



**Universidade Federal de Uberlândia**

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

WERICK ALVES MACHADO

**Caracterização e avaliação da atividade fotocatalítica de  
catalisadores baseados no  $\text{TiO}_2$ , sintetizados mediante  
hidrólise em uma mistura de solventes**

**Uberlândia-MG**

**2016**

WERICK ALVES MACHADO

**Caracterização e avaliação da atividade fotocatalítica de catalisadores baseados no  $\text{TiO}_2$ , sintetizados mediante hidrólise em uma mistura de solventes**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Eduardo da Hora Machado

**Uberlândia-MG**

**2016**

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

---

M149c Machado, Werick Alves, 1991  
2016 Caracterização e avaliação da atividade fotocatalítica de catalisadores baseados no TiO<sub>2</sub>, sintetizados mediante hidrólise em uma mistura de solventes / Werick Alves Machado. - 2016.  
105 p. : il.

Orientador: Antonio Eduardo da Hora Machado.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,  
Programa de Pós-Graduação em Química.  
Inclui bibliografia.

1. Química - Teses. 2. Hidrogênio - Teses. 3. Dióxido de titânio - Teses. 4. Fotocatálise - Teses. I. Machado, Antonio Eduardo da Hora. II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Química. III. 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 241/PPQUI.

DATA: 19/07/2016

DISCENTE: Werick Alves Machado

MATRÍCULA: 11422QMI013

TÍTULO DO TRABALHO: Caracterização e avaliação da atividade fotocatalítica de catalisadores baseados no  $TiO_2$ , sintetizados mediante hidrólise em uma mistura de solventes.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Química

LINHA DE PESQUISA: Ciência dos Materiais: Química do Estado Sólido

PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Síntese e caracterização de  $TiO_2$  modificado para produção fotocatalítica de hidrogênio ( $H_2$ ).

Às nove horas do dia dezanove de julho do ano dois mil e dezesseis, no Auditório Prof. Manuel Gonzalo Hernández Terrones, no Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Mário Godinho Júnior, da Universidade Federal de Goiás, Carlos Alberto de Oliveira 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(a) 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 a provou o(a) candidato(a). Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será  
(CONTINUA O MESMO)

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 45 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.

Prof. Dr. Mário Godinho Júnior

UFU

Prof. Dr. Carlos Alberto de Oliveira

IQUFU

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

*A coisa boa que a Ciência tem é que é verdade, quer você acredite quer não.*

“Neil de Grasse Tyson”

## AGRADECIMENTOS

*Aos meus pais, Antonio e Sônia e ao meu irmão Willian pelo amor, amizade, apoio moral e financeiro. Por todo esforço que fizeram para que eu pusesse ingressar na Universidade, e depois todo incentivo para que eu prosseguisse na pós-graduação.*

*Agradecimento especial ao meu orientador Prof. Dr. Antonio Eduardo da Hora Machado, pela oportunidade oferecida que tem auxiliado muito no meu crescimento profissional. Também por sua confiança, ensinamentos, apoio financeiro: Muito obrigado por acreditar em mim!*

*Aos meus colegas do LAFOT, Marcela, Lidiane e Bruno pela orientação, paciência, apoio, a imensa ajuda nas análises dos resultados, conselhos, e encorajamento ao longo de toda minha permanência no LAFOT-CM.*

*Ao Prof. Dr. Reinaldo Ruggiero pela cessão do espectrofotômetro de UV/Vis Shimadzu, modelo 1650PC, com esfera integradora, usado nas estimativas da energia de band gap dos óxidos estudados.*

*Ao Prof. Dr. Luiz Fernando Cappa de Oliveira por ceder a utilização de seu espectrômetro Bruker RFS 100/S para as análises RAMAN, e por todo ensinamento a mim dado.*

*Aos meus eternos amigos, Manoel Tiago, Mateus Pereira, Inácio Jr, Jheander Dias, Fernanda Dias, Marcio Custodio, pela amizade e grande companheirismo nos momentos mais difíceis da minha vida.*

*À Rede Mineira de Química pela concessão do auxílio para executar trabalho de campo na cidade de Juiz de Fora, para as análises de Espectroscopia RAMAN.*

*Aos membros da Comissão Avaliadora, pela aceitação do convite para compô-la, pela atenção e contribuições valiosas para a conclusão deste trabalho.*

*Ao Instituto de Química pela oportunidade.*

*Às Agências de Fomento CNPq e FAPEMIG, pelo apoio financeiro e principalmente a CAPES pela bolsa concedida.*

*A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.*

## Resumo

O presente estudo envolveu a síntese de fotocatalisadores baseados no dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), utilizando acetona para controlar a hidrólise do precursor de titânio empregado (tetraisopropóxido de titânio). Os fotocatalisadores foram sintetizados pelo método sol-gel, utilizando diferentes misturas de água/acetona (25%, 50%, 75% v/v de acetona) na hidrólise do precursor de titânio. Com a finalidade de investigar as mudanças estruturais, morfológicas e eletrônicas provocadas pelo uso da mistura água/acetona, foram empregadas diferentes técnicas de caracterização, incluindo difração de raios-X (DRX), espectroscopia RAMAN, espectroscopia por reflectância difusa no UV-Vis e medidas de área superficial específica (BET). As análises de raios-X junto à espectroscopia RAMAN revelaram óxidos altamente cristalinos com a coexistência das fases anatase, como fase principal, e broquita como fase secundária. Além disso, os difratogramas refinados pelo método Rietveld demonstraram que a presença de acetona durante a síntese interferiu na composição das fases cristalinas, aumentando a proporção da fase broquita entre 13 e 22%. A energia de *band gap* dos óxidos sintetizados praticamente não sofreu alteração em função das condições de síntese. Conforme apresentado pelas isotermas, os fotocatalisadores sintetizados são materiais mesoporosos com diâmetro médio de poros de 7 nm e aproximadamente 20% de porosidade. A área superficial dos óxidos provenientes da hidrólise feita com acetona aumentou em cerca de 12% em relação ao óxido padrão. Depois de caracterizados, o potencial fotocatalítico dos óxidos foi avaliado através da fotodegradação dos azocorantes Ponceau 4R (P4R), Tartrazina (TTZ) e Reactive Red 120 (RR120), e também através da produção fotocatalítica de hidrogênio. Com o fotocatalisador mais eficiente alcançou-se respectivamente 83%, 79% e 56% de mineralização dos corantes P4R, RR120 e TTZ em 120 minutos de reação. Já a descoloração foi de 100% para o P4R e RR120 e de 94% para a TTZ. O mesmo óxido carregado com 0,5% de Platina (Pt) e suspenso a uma mistura água/metanol 5:1 v/v, produziu aproximadamente 56 mmol de hidrogênio gasoso em cinco horas de experimento, correspondendo a uma taxa específica de produção de hidrogênio de  $139,5 \text{ mmol h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ .

**Palavras-chave:** Síntese sol-gel, cosolvente, dióxido de titânio, caracterização, atividade fotocatalítica, produção de hidrogênio.

## Abstract

This study involved the synthesis of photocatalysts based on titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>). The photocatalysts were synthesized by the sol-gel method using three different proportions of acetone (25%, 50% and 75% v/v) in water/acetone mixtures, in order to control the hydrolysis of the precursor of titanium (titanium tetraisopropoxide). Aiming to investigate the structural, morphological and electronic changes provoked by the use of the solvent mixtures, different methodologies were used to characterize the oxides, such as X-ray diffraction (XRD), RAMAN spectroscopy, UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy, and measurements of specific surface area (BET). XRD combined to RAMAN analyses revealed that the products are two-phase highly crystalline oxides involving anatase as main phase and brookite. Besides, the refined XRD using the method of Rietveld demonstrated that the presence of acetone during the synthesis influenced in the composition of the crystalline phases, increasing the proportion of the brookite phase between 13 and 22%. The band gap energy of these oxides practically did not suffer changes as function of the synthesis conditions. As shown by the isotherm, these photocatalysts are mesoporous materials with mean diameter of pores of 7 nm and approximately 20% of porosity. The surface area of the oxides prepared by hydrolysis in presence of acetone was 12% higher compared to the bare oxide. After characterized, these oxides had their photocatalytic activities evaluated by photodegradation of the azo dyes Ponceau 4R (P4R), Tartrazine (TTZ) and Reactive Red 120 (RR120), and also by the ability to mediate the photocatalytic production of hydrogen. Using the most efficient photocatalyst, the mineralization achieved for the dyes P4R, RR120 and TTZ was of respectively 83%, 79% and 56% in 120 minutes of reaction, while the discoloration of P4R e RR120 reached 100% and 94% for TTZ. In addition, the same photocatalyst in the presence of 0.5% w/w of Platinum and suspended in a 5:1 v/v water/methanol mixture, produced 56 mmol of gaseous hydrogen in five hours of experiment, corresponding to a specific rate of hydrogen production of 139.5 mmol h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup>.

**Keywords:** Sol-gel synthesis, co-solvent, titanium dioxide, characterization, photocatalytic activity, hydrogen production.

## Lista de Figuras

<b>Figura 1.1-</b> Estrutura polimórficas do TiO <sub>2</sub> (Fonte: Borges, 2015).....	16
<b>Figura 1.2-</b> Mecanismo simplificado da fotoativação de um semicondutor (Fonte: Machado et al., 2012). .....	20
<b>Figura 1.3-</b> Esquema proposto para a transferência de elétrons foto gerados sob irradiação no ultravioleta, da banda de condução da broquita para a da anatase (Fonte: Adaptado de Tay et al., 2013).....	22
<b>Figura 1.4-</b> Representação da estrutura do azo-corante a) Ponceau 4R, b) Tartrazina, e c) Reative Red 120 (Fonte: Autor). .....	26
<b>Figura 1.5-</b> Diagrama dos níveis de energia das bandas de valência e de condução, e energia de <i>band gap</i> , em eV, para diferentes semicondutores (Fonte: Rajaambal et al., 2015).....	28
<b>Figura 3.1-</b> Distribuição espectral na faixa de 295-815 nm, para uma lâmpada de mercúrio alta pressão (HP) de 400W. (Fonte: Machado et al., 2008) .....	43
<b>Figura 3.2-</b> Sistema utilizado para os ensaios de fotodegradação: a) vista externa e b) vista interna; 1) reservatório, 2) bomba hidráulica, 3) reator e 4) resfriador. ....	44
<b>Figura 3.3-</b> Sistema utilizado para os ensaios de produção de hidrogênio: a) vista externa e b) vista interna.....	46
Figura 4.1- Difratoograma de raios-X dos óxidos: (—)W1, (—)W1-25, (—)W1-50 e (—)W1-75. Difração de Bragg referentes às fases (I) Anatase “A” e (I) Broquita “B”. .	52
<b>Figura 4.2-</b> Difratoogramas obtidos após refinamento Rietveld para os catalisadores (a) W1, (b) W1-25, (c) W1-50 e (d) W1-75.....	54
<b>Figura 4.3-</b> Espectro Raman dos fotocatalisadores sintetizados. (—)W1, (—)W1-25, (—)W1-50 e (—)W1-75. Inseto: bandas em 247 cm <sup>-1</sup> , 323 cm <sup>-1</sup> , 368 cm <sup>-1</sup> , 456 cm <sup>-1</sup> atribuídas à fase broquita.....	57
<b>Figura 4.4-</b> Espectros Raman ampliados na região 120 a 180 cm <sup>-1</sup> para os fotocatalisadores sintetizados (—)W1, (—)W1-25, (—)W1-50 e (—)W1-75. ....	58
<b>Figura 4.5-</b> Espectros de reflectância difusa em função de Kubelka-Munk. Inseto: Espectro original % Reflectância vs. comprimento de onda (nm) para os fotocatalisadores sintetizados (—)W1, (—)W1-25, (—)W1-50 e (—)W1-75. ....	59
<b>Figura 4.6-</b> Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio dos fotocatalisadores: (●)W1; (●)W1-25; (●)W1-50 e (●)W1-75.....	61

<b>Figura 4.7-</b> Fotomicrografias obtidas por MET e histogramas de distribuição de tamanho de partículas para os catalisadores (a) W1, (b) W1-25, (b) W1-50, (d) W1-75. ....	63
<b>Figura 4.8-</b> Cinética de descoloração do corante P4R, por via fotocatalítica. Inseto: Redução da absorvância em 507 nm em função do tempo de reação dos fotocatalisadores sintetizados. (■) Fotólise direta do P4R; (●) W1; (▲)W1-25; (▼)W1-50 e (◆)W1-75.....	66
<b>Figura 4.9-</b> Cinéticas de mineralização do corante P4R, por via fotocatalítica. Inseto: Redução do COT em função do tempo de reação dos fotocatalisadores sintetizados. (■) Fotólise direta do P4R; (●) W1; (▲)W1-25; (▼)W1-50 e (◆)W1-75.....	68
<b>Figura 4.10-</b> Produção fotocatalítica de hidrogênio vs. tempo de reação, para os óxidos (■) W1; (●) W1-50 e (▲) TiO <sub>2</sub> P25.....	75
<b>Figura 4.11-</b> Quantidade de H <sub>2</sub> produzido pelo catalisador W1-50 em três ciclos <i>turnover</i> : (■) 1º ciclo; (●) 2º ciclo e (▲) 3º ciclo.....	78

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 3.1-</b> Reagentes empregados. ....	33
<b>Tabela 3.2-</b> Equipamento utilizados. ....	34
<b>Tabela 3.3-</b> Relação dos volumes de água e acetona utilizados na síntese dos fotocatalisadores. ....	36
<b>Tabela 3.4-</b> Concentração de corante equivalente a $12,0 \text{ mgL}^{-1}$ de carbono orgânico dissolvido, utilizada nos experimentos. ....	42
<b>Tabela 4.1-</b> Fatores de qualidade do refinamento Rietveld, obtidos para os óxidos sintetizados neste trabalho. ....	55
<b>Tabela 4.2-</b> Percentagem de fase cristalina, Tamanho de cristalito e deformação média, obtidos pelo refinamento de Rietveld para os óxidos sintetizados no presente trabalho. ....	55
<b>Tabela 4.3-</b> Parâmetros morfológicos dos fotocatalisadores sintetizados. ....	62
<b>Tabela 4.4-</b> Percentagem de descoloração e constante cinética aparente de descoloração para a degradação do P4R mediada pelos fotocatalisadores sintetizados. ....	66
<b>Tabela 4.5-</b> Percentagem de mineralização e constante cinética aparente de mineralização para a degradação do P4R mediada pelos fotocatalisadores sintetizados. ....	68
<b>Tabela 4.6-</b> Percentagem de descoloração, percentagem de mineralização e constante cinética aparente de mineralização do corante P4R, em ensaio de reuso do fotocatalisador W1-50. ....	71
<b>Tabela 4.7-</b> Percentagem de descoloração, constante cinética aparente de descoloração percentagem de mineralização e constante cinética aparente de mineralização do corante RR120, por ação dos fotocatalisadores em estudo. ....	72
<b>Tabela 4.8-</b> Percentagem de descoloração, constante cinética aparente de descoloração percentagem de mineralização e constante cinética aparente de mineralização do corante TTZ, por ação dos fotocatalisadores sintetizados. ....	73
<b>Tabela 4.9-</b> Taxa de produção de hidrogênio (TPH) e taxa específica de produção de hidrogênio (TEPH) calculados a partir dos ensaios realizados. ....	76

## Lista de abreviações e símbolos

BC – Banda de Condução

BET – Brunauer, Emmett e Teller

BJH - Bartet-Joyner-Halenda

BV – Banda de Valência

CETENE - Centro de Tecnologia Estratégicas do Nordeste

COD - Carbono Orgânico Dissolvido

$e^-$  – Elétron

$E_g$  – Energia de *band gap*

FEQUI-UFU – Faculdade de Engenharia Química da UFU

$h^+$  – Buraco

JCPDS - *Joint Comittee of Powder Diffraction Standars*

$k_{des}$  – constante de velocidade aparente de descoloração

$k_{min}$  – constate de velocidade aparente de mineralização

LAFOT – Laboratório de Fotoquímica e Ciências de Materiais

LFQL-CM - Laboratório de fotoquímica e química de lignocelulósicos

LM-IQUFU – Laboratório multiusuária do Instituto de Química

NEEM – Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular

$O_2^-$  – Íon radical superóxido

$OH^-$  – Íon hidroxila

P25 – Dióxido de titânio comercial

P4R – Ponceau 4R

POA – Processo Oxidativo Avançado

$R_{exp}$  – Fator esperado

RR120 – Reactive Red 120

$R_{wp}$  – Fator de peso padrão

S – Goodness-of-fit

TEPH – Taxa Especifica de Produção de Hidrogênio

Ti – Titânio

TiO<sub>2</sub> – Dióxido de titânio

TPH – Taxa de Produção de Hidrogênio

TTZ – Tartrazina

UFU – Universidade Federal de Uberlândia

# Sumário

<b>Resumo</b> .....	<b>6</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>7</b>
<b>Lista de Figuras</b> .....	<b>8</b>
<b>Lista de Tabelas</b> .....	<b>10</b>
<b>Lista de abreviações e símbolos</b> .....	<b>11</b>
<b>Sumário</b> .....	<b>13</b>
<b>1. Introdução</b> .....	<b>15</b>
<b>1.1. Dióxido de Titânio</b> .....	<b>15</b>
1.1.1. Metodologia de síntese e modificações .....	17
<b>1.2. Fotocatálise Heterogênea</b> .....	<b>19</b>
1.2.1. Descoloração e mineralização de compostos orgânicos .....	22
1.2.1.1. Corantes .....	24
1.2.2. Produção fotocatalítica de hidrogênio .....	27
1.2.2.1. Reagentes de sacrifício.....	29
1.2.2.2. Cocatalisador.....	30
<b>2. Objetivos</b> .....	<b>32</b>
<b>2.1. Objetivos específicos</b> .....	<b>32</b>
<b>3. Materiais e Métodos</b> .....	<b>33</b>
<b>3.1. Reagentes</b> .....	<b>33</b>
<b>3.2. Instrumentação</b> .....	<b>34</b>
<b>3.3. Síntese do Dióxido de Titânio</b> .....	<b>35</b>
3.3.1. Síntese dos fotocatalisadores W1, W125, W150 e W175 .....	35
3.3.2. Tratamento térmico .....	36
<b>3.4. Técnicas de Caracterização</b> .....	<b>36</b>
3.4.1. Difração de raios-X (DRX).....	37
3.4.1.1. Refinamento pelo método de Rietveld .....	37
3.4.2. Espectroscopia Raman.....	38
3.4.3. Espectroscopia na região do Uv-Vis por reflectância difusa.....	39
3.4.4. Medidas de área superficial específica e porosidade (BET) .....	40

3.4.5.	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	41
<b>3.5.</b>	<b>Ensaio fotocatalítico</b> .....	<b>41</b>
3.5.1.	Fotodegradação de corantes.....	42
3.5.1.1.	Ensaio de reuso (fotodegradação) .....	44
3.5.2.	Produção fotocatalítica de hidrogênio .....	45
3.5.2.1.	Ensaio de reuso ( <i>Turnover</i> ) .....	46
<b>3.6.</b>	<b>Análises Químicas</b> .....	<b>47</b>
3.6.1.	Medidas espectrofotométricas .....	47
3.6.2.	Monitoramento do Carbono Orgânico Dissolvido (COD) .....	48
3.6.2.1.	Cinética de descoloração e mineralização .....	48
3.6.3.	Cromatografia em fase gasosa .....	50
3.6.3.1.	Taxa de produção de hidrogênio .....	50
<b>4.</b>	<b>Resultados e Discussão</b> .....	<b>52</b>
<b>4.1.</b>	<b>Caracterização dos óxidos sintetizados</b> .....	<b>52</b>
4.1.1.	Difração de Raios X (DRX) .....	52
4.1.1.1.	Refinamento de Rietveld.....	53
4.1.2.	Espectroscopia Raman.....	56
4.1.3.	Espectroscopia UV-Vis por reflectância difusa .....	59
4.1.4.	Medidas de área superficial, porosidade e tamanho médio de poros.....	60
4.1.5.	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	62
<b>4.2.</b>	<b>Ensaio fotocatalítico</b> .....	<b>64</b>
4.2.1.	Descoloração e mineralização do corante P4R.....	65
4.2.1.1.	Ensaio de reuso (descoloração/mineralização) .....	70
4.2.1.2.	Descoloração e mineralização empregando diferentes corantes.....	72
4.2.2.	Ensaio de produção fotocatalítica de hidrogênio gasoso .....	74
4.2.2.1.	Ensaio de reuso ( <i>Turnover</i> ) do fotocatalisador W1-50 na produção fotocatalítica de H <sub>2</sub> .....	78
<b>5.</b>	<b>Conclusões</b> .....	<b>80</b>
<b>6.</b>	<b>Sugestões para trabalhos posteriores</b> .....	<b>82</b>
<b>7.</b>	<b>Referências Bibliográficas</b> .....	<b>83</b>
<b>8.</b>	<b>Anexos</b> .....	<b>99</b>

# 1. Introdução

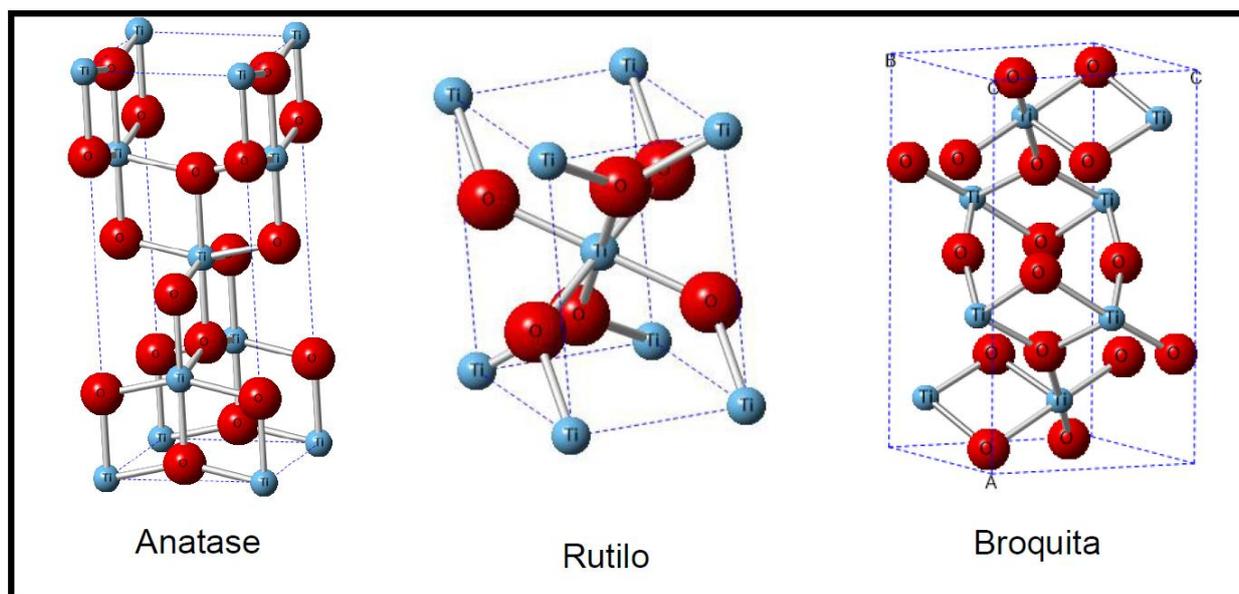
## 1.1. Dióxido de Titânio

Nas últimas quatro décadas, o Titânio (Ti) tem sido o metal de transição mais intensamente investigado, com mais de 75 mil publicações, das quais mais de 90% referem-se ao dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) (Liu et al, 2014). Isso é compreensível quando se considera a ampla gama de aplicações do  $\text{TiO}_2$ , que engloba desde áreas mais convencionais (pigmentos, cosméticos, creme dental e tintas), até áreas mais nobres como as células fotoeletroquímicas (Cho et al, 2013; Gratzel, 2001), células solares sensibilizadas por corantes (DSSCs) (Patrocínio et al, 2014; Paula et al, 2014), fotocatalise (Dhakshinamoorthy et al, 2012; Machado et al, 2012a), produção de hidrogênio (Kuang e Zang, 2016; Lin e Shis, 2016), células fotovoltaicas (Slooff et al, 2005; Etgar et al, 2012), sensores (Zhou et al, 2011), e tratamentos biomédicos (Ruso et al 2013; Yin et al, 2013). Quase todas estas aplicações funcionais abordam três temas essenciais: energia, ambiente e saúde, importantes e desafiadores para a humanidade.

O  $\text{TiO}_2$  é um semicondutor encontrado na natureza sob três polimorfos principais: anatase (tetragonal), rutilo (tetragonal) e broquita (ortorrômbica). Sua disponibilidade na crosta terrestre também é um importante fator no elevado índice de publicações apresentado pelo tema. Mundialmente, a produção do  $\text{TiO}_2$  é concentrada na extração da ilmenita, mineral de titânio de ocorrência mais comum, enquanto que o restante vem do rutilo, mineral com maior teor, porém mais escasso. Em 2013, a produção mundial foi de 7,6 milhões de Toneladas, sendo que apenas 80 mil Toneladas foram produzidos nacionalmente. Os principais municípios produtores no Brasil são: Mataraca (PB), São Francisco de Itabapoana (RJ) e Santa Bárbara de Goiás (GO) (Filho e Amorim, 2014).

Em uma célula unitária de  $\text{TiO}_2$  cristalino, o átomo de Ti está rodeado por seis átomos de oxigênio (O), localizados nos vértices de um octaedro levemente distorcido. O grau de distorção dos octaedros e a posição relativa entre eles caracteriza cada fase cristalina, conforme **Figura 1.1** (Dambournet et al., 2010).

**Figura 1.1-** Estrutura polimórficas do  $\text{TiO}_2$  (Fonte: Borges, 2015).



O rutilo, com energia de *band gap* ( $E_g$ ) de aproximadamente 3,00 eV, é a fase termodinamicamente mais estável entre os polimorfos do  $\text{TiO}_2$ . Os cristais de rutilo podem ser preparados por diversos métodos de síntese, tais como por via úmida, por deposição química de vapor, e pela transformação de fases metaestáveis (anatase e broquita) a temperaturas superiores a 800°C (Shon et al., 2011). Embora ainda possua como características a estabilidade óptica, estabilidade química, elevado índice de refração, elevada constante dielétrica e ótima eficiência de dispersão, sua aplicação na fotocatalise é considerada ruim (Gupta e Tripathi, 2011).

A broquita, com  $E_g$  de 3,34 eV é a menos estudada das três fases naturais de  $\text{TiO}_2$ , devido à extrema dificuldade de sintetizá-la na forma isolada. Normalmente, a broquita aparece como um subproduto, coexistindo com as demais fases, em virtude de sua estabilidade termodinâmica intermediária (rutilo > broquita > anatase), comprovada por dados calorimétricos de entalpias de transformação (Ranade et al, 2002). No entanto, esta fase tem recebido destaque em aplicações fotocatalíticas devido ao seu intervalo de banda, morfologia e características ópticas (Kandiel et al, 2010).

Dentre os três os polimorfos naturais, a anatase é a fase mais fotoativa. Por isso, é amplamente investigada e utilizada em processos fotocatalíticos. Sua maior fotorreatividade se deve à alta capacidade de absorver oxigênio e suas formas ionizadas,

após ser fotoexcitada. Sua  $E_g$  de aproximadamente 3,20 eV limita sua aplicação em processos fotocatalíticos induzidos pela radiação solar, uma vez que a radiação incidente na biosfera consiste de 5% de radiação ultravioleta, 43% visível e 52% infravermelho (Kumar e Devi, 2011). No entanto, essa limitação pode ser contornada através de modificações estruturais (Zou et al., 2014), ou pela introdução de dopantes (Zaleska et al., 2010). Pesquisas indicam que o  $TiO_2$  com maior porcentagem de fase anatase com pequena fração de rutilo ou broquita possui maior atividade fotocatalítica em comparação com a anatase pura, devido à existência de defeitos estruturais que acabam por retardar a transferência de elétrons e buracos, minimizando assim a recombinação entre esses portadores de carga (Jiang et al., 2014).

