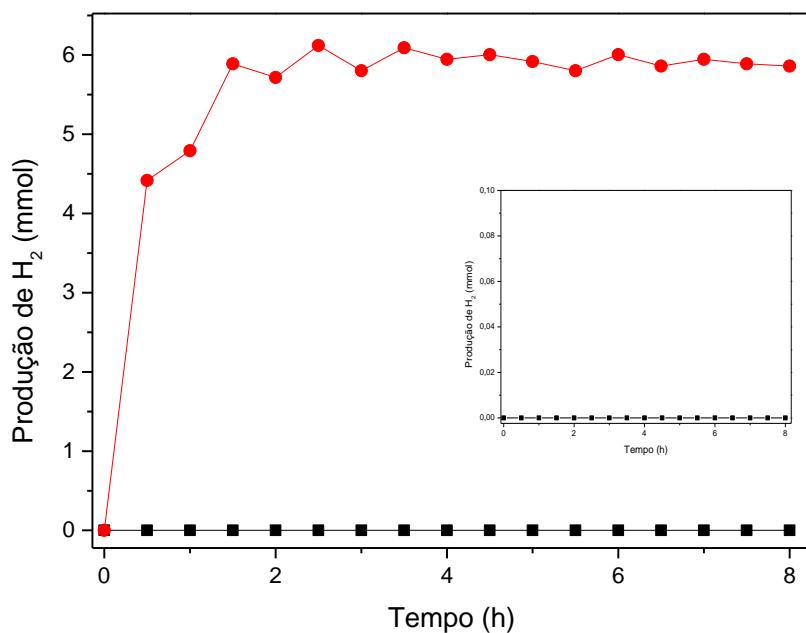
Quanto aos lignossulfonatos, estes podem ser produzidos em certos processos de polpação, onde a madeira é tratada com reagentes químicos específicos que degradam tanto alguns açúcares como as ligninas, produzindo derivados solúveis no licor de cozimento (Dos Santos e Curvelo, 2014). Os lignossulfonatos são compostos químicos de elevada massa molecular, derivados da lignina (Figura 14), onde certos grupos fenólicos foram sulfonados, conferindo a esses materiais boa solubilidade em meio aquoso. Em função da sua intensa cor marrom e da sua baixa biodegradabilidade acabam sendo poluentes indesejáveis por ser capaz de comprometer processos fotossintéticos da biota aquática (Fengel e Wegener, 1984; Adams, 1988).

Figura 14. Estrutura proposta para um fragmento de lignina. As ligninas são constituídas por estruturas fenólicas ramificadas que conferem às madeiras resistência mecânica e à ação de microorganismos (Infoescola, 2015).



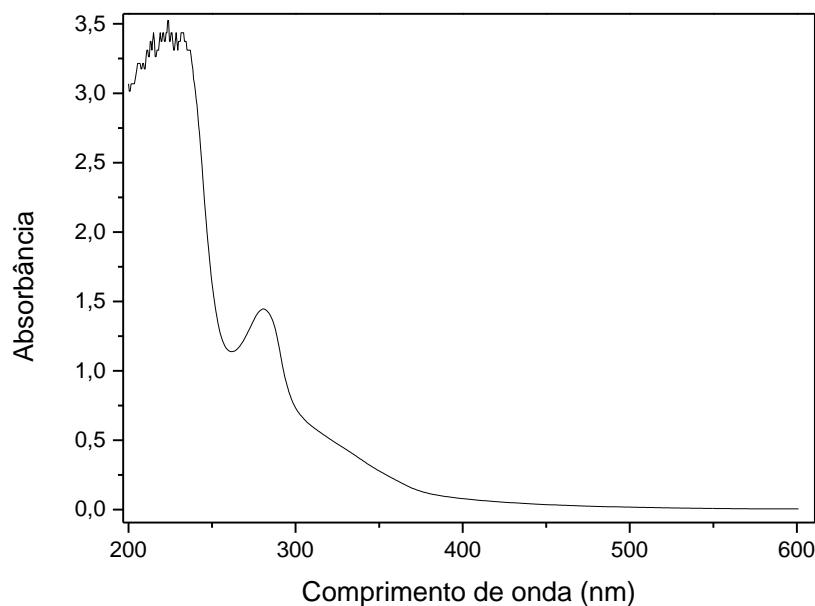
A Figura 15 apresenta a produção fotocatalítica de H₂ obtida usando lignossulfonato de sódio ou paracetamol como reagentes de sacrifício.

Figura 15. (a) Produção fotocatalítica de hidrogênio vs. tempo de reação (até 8 horas) usando o P25 (catalisador) carregado com 0,5% m/m de Pt (cocatalisador) a pH 6,2, utilizando (■) 0,2% (m/v) lignossulfonato de sódio e (●) 2,6 g L⁻¹ de paracetamol como reagente de sacrifício. Inserto: Detalhamento da curva utilizando 0,2% (m/v) lignossulfonato de sódio. Fonte: autor.



Com o lignossulfonato de sódio (LSS), os ensaios foram conduzidos variando a concentração na faixa de 0,20 – 2,0 % m/v. Mesmo com o nível de diluição usado, a solução apresentava coloração marrom-escura, o que provavelmente acabou por comprometer o acesso de fótons capazes de excitar o catalisador, em razão do chamado *efeito filtro* (Espindola, 2010), comprometendo o processo, conforme apresentado na Figura 15 – Inserto. O espectro ultravioleta-visível do LSS, utilizado neste trabalho (Figura 16), demonstra o forte efeito de filtração da luz, pela expressiva absorção eletrônica desse composto, cobrindo praticamente de menos que 200 nm a todo o espectro visível e parte do infravermelho próximo.

Figura 16. Espectro UV-VIS de uma solução aquosa contendo 0,2% (m/v) lignossulfonato de sódio em pH 6,2 de 200 a 600 nm. Fonte: autor.



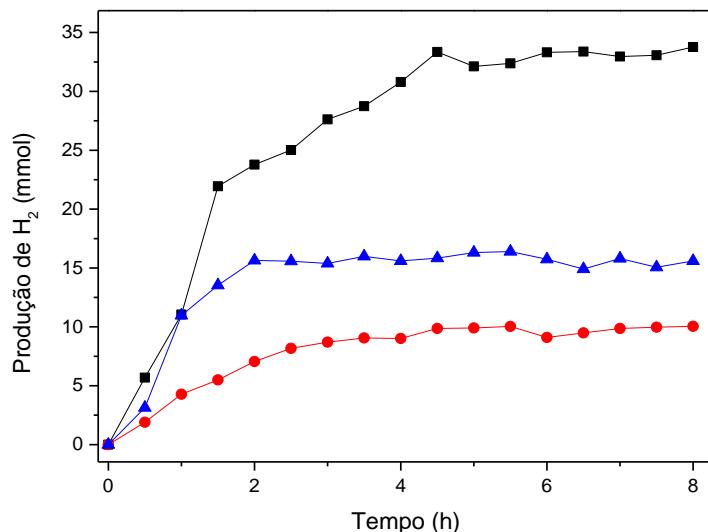
Diferente do LSS, H₂ foi produzido quando paracetamol foi usado como reagente de sacrifício, o que o torna um composto promissor para processos fotocatalíticos combinando a degradação de um poluente orgânico com a produção de H₂. Embora a evolução de H₂ possa ser considerada baixa, em torno de 5,86 mmol (TPH 0,73 mmol h⁻¹ e TEPH 9,76 mmol h⁻¹ g⁻¹) produzidos com 8 horas de reação, na comparação com os resultados obtidos neste trabalho com o uso de metanol como reagente de sacrifício, o resultado é animador, apontando para a possibilidade de otimização do processo.

4.7. Outros catalisadores

A eficiência dos catalisadores M02 e M19 na evolução de hidrogênio foi avaliada, Figura 17, utilizando 20% (v/v) de metanol e pH inicial ajustado para 6,2. Essas condições foram escolhidas para comparação dos resultados com os dados disponíveis para o P25. Um estudo do efeito do pH para as reações envolvendo o M02 e o M19, bem como a determinação do pH do ponto de carga zero para esses catalisadores, não contemplados no presente trabalho, fazem-se necessários para uma melhor comparação entre os resultados obtidos usando o P25 e

esses catalisadores, e para fins de otimização. Em geral, até então, a produção de H₂ utilizando catalisadores comerciais (4,15 mmol h⁻¹ g⁻¹) supera a produção com catalisadores sintetizados em laboratório (Melian *et al.*, 2013b). Os resultados obtidos se enquadram nesta afirmação (Figura 17 e Tabela 7), o catalisador M02 (1,25 mmol h⁻¹ g⁻¹), constituído por anatase e com área superficial 49 m² g⁻¹, similar à do P25 (41 m² g⁻¹), e o M19 (2,03 mmol h⁻¹ g⁻¹), constituído por anatase e broquita, cuja área superficial foi estimada em 164 m² g⁻¹, obtiveram menores taxas específicas de produção de hidrogênio, o que pode ser atribuído ao elevado nível de agregação desses materiais e ao desconhecimento de parâmetros úteis para o uso de condições otimizadas, como o pH_{pcz} desses materiais (Patrocínio *et al.*, 2015).

Figura 17. Produção fotocatalítica de hidrogênio vs. tempo de reação (até 8 horas) usando os TiO₂ (■) P25; (●) M02 e (▲) M19 como catalisadores, carregados com 0,5% m/m de Pt (cocatalisador), 20% (v/v) de metanol (reagente de sacrifício) a pH 6,2. Fonte: autor.



