



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA**  
**BACHARELADO EM QUÍMICA INDUSTRIAL**

**HIGOR DE OLIVEIRA ALVES**

**SÍNTESE E AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE  
COMPÓSITOS NANOESTRUTURADOS DE  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$**

**UBERLÂNDIA**

**2018**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA**  
**BACHARELADO EM QUÍMICA INDUSTRIAL**

**HIGOR DE OLIVEIRA ALVES**

**SÍNTESE E AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE  
COMPÓSITOS NANOESTRUTURADOS DE TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Graduação em Química Industrial do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito para obtenção do título de Bacharel em Química Industrial.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Otavio de Toledo Patrocínio

Co-orientador: Me. Werick Alves Machado

**UBERLÂNDIA**

**2018**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA**  
**BACHARELADO EM QUÍMICA INDUSTRIAL**

**HIGOR DE OLIVEIRA ALVES**

**SÍNTESE E AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE  
COMPÓSITOS NANOESTRUTURADOS DE  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$**

*Banca Examinadora:*

---

Prof. Dr. Antônio Otávio de Toledo Patrocínio

---

Prof. Dr. Renata Cristina de Lima

---

Dr. Antônio Ferreira de Paula

## **Agradecimentos**

*Primeira mente a Deus, por tudo que Ele tem realizado em minha vida, sempre me fornecendo força para enfrentar minhas dificuldades. Sem Ele nada disso seria possível.*

*Aos meus pais, Shirley e Carlos Alberto, pelo amor, carinho, incentivo, apoio moral e financeiro.*

*À Thamires, pelo companheirismo, carinho e apoio, sempre me animando e incentivando.*

*Ao Prof. Dr. Antonio Eduardo da Hora Machado, por sua amizade, incentivo e ensinamentos que contribuíram muito para o meu crescimento profissional.*

*Ao meu orientador, Prof. Dr. Antônio Otavio de Toledo Patrocínio, pela orientação, oportunidade, confiança e conselhos.*

*Ao meu co-orientador, Me. Werick Alves Machado, pela contribuição para a realização desse trabalho. Obrigado pela amizade, companheirismo, paciência, instruções, ajuda nas análises dos dados e na execução dos experimentos.*

*À Prof. Dr. Lidiane Maria dos Santos, que me ensinou muito e contribuiu com a elaboração desse trabalho. Obrigado pela amizade e pelos ensinamentos.*

*Aos meus colegas do LAFOT, Bruno Caixeta, Sinval, Leandro, Breno, Jean, Fernando e Yasmin, pelas amizades, risadas e trocas de conhecimento.*

*À minha grande amiga Bárbara, pela amizade, apoio, conselhos e momentos de descontração.*

*Aos meus eternos amigos, Bruno Muniz, Denis, Loyanne, Rayssa, Raquel, Rodrigo, Carol, Gabriela, Pedro, Isabella e João, pela amizade, pelas conversas e todos os momentos juntos durante o curso.*

*Ao Secretario da Coordenação do curso de Química Industrial, Hugo Henrique Salgado, pelo seu profissionalismo e pelos conselhos.*

*À Rede Mineira de Química pela oportunidade de expor um pouco dos resultados deste trabalho.*

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

*Ao Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia pela oportunidade.*

*À FAPEMIG pelo auxílio financeiro.*

*À todos que contribuíram de alguma forma com a realização desse trabalho.*

## Resumo

No presente trabalho, dióxido de silício (SiO<sub>2</sub>) recoberto por uma camada de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) foi sintetizado pelo processo sol-gel, com o intuito de desenvolver óxidos semicondutores com atividade fotocatalítica melhorada, para aplicação em processos fotocatalíticos. O recobrimento das nanopartículas de sílica (SiO<sub>2</sub>) foi comprovado por medidas de microscopia eletrônica de varredura e espectroscópicas na região do infravermelho. Medidas de difração de raios X revelaram que as nanopartículas de TiO<sub>2</sub> foram formadas predominantemente pela fase anatase. Visando avaliar a eficiência fotocatalítica do material, foram realizados ensaios fotocatalíticos em escala de bancada para degradação do corante Ponceau 4R. Em torno de 100% do corante foi descolorido em 140 minutos de reação, a uma constante cinética de degradação (K) de  $2,2 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ , nos primeiros 80 minutos de reação, e  $K = 5,2 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ , nos últimos 60 minutos de reação, sugerindo que nesta segunda etapa os fragmentos são mais facilmente descoloridos. Também foram realizados ensaios fotocatalíticos em escala de bancada, na presença de platina, visando avaliar a capacidade de produção de hidrogênio, resultando na produção de 5,463 mmol de H<sub>2</sub> em 5 horas de reação. Um valor bastante expressivo quando comparado com outros fotocatalisadores apresentados na literatura, e coerente com a área superficial de  $70 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , estimada por medidas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> pelo método BET, e porosidade de 15%. Por outro lado, a energia de *band gap* (E<sub>g</sub>) estimada para este material, igual a 3,34 eV, pode estar relacionada à associação entre estados eletrônicos do SiO<sub>2</sub> e do TiO<sub>2</sub> no compósito. Deste modo, o nanocompósito TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> apresenta alto potencial para aplicação em processos fotocatalíticos, sobretudo na produção de hidrogênio.