A proposição de métodos de síntese que visem ampliar a atividade fotocatalítica do  $TiO_2$ , é mais do que desejável, e tem resultado em progresso substancial quanto à ampliação da atividade fotocatalítica deste semiconductor (Zaleska et al., 2010; Batista, 2010; Machado et al., 2012). Com esse intuito, esforços têm sido dispendidos no aperfeiçoamento de métodos que permitam o controle da síntese desse material, que possibilitem a obtenção de partículas mesoporosas, com tamanho e morfologia controlada (Luevano-Hipolito et al., 2014; Mohammadi et al., 2014; Myilsamy et al., 2015).

### **1.1.1. Metodologia de síntese e modificações**

O controle do método de síntese possui um papel significativo no desenvolvimento de novos materiais baseados em  $TiO_2$ . As rotas de síntese podem ser diferenciadas de acordo com a fase (gás ou líquido) onde a síntese é realizada. Os métodos de sínteses mais comuns em fase gasosa são o de deposição química de vapor (Zhang et al., 2005) e oxidação em chama (Akurati et al., 2008), sendo este último usado na produção do  $TiO_2$  P25.

Os métodos em fase líquida são preferíveis para a obtenção de pós e películas e têm sido amplamente exploradas na literatura, pois permitem o controle estequiométrico dos reagentes, garantindo um maior controle do processo de síntese. Destes, os mais reportados são: o sol-gel (Zhu et al., 2007; Hay et al., 2001), dos precursores

poliméricos (Machado et al., 2012; Seo et al., 2003), e o hidro e solvotérmico (Zaleska et al., 2008; Qiu et al., 2013).

A síntese sol-gel é o método mais utilizado, sendo inclusive empregada neste trabalho, pois ela proporciona maior versatilidade no ajuste das propriedades físico-químicas dos óxidos, variando alguns parâmetros de síntese como: tipo de precursor, pH da solução, relação água/precursor, temperatura, adição de sais metálicos para dopagem, adição de surfactantes como agentes direcionadores e entre outras substâncias que possam influenciar na morfologia e no estado de aglomeração das partículas (Kibombo et al., 2011). O termo sol-gel caracteriza por uma reação em meio homogêneo “sol” que é desestabilizado formando partículas ou nanopartículas “gel”. Dar-se a denominação de sol-gel hidrolítico quando a desestabilização do meio homogêneo ocorre com a hidrólise do precursor metálico anidro em meio aquoso. O processo hidrolítico envolve a ligação do íon OH<sup>-</sup> proveniente da água ao metal do precursor orgânico numa reação típica (Caratto et al., 2012; Kumar e Devi, 2011),



em que R é um grupo alquílico. O metal parcialmente hidrolisado pode reagir com outras moléculas parcialmente hidrolisadas numa reação de policondensação (Equações 2 e 3),



Este tipo de reação leva à formação de uma rede tridimensional formada por oxianions metálicos, também chamada de rede oligomérica de titânio. Após a condensação, o solvente é removido por secagem e o produto formado é calcinado em elevadas temperaturas a fim de assegurar a remoção total do precursor orgânico por

decomposição, e cristalizar os óxidos formados, já que na maioria das vezes o material obtido encontra-se amorfo (Gupta e Tripathi, 2012; Wang, Y. et al., 2014).

As Equações 1 a 3 sugerem que a hidrólise influencia diretamente na formação da rede oligomérica de titânio que por sua vez interfere na homogeneidade, cristalinidade, tamanho de cristal e na área de superfície, que são propriedades responsáveis pelo desempenho fotocatalítico do TiO<sub>2</sub>. No entanto, os óxidos sintetizados em meio de um único solvente limitam a busca por novas modificações estruturais. Uma abordagem economicamente viável tem sido utilizar combinações de solventes na manipulação da mesoestrutura do material. Kumar e colaboradores têm ilustrado que a síntese sol-gel em um sistema cosolvente interfere fortemente na hidrólise dos precursores, melhorando assim as propriedades estruturais dos óxidos (Kumar et al., 1999).

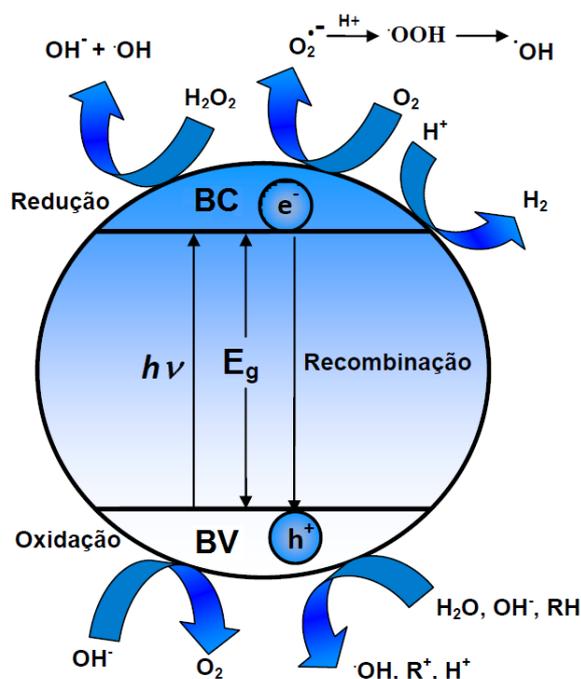
No presente trabalho, pretende-se introduzir um maior controle da taxa de hidrólise do precursor através da introdução de acetona como cosolvente, reduzindo a disponibilidade de água neste processo, e com isto o seu poder de solvatação. Com isto, pretende-se, retardando esse processo, exercer um maior controle na formação e crescimento dos núcleos críticos. Deve-se ressaltar que a acetona possui baixa tensão superficial ( $24 \times 10^{-3}$  N/m) e constante dielétrica (21,0), o que deve favorecer o controle do processo de hidrólise, visto que a água possui elevada tensão superficial ( $73 \times 10^{-3}$  N/m) e constante dielétrica (80,0) (Shaw, 1975).

## **1.2. Fotocatálise Heterogênea**

A fotocatalise heterogênea é, dentre os processos oxidativos avançados (POA), uma das tecnologias mais promissoras para remediação ambiental e tratamento de efluentes em geral (Machado et al., 2012). Essa técnica consiste na excitação eletrônica de um semicondutor, denominado fotocatalisador. Diversos são os fotocatalisadores que podem ser utilizados em fotocatalise heterogênea (CdS, ZnO, ZnS, Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>, Bi<sub>20</sub>Ti<sub>20</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, BiTiO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, ZnWO<sub>4</sub>, CuS / ZnS, WO<sub>3</sub>, Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). No entanto, o TiO<sub>2</sub> destaca-se em função do seu baixo custo, baixa toxicidade, elevada disponibilidade, estabilidade estrutural e fotoestabilidade (Zhang et al., 2014a; Xie et al., 2015).

O  $\text{TiO}_2$ , sendo um semiconductor, apresenta as bandas de valência (BV) e de condução (BC) separadas por uma diferença finita de energia, chamada energia de *band gap* ( $E_g$ ) (Housecroft, 2006). A BV corresponde ao limiar superior da região eletronicamente ocupada, enquanto que a BC corresponde à região naturalmente desprovida de elétrons. Sob incidência de quantidade de energia maior ou igual à  $E_g$ , elétrons da BV podem ser deslocados para a BC, podendo gerar campos deslocalizados sobre a estrutura cristalina do material, devido à formação de buracos ( $h^+$ ) na BV e regiões com alta densidade de elétrons ( $e^-$ ) BC (**Figura 1.2**) (Machado et al., 2012).

**Figura 1.2-** Mecanismo simplificado da fotoativação de um semiconductor (Fonte: Machado et al., 2012).



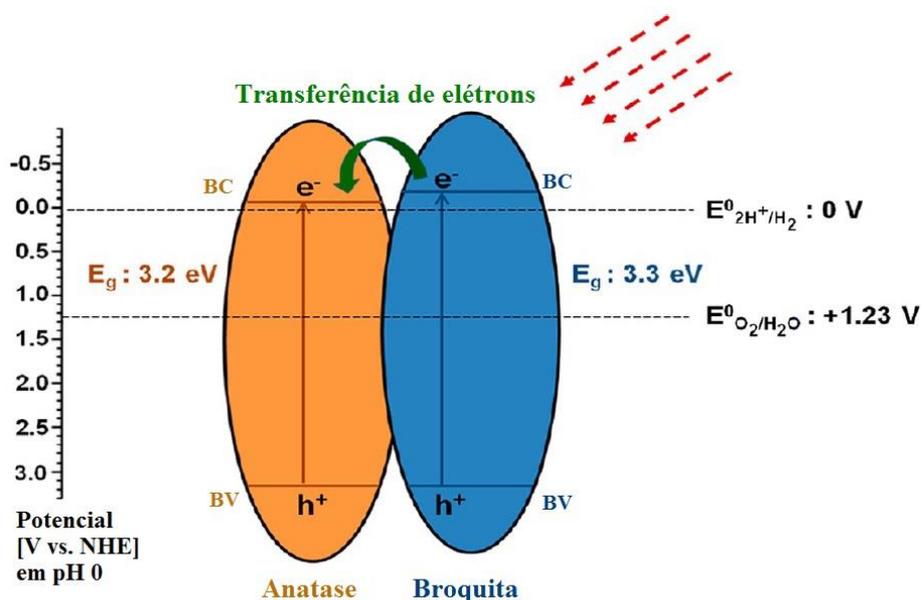
As regiões possuindo alta densidade eletrônica são responsáveis pelas reações de redução, que podem intermediar a produção de hidrogênio gasoso e outras espécies oxidantes. Já os buracos possuem potencial de oxidação bastante elevado, suficientemente positivo para induzir a produção de radicais  $HO\cdot$  a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semiconductor, os quais induzem à oxidação um expressivo número de moléculas orgânicas e espécies ionizadas, devido à sua baixa seletividade (Machado et al., 2012; Fan et al., 2015).

Além de reagir com substâncias adsorvidas na superfície, os pares elétron/buraco tendem a se recombinar, liberando o excesso de energia na forma de calor, o que acaba reduzindo a eficiência fotocatalítica do catalisador. Deste modo, a eficiência fotocatalítica dependerá da competição entre a formação dos pares  $e^-/h^+$  na superfície do fotocatalisador, seu aproveitamento em reações redóxi, e a recombinação desses pares (Machado et al., 2013).

Liu e colaboradores (Liu et al, 2014) demonstraram que a recombinação dos portadores de cargas fotoinduzidos pode ser minimizada quando há uma composição de fases na estrutura. No caso de misturas anatase-broquita, a mistura de fases tende a favorecer a atividade fotocatalítica do semiconductor, já que o potencial catódico da banda de condução da fase broquita é mais negativo que o da fase anatase (Kandiel et al., 2010; Patrocinio et al., 2015).

Conforme esquema apresentado na **Figura 1.3**, a diferença de energia entre as bandas de condução no sistema anatase/broquita, favorece a redução dos prótons na produção de  $H_2$  (Tay et al., 2013). Esta diferença de energia favorece a transferência interfacial de elétrons da broquita excitada, já que é estabelecida uma barreira energética que dificulta o retorno dos mesmos, prolongando a coexistência entre os portadores de carga. Com isso, tanto o processo oxidativo (oxidação da matéria orgânica) como o redutivo (produção de  $H_2$ ) acabam sendo beneficiados.

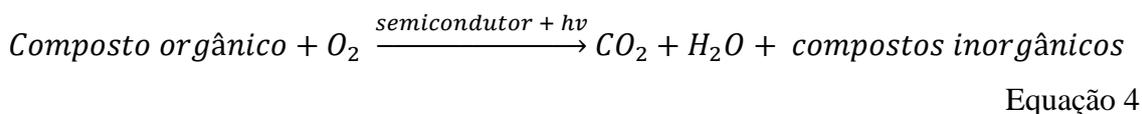
**Figura 1.3-** Esquema proposto para a transferência de elétrons foto gerados sob irradiação no ultravioleta, da banda de condução da broquita para a da anatase (Fonte: Adaptado de Tay et al., 2013).



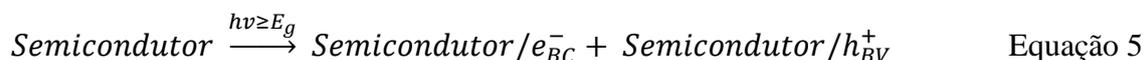
### 1.2.1. Descoloração e mineralização de compostos orgânicos

Quando a fotocatalise heterogênea é aplicada na remoção ou descontaminação de poluentes orgânicos em meio aquoso ou gasoso, ela passa a ser denominada de degradação fotocatalítica. O objetivo desse processo é promover a oxidação da matéria orgânica (mineralização).

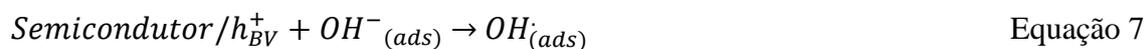
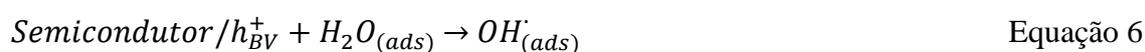
Em termos gerais, a mineralização de um composto orgânico pode ser representada pela Equação 4 (Machado et al., 2012),



A mineralização dos compostos orgânicos mediante fotodegradação por ação de um semicondutor inicia-se quando o mesmo é fotoativado, resultando na geração do par elétron/buraco (Equação 5),



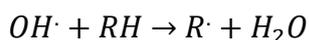
Os buracos fotogerados possuem potenciais eletroquímicos positivos, na faixa de +2,0 a +3,5 V, medidos contra um eletrodo de calomelano saturado. Este potencial é suficientemente positivo para gerar radicais  $HO\cdot$  a partir de moléculas de água ou espécies contendo grupos hidroxila (Equações 6 e 7), adsorvidos na superfície do fotocatalisador. Os compostos orgânicos (RH) presentes no meio podem reagir diretamente com os buracos (Equação 8),



Além disso, há também duas outras possibilidades de reações entre a matéria orgânica e os radicais hidroxila: adsorvido na superfície do semicondutor, este pode atacar uma molécula orgânica adjacente (Equação 9),



ou ainda pode migrar da superfície do catalisador para a solução, oxidando espécies orgânicas na interface (Equação 10),

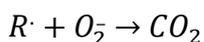


Equação 10

Por outro lado, o oxigênio presente no meio reacional possui um importante papel nas reações mediadas por semicondutores, já que elétrons da BC podem migrar, dando origem a íons-radical superóxido ( $O_2^{\cdot-}$ ) (Equação 11), o que acaba por contribuir para a minimização do processo de recombinação elétron/buraco (Machado et al., 2008; Fujishima et al., 2008). Além disto, os íons são espécies oxidantes (Equação 12), embora menos ativas que os radicais hidroxila.



Equação 11



Equação 12

Em geral, as espécies orgânicas nem sempre são completamente oxidadas, devido ao fato de que alguns dos seus produtos de degradação, como é o caso dos ácidos carboxílicos de cadeia curta, serem altamente recalcitrantes (Trovó, Gomes e Machado, 2013; França et al., 2016).

A descoloração é uma forma viável de monitoramento da degradação de materiais que apresentem cor facilmente detectável. A descoloração está relacionada diretamente à fragmentação da molécula, embora não se possa afirmar que com a descoloração ocorreu significativa mineralização da matéria orgânica. Os radicais hidroxila devem ser os principais responsáveis tanto pela descoloração como pela completa mineralização da matéria orgânica (Machado, et al., 2008; Oliveira, et al., 2012).

#### **1.2.1.1. Corantes**

Corantes são moléculas capazes de absorver intensamente, mesmo em pequenas concentrações, radiação em região do visível (400-800nm), do espectro

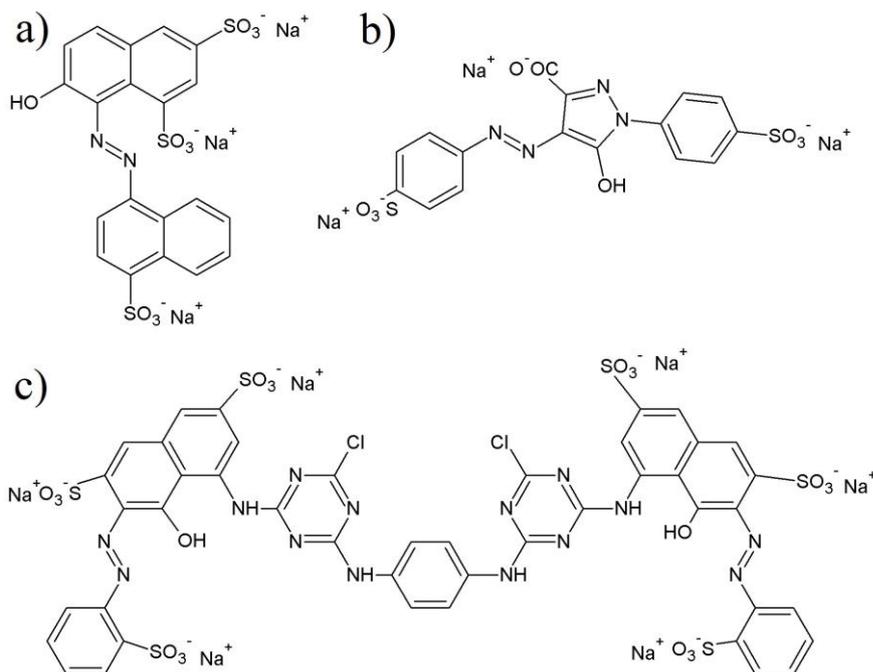
eletromagnético, sendo por isso capazes de, associados a um produto, mudar a sua coloração (Paz, 2012). Muitos setores da atividade econômica, como as indústrias têxteis, alimentíciais, cosméticas e as farmacêuticas, utilizam os corantes com o objetivo de deixar seus produtos mais atraentes (Lindino et al., 2005).

As classes químicas de corantes mais empregadas em escala industrial são: azo-corantes, antraquinonas e os derivados de ftalocianinas. Dentre estes, o grupo mais representativo e largamente empregado são os azo-corantes, que se caracterizam por apresentar um ou mais agrupamentos  $-N=N-$  ligados a sistemas aromáticos. Além disto, esses corantes são solúveis em água, possuem baixo custo comercial, e apresentam variedade de cores (Erdemoglu et al., 2008).

Os corantes azoicos são amplamente utilizados na verificação da eficiência fotocatalítica de novos óxidos sintetizados (Bergamini et al., 2009; Camarillo e Ricón, 2011; Jiang et al., 2014; Kuvarega et al., 2015). Nosso grupo de pesquisa vem utilizando corantes como Ponceau 4R, Tartrazina, Rodamina B, Rodamina 6G, Azul de Metileno, dentre outros, além de resíduos industriais, na aferição da atividade de fotocatalisadores, assim como no estudo da sua ação fotocatalítica (Machado et al., 2003; Sattler et al., 2004; Machado et al., 2008; Oliveira et al., 2011; Machado et al., 2012; Marinho et al., 2015; Santos et al., 2015a; Santos et al., 2015b; França et al., 2016).

No presente estudo, os azo-corantes Ponceau 4R ((8Z)-7-oxo-8-[[4-sulfonato-naftalen-1-il]hidrazinilideno]naftaleno-1,3-dissulfonato trissódico) (**Figura 1.4a**), Tartrazina (5-hidroxi-1-(4-sulfofenil)-4-[(4-sulfofenil)azo]-pirazole-3-carboxilato trissódico) (**Figura 1.4b**) e Reactive Red 120 (ácido (3Z)-5-[[4-cloro-6-[4-[[4-cloro-6-[(7Z)-8-oxo-3,6-disulfo-7-[(2-sulfofenil)hidrazinilideno]naftalen-1-il]amino]-1,3,5-triazin-2-il]amino]anilino]-1,3,5-triazin-2-il]amino]-4-oxo-3-[(2-sulfofenil)hidrazinilideno]naftaleno-2,7-disulfônico) (**Figura 1.4c**), foram utilizados como modelo de substrato oxidável, para a avaliação da eficiência fotocatalítica dos óxidos sintetizados, através da mineralização e descoloração desses corantes.

**Figura 1.4-** Representação da estrutura do azo-corante a) Ponceau 4R, b) Tartrazina, e c) Reative Red 120 (Fonte: Autor).



O Ponceau 4R (P4R) é um corante sintético vermelho composto por dois anéis naftaleno sulfonados conectados por um grupo azo (-N=N-). Já a Tartrazina (TTZ) é um corante de coloração amarela, considerado recalcitrante à biodegradação e à fotodegradação (Chequer et al., 2013; Oancea e Meltzer 2014; Santos et al., 2015b). O Reactive Red 120 (RR120) apresenta uma estrutura química pouco mais complexa e duas ligações azo (diazó).

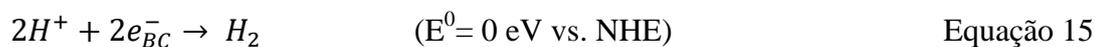
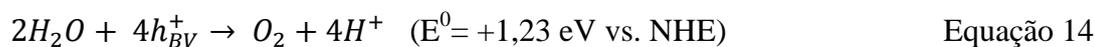
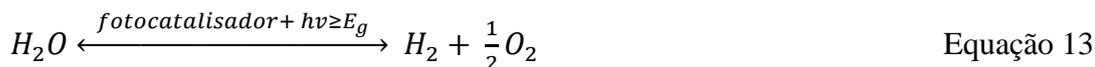
Segundo Bergamini, a taxa de degradação de um corante é proporcional ao número de grupos azóicos presente na molécula, uma vez que as ligações desse grupo são mais ativas (Bergamini et al., 2009). Por outro lado, a molécula de RR120 possui dois grupos triazina clorados, os quais quando fotocataliticamente oxidados são convertidos em ácido cianúrico, muito resistente à degradação (Camarillo e Rincón, 2011).

### 1.2.2. Produção fotocatalítica de hidrogênio

A fotocatalise heterogênea foi originalmente relatada em 1972 por Fujishima e Honda (Fujishima e Honda, 1972), pela constatação da evolução de gás hidrogênio a partir da decomposição da água empregando eletrodos de TiO<sub>2</sub> irradiados com luz ultravioleta, sem aplicação de voltagem externa. Desde então, a fotocatalise heterogênea utilizando TiO<sub>2</sub> tem atraído grande atenção por causa de suas inúmeras aplicações. No entanto, as duas vertentes que receberam maiores destaques foram a fotocatalise ambiental e a produção fotocatalítica de hidrogênio (Oliveira et al., 2011; Acar et al., 2014; Yasmina et al., 2014), embora a redução de CO<sub>2</sub> venha ganhando grande evidência nos últimos anos (Liu et al., 2012a; Anpo, 2013; Tahir e Amin, 2013)

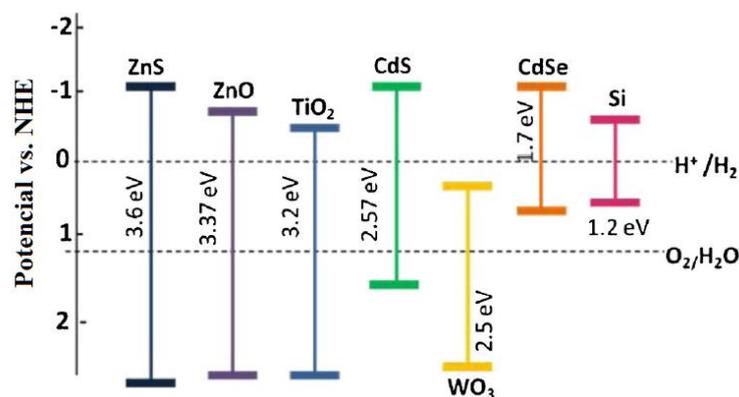
Termodinamicamente, a decomposição da água envolve um dispêndio energético considerável, acompanhada por uma expressiva variação endotérmica na energia livre de Gibbs:  $\Delta G = + 238 \text{ kJ mol}^{-1}$  (Zheng et al., 2010). A eficiência da clivagem da água é determinada pela energia de *band gap* do semiconductor e do processo de transferência de elétrons. Porém, ambos os critérios limitam a utilização do TiO<sub>2</sub> na produção fotocatalítica de H<sub>2</sub> devido à sua elevada energia de *band gap* e alta taxa de recombinação entre os portadores de carga foto gerados (Hwang et al., 2004; Jensen et al., 2007).

A produção fotocatalítica de hidrogênio ocorre por um mecanismo correntemente bem estabelecido, envolvendo a decomposição da água (*water splitting*) (Bahnemann e Schneider, 2014). Assim como na degradação e mineralização fotocatalítica de compostos orgânicos (**item 1.2.1**), o semiconductor imerso em solução, necessita ser fotoativado gerando os pares fotoinduzidos (elétron/buraco). A via da oxidação, promovida pelos buracos na banda de valência leva à formação de oxigênio, enquanto que a redução cabe aos elétrons da banda de condução, levando à formação de H<sub>2</sub>. Entretanto, os níveis de energia das bandas de condução e de valência afetam fortemente o desempenho fotocatalítico na decomposição da água (Equação 13). A banda de valência, do semiconductor, precisa ser mais positiva que o potencial de oxidação da água (equação 14), e em contraste, a banda de condução precisa ser mais negativa do que os potenciais de redução do hidrogênio (equação 15) (Zhou et al., 2015; Lin e Shih, 2016).

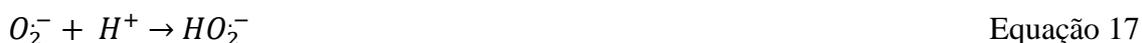


Muitos são os semicondutores com o *band gap* e níveis de bandas capazes de fornecer o devido potencial redox para a reação de *water splitting* (**Figura 1.5**) Embora muitos deles possam ser alternativas para aplicação na evolução de hidrogênio, algumas das vezes questões de caráter ambiental, custo ou baixa eficiência acabam inviabilizando o seu uso (Rajaambal et al., 2015; Lin e Shih, 2016).

**Figura 1.5-** Diagrama dos níveis de energia das bandas de valência e de condução, e energia de *band gap*, em eV, para diferentes semicondutores (Fonte: Rajaambal et al., 2015).



No mecanismo de *water splitting*, o oxigênio evoluído (Equação 14) pode comprometer a eficiência do processo de produção de H<sub>2</sub> por meio de reações paralelas (Equações 16-19), que promovem a produção de radicais superóxido, consumindo os prótons gerados pela oxidação da água.



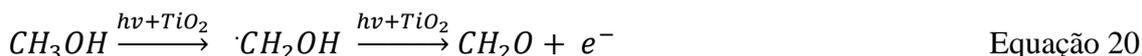
Desta forma, visando prevenir a ocorrência desse evento, espécies químicas que possam ser oxidadas (reagentes de sacrifício) são empregadas (Machado et al., 2013; Acar et al., 2014; Rajaambal et al., 2015), além da adição de cocatalisadores para “aprisionar” os elétrons na banda de condução, retardando a recombinação dos portadores de carga e potencializando a produção de H<sub>2</sub> (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 H<sub>2</sub>.

### **1.2.2.1. Reagentes de sacrifício**

A produção fotocatalítica de hidrogênio através do mecanismo *water splitting* é difícil de ocorrer, especialmente devido à recombinação prematura dos pares fotogerados e possíveis reações secundárias que envolvam o consumo de prótons, os quais se originam o H<sub>2</sub> (Acar et al., 2014)

O emprego de reagentes de sacrifício tem por finalidade aumentar a eficiência da evolução de hidrogênio, graças à capacidade de oxidarem prontamente com os buracos. Devido a este processo, o elétron excitado, presente na banda de condução apresenta vida útil maior, sendo melhor utilizado na redução do próton (Acar et al., 2014; Rajaambal et al., 2015). Dentre os reagentes de sacrifício mais comuns como a glicose (Gomathisankar et al., 2013), glicerol (Jiang et al., 2015) e etanol (Xu et al., 2014), o metanol ganha maior destaque devido à sua capacidade de injeção de elétrons na banda de condução (efeito da corrente dobrada), aumentando a eficiência da produção de H<sub>2</sub>

(Oros-Ruiz et al., 2014; Bowker et al., 2015). Este efeito consiste na oxidação do metanol, onde a clivagem da ligação C-H resulta na formação do radical intermediário ( $\alpha$ -hidroxialquil), e posteriormente na formação de formaldeído e um elétron livre, disponível para injeção na banda de condução do  $\text{TiO}_2$  (Equação 20) (Schneider e Bahnemann, 2013; Schneider et al., 2014).