O efeito da estrutura cristalina sobre a eficiência fotocatalítica tem sido um tema bastante explorado (Porter *et al.*, 1999; Amano *et al.*, 2010; Chiarello *et al.*, 2011; Kandiel *et al.*, 2013; Melian *et al.*, 2013b; Tay *et al.*, 2013; Tobaldi *et al.*, 2013; Mutuma *et al.*, 2015). A banda de condução da broquita é aproximadamente 0,14 eV menor que a da anatase, impondo uma barreira energética para o retorno do elétron excitado para a banda de valência (Kandiel *et al.*, 2010). Além disso, têm-se mostrado que catalisadores com presença de heterofases acabam por exibir um efeito eficiente na supressão da recombinação dos portadores de carga fotoinduzidos

(Gombac *et al.*, 2010; Ismail *et al.*, 2010; Chiarello *et al.*, 2011; Kandiel *et al.*, 2013; Li *et al.*, 2013; Tay *et al.*, 2013; Li *et al.*, 2014d; Liu *et al.*, 2014c; Park *et al.*, 2014). Dessa maneira, as heterofases anatase-rutilo e anatase-broquita têm apresentado maior eficiência na produção de hidrogênio do que o TiO₂ com apenas uma fase presente (Liu *et al.*, 2014c). Liu e colaboradores (2014) demonstraram que uma baixa porcentagem de anatase nos catalisadores com heterofase resulta em efeito negativo sobre a atividade do photocatalisador.

Estes estudos fornecem os principais indícios que justificam o melhor desempenho do M19 perante o M02, uma vez que o TiO₂ M19 é composto por uma heterofase anatase-broquita, enquanto o TiO₂ M19 é formado apenas por anatase. Além disso, o catalisador M19 apresenta maior área superficial e porosidade frente ao M02, podendo dessa forma, abrigar um maior número de sítios ativos reacionais.

Com relação à menor eficiência do M19 frente ao P25, isto parece estar relacionado à maior quantidade de defeitos na estrutura cristalina do M19, em virtude da elevada porcentagem de broquita, o que acaba por favorecer a recombinação dos portadores de carga (Patrocinio *et al.*, 2015). Por outro lado, a elevada área superficial desse catalisador acaba por compensar em parte esse efeito.

4.8. Uso de compósitos TiO₂/Ftalocianina de Zinco na produção de H₂

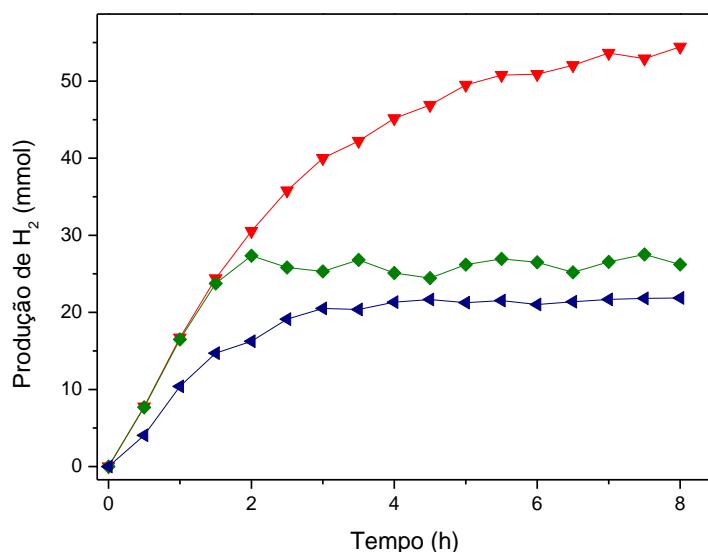
Nesta etapa do estudo, avaliou-se o potencial de compósitos baseado na associação, por adsorção, de TiO₂ com ftalocianina de zinco (FtZn), preparados de forma similar à reportada por Machado e colaboradores (Machado *et al.*, 2008b). Estes são capazes de melhorar processos photocatalíticos, sobretudo com o aproveitamento de radiação solar no visível, tendo em vista a capacidade de fotossensitização proporcionada pela ftalocianina de zinco, a qual, além de disponibilizar elétrons à banda de condução do TiO₂, pode prover uma menor energia de *band gap*, quando associada ao TiO₂ (Machado *et al.*, 2008b).

Batista e colaboradores reportaram uma E_g igual a 2,7 eV para compósitos contendo diferentes percentagens em massa de ftalocianina de zinco, e uma banda de absorção acentuada a partir de 460 nm, estendendo-se para o infravermelho próximo, e com uma absorção intensa a 683 nm, relacionada a um deslocamento para o vermelho da banda Q da FtZn (Batista *et al.*, 2013).

Em um primeiro momento, as suspensões contendo compósitos baseados na associação de FtZn e os óxidos TiO₂ P25, M02 e M19, tiveram, para comparação, o pH ajustado para 6,2, pH_{pcz} do P25 (Hoffmann *et al.*, 1995), já que, dentre os compósitos estudados, o pH_{pcz} só foi estimado, até o momento, para o P25/FtZn (Batista *et al.*, 2013), que apresenta um valor igual a 5,5. Um estudo do efeito do pH sobre a evolução de H₂, bem como a determinação do pH_{pcz} para estes outros compósitos, faz-se, portanto, necessário, de modo que os parâmetros de evolução de H₂ para esses compósitos sejam otimizados.

O compósito TiO₂/FtZn 2,5% m/m, formado pela associação por adsorção 2,5% m/m de ftalocianina de zinco no óxido de titânio (Machado *et al.*, 2008b) apresentou boa resposta quanto à evolução de H₂, quando comparada ao TiO₂ puro. A TPH para os compósitos utilizando os catalisadores P25, M02 e M19 aumentou respectivamente 61%, 170% e 34% na comparação com os catalisadores puros, Tabela 13. Assim, o uso dos compósitos em questão pode ser uma alternativa promissora para a produção de hidrogênio, Figura 18 e Tabela 13.

Figura 18. Produção fotocatalítica de hidrogênio vs. tempo de reação (até 8 horas) usando os compósitos (▼) TiO₂ P25/FtZn 2,5% m/m; (◆) TiO₂ M02/FtZn 2,5% m/m; (◀) TiO₂ M19/FtZn 2,5% m/m como catalisadores, carregados com 0,5% m/m de Pt (cocatalisador), 20% (v/v) de metanol (reagente de sacrifício) a pH 6,2. Fonte: autor.



É possível notar que os compósitos P25/FtZn 2,5% m/m e M02/FtZn 2,5% m/m obtiveram incrementos na eficiência, respectivamente, em torno de 2 e 5 maiores em relação ao

compósito M19/FtZn 2,5% m/m. Este resultado pode ser atribuído à capacidade da ftalocianina de zinco de injetar elétrons na banda de condução do TiO₂ quando eletronicamente excitadas. (Wang e Chang, 2014; Xin *et al.*, 2015) (Ino *et al.*, 2005; Machado *et al.*, 2008b; Xin *et al.*, 2015). Com este processo, elétrons são disponibilizados na BC para a redução de íons H⁺, originando hidrogênio (Equação 7).

Dentre os compósitos, a resposta apresentada utilizando o M19, ao contrário do observado para os catalisadores puros, foi pior frente ao M02. A razão para isto é provavelmente devido à característica dos materiais produzidos. Enquanto os compósitos preparados com o P25 e o M02 possuem visualmente coloração homogênea, sugerindo uma melhor distribuição da FtZn nas superfícies das partículas de TiO₂ (Machado *et al.*, 2008b), o compósito baseado no M19 não mostrou o mesmo resultado, sugerindo a formação de regiões mais agregadas em termos do fotossensitizador, mesmo após tentativas de melhorar a distribuição da FtZn, sugerindo o recobrimento desigual do M19 pela FtZn. Esse recobrimento desigual pode ter comprometido a injeção de elétrons à banda de condução do semicondutor em função de uma maior velocidade de aniquilação exciton-éxciton, conforme sugerido por (Machado *et al.*, 2008b).

Tabela 7. Velocidade de produção de hidrogênio (TPH) e velocidade específica máxima de produção de hidrogênio (TEPH) calculadas para os ensaios realizados com diferentes catalisadores e compósitos, a pH 6,2. Fonte: autor.

Catalisador	TPH em 8h (mmol h ⁻¹)	TEPH (mmol h ⁻¹ g ⁻¹)
P25	4,15	55,36
M02	1,25	16,62
M19	2,03	27,02
P25/FtZn	6,68	89,13
M02/FtZn	3,37	44,92
M19/FtZn	2,72	36,32

Com relação às TEPH, Yan e colaboradores obtiveram uma taxa específica máxima de produção de hidrogênio de $2,5 \text{ mmol h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ utilizando PdS em associação com CdS carregado com platina, utilizando uma lâmpada de Xe de 300W (Yan *et al.*, 2009). Esta associação, assim como aconteceu com compósito empregado no presente trabalho, resultou em expressiva melhoria da eficiência de produção de H_2 frente ao CdS apenas carregado com platina, com o qual se alcançou uma taxa de produção de H_2 de apenas $0,4 \text{ mmol h}^{-1} \text{ g}^{-1}$. Note-se que os TEPH estimados a partir da ação de qualquer um dos compósitos preparados neste estudo são superiores ao obtido pela combinação PdS/CdS.