**Palavras-Chave:** Dióxido de titânio; síntese sol-gel; compósito TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>; fotocatalise heterogênea; produção de hidrogênio.

## **Abstract**

In the present work, silicone dioxide (SiO<sub>2</sub>) covered by a layer of titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) was synthesized by sol-gel process, with the aim of developing semiconductive oxides with the improved photocatalytic activity, for the application in photocatalytic process. Silica (SiO<sub>2</sub>) coating was proven by scanning electron microscopy and infrared measurements. X-ray diffraction measurements revealed that the TiO<sub>2</sub> nanoparticles were predominantly formed by anatase phase. The photocatalytic efficiency of the material was proven by the degradation of the dye Ponceau 4R. About 100% of the dye was discolored in 140 minutes of reaction, at a kinetic degradation constant (K) of  $2,2 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ , within the first 80 minutes of reaction, and  $K = 5,2 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ , within the last 60 minutes of reaction, suggesting that in this second stage the fragments are more easily descolored. Bench scale photocatalytic tests were also performed, in the presence of platinum, aiming to evaluate the hydrogen production capacity, resulting in the production of 5,463 mmol of H<sub>2</sub> in 5 hours of reaction. A very significant value when compared to other photocatalysts presented in the literature, and coherent with the surface area of  $70 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , estimated by N<sub>2</sub> adsorption / desorption measurements by the BET method, and porosity of 15%. On the other hand, band gap energy (E<sub>g</sub>) estimated for this material, equal to 3,34 eV, may be related to the association between electronic states of SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> in the composite. Thus, the TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> nanocomposite presents high potential for application in photocatalytic processes, especially in the production of hydrogen.

**Keywords:** Titanium dioxide; sol-gel synthesis; TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> composite; heterogeneous photocatalysis; production of H<sub>2</sub>.

## Lista de figuras

Figura 1 Esquema simplificado da fotoativação de um semicondutor para produção de radicais oxidantes. ....	14
Figura 2 Estruturas polimórficas do $\text{TiO}_2$ .....	16
Figura 3 Visão geral do reator fotoquímico empregado nos ensaios fotocatalíticos.....	21
Figura 4 Reator fotoquímico empregado nos ensaios de produção de hidrogênio.....	22
Figura 5 Difratoograma de raios X do composto $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ , do $\text{SiO}_2$ e picos referentes a fase anatase. ....	24
Figura 6 Relação de $F(R)$ versus energia de fóton para o óxido sintetizado e para o óxido comercial P25, com ajuste linear das curvas utilizado para estimar a energia de <i>band gap</i> . ....	26
Figura 7 Espectro no infravermelho dos óxidos $\text{SiO}_2$ , $\text{TiO}_2$ e $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ . ....	27
Figura 8 Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio para o composto $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ . 28	
Figura 9 Fotomicrografias obtidas por MEV para a sílica sintetizada, utilizada na síntese do composto $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ . ....	29
Figura 10 (a) Fotomicrografias obtidas por MEV do composto sintetizado, com zoom de $5\ \mu\text{m}$ e (b) com zoom de $2\ \mu\text{m}$ .....	29
Figura 12 Espectros de absorção do Ponceau 4R a diferentes tempos de irradiação na presença de $100\ \text{mg L}^{-1}$ de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ . ....	30
Figura 13 Absorbância relativa vs. tempo de reação no comprimento de onda de $507\ \text{nm}$ para o $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ , P4R e $\text{TiO}_2$ P25. ....	31
Figura 14 Porcentagem de degradação do corante versus tempo de reação.....	31
Figura 15 Cinética de descoloração do P4R sob ação do fotocatalisador $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ .....	32
Figura 16 Produção de hidrogênio (mmol) do composto $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ e do $\text{TiO}_2$ P25 por tempo de reação, utilizando $0,05\%$ m/m de platina depositada como co-catalisador. Metanol foi utilizado como reagente de sacrifício. ....	34

## **Lista de tabelas**

Tabela 1 Comparação de tamanhos de cristalitos de diversos TiO <sub>2</sub> .....	25
Tabela 2 Comparação das constantes cinéticas de descoloração do P4R por via fotocatalítica empregando diferentes óxidos. ....	33
Tabela 3 Valores de TEPH e quantidade de Pt empregada na fotocatalise de diferentes óxidos, com suas respectivas referências. ....	35

## Lista de abreviações

BV	banda de valência
BC	banda de condução
$E_g$	energia de <i>band gap</i>
P4R	azocorante ponceau 4R
TiO <sub>2</sub>	dióxido de titânio
SiO <sub>2</sub>	dióxido de silício (sílica)
P25	dióxido de titânio comercial
POA	processos oxidativos avançados
H <sub>2</sub>	gás hidrogênio
e <sup>-</sup>	elétron
h <sup>+</sup>	buraco
MEV	microscopia eletrônica de varredura
ATR-FTIR	espectros infravermelhos de reflectância total atenuada
BET	Braunauer, Emmet e Teller
F(R)	função Kubelka-Munk