Vale ressaltar que a água é a fonte preferencial de prótons para originar o  $\text{H}_2$ . Isto foi comprovado através de um estudo isotópico, onde foi empregando diferentes misturas de água, água deuterada, metanol e metanol deuterado, onde foi confirmando que o  $\text{H}_2$  é originado preponderantemente a partir dos prótons da água, promovida pelos elétrons na banda de condução (Schneider e Bahnemann, 2013; Kandiel et al., 2014).

### **1.2.2.2. Cocatalisador**

A presença do cocatalisadores potencializa a produção fotocatalítica de hidrogênio, uma vez que os semicondutores por si sós não conseguem proporcionar uma produção de hidrogênio minimamente satisfatória (Lai et al., 2012; Zhang et al., 2014b).

Normalmente, os cocatalisadores são metais nobres (Pt, Pd, Au, Rh, Ru, e Ag) carregados na superfície do semicondutor (Fu et al., 2008). Os metais nobres são os mais utilizados porque possuem função de trabalho maior que a do semicondutor, ou seja, a energia mínima necessária para extrair um elétron da estrutura do metal é maior que a do semicondutor. Essa diferença entre a função de trabalho do metal e semicondutor forma uma barreira (Schottky) que serve para ‘aprisionar’ o elétron capturado da banda de condução do semicondutor, promovendo a separação das cargas fotogeradas prolongando a vida útil do elétron (Dai et al 2006; Melo e Silva, 201; Zhou et al, 2015) .

A platina é o metal nobre que se destaca entre os demais metais devido a sua elevada função de trabalho de 5,65 eV. Por outro lado, a função de trabalho do TiO<sub>2</sub> é de apenas 4,2 eV, diferença suficiente para formar uma barreira de Schottky eficiente, evitando a prematura recombinação dos portadores de cargas (Maeda, 2011; Acar et al., 2014).

Além de minimizar a recombinação elétron/buraco, os cocatalisadores introduzem novos sítios reacionais efetivos diminuindo a energia de ativação para a evolução de hidrogênio (Yang et al., 2013; Xing et al., 2014).

## 2. Objetivos

O objetivo geral deste trabalho é promover melhorias nos parâmetros fotocatalíticos de um catalisador baseado no dióxido de titânio, a partir de um maior controle da morfologia no processo de síntese.

### 2.1. Objetivos específicos

- Sintetizar dióxido de titânio via sol-gel, empregando a acetona como cosolvente na hidrólise;
- Caracterizar os óxidos sintetizados através de análises por DRX, espectroscopia Raman, reflectância difusa UV-Vis, medidas de área superficial (BET), porosidade e diâmetro de poro (BJH);
- Identificar o óxido sintetizado mais eficaz através da degradação e mineralização fotocatalítica do corante Ponceau 4R, e avaliar seu potencial de reuso;
- Estender os ensaios de avaliação da atividade fotocatalítica do melhor catalisador, estudando a degradação e mineralização dos corantes azóicos Tartrazina e *Reactive Red 120*;
- Avaliar a capacidade de mediação da produção de hidrogênio pelo óxido mais eficiente, verificando em seguida o seu potencial de reuso em processo de *'turnover'*.

### 3. Materiais e Métodos

#### 3.1. Reagentes

A **Tabela 3.1** apresenta os reagentes utilizados na realização do presente trabalho.

**Tabela 3.1-** Reagentes empregados.

Reagentes	Fórmula	Pureza (%)	Fabricante/Fornecedor
Tetraisopropóxido de titânio	$C_{12}H_{28}O_4Ti$	97	Sigma Aldrich
Isopropanol, P.A.	$C_3H_8O$	99,5	Sigma Aldrich
Acetona P.A	$C_4H_8O$	99,5	Synth
Água destilada	$H_2O$	-	LAFOT-CM
Ponceau 4R	$C_{20}H_{11}N_2Na_3O_{10}S_3$	75	Sigma Aldrich
Tartrazina	$C_{16}H_9N_4Na_3O_9S_2$	85	Sigma Aldrich
Reactive Red 120	$C_{44}H_{24}Cl_2N_{14}Na_6O_{20}S_6$	-	Sigma Aldrich
Metanol P.A	$CH_4O$	99,8	Sigma Aldrich
Ácido hexacloroplatínico hexahidratado	$H_2Cl_6Pt \cdot 6H_2O$	$\geq 37,50$ (Pt)	Sigma-Aldrich
Ácido clorídrico P.A.	HCl	37	Sigma-Aldrich
Hidróxido de sódio P.A.	NaOH	98	Sigma-Aldrich

### 3.2. Instrumentação

A **Tabela 3.2** apresenta os equipamentos utilizados no trabalho e onde se encontram localizados.

**Tabela 3.2-** Equipamento utilizados.

<b>Equipamento</b>	<b>Marca</b>	<b>Modelo</b>	<b>Local onde se encontra</b>
Banho ultrassônico	Ultrasonic	USC 1400	LAFOT-CM
Centrífuga	Beckman Coulter	Allegra X-22	LAFOT-CM
Agitador magnético	Quimis	Q261A21	LAFOT-CM
Estufa de secagem e esterilização	Nova Ética	402N	LAFOT-CM
Forno Mufla	Fornitec	N1100	LAFOT-CM
Balança Analítica	Ohaus	Explorer	LAFOT-CM
Agitador magnético	Quimis	Q261A21	LAFOT-CM
pH metro digital	Hanna	HI 2221	LAFOT-CM
Difratômetro	Shimadzu	XRD-6000	LM-IQUFU
Espectrômetro Raman	Bruker	RFS 100/S	NEEM
Equipamento de fisissorção e quimissorção	Micrometrics	ASAP 2420	CETENE
*Espectrofotômetro de feixe duplo	Shimadzu	UV – 1650	LFQL-IQUFU
Espectrofotômetro de feixe duplo	Shimadzu	UV – 1201	LAFOT-CM
Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET)	Jeol	JEM-2100	LabMic/UFG
Analizador de carbono	Shimadzu	TOC-VCPH/CPN	LAFOT-CM
Cromatógrafo Gasoso	Shimadzu	GC-17A	FEQUI-UFU

\*Espectrofotômetro de feixe duplo com esfera integradora para medida de Reflectância difusa em amostras sólidas.

### 3.3. Síntese do Dióxido de Titânio

A metodologia de síntese dos óxidos utilizados neste trabalho é derivada de uma rota sintética previamente desenvolvida no Laboratório de Fotoquímica e Ciência de Materiais (LAFOT-CM) (França, 2015) associada a rotas reportadas na literatura, com modificação de certos parâmetros (Jiang et al, 2003; Nam, et al 2013; Liu et al, 2014).

#### 3.3.1. Síntese dos fotocatalisadores W1, W125, W150 e W175

Para a obtenção dos fotocatalisadores manteve-se uma rota sol-gel de síntese padrão que consiste basicamente na solubilização do tetraisopropóxido de titânio (Tit) em isopropanol, a 3°C sob agitação ultrassônica por 20 minutos, seguida de hidrólise também sob agitação ultrassônica com adição de água por gotejamento e consequente precipitação. O sólido amorfo resultante foi lavado com água destilada e centrifugado (França, 2015).

O preparo do TiO<sub>2</sub> utilizando acetona como cosolvente na água de hidrólise foi conduzido pelo mesmo procedimento padrão descrito acima, sendo que a hidrólise da solução alcoólica de tetraisopropóxido de titânio ocorreu pela adição da mistura água/acetona. Essa mistura consiste em uma solução aquosa contendo acetona, preparada com 100 mL de água deionizada, e diferentes proporções percentuais de acetona (25%, 50% e 75% v/v) em relação ao volume final da mistura. A **Tabela 3.3** apresenta os volumes de água e de acetona utilizados para as diferentes sínteses.

O fotocatalisador padrão, sintetizado em meio aquoso, foi denominado W1. Já os demais óxidos, sintetizados via hidrólise empregando as diferentes misturas água/acetona (25%, 50%, 75% v/v de acetona), foram denominados respectivamente W1-25, W1-50, W1-75 (**Tabela 3.3**).

**Tabela 3.3-** Relação dos volumes de água e acetona utilizados na síntese dos fotocatalisadores.

Fotocatalisador	Proporção percentual (%)	V <sub>água</sub> (mL)	V <sub>acetona</sub> (mL)	V <sub>final</sub> (mL)
W1	0	100	0	100
W1-25	25	100	33	133
W1-50	50	100	100	200
W1-75	75	100	300	400

### 3.3.2. Tratamento térmico

Todos os fotocatalisadores sintetizados foram submetidos ao mesmo tipo de tratamento térmico, baseado na calcinação em mufla. Após a centrifugação do sólido amorfo, este foi seco em estufa por 24 horas a 70°C, depois macerado e levado à mufla, seguindo a seguinte rampa: aquecido de 25°C a 65°C no intervalo de 8 minutos; mantido em 65°C por 60 minutos; aquecido de 65°C a 400°C no intervalo de 34 minutos, e por fim, mantido a 400°C por 300 minutos (França, 2015). Posteriormente, o material foi gradativamente resfriado até 25°C.

### 3.4. Técnicas de Caracterização

Logo após a síntese, todos os fotocatalisadores foram caracterizados por diferentes técnicas, que permitiram estudar e avaliar suas propriedades morfológicas e estruturais:

- Os ensaios de difração de Raios-X foram realizados no Laboratório Multiusuário do Instituto de Química da UFU;
- Os espectros Raman foram realizados no Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular (NEEN), em Juiz de Fora, pelo Prof. Dr. Luiz Fernando

Cappa de Oliveira, as quais só foram possíveis em virtude do apoio da Rede Mineira de Química;

- Os espectros de absorção óptica no modo reflectância difusa foram obtidos no Laboratório de Fotoquímica e Química de Lignocelulósicos (LFQL-IQUFU), Coordenado pelo Prof. Dr. Reinaldo Ruggieiro;
- As medidas de área superficial específica (BET) foram realizadas no Centro de Tecnologia Estratégicas do Nordeste (CETENE).
- As imagens de microscopia eletrônica de transmissão foram obtidas na forma de prestação de serviços, no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (LabMic) do Instituto de Física da UFG.

### **3.4.1. Difração de raios-X (DRX)**

Os fotocatalisadores foram caracterizados por difração de raios-X mediante uso de um difratômetro SHIMADZU XRD-6000, de fonte monocromática  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1,54148$  nm), no intervalo angular compreendido entre  $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ , com passo de  $0,5^\circ$  por minuto. Esses ensaios foram realizados objetivando avaliar a estrutura de cada material, e compará-los entre si a fim de verificar possíveis mudanças cristalográficas geradas durante as sínteses.

As fases cristalinas identificadas nos difratogramas foram comparadas e analisadas com base nos resultados catalogados em fichas cristalográficas disponibilizadas pelo *Joint Committee of Powder Diffraction Standards* (JCPDS).

#### **3.4.1.1. Refinamento pelo método de Rietveld**

O método de Rietveld (Rietveld, 1969) consiste no ajuste de uma curva teórica aos picos do difratograma experimental, minimizando a diferença entre o padrão de pontos experimentais e o padrão de pontos calculados pelo método dos mínimos quadrados. Em outras palavras, o refinamento de Rietveld faz uso do método

matemático de mínimos quadrados para ajustar os perfis teóricos dos picos de difração aos perfis experimentais (Kinast, 2000).

Para acompanhar a qualidade e a confiabilidade do refinamento, alguns fatores de confiança do ajuste são monitorados durante o refinamento. Basicamente, cada um deles estabelece os resíduos ou desvios entre os pontos experimentais e os pontos calculados. São, no total, cinco fatores, mas estatisticamente os mais significativos são:

- $R_{wp}$  (fator de peso padrão) que indica se o refinamento está convergindo;
- $R_{exp}$  (fator esperado) valor estatisticamente esperado para  $R_{wp}$ ;
- $S$  (*Goodness-of-fit*) indica a convergência do ajuste calculado aos valores experimentais, dado pela Equação 21;

$$S = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad \text{Equação 21}$$

Em um refinamento perfeito, a razão entre  $R_{wp}$  e  $R_{exp}$  deve ser equivalente à unidade ( $R_{wp} = R_{exp}$ ), sendo que na prática valores iguais ou inferiores a dois (2) caracterizam refinamento otimizados (Santos et al., 2012; Kim et al., 2015).

No presente trabalho, os cálculos de refinamento das estruturas cristalinas dos catalisadores sintetizados foram realizados empregando o software “*FullProf*” (Rodriguez-Carvajal, 1993).

### 3.4.2. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman estuda os modos vibracionais de um sistema através da avaliação do espalhamento da radiação incidente. Nessa técnica emprega-se uma fonte monocromática de luz a qual, ao atingir o sistema, é espalhada gerando luz de mesma energia (espalhamento elástico) ou de energia diferente (espalhamento inelástico) da incidente, sendo o último o de maior interesse na espectroscopia Raman (Skoog et al., 2002).

No espalhamento inelástico, a diferença de energia entre a radiação incidente e a espalhada corresponde à energia com que os átomos presentes na área estudada estão

vibrando, e essa frequência de vibração permite descobrir como os átomos estão ligados, ter informação sobre a geometria do sistema estudado, sobre como as espécies químicas presentes interagem entre si e com o ambiente, dentre outras coisas. É por esse motivo que essa técnica é tão útil, permitindo inclusive a diferenciação de polímeros, isto é, substâncias que tem diferentes estruturas e, portanto, diferentes propriedades, apesar de terem a mesma fórmula química (Atkins, 2003).

Os espectros Raman foram obtidos empregando um espectrômetro Bruker RFS 100/S. Um laser de 1064 nm (infravermelho próximo), com potência de 100 mV, foi utilizado como fonte de radiação. Cada espectro obtido baseou-se no ajuste de 128 varreduras com resolução espectral de  $4 \text{ cm}^{-1}$ .

### 3.4.3. Espectroscopia na região do Uv-Vis por reflectância difusa

A espectroscopia por reflectância difusa é usada para estudar as propriedades ópticas de sólidos policristalinos, uma vez que essa técnica localiza rapidamente as principais regiões de absorção e fornece informações sobre a energia, largura e intensidade das bandas de absorção (Wood e Strens, 1979).

A partir do espectro de reflectância difusa convertido em função de Kubelka-Munk ( $F(R)$ ), definido pela Equação 22, contra a energia (eV) correspondente ao comprimento de onda (nm) da radiação absorvida pelo fotocatalisador, é possível estimar de forma direta a energia de *band-gap* ( $E_g$ ) dos materiais semicondutores. Ao traçar a regressão linear no gráfico obtido, o intercepto com o eixo das abscissas é o valor estimado da  $E_g$  (Liu e Li, 2012).

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad \text{Equação 22}$$

onde  $F(R)$  é proporcional ao coeficiente de absorção da amostra, e  $R$  a reflectância da amostra.

Os espectros de reflectância difusa foram obtidos à temperatura ambiente, com o auxílio de um espectrofotômetro UV-1650 Shimadzu de feixe duplo, utilizando Sulfato de Bário como referência.

#### 3.4.4. Medidas de área superficial específica e porosidade (BET)

Na fotocatalise heterogênea as reações se processam na superfície dos fotocatalisadores. Em um fotocatalisador, quanto maior for a superfície disponível, maior será a conversão dos reagentes em produtos (Blin et al., 2012). Então, medidas de área superficial e porosidade são essenciais para a caracterização do material sintetizado.

O procedimento mais utilizado para análise de área superficial específica é o método desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET) (Brunauer et al., 1938). O BET é baseado na determinação da quantidade de certo gás, necessária para cobrir uma substância sólida com uma camada monomolecular. A quantidade de gás adsorvido pode ser obtida através de uma curva, denominada isoterma de adsorção. Este procedimento é necessariamente feito à temperatura constante (77 K), e o resultado é a correlação entre a quantidade de gás homogeneamente adsorvida e a pressão.

As medidas de área superficial, volume e diâmetro de poros foram efetuadas a partir da análise das isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub>, empregando um equipamento Micrometrics ASAP 2420 de fisissorção e quimissorção. Nestes ensaios foram utilizados 200 mg de catalisador previamente seco e N<sub>2</sub> a 77K (temperatura do N<sub>2</sub> líquido) como adsorbato.

A porosidade (PR) foi determinada pela Equação 23, onde o volume de poro foi calculado pelo método Barrett-Joyner-Halenda (BJH) (Barrett et al., 1951) aplicado à isoterma de dessorção do gás nitrogênio.

$$PR = \frac{V_{poro}}{\left(1 + \frac{V_{poro}}{\delta}\right)} \quad \text{Equação 23}$$

onde  $V_{poro}$  representa o volume de poro, dado em cm<sup>3</sup>, e  $\delta$  é a massa específica do TiO<sub>2</sub> (3,893 g/cm<sup>3</sup>).

### **3.4.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)**

A microscopia eletrônica de transmissão é uma ferramenta importante na caracterização de materiais, já que permite não só visualizar a morfologia como também permite identificar defeitos, estrutura cristalina, relações de orientação entre fases, dentre outros.

O fundamento da técnica consiste na geração de um feixe de elétrons, sendo que um conjunto de lentes eletromagnéticas controla o feixe até a amostra. Esse feixe é transmitido através de uma coluna evacuada, com uma pressão próxima de  $10^{-5}$  mm Hg.

As análises foram realizadas na forma de prestação de serviço, em um microscópio eletrônico de transmissão Jeol, modelo JEM-2100, equipado com EDS, Thermo scientific. O preparo do material para análise consistiu na dispersão de pequena quantidade de amostra em acetona usando um ultrassom de imersão por 5 minutos, e no gotejamento dessa dispersão diretamente sobre grades de carbono com camada de cobre.

A partir das imagens obtidas, com o auxílio do software de edição de imagens “*ImageJ*”, foi possível calcular o tamanho de partículas, selecionado aleatoriamente, aproximadamente 100 partículas por imagem. Deste modo, foram construídos os histogramas dos respectivos óxidos que ilustram a distribuição média de tamanho das partículas.

### **3.5. Ensaio fotocatalítico**

A atividade fotocatalítica dos catalisadores sintetizados foi avaliada através do monitoramento da descoloração e mineralização de azocorantes, e da produção de hidrogênio gasoso. Para tal, os experimentos foram divididos em cinco estágios. No primeiro, foi identificado o fotocatalisador mais eficiente, mediante monitoramento da fotodegradação do corante P4R. Em seguida, o fotocatalisador mais eficiente foi submetido a ensaios de reuso, também na fotodegradação do P4R. A etapa seguinte foi submeter a novos ensaios de fotodegradação utilizando dois corantes azóicos (tartrazina

e *reactive red 120*), e comparar, sob as mesmas condições, o desempenho do catalisador comercial (P25), do W1, e do que apresentou o melhor desempenho nos testes iniciais. Posteriormente, foram realizados, nas mesmas condições, ensaios de produção de hidrogênio utilizando os mesmos fotocatalisadores da etapa anterior. Por fim, verificou-se o potencial de reuso, em processo de *turnover*, do fotocatalisador sintetizado que apresentou a maior eficiência em todos os ensaios anteriores.

### 3.5.1. Fotodegradação de corantes

Os ensaios foram realizados utilizando 4 L de solução aquosa contendo em cada experimento 100 mg L<sup>-1</sup> do catalisador e a concentração equivalente a 12,0 mg L<sup>-1</sup> de carbono orgânico dissolvido do azocorante (**Tabela 3.4**) (Sattler et al., 2004; Machado et al., 2008; Oliveira et al., 2011).

**Tabela 3.4-** Concentração de corante equivalente a 12,0 mgL<sup>-1</sup> de carbono orgânico dissolvido, utilizada nos experimentos.

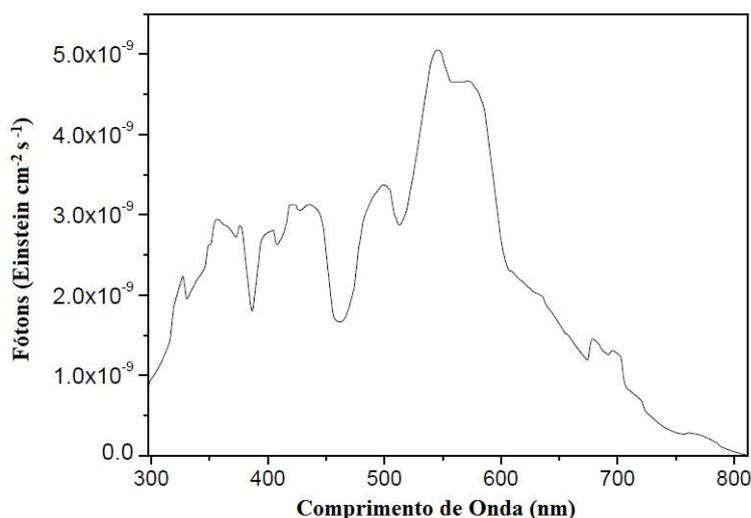
Azocorante	Ponceau (P4R)	Tartrazina (TTZ)*	Reactive Red (RR120)*
Concentração (mg L <sup>-1</sup> )	31,3	42,5	43,5

\*usados somente nos ensaios do segundo estágio, conforme apresentado no item 3.5.

As soluções foram preparadas em balões volumétricos de 2,00 L, sendo um balão empregado para preparar a suspensão contendo o fotocatalisador, e outro para o preparo da solução com o corante. A solução contendo o fotocatalisador em suspensão foi homogeneizada por ultrassom por 30 minutos. Em seguida, o conteúdo dos dois balões foi transferido para o reservatório do reator. A mistura foi deixada circulando por 5 minutos, sem irradiação, para garantir a homogeneidade da suspensão e em seguida a lâmpada foi ligada, iniciando a reação. O tempo de reação foi limitado a 140 minutos. A cada 20 minutos de reação, uma alíquota foi recolhida para as análises químicas. Todos os experimentos foram realizados, no mínimo, em triplicata.

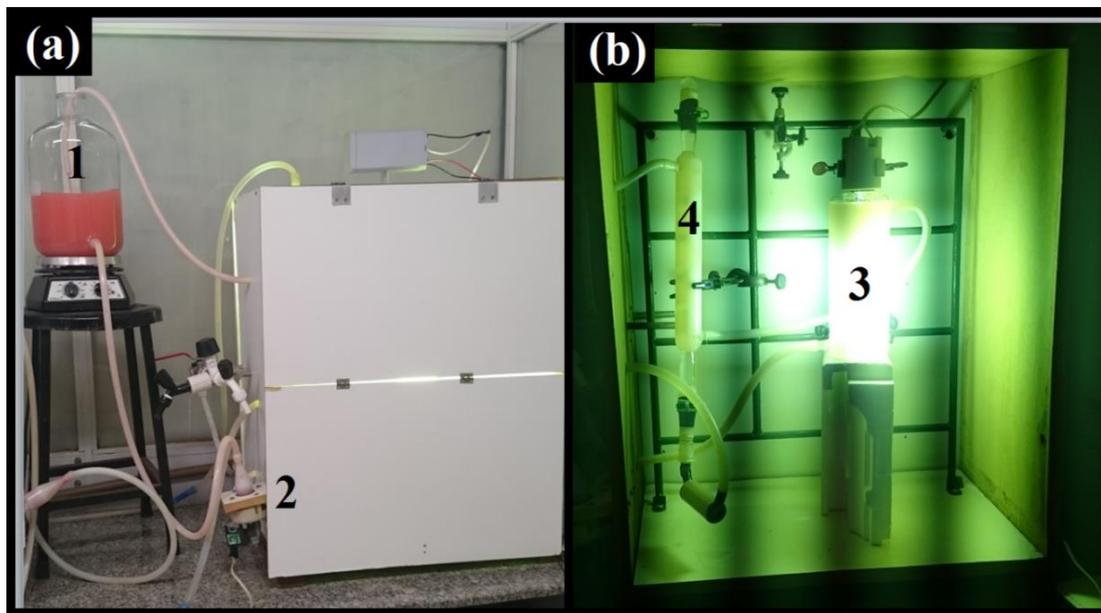
Como fonte de irradiação, foi utilizada uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão (HPLN), sem bulbo protetor, de 400 W (Philips, 2015), cujo fluxo fotônico é por volta de  $3,3 \times 10^{-6}$  Einstein/s (Machado et al., 2008), e irradiância igual a  $9 \text{ W/m}^2$ . O espectro de emissão desta lâmpada encontra-se apresentado na **Figura 3.1**.

**Figura 3.1-** Distribuição espectral na faixa de 295-815 nm, para uma lâmpada de mercúrio alta pressão (HP) de 400W. (Fonte: Machado et al., 2008)



Os ensaios foram efetuados em escala de bancada utilizando um sistema (**Figura 3.2**) composto por um reservatório (**Figura 3.2.1**), uma bomba hidráulica para promover a recirculação da mistura (**Figura 3.2.2**), um reator fotocatalítico (**Figura 3.2.3**) e uma camisa de resfriamento para manter a temperatura do sistema constante (**Figura 3.2.4**) (Oliveira et al., 2011).

**Figura 3.2-** Sistema utilizado para os ensaios de fotodegradação: a) vista externa e b) vista interna; 1) reservatório, 2) bomba hidráulica, 3) reator e 4) resfriador.



O reator usado na fotodegradação é de formato anular, construído em vidro borossilicato, possuindo as seguintes dimensões:

- Diâmetro externo: 6,68 cm;
- Diâmetro interno: 4,44 cm (interior oco para a inserção da lâmpada);
- Volume útil: 850 mL; (volume de efluente irradiado)
- Altura: 23 cm;

#### **3.5.1.1. Ensaio de reuso (fotodegradação)**

O reuso do catalisador foi realizado somente para aquele que apresentou melhor desempenho fotocatalítico na degradação do P4R.

Logo após o termino dos ensaios fotocatalíticos, o fotocatalisador foi separado do sobrenadante por decantação, lavado com água destilada, centrifugado e seco em estufa a 70°C por 24 horas. Em seguida, todo o procedimento descrito no item anterior (3.5.1) foi novamente executado, utilizando nova carga do mesmo corante.