5. CONCLUSÃO

Através dos ensaios de produção de hidrogênio conduzidos em 13,5 horas utilizando o TiO_2 comercial P25 Degussa (Evonick), foi possível distinguir ao menos duas etapas no processo: a de iniciação, atingindo cerca de $7,60 \text{ mmol h}^{-1}$ e a de propagação, caracterizada por uma queda na taxa de produção de hidrogênio a valores em torno de $2,0 \text{ mmol h}^{-1}$. A partir daí, o estudo prosseguiu com a redução do tempo de experimento para 8 horas, considerado satisfatório para a visualização da evolução de hidrogênio.

Em seguida, a influência de duas das variáveis que afetam a eficiência do processo photocatalítico foi avaliada: o pH e a concentração de reagente de sacrifício. Dentre os pH testados, notou-se que a maior taxa de produção ($4,15 \text{ mmol h}^{-1}$) ocorreu a pH 6,2. Avaliando a concentração de metanol, observou-se o incremento no desempenho do processo para concentrações de metanol até 50% (v/v). Além dessa concentração a tendência observada foi de perda de desempenho.

Foram realizados ensaios substituindo o metanol pelo lignossulfonato de sódio (LSS) e por paracetamol. A presença do LSS comprometeu a produção de hidrogênio em razão do forte efeito filtro. Com o paracetamol observou-se uma baixa evolução de H_2 , em comparação ao uso de metanol, com a produção de $5,86 \text{ mmol}$ ($\text{TPH} = 0,73 \text{ mmol h}^{-1}$ e $\text{TEPH} 9,76 \text{ mmol h}^{-1} \text{ g}^{-1}$) em 8 horas de reação. Na comparação com os resultados obtidos neste trabalho, com o uso de metanol como reagente de sacrifício, o resultado é animador, apontando para a possibilidade de otimização do processo.

Nos ensaios de produção photocatalítica de hidrogênio utilizando variantes do TiO_2 sintetizados no LAFOT-CM, os TiO_2 M02 e M19, observou-se uma maior eficiência quando o M19 foi empregado ($2,03 \text{ mmol h}^{-1}$), na comparação com o M02 ($1,25 \text{ mmol h}^{-1}$), embora os resultados apresentados tenham sido inferiores aos obtidos quando o P25 foi utilizado ($4,15 \text{ mmol h}^{-1}$).

Estudando a associação, via adsorção, dos catalisadores estudados com ftalocianina de zinco, foram observados acréscimos de eficiência frente aos catalisadores puros, de 61%, 170% e 34% respectivamente para os compósitos P25/FtZn 2,5% m/m, M02/FtZn 2,5% m/m e M19/FtZn 2,5% m/m.

É importante ressaltar que os resultados obtidos no presente trabalho foram superiores aos trabalhos semelhantes reportados na literatura. Ao longo da Seção 4, a TEPH dos ensaios

foi constantemente comparada aos trabalhos disponíveis no acervo bibliográfico consultado. A razão para tal sucesso, pode ser atribuída à proposta do grupo LAFOT-CM no projeto de um reator com maior capacidade volumétrica e, do uso de condições otimizadas específicas ao sistema em questão. Além disso, a inserção da ftalocianina de zinco mostrou ser bastante promissora para a evolução de H₂ por via fotocatalítica.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O presente trabalho contemplou a obtenção de um sistema funcional para a evolução de hidrogênio, de modo que a verificação da influência de determinados parâmetros pudesse ser avaliada. Os resultados sugerem recomendações que podem ser seguidas para facilitar os próximos trabalhos desenvolvidos nessa linha de pesquisa:

- Embora algumas variáveis resultem em tempo menor para que a taxa de reação caia, o tempo do ensaio adequado para observar o perfil de crescimento e estabilização da produção do hidrogênio se dá em torno de 8 horas;
- A escolha do pH do meio deverá ser precedida da determinação do ponto de carga zero do catalisador utilizado;
- A concentração de metanol com melhor resposta para a produção fotocatalítica de hidrogênio se dá em torno de 50% v/v, no entanto, para volumes elevados de solução, esta concentração mostra-se inviável economicamente. Assim, os ensaios requerem um estudo de viabilidade prévia em função do volume para a escolha da melhor concentração a ser utilizada;
- O uso de catalisadores sintetizados deve levar em consideração a dispersão dos mesmos. Uma etapa adicional de espalhamento dos agregados (via sonicação, por exemplo) pode ser necessária;
- O uso de TiO₂ associado à ftalocianina de zinco (compósito) melhora a eficiência do processo de evolução de hidrogênio.

Além disso, há ainda sugestões de novos estudos:

- Faz-se necessário determinar aspectos referentes ao método de redução da platina utilizado neste trabalho. Dados da literatura mostram que variáveis como tempo de ensaio e intensidade luminosa alteram o tamanho e o estado de oxidação das partículas de platina reduzidas. Com o intuito de controlar estes parâmetros, alguns pesquisadores efetuam a redução da platina em etapa adicional e anterior ao ensaio fotocatalítico da produção de hidrogênio. No presente trabalho esta redução é concomitante ao ensaio, e faltam ainda informações quanto à caracterização das partículas de platina necessárias para a otimização dessa variável;

- Embora a concentração de catalisador P25 utilizada no presente trabalho tenha sido otimizada anteriormente para sistemas fotocatalíticos, estudos têm mostrado que diferentes variações do TiO₂ podem apresentar concentrações ótimas diferentes, bem como utilização de diferentes percentuais de platina em função da área superficial ou da dispersão obtida. Assim, novos catalisadores com alto potencial podem ser submetidos à novas otimizações;
- Já existem sistemas fotocatalíticos sendo propostos que substituem a platina, embora com perda de eficiência, por metais economicamente mais viáveis, além de catalisadores que apresentam atividade sem o uso de cocatalisadores. Faz-se necessário, portanto, investir neste estudo;
- Prosseguir com a avaliação da eficiência de reagentes de sacrifício alternativos, visando a substituição do metanol;
- Propor uma nova arquitetura de reator que permita ensaios utilizando a radiação solar.

7. REFERÊNCIAS

- ABAZARI, R.; MAHJOUB, A. R.; SANATI, S. A facile and efficient preparation of anatase titania nanoparticles in micelle nanoreactors: morphology, structure, and their high photocatalytic activity under UV light illumination. **Rsc Advances**, v. 4, n. 99, p. 56406-56414, 2014. ISSN 2046-2069.
- ACAR, C.; DINCER, I.; ZAMFIRESCU, C. A review on selected heterogeneous photocatalysts for hydrogen production. **International Journal of Energy Research**, v. 38, n. 15, p. 1903-1920, 2014. ISSN 0363-907X.
- ADAMS, J. H. **Environmental effects of applying lignosulfonate to roads**. DAISHOWA CHEMICALS INC Research & Development. 1988
- AGUILAR, C. A. et al. Photocatalytic Degradation of Acetaminophen. **International Journal of Environmental Research** v. 5, n. 4, p. 1071-1078, 2011.
- AHMED, A. Y. et al. Photocatalytic and photoelectrochemical oxidation mechanisms of methanol on TiO₂ in aqueous solution. **Applied Surface Science**, v. 319, p. 44-49, 2014a. ISSN 0169-4332.
- AHMED, L. M. et al. Role of Platinum Deposited on TiO₂ in Photocatalytic Methanol Oxidation and Dehydrogenation Reactions. **International Journal of Photoenergy**, v. 2014, 2014b. ISSN 1110-662X.
- AHMED, M. H.; BYRNE, J. A.; KEYES, T. E. Investigation of the inhibitory effects of TiO₂ on the beta-amyloid peptide aggregation. **Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications**, v. 39, p. 227-234, 2014c. ISSN 0928-4931.
- AMANO, F. et al. Highly Active Titania Photocatalyst Particles of Controlled Crystal Phase, Size, and Polyhedral Shapes. **Topics in Catalysis**, v. 53, n. 7-10, p. 455-461, 2010. ISSN 1022-5528.
- ANICIJEVIC, D. D. V. et al. Is platinum necessary for efficient hydrogen evolution? - DFT study of metal monolayers on tungsten carbide. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 36, p. 16071-16079, 2013. ISSN 0360-3199.
- ANTONELLO, A. et al. Photocatalytic remediation of indoor pollution by transparent TiO₂ films. **Catalysis Today**, v. 230, p. 35-40, 2014. ISSN 0920-5861.
- BAKARDJIEVA, S. et al. Photoactivity of anatase-rutile TiO₂ nanocrystalline mixtures obtained by heat treatment of homogeneously precipitated anatase. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 58, n. 3-4, p. 193-202, 2005. ISSN 0926-3373.
- BAO, N. et al. Self-Templated Synthesis of Nanoporous CdS Nanostructures for Highly Efficient Photocatalytic Hydrogen Production under Visible Light. **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 1, p. 110-117, 2008.

BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALEND, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 1, p. 373-380, 1951.

BASAK, N. et al. Photofermentative molecular biohydrogen production by purple-non-sulfur (PNS) bacteria in various modes: The present progress and future perspective. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 13, p. 6853-6871, 2014. ISSN 0360-3199.

BATISTA, P. S. et al. Quantum Efficiency of Hydroxyl Radical Formation in a Composite Containing Nanocrystalline TiO₂ and Zinc Phthalocyanine, and the Nature of the Incident Radiation. **Journal of Materials Science Research**, v. 2, n. 3, p. 82-94, 2013. ISSN 1927-0585.

BLOH, J. Z.; DILLERT, R.; BAHNEMANN, D. W. Zinc Oxide Photocatalysis: Influence of Iron and Titanium Doping and Origin of the Optimal Doping Ratio. **Chemcatchem**, v. 5, n. 3, p. 774-778, 2013. ISSN 1867-3880.