## Sumário

1. Introdução.....	12
1.1. Aspectos gerais.....	12
1.2. Fotocatálise heterogênea .....	12
1.3. Produção de gás hidrogênio .....	15
1.4. Dióxido de titânio.....	16
1.5. Associação de dióxido de titânio com dióxido de silício.....	17
2. Objetivos.....	18
3. Metodologias .....	18
3.1.Reagentes .....	18
3.2. Equipamentos.....	18
3.3. Síntese da sílica (SiO <sub>2</sub> ).....	18
3.4. Síntese do compósito (TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> ) .....	18
3.5. Caracterizações .....	19
3.5.1. Difratomia de raios X (DRX).....	19
3.5.2. Espectroscopia de absorção .....	20
3.5.2. Espectroscopia de absorção por reflectância difusa .....	20
3.5.2. Espectroscopia no Infravermelho .....	20
3.5.3. Medidas de Área de Superfície Específica (BET).....	20
3.5.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	21
3.6. Ensaio fotocatalíticos.....	21
3.6.1. Degradação do corante Ponceau 4R.....	21
3.6.2. Ensaio de produção de hidrogênio .....	22
4. Resultados e discussão .....	23
4.1. Difração de raios X .....	23
4.2. Absorção óptica por refletância difusa.....	25
4.3. Espectroscopia de FT-IR.....	26
4.4. Estimativa de área de superfície e porosidade .....	27
4.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	28
4.6. Ensaio de fotodegradação do Ponceau 4R.....	30
4.7. Ensaio de produção de hidrogênio .....	33
5. Conclusão .....	35
6. Referências .....	36
7. Anexos.....	46

## 1. Introdução

### 1.1 Aspectos gerais

Atualmente existe uma grande preocupação em preservar nosso planeta, visando diminuir os impactos ambientais gerados, principalmente, pelas fontes de energia utilizadas pelo homem no mundo todo. A fonte de energia mais consumida é o combustível fóssil (cerca de 70% dos investimentos em suprimento de energia até 2024), que além de possuir elevado potencial poluente da atmosfera, também é um recurso natural não renovável (MME, 2015). A redução das reservas dessa fonte de energia tem motivado os investimentos nas pesquisas e no desenvolvimento de novas matrizes energéticas com características renováveis e não poluentes.

Estima-se que de 2014 a 2035, haverá um investimento de US\$ 9,55 trilhões, sendo US\$ 3,87 trilhões em fontes renováveis (hídrica, US\$ 1,51 trilhões, solar fotovoltaica, US\$ 1,28 trilhões, bioenergia, US\$ 639 bilhões, e outras, US\$ 447 bilhões), excluindo a geração eólica (International Energy Agency, 2014). No Brasil, a geração de energia solar fotovoltaica cresceu em 88 vezes de junho de 2017 a junho de 2018, de 2,94 MW para 260 MW produzidos (Folha de Londrina, 2018). O incentivo dessas mudanças é a redução significativa na emissão de gases poluentes e contribuintes para o efeito estufa (CO<sub>2</sub>, SO, CO, óxidos de nitrogênio e outros).

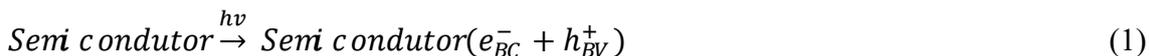
Portanto novas tecnologias vêm sendo estudadas para a utilização de fontes de energia limpa, como por exemplo, a fotocatalise heterogênea para produção de gás hidrogênio (H<sub>2</sub>).

### 1.2 Fotocatalise heterogênea

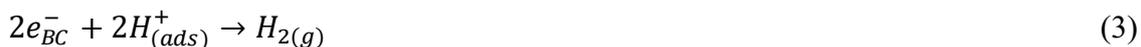
O processo de fotocatalise heterogênea pertence à classe dos Processos Oxidativos Avançados (POA), uma tecnologia promitente no tratamento de efluentes industriais, descontaminação ambiental e produção de H<sub>2</sub> (Machado et al., 2013). Tal processo se baseia na excitação eletrônica da estrutura de um fotocatalisador. Fotocatalisadores são materiais capazes de produzir, mediante absorção de luz, transformações químicas dos outros componentes da reação. Um exemplo são os semicondutores, que apresentam banda de valência (BV) e banda de condução (BC), separadas por uma diferença de energia não muito elevada (normalmente na faixa entre a dos metais e os isolantes), denominada energia de *band gap* (E<sub>g</sub>) (Palmisano et al., 2007; Khataee et al., 2011; Machado et al., 2012; Goldbook IUPAC, 2017).

A BV corresponde à fronteira superior da região de mais baixa energia, preenchida de elétrons, enquanto que a BC está localizada na fronteira inferior da região de alta energia, desocupada de elétrons.