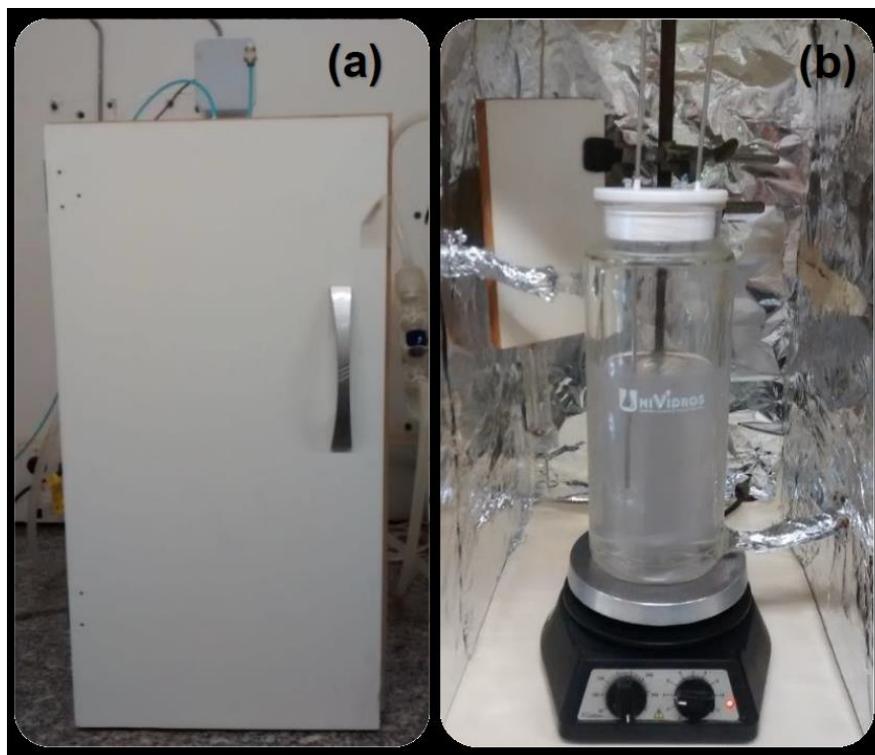
### 3.5.2. Produção fotocatalítica de hidrogênio

A escolha do reagente de sacrifício bem como a sua concentração, massa de catalisador, e outras condições para o ensaio de produção de hidrogênio, foram otimizadas em estudo prévio, realizado por pesquisador associado ao nosso grupo (Oliveira, 2015). Nos ensaios, foram utilizados por experimento  $100 \text{ mg L}^{-1}$  do fotocatalisador carregado com 0,5% m/m de Pt (utilizando ácido hexacloroplatínico hexahidratado), suspensos em 750 mL de uma mistura metanol:água ultrapura, com 20% v/v em metanol. Todos os ensaios foram feitos sob agitação contínua. O pH do meio reacional foi ajustado em 6,2 utilizando soluções  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de HCl e  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de NaOH.

O sistema onde o reator é acoplado consiste de um contêiner construído em madeira (**Figura 3.3a**) revestido internamente com filme de alumínio (**Figura 3.3b**), que tem como função promover um maior aproveitamento da radiação produzida pela lâmpada. Como fonte de irradiação, foi utilizada uma lâmpada com as mesmas características descritas no item 3.5.1. A lâmpada foi posicionada lateralmente a 15 cm do reator.

No interior do contêiner encontra-se um agitador magnético, usado com o fim de promover a homogeneização da suspensão no sistema reacional. O reator de borossilicato, dotado com uma camisa de resfriamento, a qual é ligada a um banho termostaticado, que tem por função manter a temperatura do meio reacional estabilizada em  $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$  durante toda a reação. A tampa do reator, confeccionada em politetrafluoretileno (PTFE – Teflon), possui dois orifícios, sendo que um está conectado ao cilindro de gás nitrogênio (gás de purga) e o outro possui um septo para a coleta dos gases produzidos (**Figura 3.3**).

**Figura 3.3-** Sistema utilizado para os ensaios de produção de hidrogênio: a) vista externa e b) vista interna



Inicialmente, o reator foi purgado com gás  $N_2$  durante 20 minutos para eliminar os gases dissolvidos. Os gases produzidos na reação e acumulados na parte superior do reator foram coletados (1 mL) com uma seringa para coleta de gases marca Dynatech. As alíquotas foram coletadas a cada 30 minutos da reação fotocatalítica, em um período total de 5 horas de reação, e analisadas em cromatógrafo de fase gasosa Shimadzu GC-17A, equipado com coluna capilar *Carboxen*<sup>TM</sup> 1010 Plot.

#### **3.5.2.1. Ensaio de reuso (*Turnover*)**

O fotocatalisador com melhor desempenho fotocatalítico na degradação do P4R foi submetido a ensaios de reuso na produção de hidrogênio em processo de *turnover*. Este processo consiste na avaliação da rotatividade de diversos ensaios (ciclos), utilizando o mesmo sistema inicial descrito no item anterior (3.5.2), ajustando somente

o pH a cada início de novo ciclo. O primeiro ciclo equivale ao primeiro ensaio de produção de hidrogênio realizado durante 5 horas, e assim por diante.

### 3.6. Análises Químicas

Durante os ensaios fotocatalíticos foram recolhidas alíquotas a cada 20 minutos para o monitoramento da descoloração e mineralização do corante utilizado. A descoloração foi avaliada por medidas espectrofotométricas e a mineralização, bem como sua cinética, foi monitorada por medidas de Carbono Orgânico Dissolvido (COD). Para essas análises, as alíquotas recolhidas foram previamente filtradas usando filtros Millex LCR com porosidade de 40 µm, confeccionados em PTFE modificada, para a remoção do óxido e outros materiais particulados em suspensão.

Para os ensaios de produção de hidrogênio, alíquotas dos gases produzidos foram retiradas a cada 30 minutos, em um período de 5 horas de reação, e analisadas em cromatógrafo de fase gasosa. As alíquotas de gás não passaram por nenhum tratamento prévio à análise cromatográfica.

#### 3.6.1. Medidas espectrofotométricas

A descoloração dos corantes utilizados foi monitorada através da variação de absorvância das soluções com o tempo de reação sem correção de pH, medida por espectrofotometria UV/Vis, nos comprimentos de onda máximos no visível, dos corantes empregados: P4R (507 nm), TTZ (428 nm) e RR120 (512 nm). Água deionizada foi usada como branco e solvente em todas as medidas.

A percentagem de descoloração foi calculada usando a Equação 24,

$$\%Descoloração = \left( 1 - \left( \frac{A_f}{A_i} \right) \right) \times 100 \quad \text{Equação 24}$$

onde  $A_f$  é a absorvância da alíquota retirada no tempo  $t > 0$  minutos, e  $A_i$  é a absorvância inicial da solução.

### 3.6.2. Monitoramento do Carbono Orgânico Dissolvido (COD)

A mineralização dos corantes foi monitorada por medidas de carbono orgânico dissolvido, usando um analisador de carbono Shimadzu, modelo TOC-VCPH/CPN, equipado com um injetor automático modelo ASI-V.

As amostras, previamente filtradas, foram alocadas no injetor automático do equipamento. Em seguida, foram introduzidas automaticamente no tubo de combustão do aparelho, sendo vaporizadas e oxidadas cataliticamente a uma temperatura de 680 °C. O gás de arraste (Oxigênio Ultrapuro 4.0), com fluxo de 150 mL min<sup>-1</sup>, conduz as amostras pelo tubo, carregando os produtos de combustão para um desumidificador eletrônico, onde os mesmos são resfriados e desidratados. O gás oxigênio, então, carrega os produtos da combustão através de um tubo onde cloro e outros halogênios são removidos. Finalmente, os produtos de combustão da amostra vão para uma célula de infravermelho, onde o CO<sub>2</sub> é detectado.

A percentagem de mineralização foi calculada usando a Equação 25,

$$\%Mineralização = \left( 1 - \left( \frac{COD_f}{COD_i} \right) \right) \times 100 \quad \text{Equação 25}$$

onde COD<sub>f</sub> é a concentração de carbono orgânico dissolvido na amostra retirada em tempo t > 0 minutos, e COD<sub>i</sub> é a concentração de carbono orgânico dissolvido na solução, antes de iniciados os experimentos.

#### 3.6.2.1. Cinética de descoloração e mineralização

A constante de velocidade de descoloração e de mineralização (k<sub>app</sub>) foi estimada a partir da aplicação do modelo cinético de Langmuir-Hinschelwood (Hoffmann, et al., 1995; Machado et al., 2012). Tem-se como bem estabelecido que a degradação da matéria orgânica (MO) mediada por fotocatalise heterogênea segue adequadamente este modelo, segundo uma cinética de pseudo-primeira ordem. A lei de velocidade para esse tipo de processo pode ser expressa pela Equação 26 (França et al., 2016),

$$-\frac{d[MO]}{dt} = k'\sigma^2 \frac{K_{MO}K_R[MO]}{(1+K_{MO}[MO]+K_R[R])^2} \quad \text{Equação 26}$$

onde [MO] é a concentração da matéria orgânica; [R] é a concentração dos radicais;  $k'$  a constante de velocidade;  $\sigma$  o número de sítios ativos disponíveis na superfície (ocupados ou não);  $K_{MO}$  é o valor médio ponderado das constantes de adsorção/dessorção das espécies que compõem a matéria orgânica (composto-alvo, produtos de degradação, etc.);  $K_R$  é a constante de equilíbrio de adsorção/dessorção de espécies que competem com a MO pelos sítios ativos.

Posto que o equilíbrio de adsorção/dessorção da MO envolve concentrações muito baixas em comparação com a formação de radicais, ( $K_R[R] \gg K_{MO}[MO]$ ), a Equação 26 pode ser reescrita como,

$$-\frac{d[MO]}{dt} = k'\sigma^2 \frac{K_{MO}K_R[MO]}{(1+K_R[R])^2} \quad \text{Equação 27}$$

A concentração da espécie R, formada durante o processo fotocatalítico, atinge rapidamente um regime estacionário, mantendo-se aproximadamente constante durante todo o processo fotocatalítico, o que é permitido reduzirmos a Equação 27 para,

$$-\frac{d[MO]}{dt} = k'\sigma^2 K_{MO}K_R [MO] \quad \text{Equação 28}$$

uma vez que  $k'$ ,  $\sigma^2$ ,  $K_{MO}$  e  $K_R$  são todas constantes podemos substituí-las por  $k_{app}$  (constante de velocidade aparente da reação); e que a [MO] pode ser indistinguível quando monitoradas por medidas de carbono orgânico dissolvido, substitui-se MO por COD (Equação 29).

$$-\frac{d[COD]}{dt} = k_{app} [COD] \quad \text{Equação 29}$$

Integrando a Equação 29, temos (França et al., 2016).

$$\left( \ln \frac{COD}{COD_0} \right) = -k_{app} t \quad \text{Equação 30}$$

onde COD é a concentração de carbono orgânico dissolvido presente na alíquota retirada no tempo  $t > 0$  minutos, e  $COD_0$  é a concentração de carbono orgânico

dissolvido da solução inicial. A constante de velocidade pode ser obtida experimentalmente conhecendo a concentração do substrato em diferentes tempos ao longo do experimento, aplicando a Equação 30 (Machado et al., 2008; França et al., 2016):

### 3.6.3. Cromatografia em fase gasosa

O número de mols de hidrogênio gasoso produzido foi determinado através da área do pico cromatográfico, obtida a partir de medidas em um cromatógrafo de gás GC-17A Shimadzu, equipado com detector de condutividade térmica (DCT) a 230 °C e coluna capilar *Carboxen™ 1010 Plot*, empregando o argônio como gás de arraste com fluxo de 40 ml min<sup>-1</sup>.

Para a quantificação do gás hidrogênio produzido foi previamente construída uma curva de calibração (**Anexo 8.1**) a partir da injeção de volume conhecido de diferentes misturas de gás hidrogênio e argônio, nas mesmas condições do experimento.

A Equação 31 representa a conversão utilizada relacionando a área do pico cromatográfico com a concentração, segundo curva de calibração,

$$n_{H_2} = A_{H_2} \times \text{Fator de correção} \times V_{\text{reator}} \quad \text{Equação 31}$$

onde  $n_{H_2}$  é o número de mols de H<sub>2</sub> produzido,  $A_{H_2}$  é a área do pico cromatográfico referente ao H<sub>2</sub>,  $V_{\text{reator}}$  é o volume livre do reator (430 mL). O fator de correção que corresponde a  $4 \times 10^{-11}$  mol/área.

#### 3.6.3.1. Taxa de produção de hidrogênio

Além da quantidade em mols de hidrogênio produzida, é conveniente apresentar os resultados em termos de taxas de produção de hidrogênio, tornando possível

comparar a eficiência de diferentes processos fotocatalíticos (Kuang e Zang, 2016; Lin e Shis, 2016; Kubacka et al., 2015).

No presente trabalho, a avaliação da eficiência do processo fotocatalítico foi realizada através do cálculo da taxa de produção de hidrogênio (TPH), definida pela Equação 32, e da taxa específica de produção de hidrogênio (TEPH), definida pela Equação 33.

$$TPH = \frac{n}{t} \quad \text{Equação 32}$$

$$TEPH = \frac{n}{t m} \quad \text{Equação 33}$$

onde  $n$  é o número de mols 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).

## 4. Resultados e Discussão

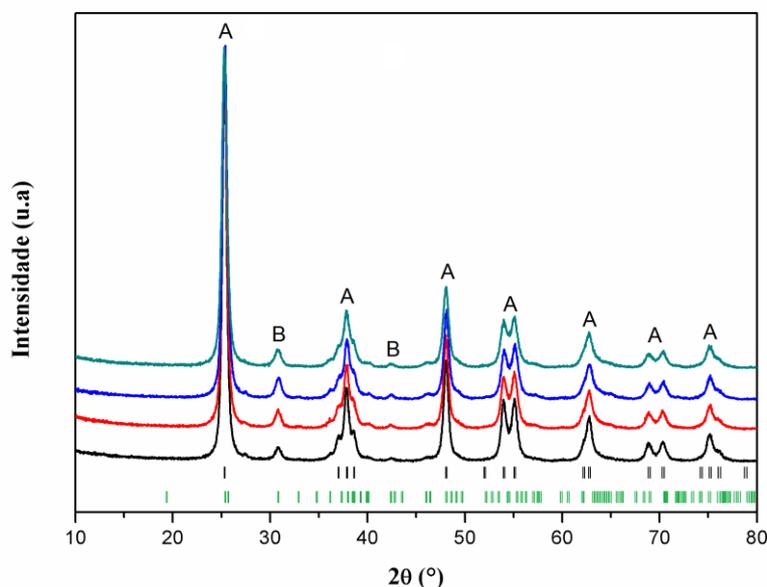
### 4.1. Caracterização dos óxidos sintetizados

#### 4.1.1. Difração de Raios X (DRX)

A difração de raios-X é uma importante técnica usada na quantificação de certas propriedades estruturais dos óxidos (estrutura cristalina, dimensões e deformações dos cristalitos). Isso é possível devido à relação de Bragg, que possibilita definir a direção dos raios difratados, os quais estão relacionados com a estrutura cristalina da amostra (Gorska et al., 2008), e largura a meia-altura dos picos, que nos fornece a dimensão dos cristalitos (Zhang et al., 2015).

Na **Figura 4.1** são apresentados os difratogramas relativos aos fotocatalisadores sintetizados no presente trabalho. Estes mostram por comparação com os perfis das fichas cristalográficas JCPDS (**Anexo 8.2**), a formação de duas fases cristalinas em todos os óxidos, tendo a anatase como fase principal e a broquita como fase secundária.

**Figura 4.1-** Difratograma de raios-X dos óxidos: (—)W1, (—)W1-25, (—)W1-50 e (—)W1-75. Difração de Bragg referentes às fases (I) Anatase “A” e (I) Broquita “B”.



Inicialmente, é possível notar a presença de picos de difração bem definidos, indicando que estes materiais apresentam elevada cristalinidade em razão do tratamento térmico utilizado durante a síntese dos fotocatalisadores.

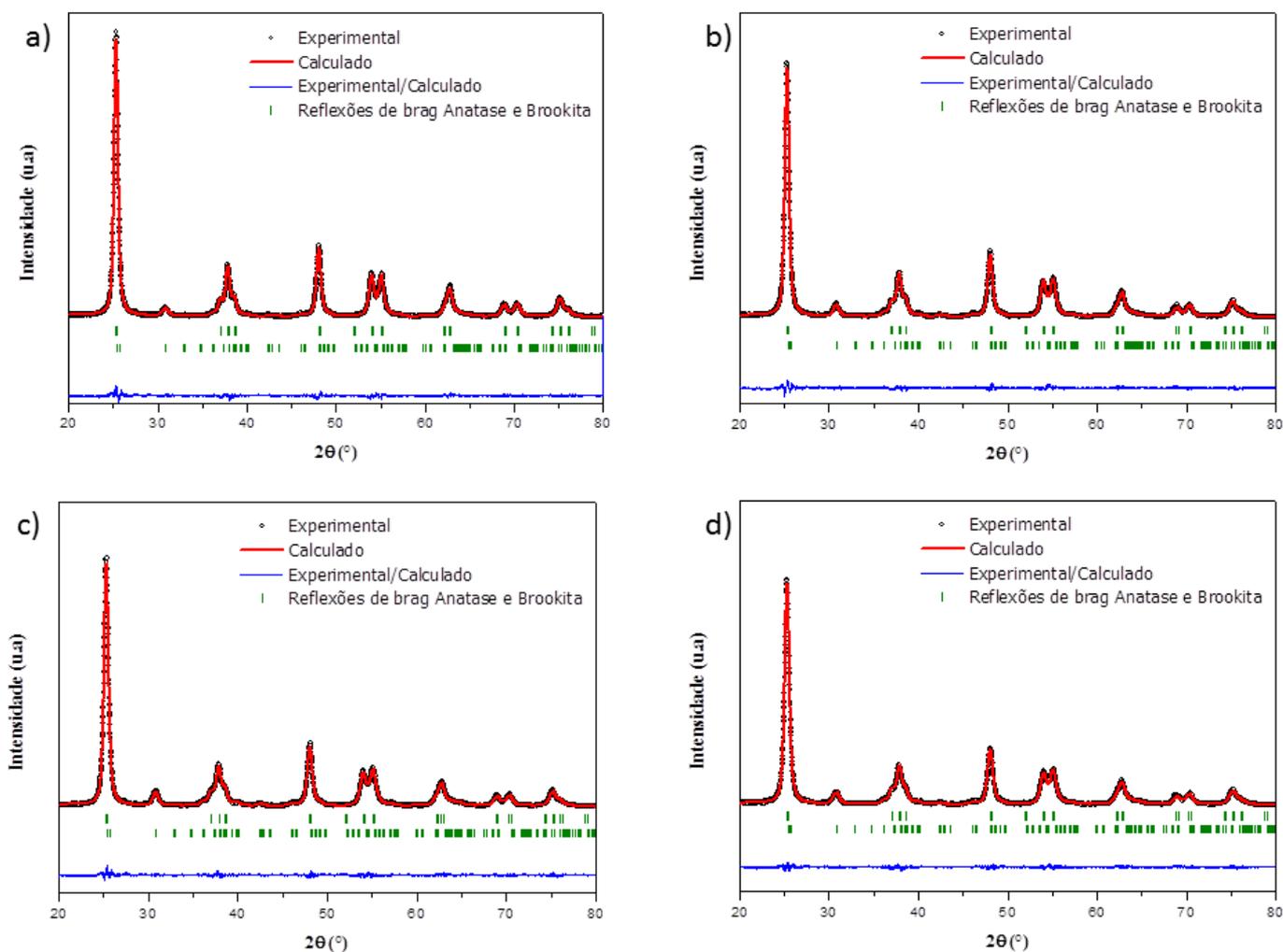
De acordo com a ficha cristalográfica JCPDS (21-1272) (**Anexo 8.2a**) referente à fase anatase os picos a  $25,5^\circ$ ,  $37,8^\circ$ ,  $48,0^\circ$ ,  $54,0^\circ$ ,  $55,1^\circ$ ,  $62,7^\circ$ ,  $68,8^\circ$ ,  $70,3^\circ$  e  $75,0^\circ$ , presentes nos difratogramas (Erro! Fonte de referência não encontrada.), correspondem respectivamente aos planos (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116), (220), (215), enquanto que segundo a ficha cristalográfica JCPDS (29-1360) (**Anexo 8.2b**) os picos a  $30,8^\circ$  e  $42,3^\circ$  correspondem respectivamente aos planos cristalinos (121) e (221) da fase broquita.

#### **4.1.1.1. Refinamento de Rietveld**

O refinamento de Rietveld é uma excelente ferramenta que possibilita explorar os difratogramas de modo a obter maiores detalhes sobre a composição dos materiais, em termos de fases cristalinas, tamanho médio e deformação de cristalitos, entre outros (Rietveld, 1969).

Os difratogramas acompanhados dos respectivos perfis de difração calculados, perfis obtidos experimentalmente, curvas residuais (diferença entre os dados experimentais e os calculados) e as difrações de Bragg, ajustados pelo método de Rietveld, são apresentados na **Figura 4.2**.

**Figura 4.2-** Difratogramas obtidos após refinamento Rietveld para os catalisadores (a) W1, (b) W1-25, (c) W1-50 e (d) W1-75.



Na prática, a confiabilidade do ajuste realizado pelo refinamento Rietveld é satisfatória quando a razão ( $S$ ) dos fatores  $R_{wp}$  e o  $R_{exp}$  é igual ou inferior a 2 (Santos et al., 2012b; Kim et al., 2015). **Tabela 4.1** apresenta os fatores de qualidade do refinamento. Os valores obtidos para  $S$  sugerem ótima convergência entre os difratogramas observados e os calculados, o que pode ser visto por inspeção dos gráficos apresentados.

**Tabela 4.1-** Fatores de qualidade do refinamento Rietveld, obtidos para os óxidos sintetizados neste trabalho.

Óxido	S	R <sub>wp</sub>	R <sub>exp</sub>
W1	1,28	8,93	6,98
W1-25	1,31	9,21	7,00
W1-50	1,31	9,31	7,08
W1-75	1,22	8,73	7,11

O tamanho médio dos cristalitos não pode ser calculado usando o método de Debye-Scherrer, já que a presença de uma segunda fase na rede cristalina cria incerteza considerável na estimativa desta propriedade para os óxidos apresentados neste trabalho (Kibombo et al, 2011). Desse modo, o tamanho médio e deformação média de cristalito foram calculados a partir dos dados produzidos no refinamento de Rietveld, apresentados na **Tabela 4.2**.

**Tabela 4.2-** Percentagem de fase cristalina, Tamanho de cristalito e deformação média, obtidos pelo refinamento de Rietveld para os óxidos sintetizados no presente trabalho.

Óxido	Fase Cristalina (%)	Tamanho médio de Cristalito (nm)	Deformação média do Cristalito (%)	
W1	Anatase	87	61	4,0
	Broquita	13	16	8,0
W1-25*	Anatase	78	64	6,0
	Broquita	22	10	6,0
W1-50*	Anatase	78	63	6,0
	Broquita	22	14	10
W1-75*	Anatase	78	44	5,0
	Broquita	22	22	11

\*valores referentes à proporção percentual de acetona utilizada durante o processo de hidrólise.

O óxido W1, hidrolisado somente com água, apresentou a maior percentagem de anatase e consequentemente uma percentagem inferior de broquita, na comparação com os demais fotocatalisadores, sintetizados via hidrólise na presença de cosolvente (acetona). No entanto, com o aumento da quantidade de acetona, a percentagem da fase secundária tendeu a aumentar e se manter aproximadamente constante para o W1-25, W1-50 e W1-75, sugerindo que o uso da acetona interferiu na hidrólise do tetraisopropóxido de titânio, afetando a organização dos núcleos críticos na rede oligomérica de Ti, de forma a preordenar a cristalização da fase broquita.

O tamanho médio de cristalito da fase anatase foi significativamente menor para o W1-75, da ordem de 30%, na comparação com os demais óxidos, inclusive o W1, que apresentaram valor por volta de 60 nm. Isto sugere que o uso excessivo de acetona deve promover uma redução significativa no tamanho médio de cristalito da fase anatase, favorecendo o aumento do tamanho médio de cristalito da fase broquita. O mesmo perfil é observado nos dados de deformação média: a fase secundária por tornar-se maior deve apresentar deformações maiores em relação à fase primária.

Portanto, a partir da análise dos difratogramas após o refinamento Rietveld nota-se que os fotocatalisadores sintetizados apresentaram elevada cristalinidade, com estrutura cristalina mista de anatase/broquita, sendo que a fase secundária apresentou aumento expressivo, da ordem de 59%, quando se fez uso de acetona como cosolvente no processo de hidrólise.

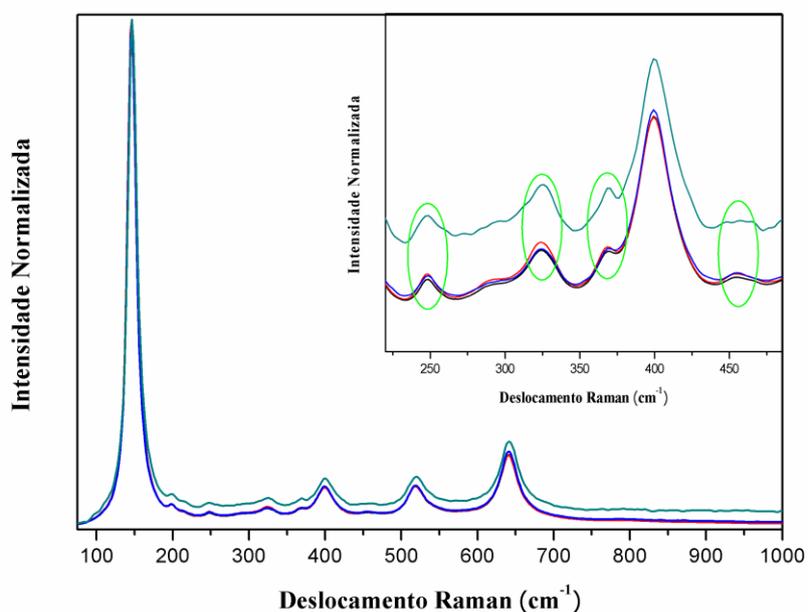
#### **4.1.2. Espectroscopia Raman**

A espectroscopia Raman é um método de caracterização que identifica pequenas variações nas características microestruturais em nanomateriais, tais como a existência de fases mistas (anatase em combinação com rutilo ou broquita), tamanho de cristalito, discrepâncias estequiométricas, bem como o tipo de possíveis defeitos estequiométricos (Gouadec e Colombari, 2007; Golubovic et al., 2008).

A duas fases cristalinas identificadas por DRX nos fotocatalisadores sintetizados, apresentam, respectivamente, seis ( $A1g+2B1g+3Eg$ ) e trinta e seis

(9A<sub>1g</sub>+9B<sub>1g</sub>+9B<sub>2g</sub>+9B<sub>3g</sub>) modos Raman ativos (Iliev et al., 2013). Os espectros Raman dos óxidos sintetizados são apresentados na **Figura 4.3**.

**Figura 4.3-** Espectro Raman dos fotocatalisadores sintetizados. (—)W1, (—)W1-25, (—)W1-50 e (—)W1-75. Inseto: bandas em 247 cm<sup>-1</sup>, 323 cm<sup>-1</sup>, 368 cm<sup>-1</sup>, 456 cm<sup>-1</sup> atribuídas à fase broquita.



Os modos ativos para a fase anatase estão localizados em aproximadamente 144 cm<sup>-1</sup> (E<sub>g</sub>), 197 cm<sup>-1</sup> (E<sub>g</sub>), 399 cm<sup>-1</sup> (B<sub>1g</sub>), 513 cm<sup>-1</sup> (A<sub>1g</sub>), 519 cm<sup>-1</sup> (B<sub>1g</sub>) e 639 cm<sup>-1</sup> (E<sub>g</sub>) (Rezaee et al., 2011). Para as amostras analisadas, cinco destas bandas principais são observadas na região de 145 cm<sup>-1</sup> (E<sub>g</sub>), 198 cm<sup>-1</sup>, 399 cm<sup>-1</sup> (B<sub>1g</sub>), 519 cm<sup>-1</sup> (B<sub>1g</sub>) e 640 cm<sup>-1</sup> (E<sub>g</sub>), atribuídas à fase anatase.