BODDIEN, A. et al. Iron-Catalyzed Hydrogen Production from Formic Acid. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n. 26, p. 8924-8934, 2010. ISSN 0002-7863.

BOGDAN, J.; PLAWINSKA-CZARNAK, J.; ZARZYNSKA, J. Nanomaterials in medicine - properties of titanium dioxide and perspectives for its application in cancer therapy. **Medycyna Weterynaryjna-Veterinary Medicine-Science and Practice**, v. 71, n. 1, p. 18-23, 2015. ISSN 0025-8628.

BOWKER, M. et al. The Photocatalytic Window: Photo-Reforming of Organics and Water Splitting for Sustainable Hydrogen Production. **Catalysis Letters**, v. 145, n. 1, p. 214-219, 2015. ISSN 1011-372X.

BRETSCHGER, L. Population Growth and Natural-Resource Scarcity: Long-Run Development under Seemingly Unfavorable Conditions. **Scandinavian Journal of Economics**, v. 115, n. 3, p. 722-755, 2013. ISSN 0347-0520.

BUEHLER, N.; MEIER, K.; REBER, J. F. Photochemical hydrogen production with cadmium sulfide suspensions. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 88, n. 15, p. 3261-3268, 1984.

CHIARELLO, G. L. et al. Effect of titanium dioxide crystalline structure on the photocatalytic production of hydrogen. **Photochemical & Photobiological Sciences**, v. 10, n. 3, p. 355-360, 2011. ISSN 1474-905X.

COCKERHAM, R. G.; PERCIVAL, G. Production of High Btu Gas from Light Petroleum Distillate by Low Temperature Catalytic Steam Reforming. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 5, n. 3, p. 253-257, 1966. ISSN 0196-4305.

CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-Ray Diffraction**. United States of America: Addison-Wesley Publishing Company Inc., 1956.

DASKALAKI, V. M. et al. Solar light-responsive Pt/CdS/TiO₂ photocatalysts for hydrogen production and simultaneous degradation of inorganic or organic sacrificial agents in wastewater. **Environmental Science & Technology**, v. 44, n. 19, p. 7200–7205, 2010.

DOS SANTOS, F.; CURVELO, A. A. S. Development and Characterization of Hybrid Materials Based on Biodegradable PLA Matrix, Microcrystalline Cellulose and Organophilic Silica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 24, n. 5, p. 49-58, 2014.

ELSHARNOUBY, O. et al. A critical literature review on biohydrogen production by pure cultures. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 12, p. 4945-4966, 2013. ISSN 0360-3199.

ESPINOLA, J. D. S. **Produção fotocatalítica de hidrogênio a partir de soluções de etanol em água**. 2010. 114 (Mestrado). Escola de Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química., Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

FENG, S. et al. Projected climate regime shift under future global warming from multi-model, multi-scenario CMIP5 simulations. **Global and Planetary Change**, v. 112, p. 41-52, 2014. ISSN 0921-8181.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions**. Berlim: Walter de Gruyter, 1984.

FOO, W. J.; ZHANG, C.; HO, G. W. Non-noble metal Cu-loaded TiO₂ for enhanced photocatalytic H₂ production. **Nanoscale**, v. 5, n. 2, p. 759-764, 2013. ISSN 2040-3364.

FRANÇA, M. D. **Síntese e caracterização de óxidos semicondutores com atividade fotocatalítica ampliada, para aplicação em fotocatálise heterogênea solar**. 2015. (Doutorado). Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia

FRYMIER, P.; LE, R. Direct photobiological hydrogen production using cyanobacterial photosystem I. **Abstracts of Papers of the American Chemical Society**, v. 245, 2013. ISSN 0065-7727.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. **Nature**, v. 238, n. 5358, p. 37-38, 1972. ISSN 0028-0836.

GEOSITES. 2015. Disponível em: < <http://www.brasilescola.com/quimica/eletrolise-agua.htm> >. Acesso em: 23/04/2015.

GHIRARDI, M. L. Photobiological H₂ Production: Theoretical Maximum Light Conversion Efficiency and Strategies to Achieve It. **Renewable Fuels from Sunlight and Electricity**, v. 50, n. 49, p. 47-50, 2013. ISSN 1938-5862.

GOMATHISANKAR, P. et al. Photocatalytic hydrogen production with aid of simultaneous metal deposition using titanium dioxide from aqueous glucose solution. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 14, p. 5517-5524, 2013. ISSN 0360-3199.

GOMBAC, V. et al. CuOx-TiO₂ Photocatalysts for H-2 Production from Ethanol and Glycerol Solutions. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 114, n. 11, p. 3916-3925, 2010. ISSN 1089-5639.

GONZÁLEZ, O. et al. Application of solar advanced oxidation processes to the degradation of the antibiotic sulfamethoxazole. **Photochemical & Photobiological Sciences**, v. 8, n. 7, p. 1032-1039, 2009.

GREENPEACE. Energy Revolution 2014. Disponível em: <<http://www.greenpeace.org/usa/en/media-center/reports/energy-revolution-2014/>>. Acesso em: 16/04/2014.

GUZMAN, F.; CHUANG, S. S. C.; YANG, C. Role of Methanol Sacrificing Reagent in the Photocatalytic Evolution of Hydrogen. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 1, p. 61-65, 2013.

HALDORAI, Y. et al. Highly efficient hydrogen production via water splitting using Pt@MWNT/TiO₂ ternary hybrid composite as a catalyst under UV-visible light. **Synthetic Metals**, v. 199, p. 345-352, 2015. ISSN 0379-6779.

HAY, W. W. The accelerating rate of global change. **Rendiconti Lincei-Scienze Fisiche E Naturali**, v. 25, n. 1, p. 29-48, 2014. ISSN 2037-4631.

HIDALGO, M. C. et al. Photocatalytic properties of surface modified platinised TiO₂: Effects of particle size and structural composition. **Catalysis Today**, v. 129, n. 1-2, p. 43-49, 2007. ISSN 0920-5861.

HILLERT, M. Le Chatelier's principle - Restated and illustrated with phase diagrams. **Journal of Phase Equilibria**, v. 16, n. 5, p. 403-410, 1995. ISSN 1054-9714.

HISATOMI, T.; KUBOTA, J.; DOMEN, K. Recent advances in semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 22, p. 7520-7535, 2014. ISSN 0306-0012.

HOFFMANN, M. R. et al. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 1, p. 69-96, 1995.

HOMEM, V.; SANTOS, L. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices--a review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 10, p. 2304-2347, 2011.

HUF SCHMIDT, D. et al. Enhancement of the photocatalytic activity of various TiO₂ materials by platinisation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 148, n. 1-3, p. 223-231, 2002.

HUNTINGFORD, C. Complexity and determining dangerous levels of climate impacts. **Environmental Research Letters**, v. 9, n. 1, 2014. ISSN 1748-9326.

HYDROSOL-PROJECT. 2015. Disponível em: <<http://160.40.15.244/hydrosol/>>. Acesso em: 27/02/2015.

I.A.E.A. Hydrogen Production Using Nuclear Energy, International Atomic Energy Agency. 2015. Disponível em: < <http://www-pub.iaea.org/books/IAEABooks/8855/Hydrogen-Production-Using-Nuclear-Energy> >. Acesso em: 05/03/2015.

IKUMA, Y.; BESSHO, H. Effect of Pt concentration on the production of hydrogen by a TiO₂ photocatalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 14, p. 2689-2692, 2007. ISSN 0360-3199.

INFOESCOLA. Lignina. 2015. Disponível em: < <http://www.infoescola.com/wp-content/uploads/2010/06/lignina.jpg> >. Acesso em: 17/04/2015.

INO, D. et al. Electron transfer dynamics from organic adsorbate to a semiconductor surface: Zinc phthalocyanine on TiO₂(110). **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 38, p. 18018-18024, 2005. ISSN 1520-6106.

ISMAIL, A. A.; KANDIEL, T. A.; BAHNEMANN, D. W. Novel (and better?) titania-based photocatalysts: Brookite nanorods and mesoporous structures. **Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry**, v. 216, n. 2-3, p. 183-193, 2010. ISSN 1010-6030.

JACOBSSON, T. J. et al. Sustainable solar hydrogen production: from photoelectrochemical cells to PV-electrolyzers and back again. **Energy & Environmental Science**, v. 7, n. 7, p. 2056-2070, 2014. ISSN 1754-5692.

JAGANNATHANA, M.; GRIESERB, F.; ASHOKKUMARB, M. Sonophotocatalytic degradation of paracetamol using TiO₂ and Fe³⁺. **Separation and Purification Technology**, v. 103, n. 15, p. 114–118, 2013.

JENSEN, H. et al. Determination of size distributions in nanosized powders by TEM, XRD, and SAXS. **Journal of Experimental Nanoscience**, v. 1, n. 3, p. 355-373, 2006. ISSN 1745-8080.

JEYALAKSHMI, V. et al. Titania based catalysts for photoreduction of carbon dioxide: Role of modifiers. **Indian Journal of Chemistry Section a-Inorganic Bio-Inorganic Physical Theoretical & Analytical Chemistry**, v. 51, n. 9-10, p. 1263-1283, 2012. ISSN 0376-4710.

JIANG, X. L. et al. Photocatalytic reforming of glycerol for H-2 evolution on Pt/TiO₂: fundamental understanding the effect of co-catalyst Pt and the Pt deposition route. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 5, p. 2271-2282, 2015. ISSN 2050-7488.