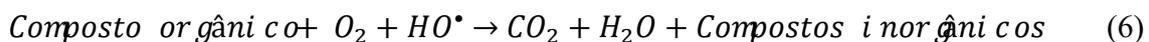
O mecanismo de fotocatalise heterogênea consiste na fotoativação de um semiconductor, conforme representado na Equação 1. Elétrons são promovidos da BV para a BC, por meio da excitação eletrônica por fótons, gerando buracos ( $h^+$ ) na BV (Machado et al., 2012).



Para a produção de  $H_2$ , os elétrons promovidos para BC são os responsáveis pelas reações de redução dos cátions ( $H^+$ ) presentes no meio reacional para formar moléculas de hidrogênio gasoso, conforme Equações 2 e 3.

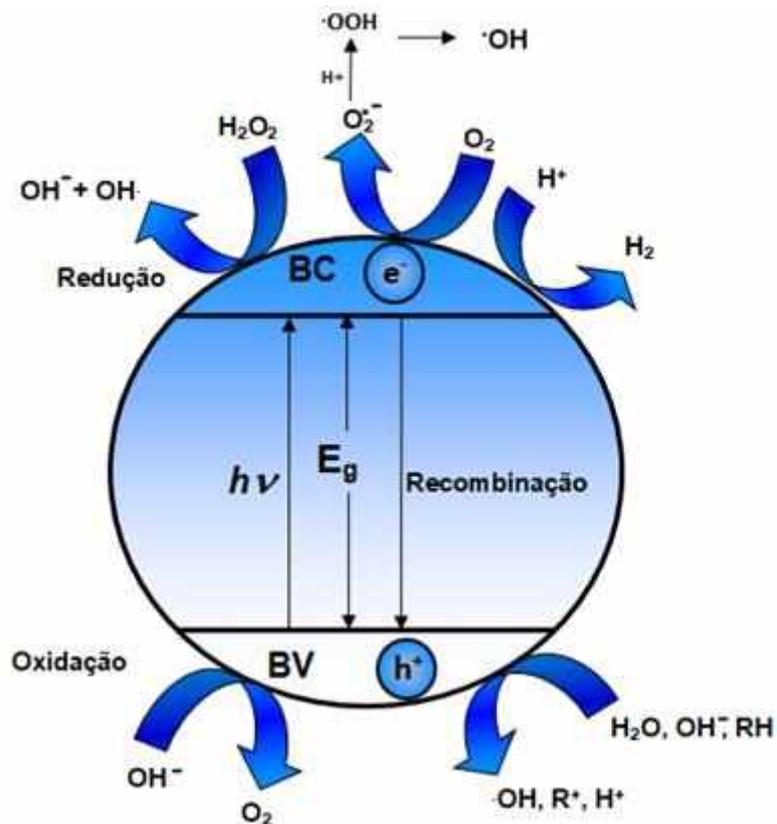


Já os buracos formados na BV, promovem a formação de radicais  $HO^\bullet$  a partir de moléculas de água e íons hidroxila adsorvidos na superfície do semiconductor, possibilitando a oxidação de moléculas orgânicas e espécies ionizadas, de acordo com as Equações 4, 5 e 6. Isso ocorre devido aos potenciais eletroquímicos positivos apresentados pelos buracos (Khataee et al., 2011; Machado, França et al., 2008; Machado et al., 2012).



A Figura 1 representa, de forma esquemática, a fotoativação de um fotocatalisador, e os possíveis processos que podem ocorrer durante e após a formação do par  $e^-/h^+$ .

**Figura 1** Esquema simplificado da fotoativação de um semicondutor para produção de radicais oxidantes.



Fonte: Machado et al., 2012.

A fotocatalise heterogênea ganhou destaque no início dos anos 70 por meio de estudos onde era gerado hidrogênio e oxigênio a partir de fotoeletrocatalise da  $\text{H}_2\text{O}$  empregando o  $\text{TiO}_2$  (Fujishima et al., 1972).

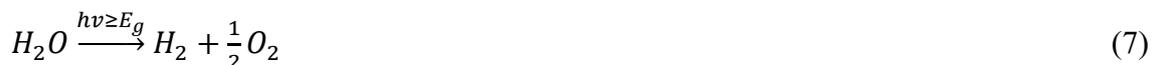
Desde então diferentes semicondutores têm sido estudados para o emprego em processos fotocatalíticos. Destaca-se o dióxido de titânio devido sua abundância, baixa toxicidade, baixo custo, boa estabilidade química em ampla faixa de pH, atividade fotocatalítica, fotoestabilidade e baixa solubilidade em água (Palmisano *et al.*, 2007; Chong *et al.*, 2010; Kandiel et al., 2010).