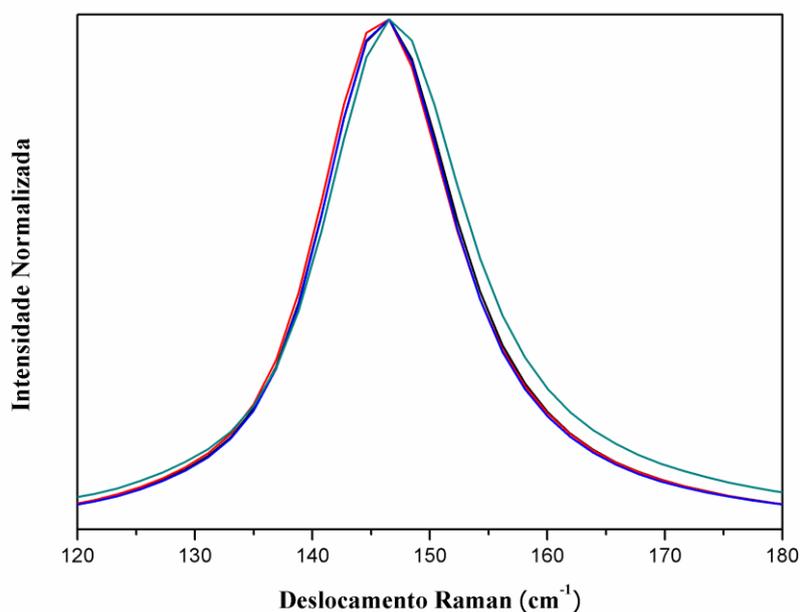
Entre 200 e 500 cm<sup>-1</sup> são observadas quatro bandas de menor intensidade, a 247 cm<sup>-1</sup> (A<sub>1g</sub>), 323 cm<sup>-1</sup> (B<sub>1g</sub>), 368 cm<sup>-1</sup> (B<sub>2g</sub>) e 456 cm<sup>-1</sup> (B<sub>3g</sub>), que são atribuídas à fase broquita. Além dessas bandas, a broquita possui uma banda de maior intensidade por volta de 150 cm<sup>-1</sup> que pode estar sobreposta à banda identificada a 144 cm<sup>-1</sup> como sendo

correspondente à anatase, e por isso influenciando na largura do modo Raman ( $E_g$ ) (Yin et al., 2007; Sahoo et al, 2009).

A espectroscopia Raman corrobora com os resultados obtidos pelo DRX. As bandas correspondentes à fase anatase são mais proeminentes, evidenciando-a como fase majoritária. A broquita, como fase secundária, apresenta bandas mais sutis.

Diante do espectro ampliado (**Figura 4.4**), observa-se um pequeno alargamento do pico em  $145\text{ cm}^{-1}$  referente ao fotocatalisador W1-75. Isso está relacionado ao tamanho das partículas, porque para partículas menores o tempo de vida do modo vibracional é menor, resultando no alargamento dos picos (Liu, G. L. et al., 2012; Zhu et al., 2012).

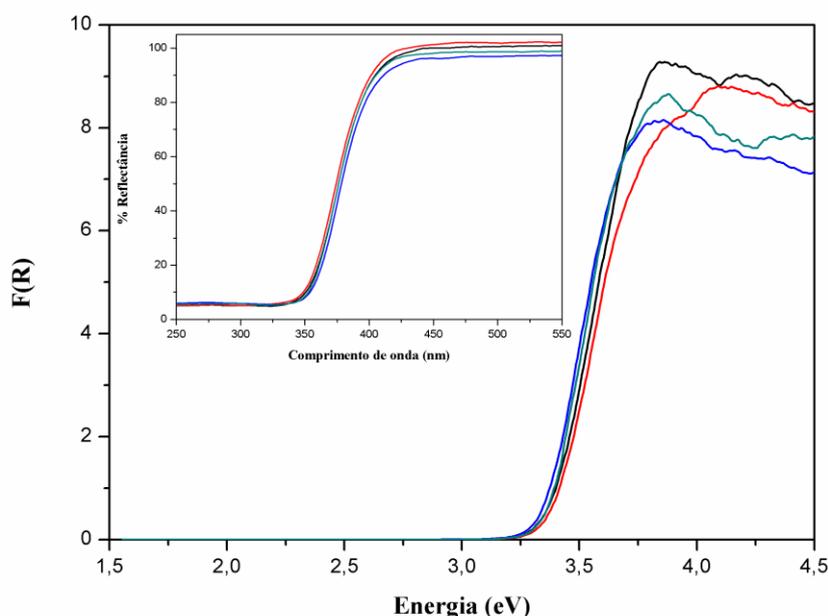
**Figura 4.4-** Espectros Raman ampliados na região  $120$  a  $180\text{ cm}^{-1}$  para os fotocatalisadores sintetizados (—)W1, (—)W1-25, (—)W1-50 e (—)W1-75.



### 4.1.3. Espectroscopia UV-Vis por reflectância difusa

A partir dos espectros de reflectância difusa (**Figura 4.5, inserto**), convertido em função de Kubelka-Munk (**Figura 4.5**), aplicando o método direto (Liu e Li, 2012) para o cálculo da energia de *band gap* ( $E_g$ ), foi possível estimar a energia limiar associada à transição de elétron da banda de valência para a banda de condução nos fotocatalisadores em estudo.

**Figura 4.5-** Espectros de reflectância difusa em função de Kubelka-Munk. Inseto: Espectro original % Reflectância vs. comprimento de onda (nm) para os fotocatalisadores sintetizados (—)W1, (—)W1-25, (—)W1-50 e (—)W1-75.



As  $E_g$  estimadas usando a Teoria de Kubelka-Munk foram as seguintes: 3,23 eV para o W1, 3,24 eV para o W1-25, 3,22 eV para o W1-50, e 3,23 eV para o W1-75. Como se pode ver, a  $E_g$  praticamente não sofreu nenhuma alteração em função das condições de síntese. Isso já era esperado, visto que o deslocamento da banda de absorção para menores energias (deslocamento batocrômico) ocorre preferencialmente em sínteses que promovem a dopagem dos óxidos com cátions metálicos (Santos,

2015), ânions não metálicos (Liu et al., 2014; Borges, 2015), codopagem (Kuvarega et al., 2015; Silva, 2015) e autodopagem (Chen et al., 2011).

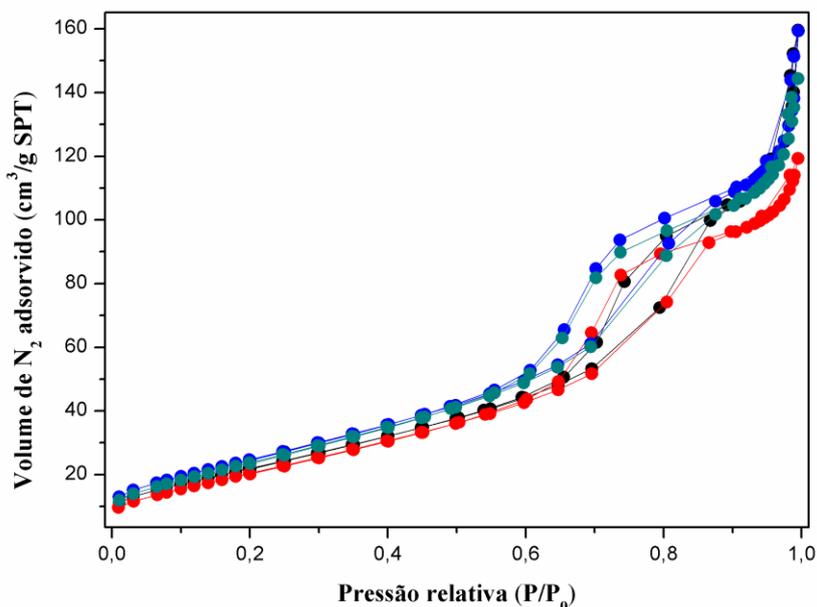
#### **4.1.4. Medidas de área superficial, porosidade e tamanho médio de poros**

As medidas de área superficial são fundamentais para a caracterização de materiais como fotocatalisadores, uma vez que as reações fotocatalíticas são reações interfaciais que dependem diretamente da disponibilidade de sítios ativos acessíveis na superfície do material. Para um fotocatalisador, quanto maior for a área superficial maior será o número de sítios ativos acessíveis, resultando em maior reatividade (Blin et al., 2012).

A determinação da área específica, tamanho de poros e porosidade é comumente obtida através da análise das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77 K. A forma da isoterma é a primeira ferramenta na análise da natureza da adsorção, seu formato e o perfil da histerese sugerem o tipo de porosidade que um sólido apresenta (Moreno, 2004). A IUPAC classifica as isotermas em seis formas principais (**Anexo 8.3**), onde somente as isotermas do tipo IV ou V possuem histereses, que por sua vez são classificadas em quatro diferentes perfis (**Anexo 8.4**) (IUPAC, 1985).

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio estão apresentadas na **Figura 4.6**, para os fotocatalisadores sintetizados.

**Figura 4.6-** Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio dos fotocatalisadores: (●)W1; (●)W1-25; (●)W1-50 e (●)W1-75.



A isoterma, junto à sua histerese, age como uma ‘impressão digital’ da estrutura dos poros. Sua posição determina o tamanho e dá indícios quanto ao volume dos poros. Quanto menor sua inclinação mais homogênea é a distribuição de tamanho dos poros. Com base nisto, podemos afirmar que todas as isotermas apresentadas se classificam como do tipo IV, característica de materiais mesoporosos com diâmetro médio de poros entre 2 e 50 nm, de acordo com a classificação IUPAC. Já os perfis das histereses apresentadas, se aproximam muito do tipo H2, que está associada a uma estrutura mesoporosa mais complexa, na qual a distribuição do tamanho de poro e sua forma não estão bem definidas (Andrade, 2014). Diante disso, percebemos na **Figura 4.6** que os fotocatalisadores sintetizados por hidrólise na presença de cosolvente, com altas razões percentuais de acetona (50% e 75%), apresentam isotermas levemente mais inclinadas em comparação com os demais óxidos, ou seja, os fotocatalisadores W1-50 e W1-75 exibem maior heterogeneidade na distribuição dos poros, quando comparados ao W1 e W1-25.

As áreas superficiais e demais parâmetros morfológicos dos fotocatalisadores, se encontram na **Tabela 4.3**.

**Tabela 4.3-** Parâmetros morfológicos dos fotocatalisadores sintetizados.

Fotocatalisador	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	Porosidade (%)	Diâmetro médio dos poros (nm)
W1	84 ± 2	21	8
W1-25	80 ± 2	17	7
W1-50	94 ± 2	21	7
W1-75	92 ± 2	20	7

Conforme apresentado na **Tabela 4.3**, o diâmetro médio dos poros em todos os fotocatalisadores corrobora com a mesoporosidade já evidenciada pelo formato de suas isotermas. Os óxidos hidrolisados mediante uso de misturas água/acetona não sofreram alterações morfológicas significativas, uma vez que para o óxido W1 a porosidade é praticamente a mesma apresentada pelos óxidos W1-50 e o W1-75, embora a área superficial destes últimos seja entre 10 e 12% maior, o que favorece a adsorção da matéria orgânica em sua superfície e conseqüentemente eleva sua eficiência fotocatalítica.

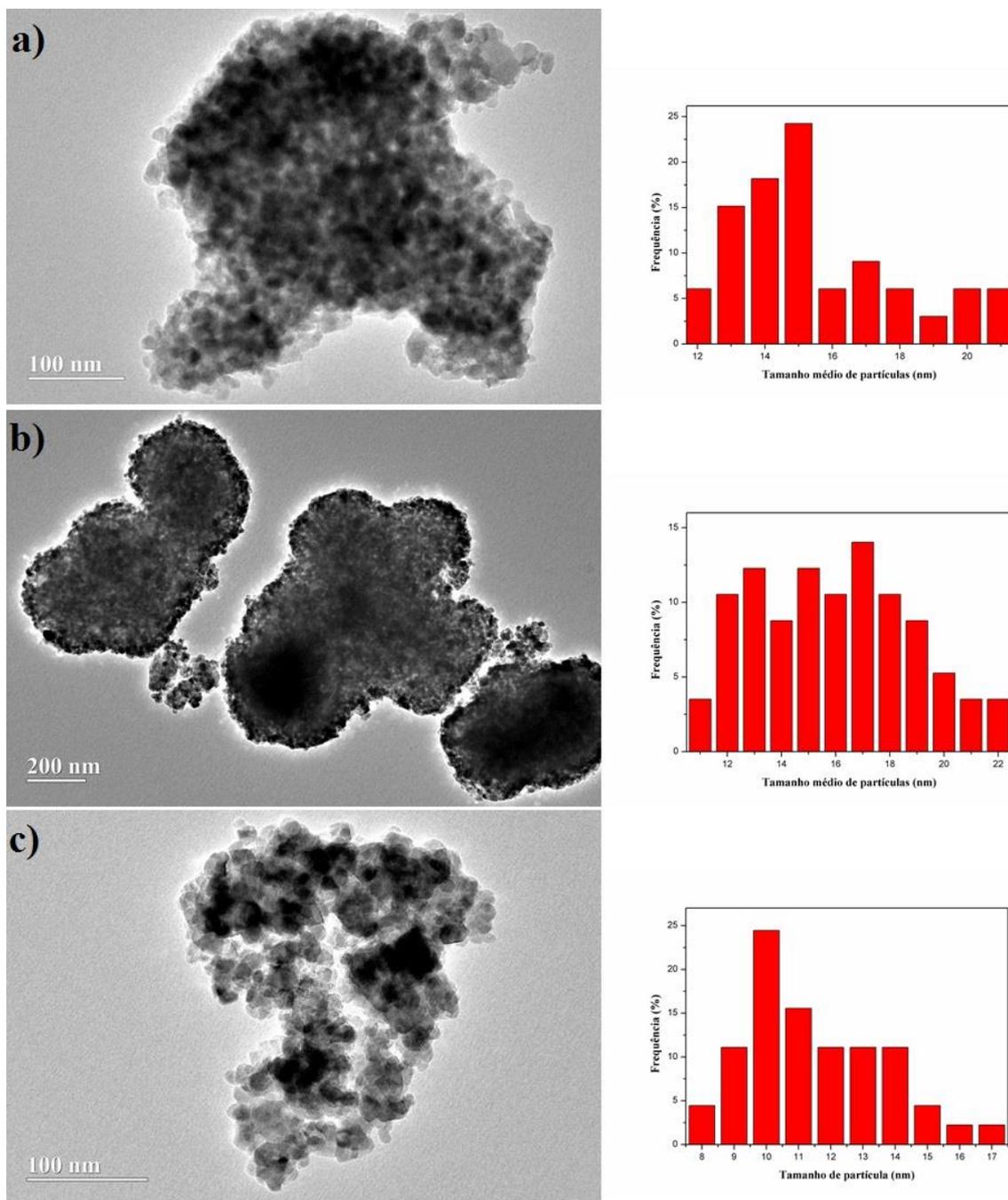
#### 4.1.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

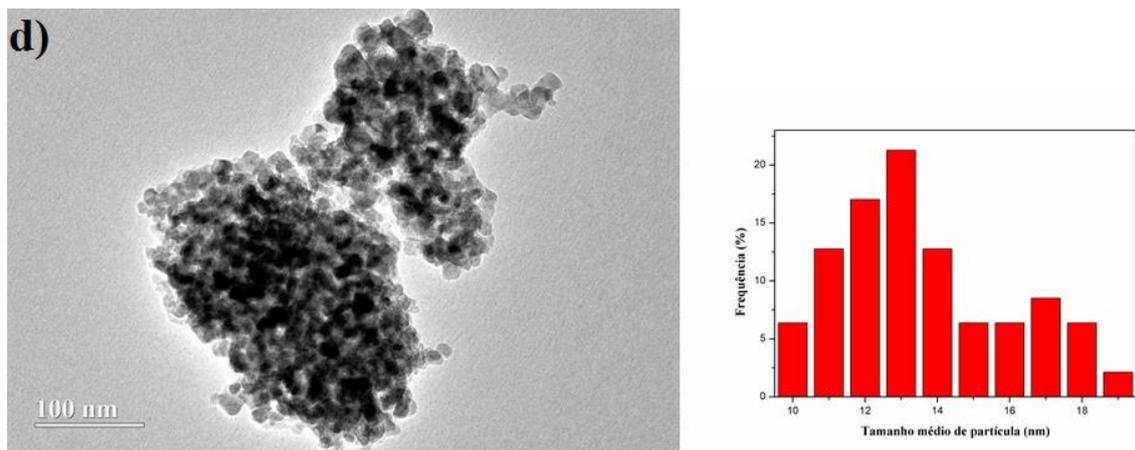
As imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão para os catalisadores sintetizados neste trabalho estão apresentadas na **Figura 4.7**. Junto às imagens de MET são exibidos os respectivos histogramas que ilustram a distribuição média de tamanho das partículas.

Pode-se observar que as partículas possuem um aspecto denso, apresentando formato esférico irregular e uma forte tendência a agregação, dando origem a aglomerados de TiO<sub>2</sub>. Este fato deve estar relacionado ao elevado nível de hidrólise propiciado pelo método de síntese sol-gel (Jiang et al., 2003). Esta aglomeração aparenta ter sido minimizada pela adição da acetona como co-solvente na hidrólise,

evidenciando que seu uso diminuiu a taxa de hidrólise do precursor e consequentemente favoreceu a dispersão das partículas.

**Figura 4.7-** Fotomicrografias obtidas por MET e histogramas de distribuição de tamanho de partículas para os catalisadores (a) W1, (b) W1-25, (b) W1-50, (d) W1-75.





Por outro lado, os histogramas mostram que o uso da acetona não implicou em variação significativa no tamanho médio das partículas. O óxido W1 apresentou uma distribuição de tamanhos na faixa de 12 a 21 nm, e tamanho médio de partícula por volta de 15 nm. Já o óxido W1-25, apresentou uma distribuição mais homogênea na faixa entre 12 a 17 nm. O óxido W1-50 apresentou distribuição entre 8 a 17 nm e tamanho médio de partícula de 10 nm. Por fim, o óxido W1-75 apresentou distribuição entre 10 a 19 nm e tamanho médio de partícula de 13 nm.

## 4.2. Ensaios fotocatalíticos

A avaliação da atividade fotocatalítica dos óxidos sintetizados foi monitorada através da descoloração e a mineralização do corante P4R em escala de bancada. Após esta avaliação, o fotocatalisador mais eficiente foi identificado e testado seu potencial de reuso frente ao mesmo corante P4R. Em seguida, para fins comparativos, os óxidos W1 e o de melhor desempenho foram submetidos a ensaios fotocatalíticos adicionais utilizando os corantes TTZ e RR120.

#### 4.2.1. Descoloração e mineralização do corante P4R

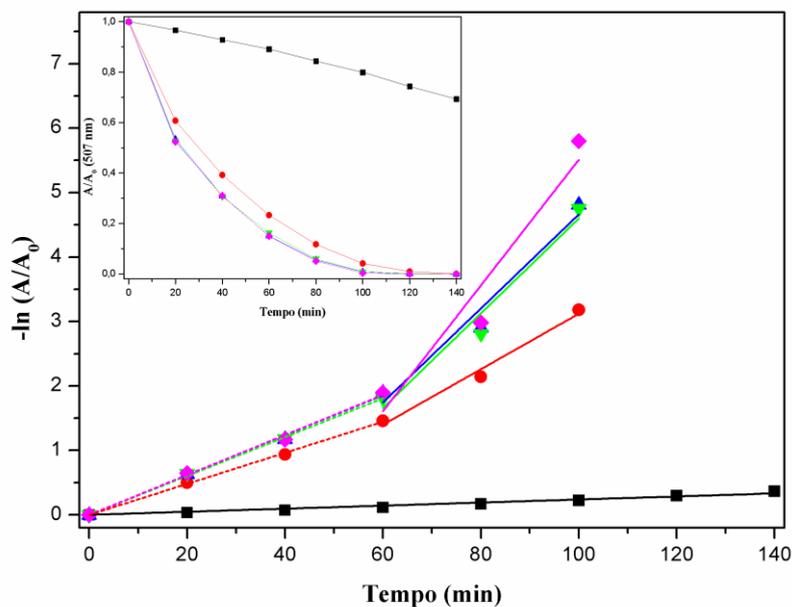
Inicialmente, o corante P4R foi submetido a ensaio de fotólise direta, ou seja, na ausência de catalisador, de modo a demonstrar que a descoloração e mineralização observadas na presença dos fotocatalisadores decorrem majoritariamente dos processos fotocatalíticos.

Em seguida, todos os fotocatalisadores sintetizados foram submetidos aos ensaios de fotodegradação, baseando-se nos seguintes parâmetros experimentais: concentração do corante, concentração do óxido, suspensão final sem ajuste do pH, temperatura e tipo da radiação emitida (faixa espectral), conforme apresentado no item **3.5.1**.

A descoloração do corante Ponceau 4R foi quantificada pelo monitoramento da absorvância no máximo de absorção deste corante, a 507 nm. Como se pode verificar, no inserto da **Figura 4.8**, a absorção decresce com o tempo neste comprimento de onda tanto para a degradação mediada pelos diferentes fotocatalisadores sintetizados, como na fotólise direta.

Baseando-se no modelo cinético de Langmuir-Hinschelwood, descrito no item **3.6.2.1**, foi possível determinar as constantes de velocidade aparentes para a descoloração ( $k_{des}$ ) do corante (**Tabela 4.4**), assim como as constantes de velocidade aparentes de mineralização ( $k_{min}$ ), onde está bem estabelecido que o regime cinético nestes processos fotocatalíticos heterogêneos, segue uma cinética de pseudo primeira ordem (Hoffmann, et al., 1995; Machado et al., 2003; Machado et al., 2012).

**Figura 4.8-** Cinética de descoloração do corante P4R, por via fotocatalítica. Inseto: Redução da absorbância em 507 nm em função do tempo de reação dos fotocatalisadores sintetizados. (■) Fotólise direta do P4R; (●) W1; (▲)W1-25; (▼)W1-50 e (◆)W1-75.



**Tabela 4.4-** Percentagem de descoloração e constante cinética aparente de descoloração para a degradação do P4R mediada pelos fotocatalisadores sintetizados.

Fotocatalisadores	Descoloração (%)	$k_{des}$ ( $\times 10^3 \text{ min}^{-1}$ )
Fotólise direta do P4R	$30 \pm 1$	2,0
W1	100	25 43
W1-25	100	31 73
W1-50	100	30 73
W1-75	100	31 97

Pode-se observar que a descoloração da solução durante a fotólise direta do corante alcança 30% em 140 minutos de reação, enquanto que para as reações mediadas pelos fotocatalisadores chegou-se a 100% de descoloração neste período, em um regime de decaimento nitidamente exponencial. A eficiência de descoloração por parte da

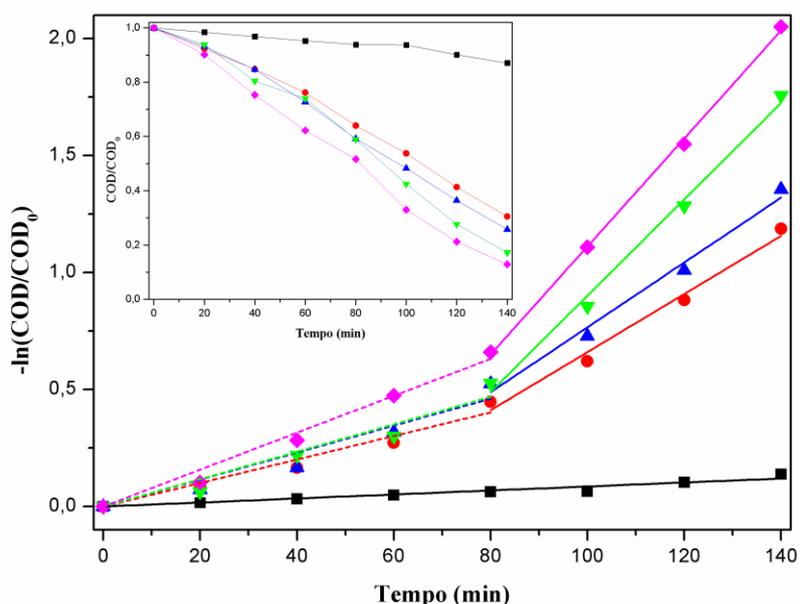
fotólise direta está associada à dependência da foto-sensitividade do P4R à radiação fornecida. Nos experimentos realizados neste trabalho, o vidro de borossilicato que constitui o reator empregado nos ensaios possui comprimento de onda de corte a 295 nm, fornecendo a passagem de fótons mais que suficientes para promover a clivagem homolítica da ligação azo (N=N) por fotólise direta (Oliveira et al., 2011).

As velocidades aparentes de descoloração, mediadas por estes fotocatalisadores, ocorreram em duas etapas, em processos de pseudo-primeira ordem. Inicialmente, a mesma taxa de descoloração ( $31 \times 10^3 \text{ min}^{-1}$ ) foi obtida por todos os óxidos sintetizados via hidrólise na presença de co-solvente. No entanto, para os óxidos W1-25 e W1-50 a taxa dobrou na segunda etapa, enquanto que para o W1-75 esta cresceu de três vezes com relação à primeira etapa.

Deve-se ressaltar que a descoloração apresentada na **Figura 4.8** é um processo irreversível, uma vez que, findo o experimento, não se observa nenhum aumento de absorvância do material. Portanto, é plausível considerar que durante a descoloração a degradação estrutural deve estar ocorrendo simultaneamente. Isto é evidente quando a mineralização é monitorada juntamente à descoloração.

A mineralização dos corantes foi monitorada por medidas de COD, que possibilitam inferir a quantidade de matéria orgânica convertida em  $\text{CO}_2$ , água e sais inorgânicos. Os resultados referentes às constantes de velocidade aparente de mineralização ( $k_{\text{min}}$ ), e a variação na percentagem de COD, são apresentados na **Figura 4.9** e **Tabela 3.1**

**Figura 4.9-** Cinéticas de mineralização do corante P4R, por via fotocatalítica. Inseto: Redução do COT em função do tempo de reação dos fotocatalisadores sintetizados. (■) Fotólise direta do P4R; (●) W1; (▲)W1-25; (▼)W1-50 e (◆)W1-75.



**Tabela 4.5-** Percentagem de mineralização e constante cinética aparente de mineralização para a degradação do P4R mediada pelos fotocatalisadores sintetizados.

Fotocatalisadores	Mineralização (%)	$k_{\min}$ ( $\times 10^3 \text{ min}^{-1}$ )
Fotólise direta do P4R	$13 \pm 1$	0,8
W1	$70 \pm 3$	5,0    12
W1-25	$74 \pm 3$	5,5    14
W1-50	$83 \pm 2$	6,0    21
W1-75	$87 \pm 3$	8,0    23

O fato de apenas radiação de comprimento de onda maior que 295 nm incidir sobre o P4R, sugere que a fotólise direta causa a fragmentação da estrutura do composto de partida, mas sem necessariamente levar à sua mineralização total. Já na presença dos fotocatalisadores, a degradação do corante foi muito superior. Isso demonstra a excelência da fotocatalise heterogênea quando um semiconductor como o  $\text{TiO}_2$  é ativado

eletronicamente por fótons emitidos pela radiação emitida pela lâmpada (Stepnowski e Zaleska 2005; Estrada et al., 2014; Yasmina et al., 2014).

Tanto a taxa como a percentagem de mineralização promovida pelos fotocatalisadores sintetizados mediante hidrólise com misturas acetona/água é superior à apresentada pelo óxido padrão W1. A expressiva atividade fotocatalítica apresentada por estes óxidos pode ser atribuída principalmente à composição mista das fases e à alta cristalinidade, constatada nos resultados de DRX e Raman. A presença de uma fase adicional introduz defeitos que tendem a ampliar a atividade fotocatalítica do fotocatalisador. A broquita, fase secundária dos óxidos sintetizados, possui banda de condução aproximadamente 0,14 eV mais negativa que a da anatase (fase principal), favorecendo a transferência interfacial de elétrons e impondo uma barreira energética para o retorno do elétron excitado para a banda de valência, o que tende a favorecer a coexistência dos portadores de carga por tempo mais longo (Kandiel et al., 2010; Patrocinio et al., 2015).