JIANPING, Z. et al. **Preparation of CdS/Ba_{0.4}Sr_{0.6}TiO₃ materials for photocatalytic hydrogen production** China. CN 201310490078 2014.

KANDIEL, T. A. et al. Tailored Titanium Dioxide Nanomaterials: Anatase Nanoparticles and Brookite Nanorods as Highly Active Photocatalysts. **Chemistry of Materials**, v. 22, n. 6, p. 2050–2060, 2010.

KANDIEL, T. A.; IVANOVA, I.; BAHNEMANN, D. W. Long-term investigation of the photocatalytic hydrogen production on platinized TiO₂: an isotopic study. **Energy & Environmental Science**, v. 7, n. 4, p. 1420-1425, 2014. ISSN 1754-5692.

KANDIEL, T. A. et al. Brookite versus anatase TiO₂ photocatalysts: phase transformations and photocatalytic activities. **Photochemical & Photobiological Sciences**, v. 12, n. 4, p. 602-609, 2013. ISSN 1474-905X.

KIM, H. N. et al. Cocatalyst-Free Photocatalysts for Efficient Visible-Light-Induced H-2 Production: Porous Assemblies of CdS Quantum Dots and Layered Titanate Nanosheets. **Advanced Functional Materials**, v. 21, n. 16, p. 3111-3118, 2011. ISSN 1616-301X.

KIM, J.; MONLLOR-SATOCAA, D.; CHOI, W. Simultaneous production of hydrogen with the degradation of organic pollutants using TiO₂ photocatalyst modified with dual surface components. **Energy & Environment Science**, v. 5, n. 6, p. 7647-7656, 2012.

KOTHARI, A.; POTRAFKA, R.; GARCIA-PICHEL, F. Diversity in hydrogen evolution from bidirectional hydrogenases in cyanobacteria from terrestrial, freshwater and marine intertidal environments. **Journal of Biotechnology**, v. 162, n. 1, p. 105-114, 2012. ISSN 0168-1656.

KUBACKA, A. et al. Evolution of H-2 photoproduction with Cu content on CuOx-TiO₂ composite catalysts prepared by a microemulsion method. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 163, p. 214-222, 2015. ISSN 0926-3373.

KÜMMERER, K. Antibiotics in the aquatic environment – A review – Part I. **Chemosphere**, v. 75, n. 4, p. 417–434, 2009.

KÜMMERER, K. Antibiotics in the aquatic environment – A review – Part II. **Chemosphere**, v. 75, n. 4, p. 435–441, 2009b.

LALITHA, K.; KUMARI, V. D.; SUBRAHMANYAM, M. In₂O₃/TiO₂ nano photocatalysts for solar hydrogen production from methanol:water mixtures. **Indian Journal of Chemistry Section a-Inorganic Bio-Inorganic Physical Theoretical & Analytical Chemistry**, v. 53, n. 4-5, p. 472-477, 2014. ISSN 0376-4710.

LEE, J. S.; CHOI, W. Y. Photocatalytic reactivity of surface platinized TiO₂: Substrate specificity and the effect of Pt oxidation state. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 15, p. 7399-7406, 2005. ISSN 1520-6106.

LI, H. G. et al. Hydrothermal synthesis and acidity characterization of TiO₂ polymorphs. **Materials Research Bulletin**, v. 48, n. 9, p. 3374-3382, 2013. ISSN 0025-5408.

LI, J. et al. Preparation of titania nanotube-Cd0.65Zn0.35S nanocomposite by a hydrothermal sulfuration method for efficient visible-light-driven photocatalytic hydrogen production. **Applied Surface Science**, v. 322, p. 265-271, 2014a. ISSN 0169-4332.

LI, W. et al. A Perspective on Mesoporous TiO₂ Materials. **Chemistry of Materials**, v. 26, n. 1, p. 287-298, 2014b. ISSN 0897-4756.

LI, Y. et al. Photocatalytic overall water splitting under visible light over an In-Ni-Ta-O-N solid solution without an additional cocatalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 2, p. 731-735, 2014c. ISSN 0360-3199.

LI, Y. et al. Improved photoelectrochemical property of a nanocomposite NiO/CdS@ZnO photoanode for water splitting. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 132, p. 40-46, 2015. ISSN 0927-0248.

LI, Z.; CONG, S.; XU, Y. M. Brookite vs Anatase TiO₂ in the Photocatalytic Activity for Organic Degradation in Water. **Acs Catalysis**, v. 4, n. 9, p. 3273-3280, 2014d. ISSN 2155-5435.

LIN, R. et al. Enhanced photocatalytic hydrogen production activity via dual modification of MOF and reduced graphene oxide on CdS. **Chemical Communications**, v. 50, n. 62, p. 8533-8535, 2014. ISSN 1359-7345.

LIN, S. Y. et al. Hydrogen production from coal by separating carbon dioxide during gasification. **Fuel**, v. 81, n. 16, p. 2079-2085, 2002. ISSN 0016-2361.

LINARES, N. et al. Mesoporous materials for clean energy technologies. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 22, p. 7681-7717, 2014. ISSN 0306-0012.

LIU, G. et al. Titanium Dioxide Crystals with Tailored Facets. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 19, p. 9559-9612, 2014a.

LIU, G. J. et al. Influence of ionic strength, electrolyte type, and NOM on As(V) adsorption onto TiO₂. **Journal of Environmental Science and Health Part a-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering**, v. 43, n. 4, p. 430-436, 2008. ISSN 1093-4529.

LIU, N. et al. Black TiO₂ Nanotubes: Cocatalyst-Free Open-Circuit Hydrogen Generation. **Nano Letters**, v. 14, n. 6, p. 3309-3313, 2014b. ISSN 1530-6984.

LIU, Y. X. et al. Engineering highly active TiO₂ photocatalysts via the surface-phase junction strategy employing a titanate nanotube precursor. **Journal of Catalysis**, v. 310, p. 16-23, 2014c. ISSN 0021-9517.

LYON, L. A.; HUPP, J. T. Energetics of the nanocrystalline titanium dioxide aqueous solution interface: Approximate conduction band edge variations between H-0=-10 and H-=-+26. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, n. 22, p. 4623-4628, 1999. ISSN 1089-5647.

LYUBINA, T. P. et al. Photocatalytic hydrogen evolution from aqueous solutions of glycerol under visible light irradiation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 33, p. 14172-14179, 2013. ISSN 0360-3199.

MACHADO, A. E. H. et al. Characterization and evaluation of the efficiency of TiO₂/zinc phthalocyanine nanocomposites as photocatalysts for wastewater treatment using solar irradiation. **International Journal of Photoenergy**, v. 2008, 2008b. ISSN 1110-662X.

MACHADO, A. E. H. et al. **Compósitos de ftalocianina de zinco e óxido de titânio, para emprego em processos fotocatalíticos e método para sua obtenção**. Brazil INPI BR PI0300920-3 2003.

MACHADO, A. E. H. et al. Metal oxides for photoinduced hydrogen production and dye-sensitized solar cell applications. In: MÉNDEZ-VILAS A. (Ed.). **Materials and processes for**

energy: communicating current research and technological developments. Badajoz: Formatex, 2013. p.867-879.

MACHADO, A. E. H. et al. Potential Applications for Solar Photocatalysis: From Environmental Remediation to Energy Conversion. In: BABATUNDE E. B. (Ed.). **Solar Radiation**. Rijeka: InTech, 2012. cap. 19, p.339-378.

MACIEL, L. J. L. et al. Dry Reforming and Partial Oxidation of Natural Gas to Syngas Production. **Natural Gas Conversion Viii, Proceedings of the 8th Natural Gas Conversion Symposium**, v. 167, p. 469-474, 2007. ISSN 0167-2991.

MAEDA, K. Photocatalytic water splitting using semiconductor particles: History and recent developments. **Journal of Photochemistry and Photobiology C-Photochemistry Reviews**, v. 12, n. 4, p. 237-268, 2011. ISSN 1389-5567.

MAITRA, U.; LINGAMPALLI, S. R.; RAO, C. N. R. Artificial photosynthesis and the splitting of water to generate hydrogen. **Current Science**, v. 106, n. 4, p. 518-527, 2014. ISSN 0011-3891.

MARTIN, S. et al. An experimental investigation of biodiesel steam reforming. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 1, p. 95-105, 2015. ISSN 0360-3199.

MATAMOROS, V.; BAYONA, J. M. Elimination of Pharmaceuticals and Personal Care Products in Subsurface Flow Constructed Wetlands. **Environmental Science & Technology**, v. 40, n. 18, p. 5811–5816, 2006.

MELIAN, E. P. et al. Efficient and affordable hydrogen production by water photo-splitting using TiO₂-based photocatalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 5, p. 2144-2155, 2013a. ISSN 0360-3199.

MELIAN, E. P. et al. Hydrogen production using Pt-loaded TiO₂ photocatalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 27, p. 11737-11748, 2013b. ISSN 0360-3199.

MENDEZ, J. A. O. et al. Production of hydrogen by water photo-splitting over commercial and synthesised Au/TiO₂ catalysts. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 147, p. 439-452, 2014. ISSN 0926-3373.

MERKA, O. et al. Effects of Nonstoichiometry and Cocatalyst Loading on the Photocatalytic Hydrogen Production with (Y1.5Bi0.5)(1-x)Ti2O7-3x and (YBi)(1-x)Ti2O7-3x Pyrochlores. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 96, n. 2, p. 634-642, 2013. ISSN 0002-7820.