O pré-requisito para que um semicondutor seja um eficiente fotocatalisador, é que o potencial redox para evolução de hidrogênio e oxigênio a partir da água e para a formação de espécies reativas de oxigênio esteja dentro da  $E_g$  do semicondutor. Além disso, é desejável que o semicondutor apresente uma baixa taxa de recombinação do par elétron/buraco fotogerado, para assim ter uma maior atividade fotocatalítica (Hoffmann et al., 1995; Ni et al., 2011; Machado et al., 2013; Ahmed et al., 2010).

### 1.3 Produção de gás hidrogênio

O hidrogênio (H) é o elemento mais abundante do universo, possuindo grande capacidade de armazenar energia. A combustão do H<sub>2</sub>, por exemplo, libera uma grande quantidade de energia (2,75 vezes mais que a gasolina) (Neto, 2005) e água como produto, não sendo, assim, um combustível poluente. No entanto o gás hidrogênio não é encontrado na natureza em quantidades significativas, devendo ser extraído de uma fonte primária que o contenha. Existem vários processos de produção de H<sub>2</sub>. Como o térmico, o eletrolítico, o bioprocessos, o fotolítico e o combinado (U.S-D.E., 2015). Todos eles apresentam vantagens e desvantagens, o que os torna inviáveis ainda.

Outro interessante processo de produção de H<sub>2</sub> é por via fotocatalítica pela decomposição da água (fotocatálise heterogênea) pelo emprego de radiação solar concentrada (Machado et al., 2013; Serrano et al., 2014). Esse processo é baseado na reação de oxidação e de redução da água envolvendo portadores de carga foto gerados pelos fotocatalisadores (buracos e elétrons). Sendo a oxidação promovida pelos buracos, levando a formação de O<sub>2</sub>, e a redução pelos elétrons, gerando H<sub>2</sub> (Equação 7).



Termodinamicamente a divisão da água, em O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> envolve um dispêndio energético considerável, acompanhado por uma expressiva variação endotérmica na energia de Gibbs ( $\Delta G = +238 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). A eficiência da quebra da água é determinada pela energia de *band gap* do semicondutor e do processo de transferência de elétrons (Hwang et al., 2004; Jensen et al., 2007; Zheng et al., 2010).

No entanto, durante a decomposição fotocatalítica da água, diferentes dinâmicas impostas pelo processo de geração e migração do par e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> na superfície do fotocatalisador podem provocar a recombinação prematura dessas espécies, resultando em perda de eficiência na produção de hidrogênio.

A fim de ampliar a eficiência fotocatalítica na produção de hidrogênio, substâncias capazes de reagir prontamente com os buracos, os chamados reagentes de sacrifício, são adicionadas ao meio reacional, de modo a favorecer o consumo do O<sub>2</sub> produzido. Tradicionalmente emprega-se metanol, etanol, trietanolamina, dentre outros, como reagentes orgânicos de sacrifício. Além disso, a superfície de fotocatalisadores vem sendo modificadas com metais nobres ou com ametais como dopantes, a fim de

concentrar os elétrons foto gerados na superfície da partícula. Com o mesmo objetivo, estudos de heterojunções entre óxidos vêm sendo realizados. A formação desses nanocompósitos diminui a recombinação eletrônica e aumenta a evolução de hidrogênio (Schneider et al., 2013; Serrano et al., 2014).

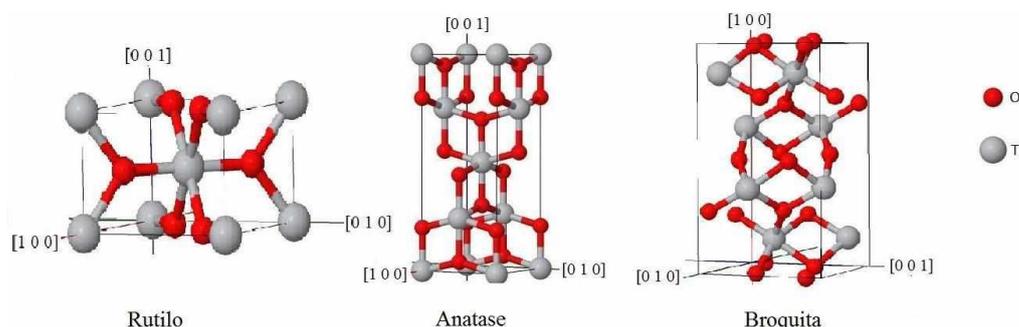
Outro passo fundamental para que este processo seja viável em escalas maiores, é a redução de um precursor baseado em platina (em geral ácido hexacloroplatínico ou seu sal) ou outros metais nobres (Serrano et al., 2014; Schneider e Bahnemann, 2013). A platina funciona como um co-catalisador, aproveitando os elétrons promovidos (ou injetados) na banda de condução do semicondutor para a formação de  $H_2$ , e assim, diminuindo a recombinação elétron/buraco e/ou evitando o favorecimento de outras reações (como a redução do  $Ti^{IV}$  a  $Ti^{III}$ ) (Schneider et al., 2013).