Como apresentado nas **Figura 4.8** e **Figura 4.9**, tanto a mineralização como a descoloração ocorrem em duas etapas, ambas de pseudo-primeira ordem. Na descoloração, a primeira etapa do processo é mais rápida, consumindo os primeiros 60 minutos da reação, enquanto que na mineralização, nos primeiros 80 minutos. Inicialmente, a reação ocorre a uma taxa menor que no período final entre 80 a 140 minutos, quando a constante aparente de velocidade mais que dobra para todos os óxidos. Isto está relacionado à mineralização parcial do corante nos primeiros 80 minutos de reação. Isso faz com que a mineralização do corante remanescente seja facilitada, sobretudo considerando-se a disponibilidade proporcionalmente maior do oxigênio e da água para a formação dos radicais responsáveis pela oxidação da matéria orgânica (França et al., 2016).

Diante dos resultados apresentados, fica evidente a eficiência superior dos fotocatalisadores sintetizados mediante hidrólise usando acetona como cosolvente, frente ao W1. Os óxidos W-25, W-50 e W-75 mostraram aumentos da ordem de, respectivamente, 6%, 18% e 24%, na comparação com o óxido W1, que foi hidrolisado somente com água. Levando em consideração o volume expressivo de acetona utilizado na síntese do W-75 e a baixa melhoria se comparada ao W1-50, considerou-se este

último com o mais eficiente. Deste modo, o W1-50 foi submetido a ensaios fotocatalíticos adicionais.

Na sequência, estudou-se o potencial de reuso do fotocatalisador recuperado no primeiro ensaio, avaliando a fotodegradação de uma nova solução contendo o corante P4R, sem, no entanto, submeter o fotocatalisador recuperado a nenhum tratamento para remoção de contaminantes eventualmente adsorvidos nele. Adicionalmente, foi avaliada, comparativamente ao W1 e ao P25, a capacidade do W1-50 em mediar, por via fotocatalítica, a degradação da TTZ e do RR120, e sua capacidade de mediar a produção de hidrogênio gasoso.

#### **4.2.1.1. Ensaios de reuso (decoloração/mineralização)**

O reuso de um fotocatalisador é um importante fator de ordem econômica e ambiental, visto que gera redução de custos e minimiza os riscos de uma possível contaminação. Assim, a capacidade de reutilização do  $\text{TiO}_2$  deve ser imprescindível de modo a tornar a tecnologia de fotocatalise heterogênea viável em aplicações industriais. Porém, a maioria dos fotocatalisadores não consegue manter sua atividade fotocatalítica nos mesmos níveis por muito tempo (Dutta et al, 2009). Isso ocorre devido a possível mudança gradual na estrutura cristalina na superfície do fotocatalisador, ou também pelo depósito de material estranho nos sítios ativos do fotocatalisador (Nakhjavani et al, 2015). Contudo, este problema pode ser minimizado com o uso de tratamento prévio no fotocatalisador antes do reuso, de modo a remover possíveis “agentes de envenenamento”.

A reutilização do fotocatalisador é considerada um procedimento complexo, pois a elevada estabilidade do hidrocólóide formado dificulta sua separação do meio reacional, bem como sua recuperação. O uso de técnicas como a centrifugação e filtração frequentemente reduz a eficiência do fotocatalisador recuperado devido à grande perda de material nanométrico, os quais são os responsáveis pela maior eficiência dos fotocatalisadores (Dutta et al, 2009; Xue et al, 2008).

Diante do exposto acima, foi realizado, nas mesmas condições experimentais, o ensaio de reuso do W1-50 na degradação fotocatalítica do P4R, de modo a avaliar a

capacidade de reutilização do mesmo. Os gráficos com os perfis de descoloração, cinética de mineralização e a mineralização propriamente dita estão apresentados nos **Anexo 8.5** e **Anexo 8.6**. Os resultados relativos ao reuso estão apresentados na tabela a seguir, **Tabela 4.6**, junto com, para comparação, os resultados da fotocatalise mediada pelo W1-50 em primeira utilização.

**Tabela 4.6-** Percentagem de descoloração, percentagem de mineralização e constante cinética aparente de mineralização do corante P4R, em ensaio de reuso do fotocatalisador W1-50.

Óxidos	Descoloração (%)	Mineralização (%)	$k_{\min}$ ( $\times 10^3 \text{ min}^{-1}$ )	
W1-50	100	$83 \pm 2$	5,5	21
W1-50 (reuso)	100	58	4,0	10

O nível da descoloração permaneceu em 100%. No entanto, a mineralização sofreu decréscimo por volta de 30% do valor inicial. Esta queda de desempenho pode ser atribuída ao envenenamento do fotocatalisador, causada por intermediários que adsorvem fortemente em sua superfície lesando a disponibilidade de sítios ativos (Nakhjavani et al, 2015), já que o W1-50 recuperado não foi submetido a nenhum procedimento prévio de purificação no intuito de eliminar possíveis agentes envenenantes incorporados por adsorção após o primeiro ciclo fotocatalítico.

Diante dos resultados a partir dos ensaios de reuso, comprova-se que o fotocatalisador W1-50 apresenta capacidade fotocatalítica muito boa, com capacidade de reuso aceitável, considerando-se a aparente perda de eficiência na sucessão dos ciclos a que foi submetido, uma vez que, o fotocatalisador foi apenas lavado e centrifugado não recebendo nenhum tratamento prévio de purificação entre um ensaio de reuso e outro.

#### 4.2.1.2. Descoloração e mineralização empregando diferentes corantes

De modo a complementar a avaliação da eficiência fotocatalítica dos óxidos preparados usando acetona como cosolvente, o desempenho do W1-50 foi comparado ao do W1 e com o fotocatalisador comercial P25 na degradação fotocatalítica de dois outros azocorantes, a tartrazina e o *reactive red* 120.

Os fotocatalisadores foram submetidos às mesmas condições experimentais, conforme apresentado no item 3.5.1. Os resultados de descoloração e mineralização do azocorante *reactive red* 120 são apresentados na **Tabela 4.7**. Os respectivos gráficos encontram-se nos **Anexo 8.7** e **Anexo 8.8**.

**Tabela 4.7-** Percentagem de descoloração, constante cinética aparente de descoloração percentagem de mineralização e constante cinética aparente de mineralização do corante RR120, por ação dos fotocatalisadores em estudo.

Óxidos	Descoloração (%)	$k_{des} (x10^3 \text{ min}^{-1})$	Mineralização (%)	$k_{min} (x10^3 \text{ min}^{-1})$	
Fotólise direta da RR120	21± 1	1,5	17± 2	1,4	
W1	100	40	78± 2	9,0	13
W1-50	100	44	79± 2	8,5	14
P25	100	52	81± 1	5,5	20

Embora o RR120 apresente, em sua estrutura, grupos triazina com substituintes clorados, os quais são resistentes à degradação (Camarillo e Rincón, 2011), e uma aparente complexidade estrutural, sua degradação/mineralização por via fotocatalítica, por ação dos catalisadores estudados neste trabalho foi bastante facilitada, denotando as boas características fotocatalíticas dos mesmos.

A descoloração do RR120 ocorreu em uma única etapa, sendo que com 80 minutos de reação 100% da descoloração já havia ocorrido. Já a mineralização ocorreu

em duas etapas, e os valores obtidos com os fotocatalisadores sintetizados alcançaram resultados sutilmente inferiores ao com o fotocatalisador P25.

Estudos têm demonstrado que triazinas quando fotocataliticamente oxidadas, dão origem ao ácido cianúrico, muito resistente à degradação (Hu e Wang, 1999; Wang, 2000). Além disso, sabe-se que ácidos carboxílicos de cadeia curta são recalcitrantes à degradação fotocatalítica (França et al., 2016). Embora neste trabalho não se tenha como objetivo monitorar os subprodutos de degradação, o COD residual observado na degradação do RR120 deve estar associado a ácidos carboxílicos de cadeia curta e a derivados da degradação da triazina.

A **Tabela 4.8** apresenta os resultados de degradação do corante tartrazina obtidos mediante emprego dos fotocatalisadores W1, W1-50 e P25. Os respectivos gráficos, detalhando as cinéticas, encontram-se nos **Anexo 8.9** e **Anexo 8.10**.

**Tabela 4.8-** Percentagem de descoloração, constante cinética aparente de descoloração percentagem de mineralização e constante cinética aparente de mineralização do corante TTZ, por ação dos fotocatalisadores sintetizados.

Óxidos	Descoloração (%)	$k_{des}$ ( $\times 10^3 \text{ min}^{-1}$ )		Mineralização (%)	$k_{min}$ ( $\times 10^3 \text{ min}^{-1}$ )	
Fotólise direta da TTZ	10±1	0,8		8,5± 1	0,7	
W1	92±1	12	32	53± 1	3,0	8,5
W1-50	94±1	14	34	56± 1	4,5	7,5
P25	99±1	20	79	80± 2	5,5	18

A tartrazina é reconhecida por ser recalcitrante à degradação, uma vez que sua estrutura apresenta ampla conjugação eletrônica, proporcionando forte deslocalização dos elétrons, dificultando sua oxidação por espécies radicalares (Chequer et al., 2013; Oancea e Meltzer 2014; Santos et al., 2015a). Em consequência, observa-se que ao longo dos 140 minutos de reação não se alcançou a degradação completa da TTZ, monitorada na forma de descoloração, como observado na degradação fotocatalítica do

P4R e do RR120. Os valores de degradação via fotólise direta da tartrazina são os mais baixos dentre os três corantes utilizados, corroborando com a sua expressiva recalcitrância.

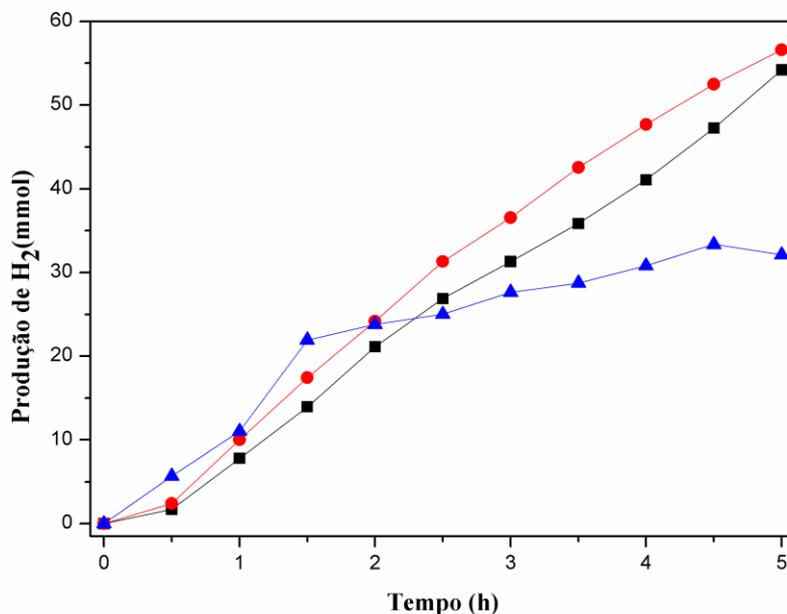
As constantes cinéticas de descoloração e de mineralização aconteceram em duas etapas, assim como visto anteriormente na degradação do P4R. A dupla cinética está relacionada à degradação parcial do corante nos primeiros minutos de reação, fazendo com que a degradação remanescente do corante seja facilitada (França et al., 2016).

De modo geral, ambos os fotocatalisadores, preparados via hidrólise sem ou com acetona como cosolvente, apresentaram praticamente os mesmos resultados. Em relação ao P25, o nível de descoloração e mineralização foi respectivamente 5% e 30% inferior.

#### **4.2.2. Ensaios de produção fotocatalítica de hidrogênio gasoso**

Estes ensaios foram realizados de modo a complementar os estudos da eficiência fotocatalítica dos fotocatalisadores W1 e W1-50. Nestes ensaios, foram utilizados 100 mg L<sup>-1</sup> de catalisador, 20% (v/v) de metanol e pH inicial ajustado para 6,2, seguindo procedimento proposto por Oliveira (2015). Neste trabalho, o fotocatalisador comercial TiO<sub>2</sub> P25 foi usado para fins comparativos.

**Figura 4.10-** Produção fotocatalítica de hidrogênio vs. tempo de reação, para os óxidos (■) W1; (●) W1-50 e (▲) TiO<sub>2</sub> P25.



Observa-se, na **Figura 4.10**, que os óxidos sintetizados mostram-se mais eficientes na produção de H<sub>2</sub> que o fotocatalisador comercial TiO<sub>2</sub> P25. O W1-50 produziu aproximadamente 56 mmols de H<sub>2</sub> gasoso, enquanto que, no mesmo período, o TiO<sub>2</sub> P25 produziu cerca de 43% menos, ou seja 32 mmols. Já o W1 conseguiu produzir aproximadamente 3% menos mols de H<sub>2</sub> em relação ao W1-50 e cerca de 40% a mais que o TiO<sub>2</sub> P25. Além disso, também fica explícito que a produção de H<sub>2</sub> empregando os óxidos sintetizados neste estudo se manteve crescente até ao final do ensaio, sugerindo que o processo fotocatalítico ainda se encontrava em seu estágio de propagação, enquanto que a produção de H<sub>2</sub> utilizando o P25 apresentou um perfil diferente, tendendo a ficar constante no período final do experimento.

Está bem estabelecido que o TiO<sub>2</sub> P25 possui uma composição cristalina heterofásica baseada na formas anatase e rutilo, enquanto que os fotocatalisadores sintetizados neste trabalho são uma combinação das fases anatase e broquita. Diante dos resultados apresentados na **Figura 4.10**, nota-se que a composição anatase/broquita beneficiou a produção de H<sub>2</sub>, muito provavelmente devido ao potencial catódico da banda de condução da fase broquita ser mais negativo que o da fase anatase (Kandiel et al., 2010; Patrocínio et al., 2015). Conforme discutido anteriormente e apresentado na

**Figura 1.3**, a diferença entre os potenciais das bandas de condução entre as fases anatase/broquita favorece energeticamente a redução dos prótons na produção de H<sub>2</sub> (Tay et al., 2013).

A **Tabela 4.9** apresenta os valores de TPH e a TEPH, favorecendo a comparação dos resultados apresentados no presente trabalho com os obtidos por Oliveira (2015), Silva (2015), e outros autores.

**Tabela 4.9-** Taxa de produção de hidrogênio (TPH) e taxa específica de produção de hidrogênio (TEPH) calculados a partir dos ensaios realizados.

Óxidos	TPH (mmol h <sup>-1</sup> )	TEPH (mmol h <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> )
P25	6,48	86,5
W1	9,50	126,5
W1-50	10,4	138,5
(Oliveira, 2015)	2,02	27,0
(Silva, 2015)	3,18	42,5
(Gu, 2016)	0,25	25,5
(Kuang e Zang, 2016)	0,10	1,50

A produção de H<sub>2</sub> mediada pelo W1-50 foi 60% superior na comparação com o P25, demonstrando a maior eficiência para este fim do fotocatalisador sintetizado via hidrólise empregando cosolvente. Por outro lado, sua eficiência foi apenas 10% maior que a observada quando do emprego do fotocatalisador W1. A razão disso pode ser atribuída às diferenças morfológicas, apresentadas no item **4.1.4**, onde se constatou que o W1 possui menor área superficial (84 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>) e ínfima proporção percentual de fase secundária em relação ao W1-50 (94 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>).

Em estudos recentes ainda não publicados, feitos em nosso grupo de pesquisa, Oliveira (2015) obteve uma TEPH de 27 mmol h<sup>-1</sup>g<sup>-1</sup>, usando um TiO<sub>2</sub> sintetizado via tratamento hidrotérmico possuindo aproximadamente 55% de fase anatase e 45% de broquita, correspondendo a uma taxa inferior de cinco vezes o valor obtido neste trabalho empregando o W1-50, e utilizando o mesmo aparato e condições experimentais

vigentes no presente trabalho. Essa diferença na produção de H<sub>2</sub> está relacionada à elevada quantidade da fase broquita. Sabendo que a anatase é a fase mais fotoativa do TiO<sub>2</sub>, em um material bifásico de alta eficiência fotocatalítica, é essencial que a anatase seja majoritária, de modo a não ter a atividade fotocatalítica comprometida por uma exorbitância proporcional da fase secundária (Liu et al., 2014).

Silva (2015), estudou a influência da codopagem do TiO<sub>2</sub> com prata e nitrogênio na capacidade de produção fotocatalítica de hidrogênio gasoso, empregando também o mesmo aparato experimental usado neste trabalho. Diferentemente deste estudo e do de Oliveira (2015), não foi empregada platina como cocatalisador, uma vez que se pretendeu avaliar o papel dos aglomerados de prata formados na superfície do catalisador. Em seu melhor resultado, Silva obteve uma TEPH de aproximadamente 42,5 mmol h<sup>-1</sup>g<sup>-1</sup>, três vezes menor que a obtida empregando o W1-50 carregado com platina.

Gu e colaboradores (Gu et al., 2016), em estudo envolvendo rutênio depositado sobre o TiO<sub>2</sub>, e empregando uma lâmpada de xenônio de 300W como fonte de radiação, alcançaram uma TEPH de 25,5 mmol h<sup>-1</sup>g<sup>-1</sup>, valor cinco vezes inferior ao W1-50.

Investigando a eficiência na produção fotocatalítica de hidrogênio gasoso utilizando TiO<sub>2</sub> dopado com carbono e ancorado a 2% de óxido de grafeno reduzido, Kuang e Zang (Kuang e Zang, 2016), embora tenham utilizado um catalisador modificado, com atividade fotocatalítica deslocada para o visível (band gap de 2,2 eV), e uma lâmpada de Xenônio de 300 W, não conseguiram resultados comparáveis aos apresentados no presente trabalho, já que a TEPH obtida no presente estudo, usando o W1-50, é cerca de 90 vezes maior que o valor reportado por estes autores.

Deste modo, diante das comparações feitas, observa-se que a variante da síntese sol-gel proposta neste trabalho resultou em fotocatalisadores puros, como o W1-50, com uma TEPH muito superior à de óxidos recentemente reportados na literatura (Gu et al., 2016; Kuange e Zang, 2016), assim como de fotocatalisadores produzidos no nosso próprio grupo de pesquisa (Oliveira, 2015; Silva, 2015).

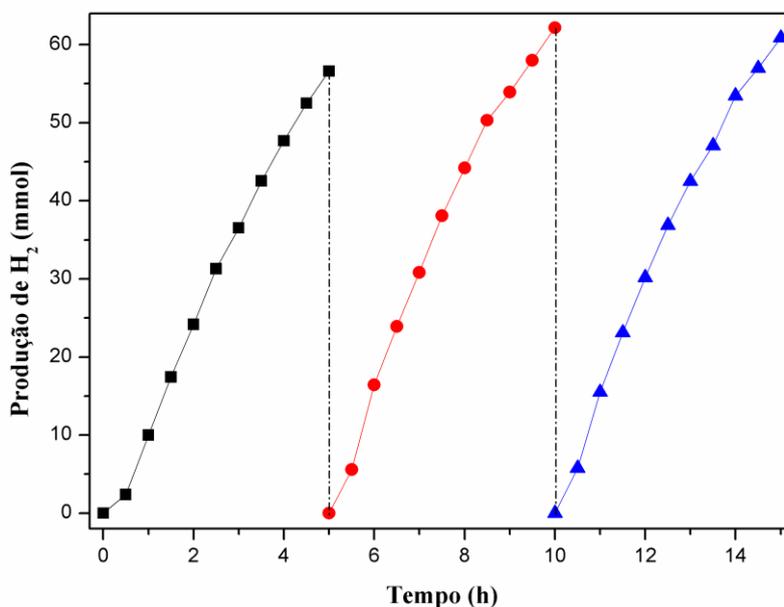
Considerando a elevada produção de H<sub>2</sub> utilizando tanto o W1 como o W1-50, optou-se por fazer inicialmente ensaios de reuso deste último em processo *turnover*, a fim de avaliar a vantagem de reuso deste fotocatalisador.

#### 4.2.2.1. Ensaios de reuso (*Turnover*) do fotocatalisador W1-50 na produção fotocatalítica de H<sub>2</sub>

O estudo sobre a rotatividade no emprego de um fotocatalisador é de extrema importância para o levantamento de certas informações sobre sua estabilidade de reuso. O processo em *turnover* consiste na avaliação da reprodutibilidade da ação catalítica de um fotocatalisador através da realização de ensaios repetitivos, denominados ciclos, utilizando as mesmas condições iniciais aplicadas ao sistema, onde somente o pH do meio é ajustado no início de cada ciclo adicional.

A **Figura 4.11** apresenta a quantidade de H<sub>2</sub> produzida pelo fotocatalisador W1-50 em três ciclos consecutivos de cinco horas cada.

**Figura 4.11-** Quantidade de H<sub>2</sub> produzido pelo catalisador W1-50 em três ciclos *turnover*: (■) 1º ciclo; (●) 2º ciclo e (▲) 3º ciclo.



Como apresentado na Figura 2.10, o W1-50 apresenta excelente estabilidade para a produção de H<sub>2</sub>, que mantém o mesmo padrão de comportamento mesmo variando o número de ciclos, embora se observe um pequeno aumento na produção

quando comparada ao primeiro ciclo. A partir do segundo ciclo *turnover* a TEPH aumentou aproximadamente 10% ( $154,7 \text{ mmol h}^{-1}\text{g}^{-1}$ ) em relação ao primeiro ciclo ( $139,5 \text{ mmol h}^{-1}\text{g}^{-1}$ ), enquanto que para o terceiro ciclo obteve-se  $152,2 \text{ mmol h}^{-1}\text{g}^{-1}$ , um acréscimo de 9%.

A ótima estabilidade, reprodutibilidade e elevado rendimento na produção de  $\text{H}_2$  durante os ensaios *turnover* podem ser atribuídos à pureza do material. Algumas sínteses de  $\text{TiO}_2$  envolvendo associações, ancoramentos e dopagem, com outras substâncias, mostram perdas na capacidade de produção de  $\text{H}_2$  durante os ciclos de *turnover*. A razão disso tem sido apontada como sendo decorrente da fotodessorção das substâncias associadas ou ancoradas na superfície do  $\text{TiO}_2$ , ou pela fotoredução de metais associados ou dopados, também na superfície do  $\text{TiO}_2$ , contaminando assim o sítios de reação (Zhang et al, 2013; Yuan et al, 2015).

## 5. Conclusões

Nos estudos apresentados quanto ao uso de acetona como cosolvente na hidrólise do tetraisopropóxido de titânio, usado como precursor no preparo dos óxidos estudados neste trabalho observou-se, a partir dos resultados obtidos por DRX, que os óxidos sintetizados são altamente cristalinos e baseados na coexistência das fases anatase e broquita, sendo a primeira a majoritária. Os difratogramas refinados pelo método Rietveld demonstraram que a percentagem de fase broquita variou de 3 a 22%, do W1 ao W1-50. Isso se deve muito provavelmente ao fato da acetona interferir na hidrólise do tetraisopropóxido de titânio, afetando a organização dos núcleos críticos na rede oligomérica de Ti, de forma a preordenar a cristalização da fase broquita

A área superficial também demonstrou ser influenciada pela presença da acetona no processo de hidrólise. Isto foi constatado pelo aumento de 12% na área superficial do W1-50 em relação ao W1. Já as estimativas de energia de *band gap* dos óxidos sintetizados praticamente não mostraram alteração em função das condições de síntese.

Nos ensaios fotocatalíticos, o W1-50 foi identificado como sendo o mais eficiente na degradação do P4R, alcançando 83% de mineralização e 100% de descoloração. Além do mais, em um segundo ciclo de reuso deste catalisador, sem tratamento prévio, foi possível obter 100% de descoloração e 58% de mineralização deste mesmo corante.

Os ensaios fotocatalíticos empregando outros corantes (RR120 e TTZ) foram submetidos às mesmas condições experimentais realizadas na degradação do P4R. Com o W1-50 alcançou-se 100% de descoloração e 79% de mineralização do corante RR120, enquanto que na degradação da tartrazina alcançou-se 94% de descoloração e 56% de mineralização. O mesmo óxido carregado com 0,5% de platina e suspenso a uma mistura água/metanol 5:1 v/v, conseguiu produzir 56 mmols de hidrogênio gasoso em cinco horas de experimento, correspondendo a uma taxa específica de produção de hidrogênio igual a  $139,5 \text{ mmol h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ . Além disso, nos ensaio de reuso (*turnover*), o W1-50 apresentou excelente estabilidade na produção de  $\text{H}_2$ , uma vez que manteve a mesma atividade em três diferentes ciclos.

Em ambos os sistemas utilizados (degradação de matéria orgânica e produção fotocatalítica de hidrogênio), os fotocatalisadores sintetizados utilizando a acetona como co-solvente na hidrólise, demonstraram possuir elevada atividade fotocatalítica. Desta forma, percebe-se que as alterações causadas pelo uso da acetona interferiram positivamente no desempenho fotocatalítico dos óxidos sintetizados. A razão disso pode ser atribuída ao retardamento da hidrólise, favorecendo a obtenção de óxidos mais ordenados, mesoporosos, e com expressiva área superficial. Deve-se ressaltar também que o processo de síntese favoreceu o aumento na composição das fases cristalinas, estimulando o aumento da proporção de broquita, a qual tende a minimizar a recombinação dos portadores de carga fotoinduzidos (elétron/buraco), levando a uma maior eficiência fotocatalítica, sobretudo no concernente à produção de hidrogênio gasoso.

## 6. Sugestões para trabalhos posteriores

- Utilizar outros cosolventes com tensão superficial e constante dielétrica inferiores à da água e, sobretudo, inertes ao precursor (tetraisopropóxido de titânio), a fim de verificar possíveis alterações estruturais ou eletrônicas no material de modo a potencializar seu uso em fotocatalise;
- Estudar associações entre o W1-50 e outros óxidos, como por exemplo, o  $\text{WO}_3$  ( $E_g=2,4-2,8$  eV), no sentido de ampliar a faixa de captação de fótons do W1-50, cuidando para que seja possível controlar, no sentido de retardar, a recombinação dos portadores de carga, de modo a ampliar a eficiência fotocatalítica;
- Determinar o ponto isoelétrico ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ ) dos fotocatalisadores, pois conhecendo-se o  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  é possível melhorar as taxas de produção fotocatalítica de hidrogênio;
- Utilizar reagentes de sacrifício e cocatalisadores alternativos mais eficientes e de menor custo;
- Realizar ensaios fotocatalíticos usando radiação artificial de diferentes comprimentos de onda, empregando para tal filtros de interferência ou não, assim como por irradiação solar, de modo a avaliar a eficiência de captação de radiação no visível pelos novos catalisadores.

## 7. Referências Bibliográficas

- 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.
- AHMED, L. M.; IVANOVA, I.; HUSSEIN, F. H.; BAHNEMANN, D. W. Role of Platinum Deposited on TiO<sub>2</sub> in Photocatalytic Methanol Oxidation and Dehydrogenation Reactions. **International Journal of Photoenergy**, v. 2014, 2014.
- AKURATI, K. K.; VITAL, A.; DELLEMANN, J.-P.; MICHALOW, K.; GRAULE, T.; FETTI, D.; BAIKER, A. Flame-made WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> nanoparticles: Relation between surface acidity, structure and photocatalytic activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 79, p.53-62, 2008.
- ANDRADE, R. C. **Preparação e caracterização de carvão ativado a partir de material alternativo lignocelulósico**. 2015. 65. Dissertação de mestrado Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados.
- ANPO, M. Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>O on highly dispersed Ti-oxide catalysts as a model of artificial photosynthesis. **Journal of CO<sub>2</sub> Utilization**, v.1, p.8–17, 2013.
- ATKINS, P. **Físico-Química – Fundamentos**. 3 ed. LTC Editora, 2003.
- BAHNEMANN, D. W.; SCHNEIDER, J. Sacrificing mechanistic information: The undesired role of sacrificial reagents in photocatalysis. **Abstracts of Papers of the American Chemical Society**, v. 247, 2014.
- BARRETT, E. P; JOYNER, L. G; HALENDA, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances .1. Computations from Nitrogen Isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 1, p. 373-380, 1951.
- BATISTA, P. S. **Síntese e caracterização de novos fotocatalisadores de dióxido de titânio**. 2010. 122. Tese de doutorado. Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia – MG.