MOCTEZUMA, E. et al. Photocatalytic degradation of paracetamol: intermediates and total reaction mechanism. **Journal of Hazardous Materials**, v. 243, p. 130-138, 2012.

MONTICONE, S. et al. Quantum size effect in TiO₂ nanoparticles: does it exist? **Applied Surface Science**, v. 162-163, n. 1, p. 556-570, 2000.

MUTUMA, B. K. et al. Sol-gel synthesis of mesoporous anatase-brookite and anatase-brookite-rutile TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic properties. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 442, p. 1-7, 2015. ISSN 0021-9797.

NAIK, B. et al. Enhanced H-2 Generation of Au-Loaded, Nitrogen-Doped TiO₂ Hierarchical Nanostructures under Visible Light. **Advanced Materials Interfaces**, v. 1, n. 1, 2014. ISSN 2196-7350.

NAJAFABADI, A. T.; TAGHIPOUR, F. Physicochemical impact of zeolites as the support for photocatalytic hydrogen production using solar-activated TiO₂-based nanoparticles. **Energy Conversion and Management**, v. 82, p. 106-113, 2014. ISSN 0196-8904.

NAVARRO, R. M. et al. The effect of Pt characteristics on the photoactivity of Pt/TiO₂ for hydrogen production from ethanol. **Catalysis Today**, v. 210, p. 33-38, 2013. ISSN 0920-5861.

NETO, E. H. G. **Evoluir sem Poluir – A Era do Hidrogênio, das Energias Sustentáveis e das Células a Combustível**. 1. Curitiba: BRASIL H2, 2005. 240 ISBN 9788590542117.

NIKOLAOU, A.; MERIC, S.; FATTA, D. Occurrence patterns of pharmaceuticals in water and wastewater environments. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 387, n. 4, p. 1225-1234, 2007.

OHNO, T. et al. Photocatalytic Water Splitting Using Modified GaN:ZnO Solid Solution under Visible Light: Long-Time Operation and Regeneration of Activity. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 19, p. 8254-8259, 2012. ISSN 0002-7863.

OHTANI, B. Photocatalysis A to Z-What we know and what we do not know in a scientific sense. **Journal of Photochemistry and Photobiology C-Photochemistry Reviews**, v. 11, n. 4, p. 157-178, 2010. ISSN 1389-5567.

OHTANI, B. et al. What is Degussa (Evonik) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test. **Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry**, v. 216, n. 2-3, p. 179-182, 2010. ISSN 1010-6030.

OROS-RUIZ, S. et al. Photocatalytic hydrogen production by Au-M_xO_y (M=Ag, Cu, Ni) catalysts supported on TiO₂. **Catalysis Communications**, v. 47, p. 1-6, 2014. ISSN 1566-7367.

PARK, S. et al. Growth of anatase and rutile TiO₂@Sb:SnO₂ heterostructures and their application in photoelectrochemical water splitting. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 30, p. 17508-17516, 2014. ISSN 0360-3199.

PATROCINIO, A. O. T. et al. **TiO₂-based photocatalysis: relationship between morphology, electronic properties and activity (Unpublished work)** 2015.

PATSOURA, A.; KONDARIDES, D. I.; VERYKIOS, X. E. Photocatalytic degradation of organic pollutants with simultaneous production of hydrogen. **Catalysis Today**, v. 124, n. 3-4, p. 94-102, 2007.

PATTANAIK, P.; SAHOO, M. K. TiO₂ photocatalysis: progress from fundamentals to modification technology. **Desalination and Water Treatment**, v. 52, n. 34-36, p. 6567-6590, 2014. ISSN 1944-3994.

PAULA, L. F. et al. New layer-by-layer Nb₂O₅-TiO₂ film as an effective underlayer in dye-sensitised solar cells. **Rsc Advances**, v. 4, n. 20, p. 10310-10316, 2014. ISSN 2046-2069.

PESSOA, R. S. et al. Nanostructured thin films based on TiO₂ and/or SiC for use in photoelectrochemical cells: A review of the material characteristics, synthesis and recent applications. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 29, p. 56-68, 2015. ISSN 1369-8001.

PLANETSEED. Schlumberger Excellence in Education Development. 2015. Disponível em: < <http://www.planetseed.com/pt-br/relatedarticle/fontes-alternativas-de-energia-energia-hidreletrica> >. Acesso em: 21/03/2015.

PORTR, J. F.; LI, Y. G.; CHAN, C. K. The effect of calcination on the microstructural characteristics and photoreactivity of Degussa P-25 TiO₂. **Journal of Materials Science**, v. 34, n. 7, p. 1523-1531, 1999. ISSN 0022-2461.

PREETHI, V.; KANMANI, S. Photocatalytic hydrogen production using Fe₂O₃-based core shell nano particles with ZnS and CdS. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 4, p. 1613-1622, 2014. ISSN 0360-3199.

RADJENOVIĆA, J. et al. Solar photocatalytic degradation of persistent pharmaceuticals at pilot-scale: Kinetics and characterization of major intermediate products. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 89, n. 1-2, p. 255–264, 2009.

RICHARDSON, G. L. THE COMING US ENERGY CRISIS Creating a Sustainable Energy Plan for America. **Oceans 2011**, 2011.

RIFKIN, J. **A Economia do Hidrogênio**. 1. Brasil: M. Books, 2003. ISBN 8589384039.

SAKURAI, H. et al. Photobiological hydrogen production: Bioenergetics and challenges for its practical application. **Journal of Photochemistry and Photobiology C-Photochemistry Reviews**, v. 17, p. 1-25, 2013. ISSN 1389-5567.

SALAS, S. E.; ROSALES, B. S.; DE LASE, H. Quantum yield with platinum modified TiO₂ photocatalyst for hydrogen production. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 140, p. 523-536, 2013. ISSN 0926-3373.

SALEIRO, G. T. et al. Avaliação das fases cristalinas de dióxido de titânio suportado em cerâmica vermelha. **Cerâmica**, v. 56, n. 338, p. 162-167, 2010. ISSN 0366-6913.

SATTLER, C. et al. Paper mill wastewater detoxification by solar photocatalysis. **Water Science and Technology**, v. 49, n. 4, p. 189-193, 2004. ISSN 0273-1223.

SAUER, T. **DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE CORANTE E EFLUENTE TÊXTIL**. 2002. 124 (Mestrado). Engenharia Química Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

SCHNEIDER, J.; BAHNEMANN, D. W. Undesired Role of Sacrificial Reagents in Photocatalysis. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 4, n. 20, p. 3479-3483, 2013. ISSN 1948-7185.

SCHNEIDER, J. et al. Understanding TiO₂ Photocatalysis: Mechanisms and Materials. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 19, p. 9919-9986, 2014. ISSN 0009-2665.

SEO, S. H. et al. An Alternative to Annealing TiO₂ Nanotubes for Morphology Preservation: Atmospheric Pressure Plasma Jet Treatment. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 15, n. 3, p. 2501-2507, 2015. ISSN 1533-4880.

SHABAN, Y. A. Simultaneous Hydrogen Production with the Degradation of Naphthalene in Seawater Using Solar Light-Responsive Carbon-Modified (CM)-n-TiO₂ Photocatalyst. **Modern Research in Catalysis**, v. 2, n. 3A, p. 6-12, 2013.

SHABANI, S.; DELAVAR, M. A.; AZMI, M. Investigation of biomass gasification hydrogen and electricity co-production with carbon dioxide capture and storage. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 9, p. 3630-3639, 2013. ISSN 0360-3199.

SHEN, K. et al. Pre-reforming of liquefied petroleum gas over nickel catalysts supported on magnesium aluminum mixed oxides. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 8, p. 4908-4916, 2011. ISSN 0360-3199.

SILVA, A. S. **Crescimento, caracterizações e estudo de nanocristais de ZnTe e Zn_{1-x}MnxTe em matrizes vítreas**. 2012. 210 Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia

SILVA, F. F. F.; RICCI, E.; MANSUR, C. R. E. Nanoemulsions containing octyl methoxycinnamate and solid particles of TiO₂: preparation, characterization and in vitro evaluation of the solar protection factor. **Drug Development and Industrial Pharmacy**, v. 39, n. 9, p. 1378-1388, 2013. ISSN 0363-9045.

SING, K. S. W. et al. **Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems. Handbook of Heterogeneous Catalysis**. Wiley-VCH, 1985.

SLAMET et al. Photocatalytic hydrogen production from glycerol-water mixture over Pt-N-TiO₂ nanotube photocatalyst. **International Journal of Energy Research**, v. 37, n. 11, p. 1372-1381, 2013. ISSN 0363-907X.

SREETHAWONG, T. et al. Quantifying influence of operational parameters on photocatalytic H-2 evolution over Pt-loaded nanocrystalline mesoporous TiO₂ prepared by single-step sol-gel process with surfactant template. **Journal of Power Sources**, v. 165, n. 2, p. 861-869, 2007. ISSN 0378-7753.

STEVANOVIC, A.; YATES, J. T. J. Electron Hopping through TiO₂ Powder: A Study by Photoluminescence Spectroscopy. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 117, n. 46, p. 24189-24195, 2013.

TAY, Q. L. et al. Enhanced Photocatalytic Hydrogen Production with Synergistic Two-Phase Anatase/Brookite TiO₂ Nanostructures. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 29, p. 14973-14982, 2013. ISSN 1932-7447.

TOBALDI, D. M. et al. Phase composition, crystal structure and microstructure of silver and tungsten doped TiO₂ nanopowders with tuneable photochromic behaviour. **Acta Materialia**, v. 61, n. 15, p. 5571-5585, 2013. ISSN 1359-6454.