Com o objetivo de aproveitamento econômico da energia fornecida pelo sol, é desejável para um fotocatalisador que este seja capaz de mediar reações mediante uso de radiação visível, visto que a radiação solar que incide na biosfera possui apenas 5% dos fótons UV e cerca de 43% na região do visível (Yang et al., 2006; Kumar, 2011). Outro motivo pelo qual tem se estudado modificações nos fotocatalisadores.

#### 1.4 Dióxido de titânio

O dióxido de titânio apresenta três fases cristalinas distintas: broquita, com estrutura ortorrômbica; rutilo e anatase, estas duas com estrutura tetragonal (Figura 2) (Khataee et al., 2011).

**Figura 2** Estruturas polimórficas do  $TiO_2$



Fonte: Silva, 2012.

Anatase e rutilo são amplamente empregadas em fotocatalise, sendo a primeira a fase com maior fotoatividade e o rutilo a mais estável termodinamicamente (Giamello et

al., 2009; Liu et al., 2010; Shon et al., 2011). A fase rutilo é obtida a temperaturas acima de 800 °C pela transição irreversível da anatase.

Já o polimorfo broquita é o menos estudado dentre os três, devido sua pouca disponibilidade natural e alto custo de produção (Di Paola et al., 2013).

O óxido de titânio apresenta diversas possibilidades de aplicações tecnológicas, como por exemplo, em filtros adsorvedores de radiação ultravioleta (filtro solar), materiais cerâmicos para implantes ósseos, superfícies superhidrofílicas, dispositivos fotovoltaicos, pigmento branco em tintas, revestimentos bactericidas, dispositivos autolimpantes, em fotocatalise na degradação de poluentes e na produção de hidrogênio (Wang et al., 1997; O'Regan et al., 1991; Hashimoto et al., 2005; Shwll et al., 2007; Carneiro et al., 2007; Chen et al., 2008; Kim et al., 2010; Machado et al., 2012; Machado et al., 2013).

No entanto, apesar do TiO<sub>2</sub> ser amplamente empregado e apresentar as vantagens descritas anteriormente, ainda assim possui algumas desvantagens em relação a atividade fotocatalítica, tais como: fase mais estável termicamente (rutilo) não é a de maior atividade fotocatalítica (anatase); baixa absorção de luz visível; aglomeração de nanopartículas, resultando na diminuição da área superficial efetiva do fotocatalisador; custo e esforço na recuperação do fotocatalisador em soluções aquosas; rápida recombinação elétron-buraco no TiO<sub>2</sub> foto-excitado, levando a diminuição do rendimento quântico de processos fotocatalíticos e alta energia de *band gap* (3,2 eV) (Cui et al., 2008).

### **1.5 Associação de dióxido de titânio com dióxido de silício**

A associação de diferentes óxidos tem mostrado ser uma boa alternativa para melhorar sua atividade fotocatalítica na região do visível e diminuir a velocidade de recombinação das cargas fotogeradas. Além disso, essa combinação pode diminuir sua aglomeração de nanopartículas, evitar a transformação de fase e facilitar a recuperação do fotocatalisador (Guo et al., 2006; Mohammadi et al., 2010; Machado et al., 2012; Jankiewicz et al., 2012; Wei et al., 2011).

A sílica é um dos melhores materiais suporte para formação de um nanocompósito associado com dióxido de titânio, devido sua rica e bem conhecida química de superfície descrita, seu baixo custo, suas propriedades físicas (transparência óptica, estabilidade térmica e mecânica) e sua fácil preparação pelo método de Stöber, que consiste na hidrólise do ortossilicato de tetraetila (precursor de sílica) em álcool

(tipicamente metanol ou etanol) e na presença de hidróxido de amônio como catalisador. (Stöber et al., 1968; Iler, 1978; Ullah, 2014).

Dentro desse contexto, a partir da combinação de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SiO}_2$  pretendeu-se aumentar a capacidade de adsorção dos reagentes, ampliando a área superficial e diminuindo a aglomeração de nanopartículas de dióxido de titânio.

## **2. Objetivos**

- Sintetizar e caracterizar o fotocatalisador baseado em  $\text{TiO}_2$  suportado por  $\text{SiO}_2$ ;
- Avaliar a atividade fotocatalítica do compósito obtido por meio da degradação do Ponceau 4R e da produção de hidrogênio, utilizando radiação artificial.

## **3. Metodologias**

### **3.1 Reagentes**

Tetraisopropóxido de titânio (97,0%), Ponceau 4R (New Coccine, Dye contendo 75,0%), Ortossilicato de tetraetila (98,0%), e Ácido cloroplátinico hexaidrato, ACS ( $\geq 37,5\%$  Pt), foram adquiridos da empresa Sigma-Aldrich. Etanol 99,8% e Isopropanol 99,5% foram fornecidos pela Vetec Química Fina. Hidróxido de amônio P.A. foi adquirido da Labsynth. Ácido Clorídrico P.A. foi fornecido pela Biotec e Metanol 99,8% pela Dinâmica.