- BERGAMINI, R. B. M; AZEVEDO, E. B; ARAÚJO, L. R. R. Heterogeneous photocatalytic degradation of reactive dyes in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions: Decolorization kinetics. **Chemical Engineering Journal**, v. 149, p. 215-220, 2009.
- BLIN, J. L; STEBE, M. J; ROQUES-CARMES, T. Use of ordered mesoporous titania with semi-crystalline framework as photocatalyst. **Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 407, p. 177-185, 2012.
- BORGES, K. A. **Avaliação das variáveis de síntese que afetam significativamente a atividade fotocatalítica do TiO<sub>2</sub> dopado com nitrogênio**. 2015. 103. Tese de doutorado Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia – MG.
- BOWKER, M; BAHRUJI, H; KENNEDY, J; JONES, W; HARTLEY, G; MORTON, G. The Photocatalytic Window: Photo-Reforming of Organics and Water Splitting for Sustainable Hydrogen Production. **Catalysis Letters**, v. 145, n. 1, p. 214-219, 2015.
- BRUNAUER, S; EMMETT, P. H; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, p. 309-319, 1938.
- CAMARILLO, R; RICÓN, J. Photocatalytic discoloration of dyes: Relation between effect of operating parameters and dye structure. **Chemical Engineering Technology**, v. 34, p. 1675-1684, 2011.
- CARATTO, V.; SETTI, L.; CAMPODONICO, S.; CARNASCIALI, M. M.; BOTTER, R.; FERRETTI, M. Synthesis and characterization of nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles prepared by sol-gel method. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v.63, p.16-22, 2012.
- CHEN, X. B.; LIU, L.; YU, P. Y.; MAO, S. S. Increasing Solar Absorption for Photocatalysis with Black Hydrogenated Titanium Dioxide Nanocrystals. **Science**, v. 331, p. 746-750, 2011.
- CHEQUER, F. M. D.; OLIVEIRA, G. A. R.; FERRAZ, E. R. A.; CARDOSO, J. C.; ZANONI, M. V. B.; OLIVEIRA, D. P. Textile Dyes: Dyeing Process and Environmental Impact. Eco-Friendly textile dyeing and finishing, **InTech**, ch. 6, p. 151–176, 2013.

CHO, I. S.; LEE, C. H.; FENG, Y. Z.; LOGAR, M.; RAO, P. M.; CAI, L. L.; KIM, D. R.; SINCLAIR, R.; ZHENG, X. L. Codoping titanium dioxide nanowires with tungsten and carbon for enhanced photoelectrochemical performance. **Nature Communications**, v. 4, 2013.

DAI W. X.; WANG X. X.; LIU P.; XU Y. M.; LI G. S.; FU X. Z. Effects of electron transfer between TiO<sub>2</sub> films and conducting substrates on the photocatalytic oxidation of organic pollutants. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110(27), p. 13470–13476, 2006.

DAMBOURNET, D.; BELHAROUAK, I.; AMINE, K. Tailored Preparation Methods of TiO<sub>2</sub> Anatase, Rutile, Brookite: Mechanism of Formation and Electrochemical Properties. **Chemistry of Materials**, v. 22(3), p. 1173-1179, 2010.

DHAKSHINAMOORTHY, A.; NAVALON, S.; CORMA, A.; GARCIA, H. Photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction by TiO<sub>2</sub> and related titanium containing solids. **Energy & Environmental Science**, v. 5, p. 9217-9233, 2012.

DUTTA, S.; PARSONS, S. A.; BHATTACHARJEE, C.; JAVIS, P.; DOTTA, S.; BANDYOPADHYAY, S. Kinetic study of adsorption and photo-decolorization of Reactive Red 198 on TiO<sub>2</sub> surface. **Chemical Engineering Journal**, v. 155, p. 674-679, 2009.

ERDEMOGLU, S.; AKSU, S. K.; SAYILKAN, F.; IZGI, B.; ASILTURK, M.; SAYILKAN, H.; FRIMMEL, F.; GUÇER, S. Photocatalytic degradation of congo red by hydrothermally synthesized nanocrystalline TiO<sub>2</sub> and identification of degradation products by LC-MS. **Journal of Hazardous Materials**, v. 155 (3), p. 469-476, 2008.

ESTRADA, M.; REZA, C.; SALMONES, J.; WANG, J. A.; MANRÍQUEZ, M. E.; MORA, J. M.; HERNÁNDEZ, M. L.; ZUNIGA, A.; CONTERAS, J. L. Synthesis of Nanoporous TiO<sub>2</sub> Thin Films for Photocatalytic Degradation of Methylene Blue. **Journal of New Materials for Electrochemical Systems**, v. 17(1), p. 23-28, 2014.

ETGAR, L.; ZHANG, W.; GABRIEL, S.; HICKEY, S. G.; NAZEERUDDIN, M. K.; EYCHMUELLER, A.; LIU, B.; GRAETZEL, M. High Efficiency Quantum Dot Heterojunction Solar Cell Using Anatase (001) TiO<sub>2</sub> Nanosheets. **Advanced Materials**, v. 24, p. 2202-2206, 2012.

FAN, X.; WAN, J.; LIU, E. Z.; SUN, L.; HU, Y.; LI, H.; HU, X. T.; FAN, J. High-efficiency photoelectrocatalytic hydrogen generation enabled by Ag deposited and Ce doped TiO<sub>2</sub> nanotube arrays. **Ceramics International**, v. 41, (3), p. 5107-5116, Apr 2015.

FILHO, A. A. Q.; AMORIM, A. A. A. **Sumário Mineral: Titânio**. Brasília: Departamento Nacional De Produção Mineral, 2014.

FRAÇA, M. D.; SANTOS, L. M.; SILVA, T. A.; BORGES, K. A.; SILVA, V. M.; PATROCINIO, A. O. T.; TROVÓ, A. G.; MACHADO, A. E. H. Efficient mineralization of paracetamol using the nanocomposite TiO<sub>2</sub>/Zn(II) phthalocyanine as photocatalyst. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 0, p. 1-1, 2016. DOI:10.5935/0103-5053.20160007

FRANÇA, M. D. **Síntese e caracterização de óxidos semicondutores com atividade fotocatalítica ampliada, para aplicação em fotocatalise heterogênea solar**. 2015. 102. Tese de doutorado Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia-MG.

FU, X.; LONG, J.; WANG, X.; LEUNG, D. Y .C.; DING, Z.; WU, L.; ZHANG, Z.; LI, Z.; FU, X. Photocatalytic reforming of biomass: A systematic study of hydrogen evolution from glucose solution. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 22, p. 6484-6491, 2008.

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

FUJISHIMA, A.; ZHANG, X. T.; TRYK, D. A. TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena. **Surface Science Reports**, v. 63, n. 12, p. 515-582, Dec 15 2008.

GOLUBOVIC, A.; SCEPANOVIC, M.; KREMENOVIC, A.; ASKRABIC, S.; BEREC, V.; DOHCEVIC-MITROVIC, Z.; POPOVIC, Z. V. Raman study of the variation in anatase structure of TiO<sub>2</sub> nanopowders due to the changes of sol-gel synthesis conditions. **Journal Sol-gel Science Technology**, v. 49, p. 311-319, 2008.

GOMATHISANKAR, P.; YAMAMOTO, D.; KATSUMATA, H.; SUZUKI, T.; KANECO, S. 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.

GORSKA, P.; ZALESKA, A.; KOWALSKA, E.; KLIMCZUK, T.; SOBCZAK, J. W.; SKWAREK, E.; JANUSZ, W.; HUPKA, J. TiO<sub>2</sub> photoactivity in vis and UV light: The influence of calcination temperature and surface properties. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 84, n. 3-4, p. 440-447, Dec 1 2008.

GOUADEC, G.; COLOMBAN, P. Raman spectroscopy of nanostructures and nanosized materials. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 38, p. 598-603, 2007.

GRATZEL, M. Photoelectrochemical cells. **Nature**, v. 414, p 338-344, 2001.

GU, Q.; GAO, Z.; YU, S.; XUE, CAN. Constructing Ru/TiO<sub>2</sub> heteronanostructures toward enhanced photocatalytic water splitting via a RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> heterojunction and Ru/TiO<sub>2</sub> Schottky junction. **Advanced Materials Interfaces**, v.3, p.1500631, 2016.

GUPTA, S. M.; TRIPATHI, M. A review on the synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles by solution route. **Central European Journal of Chemistry**, v. 10, n. 2, p. 279-294, 2012.

GUPTA, S.; TRIPATHI, M. A review of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. **Chinese Science Bulletin**, v. 56, n. 16, p. 1639-1657, 2011.

HAY, J. N.; RAVAL, H. M. Synthesis of organic-inorganic hybrids via the non-hydrolytic sol-gel process. **Chemistry of Materials**, v.13, p.3396- 3403, 2001.

HOFFMANN, M., MARTIN, S., CHOI, W., BAHNEMANN, D. W. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis". **Chemical Reviews**, v.95, p.69, 1995.

HOUSECROFT, C. E. **Química Inorgânica**, 3<sup>a</sup> Ed. Editora: LTC, Rio de Janeiro, 2006.

HU, C., WANG, Y. Decolorization and biodegradation of photocatalytic treated azo dyes and wool textile wastewater. **Chemosphere**, v.39, p.2107–2115, 1999.

HWANG, D. W., KIM, H. G., JANG, J. S., BAE, S. W., JI, S. M., LEE, J. S. Photocatalytic decomposition of water–methanol solution over metal-doped layered perovskites under visible light irradiation. **Catalysis Today**, v. 193, p. 845, 2004.

ILIEV, M. N.; HADJIEV, V. G.; LITVINCHUCK, A. P. Raman and infrared spectra of brookite (TiO<sub>2</sub>): Experiment and theory. **Vibrational Spectroscopy**, v. 64, p. 148-152, 2013.

IUPAC. Commission on Colloid and Surface Chemistry Including Catalysis. **Pure and Applied Chemistry**. v. 57, p. 603, 1985.

JENSEN, S. H., LARSEN, P. J., MOGENSEN, M. Hydrogen and synthetic fuel production from renewable energy sources. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, p. 3253, 2007.

JIANG, P.; REN, D. B.; HE, D. P.; FU, W. S.; WANG, J.; GU, M. An easily sedimentable and effective TiO<sub>2</sub> photocatalyst for removal of dyes in water. **Separation and Purification Technology**, v. 122, p. 128-132, 2014.

JIANG, X.; HERRICKS, T.; XIA, Y. Monodispersed spherical colloids of titania: Synthesis, Characterization, and Crystallization. **Advanced Materials**, v. 15(14), p. 1205-1209, 2003.

JIANG, X. L. FU, X. L.; ZHANG, L.; MENG, S. G.; CHEN, S. F. Photocatalytic reforming of glycerol for H<sub>2</sub> evolution on Pt/TiO<sub>2</sub>: Fundamental understanding the effect of co-catalyst Pt and the Pt deposition route. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3(5), p. 2271-2282, 2015.

KANDIEL, T. A. FELDHOFF, A.; ROBBEN, L.; DILLERT, R.; BAHNEMANN, D. W. 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 platinumized TiO<sub>2</sub>: an isotopic study. **Energy & Environmental Science**, v. 7, n. 4, p. 1420-1425, 2014.

KIBOMBO, H. S. ZHAO, D.; GONSHOROWSKI, A.; GUDHI, S.; KOPPANG, M. D.; KOODALI, R. T. Cosolvent-Induced gelation and the hydrothermal enhancement of the crystallinity of titânia-silica mixed oxides for the photocatalytic remediation of organic pollutants. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, p. 6126-6135, 2011.

KIM, K. T. YU, C. T.; KIM, S. J.; SUN, Y. K.; MYUNG, S. T. Carbon-coated anatase titania as a high rate anode for lithium batteries. **Journal of Power Sources**, v. 281, p. 362-369, 2015.

KINAST, E.J. **Refinamento estrutural com o método Rietveld: Implementação e ensaios com o programa Fulprof**. 2000. 95. Dissertação de mestrado Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS.

KUANG, L; ZHANG, W. Enhanced hydrogen production by carbon-doped TiO<sub>2</sub> decorated with reduced graphene oxide (rGO) under visible light irradiation. **RSC Advances**, v. 6, p. 2479-2488, 2016.

KUBACKA, A. MUNOZ-BATISTA, M J.; FERNANDEZ-GARCIA, M.; OBREGON, S.; COLON, G. Evolution of H<sub>2</sub> photoproduction with Cu content on CuO<sub>x</sub>-TiO<sub>2</sub> composite catalysts prepared by a microemulsion method. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 163, p. 214-222, 2015.

KUMAR, S. R.; SURESH, C.; VASUDEVAN, A. K.; SUJA, N. R.; MUKUNDAN, P.; WARRIER, K. G. K. Phase transformation in sol-gel titania containing sílica. **Materials Letters**, v. 38, p. 161–166, 1999.

KUMAR, S. G., DEVI, L. G. A review on modified TiO<sub>2</sub> photocatalysis under VU/visible light: selected results and related mechanisms on interfacial charge carrier transfer dynamics. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 115 (46), p. 1311-13241 2011.

KUVAREGA, A. T.; KRAUSE, R. W. M.; MAMBA, B. B. Evaluation of the simulated solar light photocatalytic activity of N, Ir co-doped TiO<sub>2</sub> for organic dye removal from water. **Applied Surface Science**, v. 329, p. 127-136, Feb 28 2015.

LAI, K.; GONG, J. J.; LIN, C. J. Self-organized TiO<sub>2</sub> nanotube arrays with uniform platinum nanoparticles for highly efficient water splitting. **International Journal Hydrogen Energy**, v. 37 (8), p. 6438–6446, 2012.

LIN, H. Y.; SHIH, C. Y. Efficient one-pot microwave-assisted hydrothermal synthesis of M (M=Cr, Ni, Cu, Nb) and nitrogen co-doped TiO<sub>2</sub> for hydrogen production by photocatalytic water splitting. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 411, p. 128-137, 2016.

LINDINO, C.A.; OSTROSKI, I.; BARICCATTI, R.A. Estabilidade dos corantes Tartrazina e Amarelo Crepusculo em refrigerantes. **Acta Scientiarum Technology**, v.27(2), p. 101-106, 2005.

LIU, B.; LIU, L. M.; LANG, X. F.; WANG, H. Y.; LOU, X. W.; AYDIL, E. S. Doping high-surface-area mesoporous TiO<sub>2</sub> microspheres with carbonate for visible light hydrogen production. **Energy & Environmental Science**, v. 7, n. 8, p. 2592-2597, 2014.

LIU, G. L.; HAN, C.; PELAEZ, M.; ZHU, D. W.; LIAO, S. J.; LIKODIMOS, V.; IOANNIDIS, N.; KONTOS, A. G.; FALARAS, P.; DUNLOP, P. S. M. Synthesis, characterization and photocatalytic evaluation of visible light activated C-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles. **Nanotechnology**, v. 23(29), 2012.

LIU, C. S.; LI, F. Natural path for more precise determination of band gap by optical spectra. **Optics Communications**, v. 285, n. 12, p. 2868-2873, 2012.

LUEVANO-HIPOLITO, E.; MATINEZ-DE LA CRUZ, A.; LOPEZ-CUELLAR, E.; YU, Q. L.; BROUWERS, H. J. H. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> for NO removal under UV and visible light irradiation. **Materials Chemistry and Physics**, v. 148, p. 208-213, 2014.

MACHADO, A. E. H.; MIRANDA, J. A.; FREITAS, R. F.; DUARTE, E. T. F. M.; FERREIRA, L. F.; ALBUQUERQUE, Y. D. T.; RUGGIERO, R.; SATTTLER, C.; OLIVEIRA, L. Destruction of the organic matter present in effluent from a cellulose and paper industry using photocatalysis. **Journal of Photochemistry Photobiology A: Chemistry**, v. 155, p. 231-241, 2003.

MACHADO, A. E. H.; FRANCA, M. D.; VELANI, V.; MAGNINO, G. A.; VELANI, H. M. M.; FREITAS, F. S.; MULLER, P. S.; SATTTLER, C.; SCHMUCKER, M. Characterization and evaluation of the efficiency of TiO<sub>2</sub>/zinc phthalocyanine

nanocomposites as photocatalysts for wastewater treatment using solar irradiation. **International Journal of Photoenergy**, Article ID 482373, 2008.

MACHADO, A. E. H. SANTOS, L. M. S.; BORGES, K. A.; BATISTA, P. S.; PAIVA, V. A. B.; MULLER, P. S.; OLIVEIRA, D. F.; FRANÇA, M. D. Potential Applications for Solar Photocatalysis: From Environmental Remediation to Energy Conversion. In: BABATUNDE E. B. (Ed.). **Solar Radiation**. Rijeka: InTech, cap. 19, p.339-378, 2012a.

MACHADO, A. E. H.; PATROCINIO, A. O. T.; FRANÇA, M. D.; SANTOS, L. M.; BORGES, K. A.; PAULA, L, F. 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, p.867 – 879, 2013.

MAEDA K. Photocatalytic water splitting using semiconductor particles: history and recent developments. **Journal of Photochemistry and Photobiology C**, v. 12, p. 237–268, 2011.

MARINHO, J. Z; SANTOS, L. M; MACARIO, L. R; LONGO, E; MACHADO, A. E. H; PATROCINIO, A. O. T; LIMA, R. C. Rapid preparation of  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$  nonosheets by microwave-assisted hydrothermal method with promising photocatalytic activity under UV-Vis light. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 26, p. 498 505, 2015.

MELO, M. O e SILVA, L. A. Photocatalytic production of hydrogen: An innovative use for biomass derivatives. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 8, p. 1399-1406, 2011.

MOHAMMADI, S.; HARVEY, A.; BOODHOO, K. V. K. Synthesis of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles in a spinning disc reactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 258, p. 171-184, 2014.

MORENO-CASTILLA, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. **Carbon**, v. 42, p. 83, 2004.

MYILSAMY, M.; MURUGESAN, V.; MAHALAKSHMI, M. The Effect of Synthesis Conditions on Mesoporous Structure and the Photocatalytic Activity of  $\text{TiO}_2$

Nanoparticles. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 15, p. 4664-4675, 2015.

NAKHJAVANI, S. H.; TAVAKOLI, O.; AKHLAGHI, S. P.; SALEHI, Z.; ESMAILNEJAD-AHRANJANI, P.; ARPANAEI, A. Efficient photocatalytic degradation of organic pollutants by magnetically recoverable nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> nanocomposite photocatalysts under visible light irradiation. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, p. 18859-18873, 2015.

NAM, C. T.; YANG, W. D.; DUC, L. M. Solvothermal synthesis of TiO<sub>2</sub> photocatalysts in ketone solvents with low boiling points. *Journal of Nanomaterials*, Article ID. 627385, p. 11, 2013.

OLIVEIRA, D.F.M., BATISTA, P.S., MÜLLER JR, P.S., VELANI, V., FRANÇA, M.D., SOUZA, D.R., MACHADO, A.E.H., Evaluating the effectiveness of photocatalysts based on titanium dioxide in the degradation of the dye Ponceau 4R. **Dyes and Pigments**, v. 92(1), p. 563-572, 2011.

OLIVEIRA, S. M. **Produção fotocatalítica de gás hidrogênio utilizando catalisadores baseados no dióxido de titânio**. 2015. 91. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia-MG.

OROS-RUIZ, S.; ZANELLA, R.; COLLINS, S. E.; HERNANDEZ, GORDILLO, A.; GOMEZ, R. Photocatalytic hydrogen production by AuM<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (M=Ag, Cu, Ni) catalysts supported on TiO<sub>2</sub>. **Catalysis Communications**, v. 47, p. 1-6, 2014.

OANCEA, P.; MELTZER, V. Kinetics of tartrazine photodegradation by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in aqueous solution. **Chemical Papers**, v. 68, p. 105–111, 2014.

PATROCINIO, A. O. T.; PAULA, L. F.; PANIAGO, R. M.; FREITAG, J.; BAHNEMAN, D. W. Layer-by-Layer TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> thin films as efficient photocatalytic self-cleaning surfaces. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 6 (19), p. 16859-16866, Oct 8 2014.

PATROCINIO, A. O. T.; SCHEIDER, J.; FRANÇA, M. D.; SANTOS, L. M.; CAIXETA, B. P.; MACHADO, A. E. H.; BAHNEMANN, D. W. Charge carrier dynamics and photocatalytic behavior of TiO<sub>2</sub> nanopowders submitted to hydrothermal or conventional heat treatment. **RSC Advances**, v. 5, p. 70536-70545, 2015.

PAULA, L. F.; AMARAL, R. C.; ILHA, N. Y. M.; PANIAGO, R. M.; MACHADO, A. E. H.; PATROCINIO, A. O. T. New layer-by-layer Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> film as an effective underlayer in dye sensitised solar cells. **RSC Advances**, v. 4 (20), p. 10310-10316, 2014.

PAZ, D. S. **Síntese e caracterização do composto TiO<sub>2</sub> dopado com nitrogênio e estudo de sua atividade fotocatalítica sob luz visível e irradiação solar**. 2012. 91. Dissertação de Mestrado Engenharia de Processos, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria-RS.

QIU, M.-D.; BAI, G.-Y.; WANG, X.-Y.; ZHAI, Y.-Q.; YAO, Z.-H. Preparation, Microstructure and Photocatalytic Performance of the Anatase Nano-TiO<sub>2</sub> Thin Film. **Asian Journal of Chemistry**, v.25, p.1133-1136, 2013.

RAJAAMBAL, S; SIVARANJANI, K; GOPINATH, C. Recent developments in solar H<sub>2</sub> generation from water splitting. **Journal of Chemical Sciences**, v. 127, p. 33-47, 2015.

RANADE, M. R.; NAVROTSKY, A.; ZHANG, H. Z.; BANFIELD, J. F.; ELDER, S. H.; ZABAN, A.; BORSE, P. H.; KULKARNI, S. K.; DORAN, G. S.; WHITFIELD, H. Energetics of nanocrystalline TiO<sub>2</sub>. **Proceedings of the National Academy of Sciences of The United States of America**, v. 99, p. 6476-6481, 2002.

RIETVELD, H. M. A. Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, p. 65-&, 1969.

RODRIGUEZ-CARVAJAL, J. Recent Advances in Magnetic-Structure Determination by Neutron Powder Diffraction. **Physica B**, v. 192, n. 1-2, p. 55-69, 1993.

RUSO, J. M.; VERDINELLI, V.; HASSAN, N.; PIERONI, O.; MESSINA, P.V. Enhancing CaP Biomimetic Growth on TiO<sub>2</sub> Cuboids Nanoparticles via Highly Reactive Facets. **Langmuir**, v. 29, p. 2350-2358, 2013.

SAHOO, S.; ARORA, A. K.; SRIDHARAN, V. Raman Line Shapes of Optical Phonons of Different Symmetries in Anatase TiO<sub>2</sub> Nanocrystals. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113(39), p. 16927-16933, 2009.

SANTOS, L. M; AMORIM, K. P; ANDRADE, L. S; BATISTA, P. S; TROVÓ, A. G; MACHADO, A. E. H. Dye degradation enhanced by coupling electrochemical process and heterogeneous photocatalysis. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.00, p. 1-8, 2015a.

SANTOS, L. M; MACHADO, W. A; FRANÇA, M. D; BORGES, K. A; PANIAGO, R. M; PATROCÍNIO, A. O. T; MACHADO, A. E. H. Structural characterization of Ag-doped TiO<sub>2</sub> with enhanced photocatalytic activity, **RSC Advances**, v. 5, p. 103753-103759, 2015b.

SANTOS, P. E. C.; MENESES, C. T; ALMEIDA, J. M. A. Crescimento e caracterização estrutural de cristais de aminoácidos puros e dopados com metais. **Scientia Plena**, v. 8, (3), 2012.

SATTLER, C.; FUNKEN, K. H.; OLIVEIRA, K.; TZDCHIRNER, M.; MACHADO, A. E. H. Paper mill wastewater detoxification by solar photocatalysis. **Water Science and Technology**, v. 49, n. 4, p. 189-193, 2004.

SCHNEIDER, J.; MATSUOKA, M.; TAKEUCHI, M.; ZHANG, J.; HORIUCHI, Y.; ANPO, M.; BAHNEMANN, D. Understanding TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: Mechanisms and Materials. **Chemical Reviews**, v. 114, (19), p. 9919-9986, 2014.

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

SEO, D. S.; KIM, H.; JUNG, H. C.; LEE, J. K.; LEE, A. Synthesis and characterization of TiO<sub>2</sub> nanocrystalline powder prepared by homogeneous precipitation using urea. **Journal of Materials Research**, v.18, p.571-577, 2003.

SHAW, D. J. **Introdução à química dos colóides e de superfícies**. Editora Edgard Blücher, 1975.

SHON H.K.; EL SALIBY I.; ERDEI L.E.; KIM, J.H. Development of visible light sensitive titaniaphotocatalysts by combined nitrogen and silver doping. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v.7, p. 358, 2011.

SILVA, T. A. **Síntese, caracterização e avaliação da atividade fotocatalítica de TiO<sub>2</sub> modificado com nitrogênio e prata.** 2015. 119. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia-MG.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental.** 5. ed. Editora Bookman, 2002.

SLOOFF, L. H.; KROON, J. M.; LOOS, J.; KOETSE, M. M.; SWEELSEN, J. Influence of the Relative Humidity on the Performance of Polymer/TiO<sub>2</sub> Photovoltaic Cells. **Advanced Functional Materials**, v. 15, p. 689-694, 2005.

STEPNOWSKI, P; ZALESKA, A. "Comparison of different advanced oxidation processes for the degradation of room temperature ionic liquids." **Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry**, v. 170(1), p. 45-50, 2005.

TAHIR, M.; AMIN, N. S. Recycling of carbon dioxide to renewable fuels by photocatalysis: Prospects and challenges. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 25, p. 560–579, 2013.

TAY, Q.; LIU, X.; TANG, Y.; JIANG, Z.; SUM, T. C.; CHEN, Z. Enhanced photocatalytic hydrogen production with synergistic two-phase anatase/brookite TiO<sub>2</sub> nanostructures. **The Journal of Physical Chemistry**, v.117, p.14973-14982, 2013.

TROVO, A. G.; GOMES, O.; MACHADO, A. E. H. Treatment of effluent from a factory of paints using solar photo-Fenton process. **International Journal of Photoenergy**, Article ID 340347, 2013.

WANG, Y.; HE, Y.; LAI, Q.; FAN, M. Review of the progress in preparing nano TiO<sub>2</sub>: An important environmental engineering material. **Journal of Environmental Sciences-China**, v. 26, (11), p. 2139-2177, 2014.

WANG, Y., Solar photocatalytic degradation of eight commercial dyes in TiO<sub>2</sub> suspension. **Water Research**, v.34, p.990–994, 2000.

WOOD, B. J.; STRENS, R. G. J. Diffuse reflectance spectra and optical properties of some sulphides and related minerals. **Mineralogical Magazine**, v. 43, p. 509-518, 1979.