TROVÓ, A. G.; MELO, S. A. S.; NOGUEIRA, R. F. P. Photodegradation of the pharmaceuticals amoxicillin, bezafibrate and paracetamol by the photo-Fenton process - Application to sewage treatment plant effluent. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 198, n. 2-3, p. 215-220, 2008.

TROVÓ, A. G. et al. Paracetamol degradation intermediates and toxicity during photo-Fenton treatment using different iron species. **Water Research**, v. 46, n. 16, p. 5374-5380, 2012.

TURNER, J. A. Sustainable hydrogen production. **Science**, v. 305, n. 5686, p. 972-974, 2004. ISSN 0036-8075.

U.S-D.E. US-Department of Energy (Office of Energy Efficiency & Renewable Energy). 2015. Disponível em: <<http://energy.gov/eere/fuelcells/fuel-cell-technologies-office>>. Acesso em: 02/02/2015.

UENO, L. T. et al. Photophysics and spectroscopic properties of Zinc phthalocyanine revisited using quantum chemistry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, n. 12, p. 2237-2247, 2012. ISSN 0103-5053.

VULLIET, E.; CREN-OLIVÉ, C.; GRENIER-LOUSTALOT, M. F. Occurrence of pharmaceuticals and hormones in drinking water treated from surface waters. **Environmental Chemistry Letters**, v. 9, n. 1, p. 103-114, 2009.

W.E.O. World Energy Outlook. Brasília, 2013. Disponível em: <<http://www.worldenergyoutlook.org/publications/weo-2013/#d.en.36200>>. Acesso em: 15/04/2014.

WANG, J. et al. Enhanced photocatalytic H₂-production activity of Cd_xZn_{1-x}S nanocrystals by surface loading MS (M = Ni, Co, Cu) species. **Applied Surface Science**, v. 259, n. 15, p. 118-123, 2012.

WANG, L. et al. Controllable synthesis of porous TiO₂ with a hierarchical nanostructure for efficient photocatalytic hydrogen evolution. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 7, p. 3710-3718, 2015a. ISSN 2050-7488.

WANG, L. et al. Enhanced photocatalytic hydrogen evolution under visible light over Cd_{1-x}Zn_xS solid solution with cubic zinc blend phase. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 1, p. 19-25, 2010.

WANG, L. X.; CHANG, K. N. Study on electron transfer in a heterogeneous system using a density matrix theory approach. **Acta Physica Sinica**, v. 63, n. 13, 2014. ISSN 1000-3290.

WANG, T. Y. et al. Potential application of functional porous TiO₂ nanoparticles in light-controlled drug release and targeted drug delivery. **Acta Biomaterialia**, v. 13, p. 354-363, 2015b. ISSN 1742-7061.

WATSON, D. F. et al. Influence of surface protonation on the sensitization efficiency of porphyrin-derivatized TiO₂. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 31, p. 11680-11688, 2004. ISSN 1520-6106.

WENDER, H. et al. Self-organized TiO₂ nanotube arrays: synthesis by anodization in an ionic liquid and assessment of photocatalytic properties. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 3, n. 4, p. 1359-1365, 2011.

WU, M. C. et al. Correlation between palladium chemical state and photocatalytic performance of TiO₂-Pd based nanoparticles. **Thin Solid Films**, v. 570, p. 371-375, 2014. ISSN 0040-6090.

WU, M. C. et al. Nitrogen-doped anatase nanofibers decorated with noble metal nanoparticles for photocatalytic production of hydrogen. **ACS Nano**, v. 5, n. 6, p. 5025-5030, 2011.

XIN, X. K. et al. Ab Initio Simulation of Charge Transfer at the Semiconductor Quantum Dot/TiO₂ Interface in Quantum Dot-Sensitized Solar Cells. **Particle & Particle Systems Characterization**, v. 32, n. 1, p. 80-90, 2015. ISSN 0934-0866.

XING, J. et al. The size and valence state effect of Pt on photocatalytic H-2 evolution over platinized TiO₂ photocatalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 3, p. 1237-1242, 2014. ISSN 0360-3199.

XU, C. B. et al. Molecular Hydrogen Formation from Photocatalysis of Methanol on Anatase-TiO₂(101). **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, n. 2, p. 602-605, 2014. ISSN 0002-7863.

XU, S. P.; SUN, D. D. Significant improvement of photocatalytic hydrogen generation rate over TiO₂ with deposited CuO. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 15, p. 6096-6104, 2009. ISSN 0360-3199.

YAN, H. J. et al. Visible-light-driven hydrogen production with extremely high quantum efficiency on Pt-PdS/CdS photocatalyst. **Journal of Catalysis**, v. 266, n. 2, p. 165-168, 2009. ISSN 0021-9517.

YAN, Z. P. et al. Noble metal-free cobalt oxide (CoOx) nanoparticles loaded on titanium dioxide/cadmium sulfide composite for enhanced photocatalytic hydrogen production from water. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 25, p. 13353-13360, 2014a. ISSN 0360-3199.

YAN, Z. P. et al. Enhanced visible light-driven hydrogen production from water by a noble-metal-free system containing organic dye-sensitized titanium dioxide loaded with nickel hydroxide as the cocatalyst. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 160, p. 173-178, 2014b. ISSN 0926-3373.

YANG, C. Y. et al. Core-Shell Nanostructured "Black" Rutile Titania as Excellent Catalyst for Hydrogen Production Enhanced by Sulfur Doping. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, n. 47, p. 17831-17838, 2013a. ISSN 0002-7863.

YANG, J. H. et al. Roles of Cocatalysts in Photocatalysis and Photoelectrocatalysis. **Accounts of Chemical Research**, v. 46, n. 8, p. 1900-1909, 2013b. ISSN 0001-4842.

YANG, L. L. et al. Semiconductor photocatalysts for water oxidation: current status and challenges. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 15, p. 6810-6826, 2014. ISSN 1463-9076.

ZABAN, A. et al. pH-dependent redox potential induced in a sensitizing dye by adsorption onto TiO₂. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 101, n. 1, p. 55-57, 1997. ISSN 1089-5647.

ZALNERAVICIUS, R. et al. Fabrication by AC Deposition and Antimicrobial Properties of Pyramidal-Shaped Cu₂O-TiO₂ Heterostructures. **Nanomaterials and Nanotechnology**, v. 4, 2014. ISSN 1847-9804.

ZALNEZHAD, E. et al. TiO₂ nanotube coating on stainless steel 304 for biomedical applications. **Ceramics International**, v. 41, n. 2, p. 2785-2793, 2015. ISSN 0272-8842.

ZAMFIRESCU, C.; DINCIER, I.; NATERER, G. F. Molecular charge transfer and quantum efficiency analyses of a photochemical reactor for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 12, p. 9537-9549, 2012.

ZHANG, J. et al. A simple cation exchange approach to Bi-doped ZnS hollow spheres with enhanced UV and visible-light photocatalytic H₂-production activity. **Journal of Materials Chemistry** v. 21, n. 38, p. 14655-14662, 2011.

ZHANG, N. et al. Nanochemistry-derived Bi₂WO₆ nanostructures: towards production of sustainable chemicals and fuels induced by visible light. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 15, p. 5276-5287, 2014a. ISSN 0306-0012.

ZHANG, P.; ZHANG, J. J.; GONG, J. L. Tantalum-based semiconductors for solar water splitting. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 13, p. 4395-4422, 2014b. ISSN 0306-0012.

ZHANG, X. H. et al. Photocatalytic hydrogen evolution with simultaneous degradation of organics over (CuIn)(0.2)Zn_{1.6}S₂ solid solution. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 36, p. 15985-15991, 2013. ISSN 0360-3199.

ZHANG, Z. Y. et al. Selective photocatalytic decomposition of formic acid over AuPd nanoparticle-decorated TiO₂ nanofibers toward high-yield hydrogen production. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 162, p. 204-209, 2015. ISSN 0926-3373.

ZHAO, Y. F. et al. Cu₂O Decorated with Cocatalyst MoS₂ for Solar Hydrogen Production with Enhanced Efficiency under Visible Light. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 26, p. 14238-14245, 2014. ISSN 1932-7447.

ZHENG, X. J. et al. Research on photocatalytic H-2 production from acetic acid solution by Pt/TiO₂ nanoparticles under UV irradiation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 22, p. 9033-9041, 2009. ISSN 0360-3199.

ZHOU, B. et al. Photoelectrochemical generation of hydrogen over carbon-doped TiO₂ photoanode. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 92, n. 1-2, p. 41-49, 2009. ISSN 0926-3373.

ZHOU, Q. X. et al. Applications of TiO₂ nanotube arrays in environmental and energy fields: A review. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 202, p. 22-35, 2015. ISSN 1387-1811.

8. ANEXOS

Anexo I - Laudo emitido sobre o paracetamol. Fonte: autor.