### **3.2 Síntese da sílica ( $\text{SiO}_2$ )**

A preparação do  $\text{SiO}_2$  foi realizada pelo método Stöber, conforme descrito na literatura (Stöber et al., 1968). Nessa síntese, foram adicionados 15 mL de água destilada e 4 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (28% v/v) aos 100 mL de etanol em um erlenmeyer de 250 mL. Esta mistura foi deixada sob agitação magnética durante 5 minutos. Em seguida 3 mL de ortossilicato de tetraetila foram rapidamente adicionados mantendo-se a mistura sob agitação magnética constante durante 1 hora. Após esta etapa, a solução foi neutralizada com  $\text{HCl}$  5M e centrifugada a 3500 rpm durante 10 minutos. O sobrenadante foi descartado e o precipitado lavado duas vezes com água destilada. A sílica obtida foi seca em estufa a  $70^\circ\text{C}$  por 15 horas.

### **3.3 Síntese do compósito ( $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ )**

O dióxido de titânio suportado por dióxido de silício foi sintetizado pelo processo sol-gel, que é o processo mais utilizado na síntese de  $\text{TiO}_2$  e consiste na transição do sistema sol para o sistema gel (Mutuma et al., 2015). A sílica obtida foi seca em estufa a  $70^\circ\text{C}$  por 15 horas. Com a sílica seca, 0,2 g foram dispersas em 30 mL

de isopropanol em um béquer de 100 mL por um ultrassom durante 1 hora. Essa solução foi transferida para um erlenmeyer de 250 mL e mais 50 mL de isopropanol foram adicionados. A suspensão foi colocada em agitação magnética por 5 minutos. Em seguida, foram adicionados 3 mL de isopropóxido de titânio rapidamente e a mistura foi mantida sob agitação vigorosa durante 19 horas. Após essa adsorção foi adicionado lentamente uma mistura de 6 mL de isopropanol e 3 mL de água, e deixado por 1 hora sob agitação. A suspensão coloidal resultante foi centrifugada a 3500 rpm durante 10 minutos, o sobrenadante foi descartado e o precipitado foi lavado duas vezes com água destilada, descartando o sobrenadante todas as vezes. Para cristalizar a casca de titânio amorfo, o sólido, depois de seco em estufa a 100 °C, sofreu tratamento térmico em forno mufla a 450 °C durante 5 horas. Com isso, foi obtido o compósito TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> com uma proporção de 25% m/m de silício.

### 3.4 Caracterização do material

#### 3.4.1 Difratomia de raios X (DRX)

O óxido sintetizado foi caracterizado por difração de raios X usando um difratômetro SHIMADZU XRD-6000, fornecido pelo laboratório multiusuário da UFU, e uma fonte monocromática CuK $\alpha$  ( $\lambda = 1,54148$  nm), no intervalo angular compreendido entre  $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ , com velocidade de varredura de  $2^\circ \text{ min}^{-1}$ . Essa técnica foi utilizada para avaliar a microestrutura do material.

O tamanho do cristalito, do material, foi calculado a partir da equação de Scherrer, Equação 8 (Lessing, 1989).

$$TC = \frac{0,94\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (8)$$

onde,

TC= tamanho médio do cristalito;

$\lambda$ = comprimento de onda da radiação eletromagnética aplicada do cobre (K $\alpha$ ) igual a 1,54060 Å;

$\theta$ = ângulo de difração de Bragg;

$\beta$ = relação de largura à meia altura do pico de intensidade 100%, que é corrigido pela equação 9:

$$\beta^2 = (FWHM_{amostra})^2 - (FWHM_{padrão})^2 \quad (9)$$

$FWHM_{amostra}$  (*Full Width at Half Maximum*) é a largura à meia altura do pico difratado da amostra, com intensidade 100%, e  $FWHM_{padrão}$  é a largura à meia altura de um padrão, no caso o  $SiO_2$ , adotado como padrão.

### 3.4.2 Espectroscopia de absorção

Os espectros de absorção do P4R e dos seus produtos de degradação foram obtidos empregando um espectrofotômetro Shimadzu, modelo UV – 1201. A faixa de leitura foi de 190 a 800 nm. Água deionizada foi empregada como branco e solvente em todas as medidas.

### 3.4.3 Espectroscopia de absorção por reflectância difusa

Medidas de absorção eletrônica por reflectância difusa do óxido sintetizado foram efetuadas à temperatura ambiente, utilizando um espectrofotômetro Shimadzu 1650-PC, a fim de estimar sua energia de *band gap*. Os espectros obtidos foram convertidos para expressar a relação entre a função Kubelka-Munk e a energia incidente, Equação 10 (Liu e Li, 2012).

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (10)$$

onde, R é a reflectância difusa absoluta do feixe e F(R) é a função Kubelka-Munk (Patterson et al., 1977).

### 3.4.4 Espectroscopia no Infravermelho

Espectros infravermelhos de reflectância total atenuada (ATR-FTIR) foram registrados em um espectômetro PerkinElmer Frontier. As medidas foram registradas em uma placa de cristal de diamante, utilizando 16 varreduras com resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$ .