- XIE, J.; ZHOU, Z.; LIAN, Y.; HAO, Y.; LI, P.; WEI, Y. Synthesis of alpha-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO composites for photocatalytic degradation of pentachlorophenol under UV-vis light irradiation. **Ceramics International**, v. 41(2), p. 2622-2625, 2015.
- XING, J.; LI, Y. H.; JIANG, H. B.; WANG, Y.; YANG, H. G. The size and valence state effect of Pt on photocatalytic H<sub>2</sub> evolution over platinized TiO<sub>2</sub> photocatalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39(3), p. 1237-1242, 2014.
- XU, C. B.; YANG, W.; GUO, Q.; DAI, D.; CHEN, M.; YANG, X. Molecular Hydrogen Formation from Photocatalysis of Methanol on Anatase-TiO<sub>2</sub> (101). **Journal of the American Chemical Society**, v. 136(2), p. 602-605, 2014.
- XUE, X. D.; FU, J. F.; ZHU, W. F.; GUO, X, C. Separation of ultrafine TiO<sub>2</sub> from aqueous suspension and its reuse using cross-flow ultrafiltration (CFU). **Desalination**, v. 225, p. 29-40, 2008.
- YANG, J. H.; WANG, D.; HAN, H.; LI, C. Roles of Cocatalysts in Photocatalysis and Photoelectrocatalysis. **Accounts of Chemical Research**, v. 46(8), p. 1900-1909, 2013.
- YASMINA, M.; MOURAD, K.; MOHAMMED, S. H.; KHAOULA, C. Treatment heterogeneous photocatalysis; Factors influencing the photocatalytic degradation by TiO<sub>2</sub>. **Technologies and Materials for Renewable Energy, Environment and Sustainability (Tmrees14 - Eumisd)**, v. 50, p. 559-566, 2014.
- YIN, S.; IHARA, K.; LIU, B.; WANG, Y.; LI, R.; SATO, T. Preparation of anatase, rutile and brookite type anion doped titania photocatalyst nanoparticles and thin films. **Physica Scripta**, v. 129, p. 268-273, 2007.
- YIN, Z. F.; WU, L.; YANG, H. G.; SU, Y. H. Recent progress in biomedical applications of titanium dioxide. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v, 15, p. 4844-4858, 2013.
- YUAN. Y. J.; TU, J. R.; YE, Z. J.; LU, H. W.; JI, Z. G.; HU, B.; LI, Y. H.; CAO, D. P.; YU, Z. T.; ZOU, Z. G. Visible-light-driven hydrogen production from water in a noble-metal-free system catalyzed by zinc porphyrin sensitized MoS<sub>2</sub>/ZnO. **Dyes and Pigments**, v. 123, p. 285-292, 2015.

ZALESKA, A.; SOBCZAK, J. W.; GRABOWSKA, E.; HUPKA, J. Preparation and photocatalytic activity of boron-modified TiO<sub>2</sub> under UV and visible light. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 78, p.92-100, 2008.

ZALESKA, A., ZIELINSKA, A., KOWALSKA, E., SOBCZAK, J. W., LACKA, I., GAZDA, M., OHTANI, B. E., HUPKA, J. Silver-doped TiO<sub>2</sub> prepared by microemulsion method: Surface properties, bio- and photoactivity. **Separation and Purification Technology**, v.72 (3), p. 309-318, 2010.

ZHANG, X. W.; ZHOU, M. H.; LEI, L. C. Preparation of anatase TiO<sub>2</sub> supported on alumina by different metal organic chemical vapor deposition methods. **Applied Catalysis A: General**, v.282, p.285-293, 2005.

ZHANG, X.; YU, L.; ZHUANG, C.; PENG, T.; LI, R.; LI, X. Highly efficient visible/near-IR-light-driven photocatalytic H<sub>2</sub> production over asymmetric phthalocyanine-sensitized TiO<sub>2</sub>. **RSC Advances**, v. 3, p. 14363-14370, 2013.

ZHANG, Y. Q.; HENG, L. P.; JIANG, L. Chemically Controllable Fabrication of One-Dimensional ZnO Nanostructures and Their Applications in Solar Cells. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 14(8), p. 5597-5613, 2014a.

ZHANG, L; PAN, N.; LIN, S. Influence of Pt deposition on water-splitting hydrogen generation by highly-ordered TiO<sub>2</sub> nanotube arrays. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, p. 13474–13480, 2014b.

ZHANG, L.; LI, Y.; WANG, H.; ZHANG, Q. Efficient Mineralization of Toluene by W-Doped TiO<sub>2</sub> Nanofibers Under Visible Light Irradiation. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 15(4), p. 2944-2951, 2015.

ZHENG, X.Z., WEI, Y.J., WEI, L.F., XIE, B., WEI, M.B. "Photocatalytic H<sub>2</sub> production from acetic acid solution over CuO/SnO<sub>2</sub> nanocomposites under UV irradiation". **International Journal of Hydrogen Energy**, v.35, p.11709, 2010.

ZHOU, D; CHEN, Z; GAO, T; LIU, F; QIN, L; HUANG, Y. Hydrogen generation from water splitting on TiO<sub>2</sub> nanotube-array-based photocatalysts. **Energy Technology**, v. 3, p. 888-895, 2015.

ZHOU, W. J.; DU, G. J.; HU, P. G.; LI, G. H.; WANG, D. Z.; LIU, H.; WANG, J. Y.; BOUGHTON, R. I.; LIU, D.; JIANG, H. Nanoheterostructures on TiO<sub>2</sub> nanobelts achieved by acid hydrothermal method with enhanced photocatalytic and gas sensitive performance. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, p. 7937-7945, 2011.

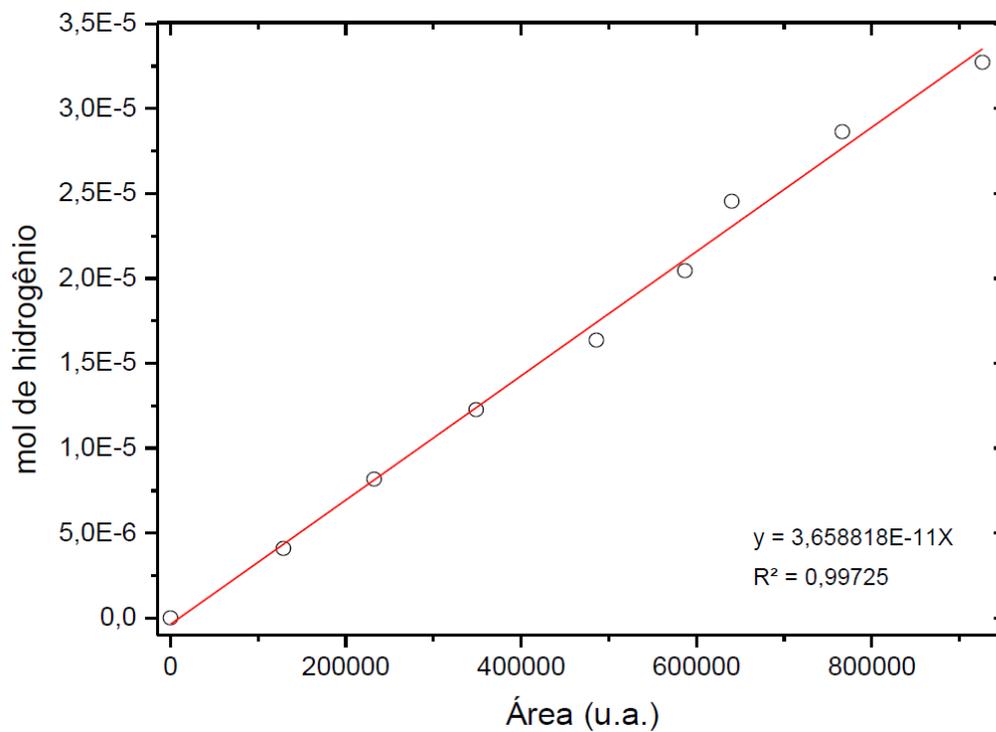
ZHU, J.; REN, J.; HUO, Y.; BIAN, Z.; LI, H. Nanocrystalline Fe/TiO<sub>2</sub> visible photocatalyst with a mesoporous structure prepared via a nonhydrolytic sol-gel route. **The Journal of Physical Chemistry C**, v.111, p.18965-18969, 2007.

ZHU, W. D.; WANG, C. W.; CHEN, J. B.; LI, D. S.; ZHOU, F.; ZHANG, H. L. Enhanced field emission from hydrogenated TiO<sub>2</sub> nanotube arrays. **Nanotechnology**, v. 23(45), p. 455204, 2012.

ZOU, Y. L.; TAN, X.; YU, T.; LI, Y.; SHANG, Q.; WANG, W. Synthesis and photocatalytic activity of chrysanthemum-like brookite TiO<sub>2</sub> nanostructures. **Materials Letters**, v. 132, p. 182-185, 2014.

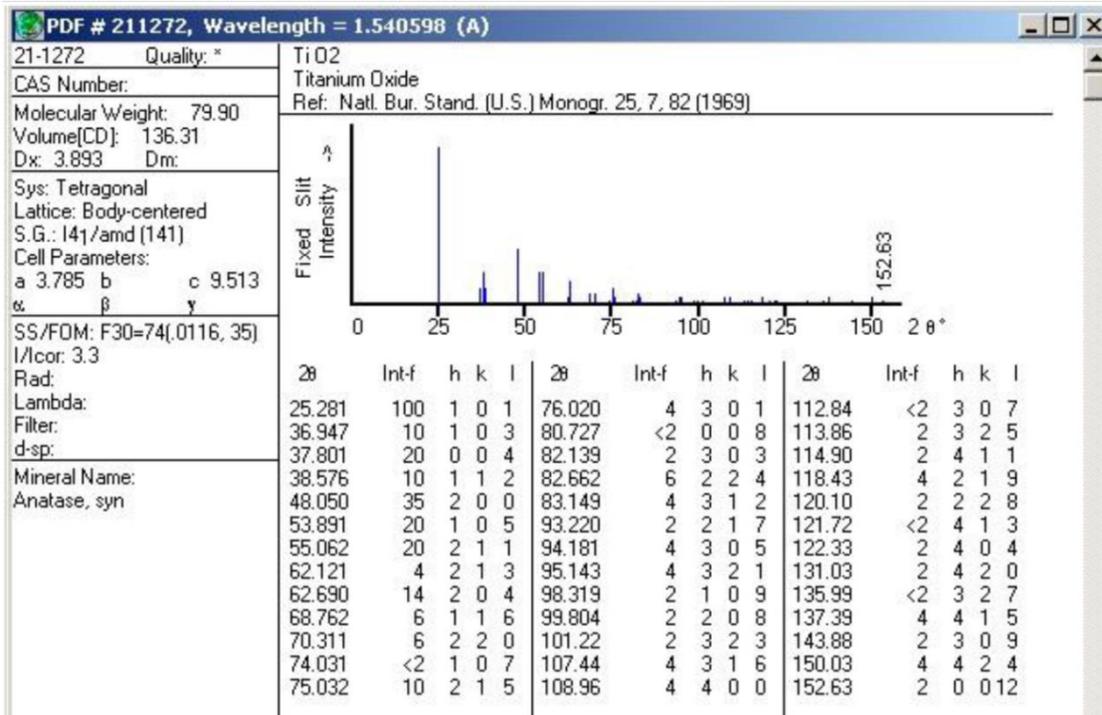
## 8. Anexos

**Anexo 8.1-** Curva de calibração para as análises de H<sub>2</sub> por cromatografia em fase gasosa.

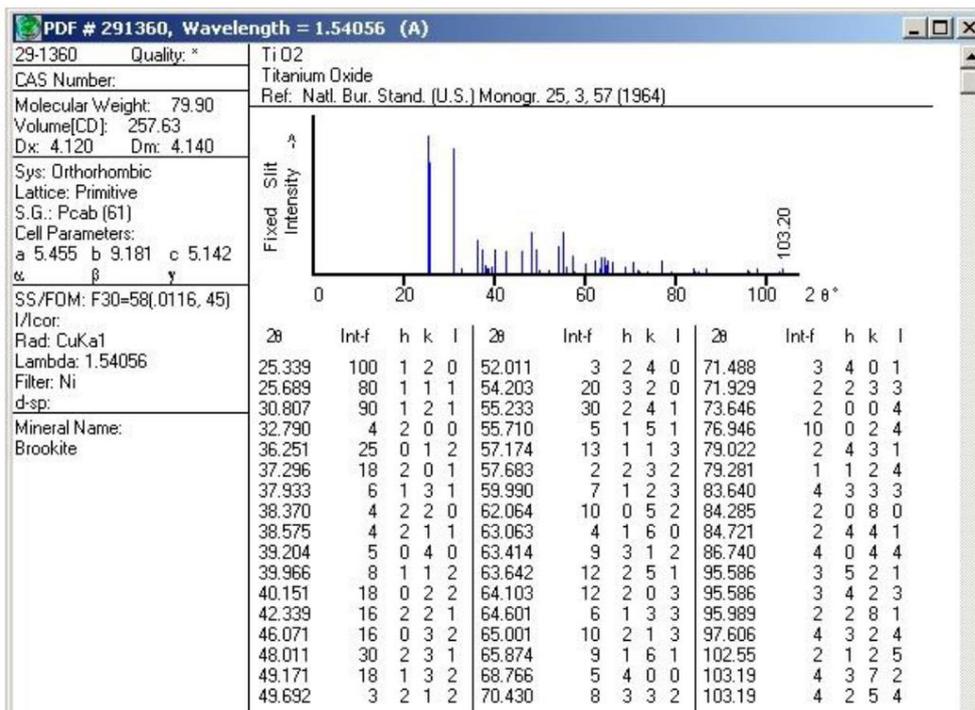


## Anexo 8.2- Ficha cristalográfica JCPDS para os polimorfos

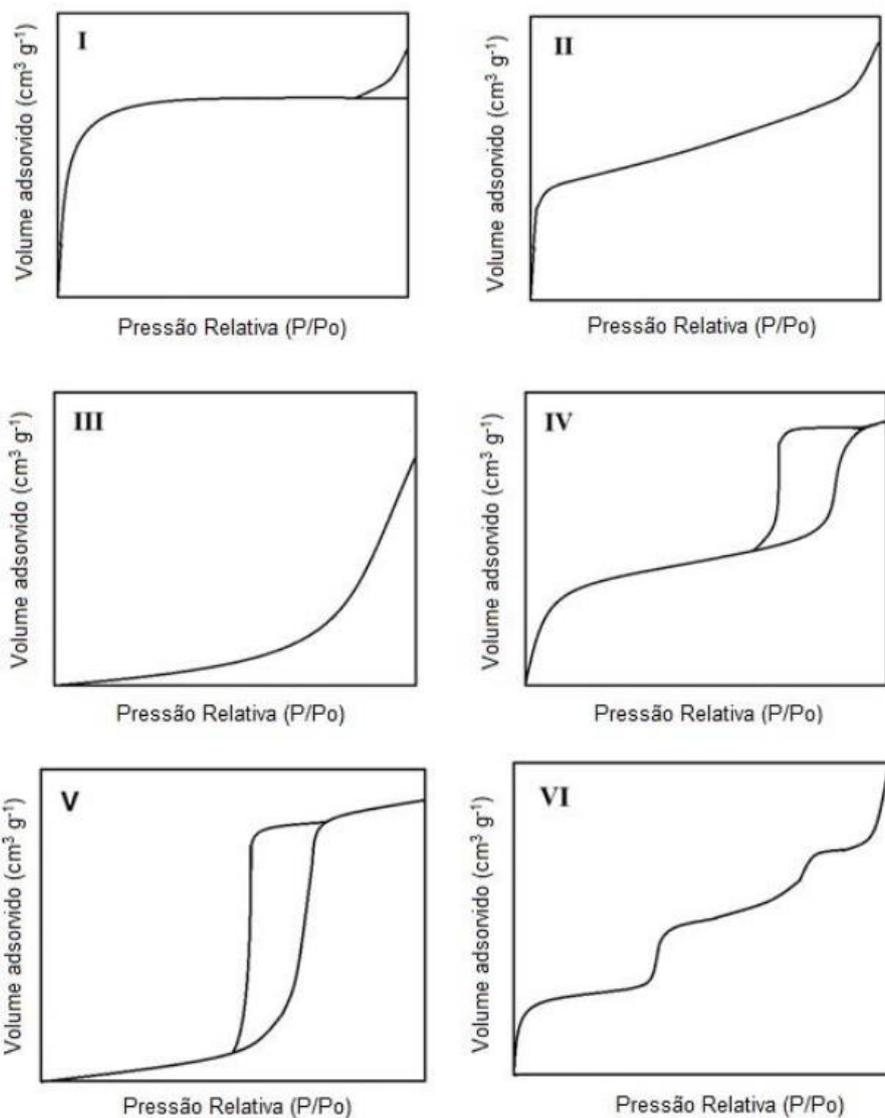
### A) Anatase



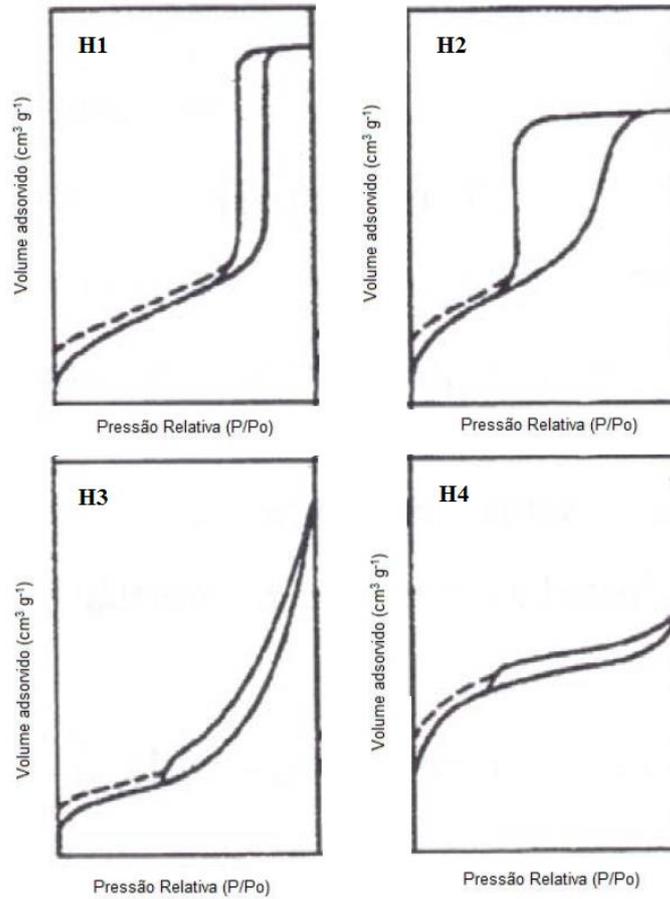
### B) Broquita



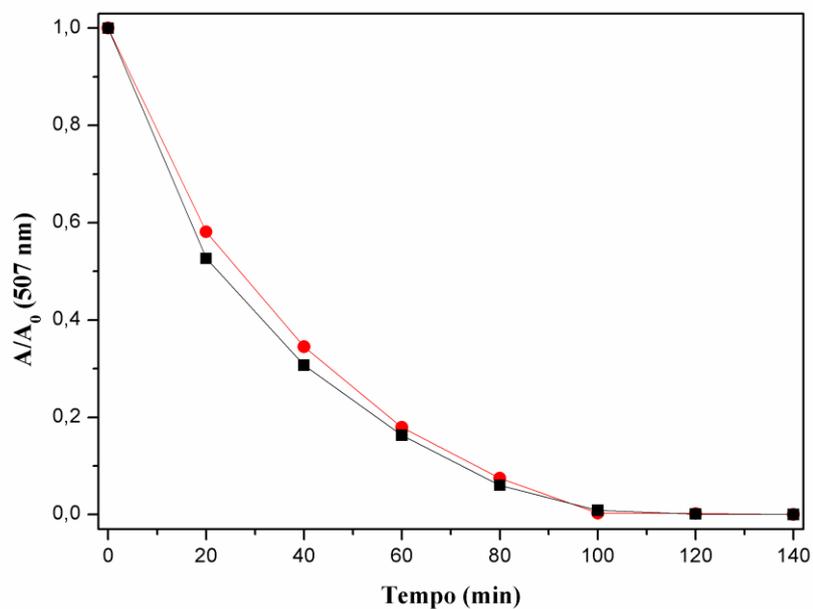
**Anexo 8.3** Representação dos seis tipos principais de isoterma: I, sólidos microporosos; II, sólidos não porosos; III, sólidos macroporosos; IV e V, sólido mesoporoso; VI, sólido não poroso com superfície uniforme (Barrett et al., 1951).



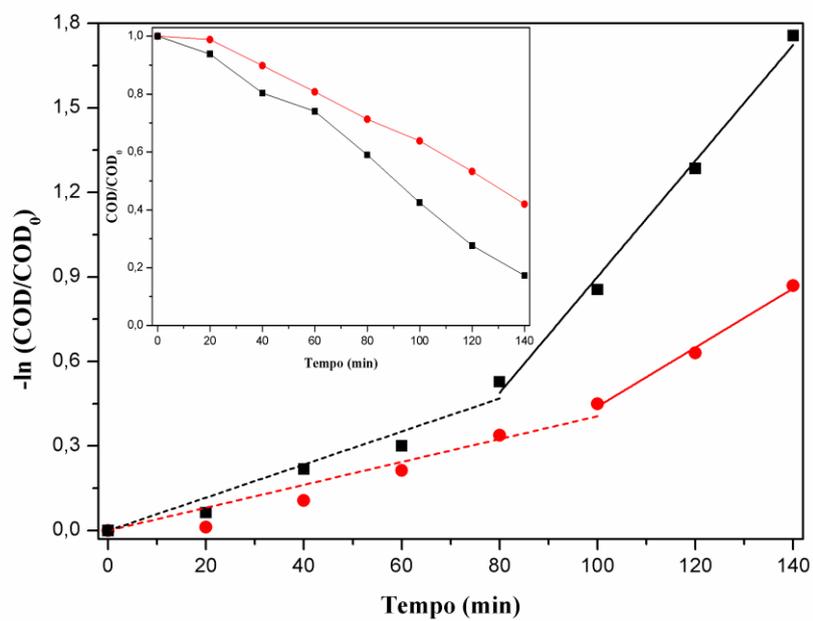
**Anexo 8.4** Representação dos quatro tipos de histereses: H1, sólido com distribuição de poros relativamente uniforme; H2, sólido de estrutura complexa com distribuição, tamanho e forma do poro não são bem definidas; H3 e H4, sólido que não exibe qualquer adsorção limitante em altas pressões relativas.



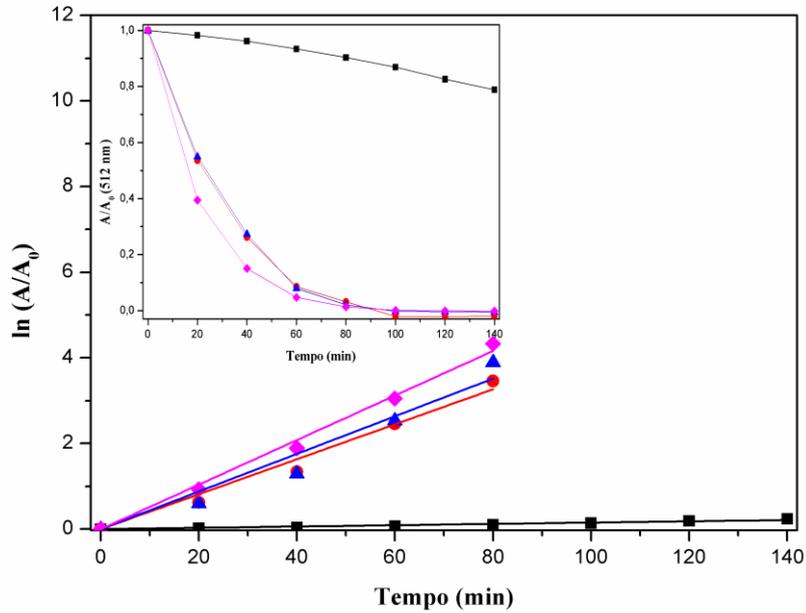
**Anexo 8.5.** Descoloração do corante P4R em função do tempo de reação para o (■) W1-50 e (●) W1-50 reuso.



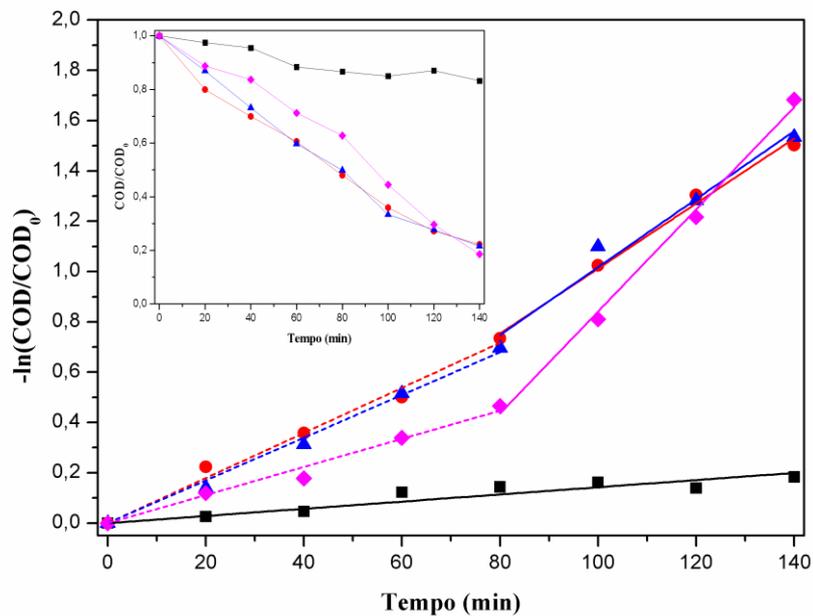
**Anexo 8.6** Cinética de mineralização do P4R. Inserto: Redução do COD em função do tempo de reação dos fotocatalisadores (■) W1-50 e (●) W1-50 em primeiro reuso.



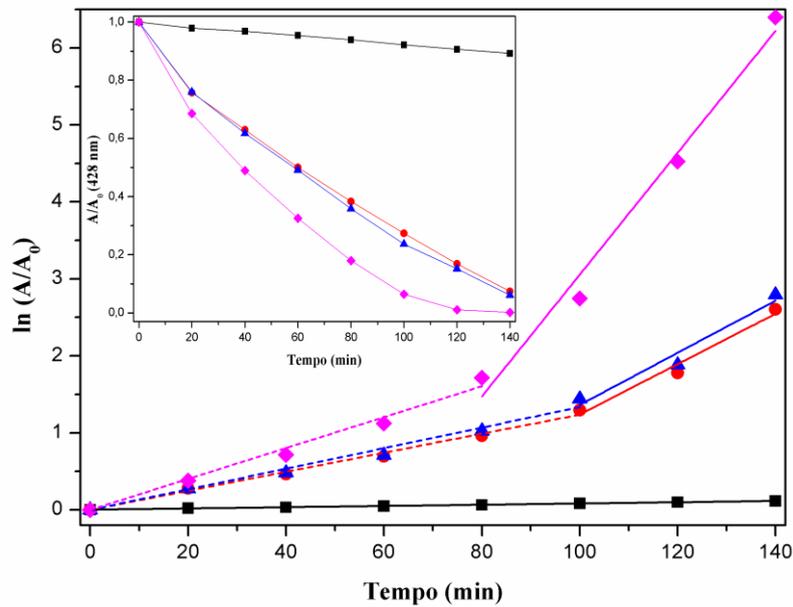
**Anexo 8.7** Cinética de descoloração do corante RR120, por via fotocatalítica. Inseto: Redução da absorbância em 512 nm em função do tempo de reação dos fotocatalisadores (■) Fotólise direta do RR120; (●) W1; (▲)W1-50 e (◆)P25.



**Anexo 8.8** Cinética para a mineralização do corante RR120, por via fotocatalítica. Inseto: Redução do COT em função do tempo de reação dos fotocatalisadores sintetizados. (■) Fotólise direta do RR120; (●) W1; (▲)W1-50 e (◆)P25.



**Anexo 8.9** Cinética de descoloração do corante TTZ, por via fotocatalítica. Inseto: Redução da absorvância em 428 nm em função do tempo de reação dos fotocatalisadores sintetizados. (■) Fotólise direta do TTZ; (●) W1; (▲)W1-50 e (◆)P25.



**Anexo 8.10** Cinética para a mineralização do corante TTZ, por via fotocatalítica. Inseto: Redução do COT em função do tempo de reação dos fotocatalisadores sintetizados. (■) Fotólise direta do TTZ; (●) W1; (▲)W1-50 e (◆)P25.