Insumo : PARACETAMOL USP		NF. 131.035 de 17/09/2010
Lote : 1010290 #3	Origem : China	
Lote Fab. : 1010290	Procedencia : Nacional	
Fórmula : C8 H9 N O2	PM : 151,2	
DCB : 06827	DCI : 0626	CAS : 103-90-2
		Frac: 589924 03/09/2010
Categoria Terapêutica : ANALGESICO/ANTIPIRETICO		
Ensaios	Especificação	Resultado
* DESCRIÇÃO	PÓ CRISTALINO BRANCO, INODORO E LEVEMENTE AMARGO. (USP)	DE ACORDO
* SOLUBILIDADE	- FACILMENTE SOLÚVEL EM ÁLCOOL. (BP) - LIGEIRAMENTE SOLÚVEL EM ÁGUA. (BP) - MUITO POUCO SOLÚVEL EM DICLOROMETANO. (BP)	DE ACORDO
* IDENTIFICAÇÃO	A) POR ESPECTROFOTOMETRIA NO UV-VISÍVEL. (BP) B) POR ESPECTROFOTOMETRIA NO INFRAREMELHO. (BP)	DE ACORDO
* PONTO DE FUSÃO	168°C - 172°C. (EM BANHO DE SILICONE)	171°C
* CINZA SULFATADA	MÁXIMO 0,1% (1g A 600°C PESO CONSTANTE). (BP)	0,08%
* DOSEAMENTO	UV-VISÍVEL: 98,0% - 101% EM BASE ANIDRA. (USP)	98,96%
* DENSIDADE	APARENTE.	0,3234 g/mL
* PERDA P/SECAGEM	MÁXIMO: 0,5% (1g A 105°C PESO CONSTANTE) (BP).	0,19%
* METAIS PESADOS	<= 20 ppm.	0 ppm
* IMP.ORG.VOLATIL	- BENZENO: MÁXIMO 1,5 ppm ENSAIOS ADICIONAIS REALIZADOS PELO FABRICANTE:	0,0 ppm
SULFATO	<= 0,02%	< 0,02%
SULFITO	CUMPRE COM REQUERIMENTO	DE ACORDO
CLORETO	<= 0,014%	< 0,014%
SUBSTÂNCIAS	RAPIDAMENTE CARBONIZÁVEIS: CUMPRE COM REQUERIMENTO	DE ACORDO
SUBSTÂNCIAS	RELATADAS: - IMPUREZA J: 4-CHLOROACETANILIDE.	DE ACORDO
P- AMINOFENOL	<= 50 ppm.	< 50 ppm
SOLV. RESIDUAL	ÁCIDO GLACIAL É USADO NA PRODUÇÃO DE PARACETAMOL, E PODE SER DETECTADO NA PERDA POR SECAGEM NÃO MAIS QUE 0,5%.	DE ACORDO
MONOGRAFIA	BP 2008 PÁG. 1653. USP 32 PÁG. 1388 e 890. LAUDO ORIGINAL DO FABRICANTE CUMPRE COM BP2008/USP31.	
NOMENCLATURA	: PARACETAMOL.	

Ficha de Segurança

SEGURANÇA	: ACONDICIONAR EM RECIPIENTES HERMÉTICOS, AO ABRIGO DO CALOR E UMIDADE.
Parecer Técnico	: DENTRO DOS ITENS PESQUISADOS, O LOTE CUMPRE COM AS ESPECIFICAÇÕES

OBS: (*)Os ensaios assinalados foram realizados no Laboratório de Controle de Qualidade DEG e os demais estão em conformidade com o Certif. de Análise do Fabricante


Dra. Cláudia Mesquita Lima
Farmacêutica Responsável Técnica
CRF-SP: 25.721

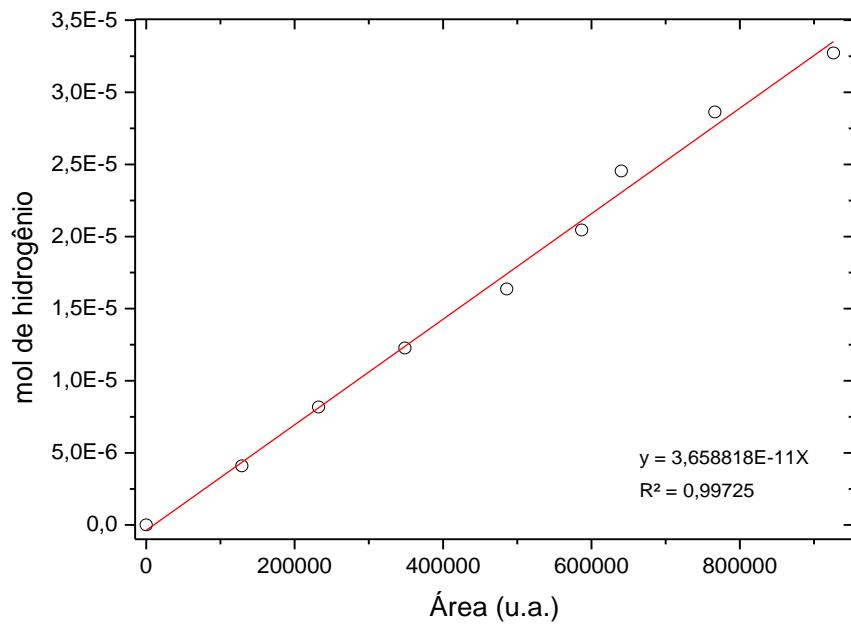

Dra. Vera Lúcia Marques Pereira
Farmacêutica Responsável Técnica Substituta
CRF-SP: 21.980

As assinaturas são válidas somente quando acompanhadas de nota fiscal

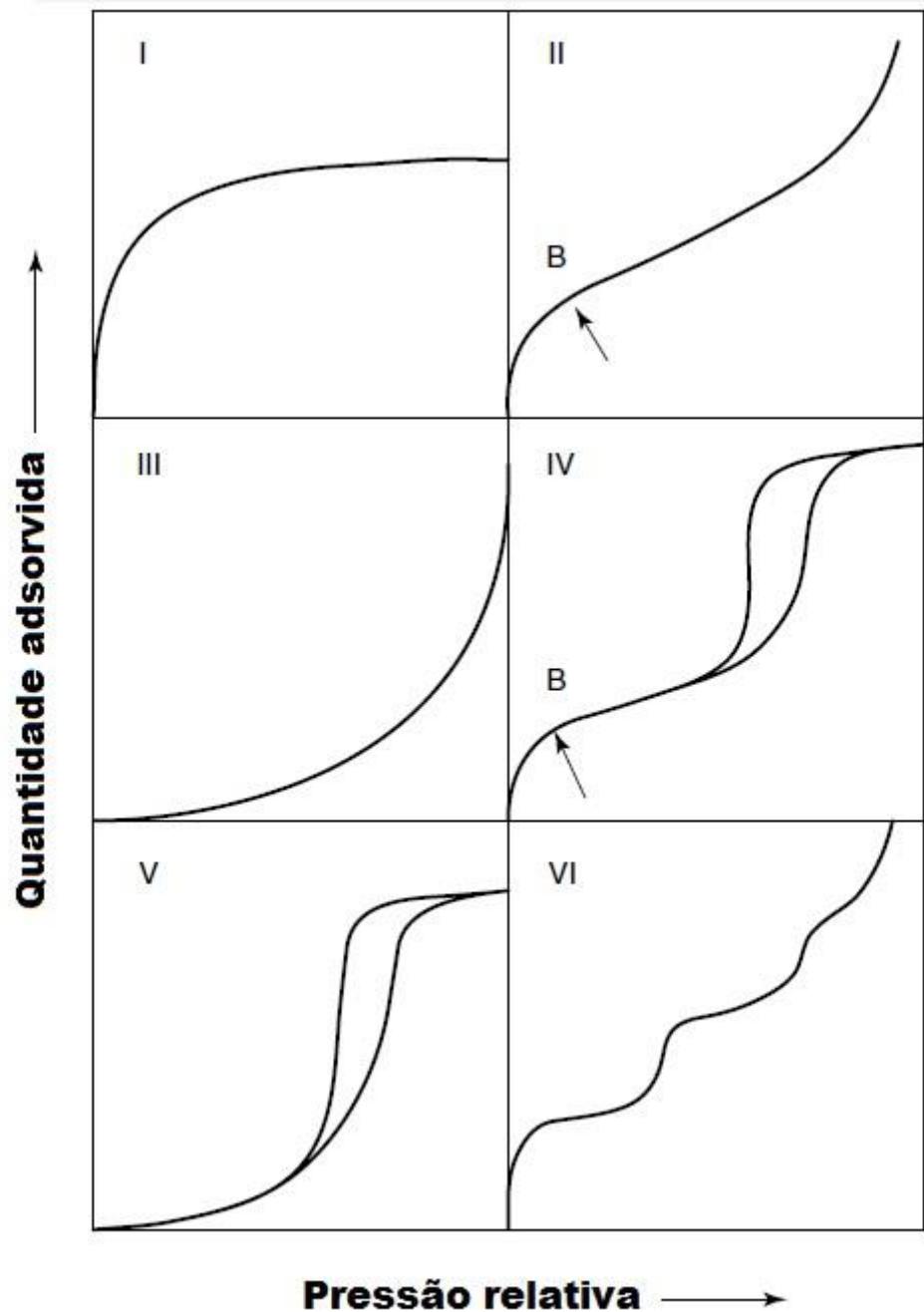
DEG IMPORTAÇÃO DE PRODUTOS QUÍMICOS LTDA.

Rua Jurupari 775 / 779 / 803 - Cep 04348.070 - Jd. Oriental - São Paulo - SP
Tel.: 11 5033.3700 - Fax: 11 5033.3711 - deg@deg.com.br - www.deg.com.br

Anexo II - Curva de calibração para o GC. Fonte: autor.



Anexo III – Representação dos seis tipos mais comuns de isotermas (Sing *et al.*, 1985).



Anexo IV – Representação dos quatro tipos mais comuns de histereses (Sing *et al.*, 1985).