### 3.4.5 Medidas de Área de Superfície Específica (BET)

A análise da área superficial específica do catalisador foi realizada a partir da adsorção/dessorção de nitrogênio gasoso (BET). Estes ensaios foram realizados com o intuito de avaliar a área superficial e a porosidade do catalisador. Os ensaios foram

conduzidos em um Analisador de Área Superficial – Tamanho e Distribuição de Poros, modelo 2000, marca Quantachrome.

#### 3.4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para a análise morfológica do material (elétrons secundários) foi empregado um microscópio eletrônico de varredura marca TESCAN modelo Vega 3 com detector de elétrons secundário e tensão de aceleração 5,0 kV. As amostras foram suportadas no porta-amostras pela dispersão do pó sobre fita adesiva dupla face condutora.

### 3.5 Ensaios fotocatalíticos

#### 3.5.1 Degradação do corante Ponceau P4R

Os ensaios fotocatalíticos foram realizados em escala laboratorial, utilizando um reator fotocatalítico previamente descrito (Oliveira et al., 2011), Figura 3. Uma lâmpada de mercúrio de alta pressão de 400 W, sem o bulbo protetor, foi empregada como fonte de radiação.

**Figura 3** Visão geral do reator fotoquímico empregado nos ensaios fotocatalíticos.



Fonte: Santos, 2017.

Foram realizados experimentos em triplicata utilizando  $100 \text{ mg L}^{-1}$  de fotocatalisador. Em todos os experimentos foram empregados 4 L de solução aquosa contendo 125 mg do corante Ponceau 4R, e 400 mg do composto  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ .

As soluções foram preparadas em balões volumétricos de 2 L, sendo um balão para a solução de Ponceau 4R e o outro para a suspensão contendo o catalisador. A solução contendo o dióxido de titânio em suspensão foi homogeneizada em banho ultrassônico por 30 minutos. Em seguida, a solução dos dois balões foi transferida para

um frasco Mariotte conectado ao reator. A mistura circulou o sistema por 5 minutos, sem irradiação, para garantir a homogeneidade da suspensão.

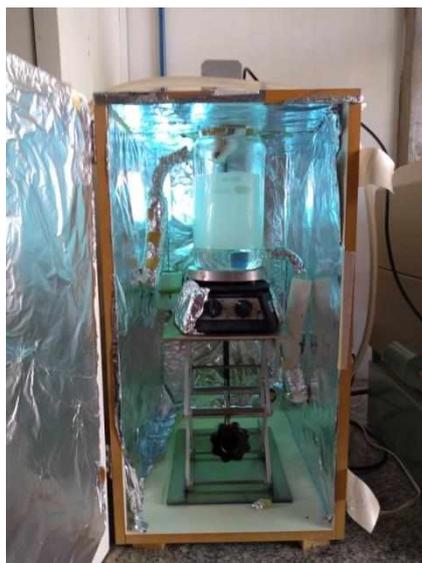
O tempo de reação foi limitado a 140 minutos. Alíquotas foram retiradas a cada 20 minutos com auxílio de uma seringa e um béquer, filtradas com um filtro Millex LCR Millipore com membrana PTFE modificada, para retirar o catalisador. A degradação foi, então, monitorada por medidas espectrofotométricas.

### 3.5.2 Ensaios de produção de hidrogênio

Os ensaios de produção de hidrogênio foram realizados em regime de batelada, empregando 75 mg do catalisador carregado com 0,05% m/m de Pt (Oliveira, 2015). A platina foi reduzida através de reação fotoquímica, no início do processo fotocatalítico, pela adição de 0,15 mL de solução contendo ácido cloroplátinico hexaidratado em isopropanol, em solução contendo 600 mL de água destilada e 150 mL de metanol, sob atmosfera inerte de nitrogênio.

A suspensão contida no reator foi submetida a agitação e irradiação por uma lâmpa de mercúrio de alta pressão de 400 W, sem bulbo protetor. Além disso, o reator é dotado de um sistema de arrefecimento construído por uma camisa que envolve a peça contendo o meio reacional, ligada a um banho termostatizado ajustado a 20 °C, Figura 4.

**Figura 4** Reator fotoquímico empregado nos ensaios de produção de hidrogênio.



Fonte: O autor, 2018.

A quantificação do gás hidrogênio produzido foi realizada a cada 30 minutos em cromatógrafo de gás Clarus 580 PerkinElmer, contendo uma coluna Porapak-N e uma peneira molecular.

A taxa de produção de hidrogênio (TPH) foi calculada pela Equação 11 e a taxa específica de produção de hidrogênio (TEPH) pela Equação 12 (Oliveira, 2015).

$$TPH = \frac{n}{t} \quad (11)$$

$$TEPH = \frac{n}{tm} \quad (12)$$

onde,

TPH= taxa de produção de hidrogênio;

TEPH= taxa específica de produção de hidrogênio;

n= número de mol de hidrogênio obtido por integração no intervalo entre 4 e 5 horas;

t= tempo de reação (horas);

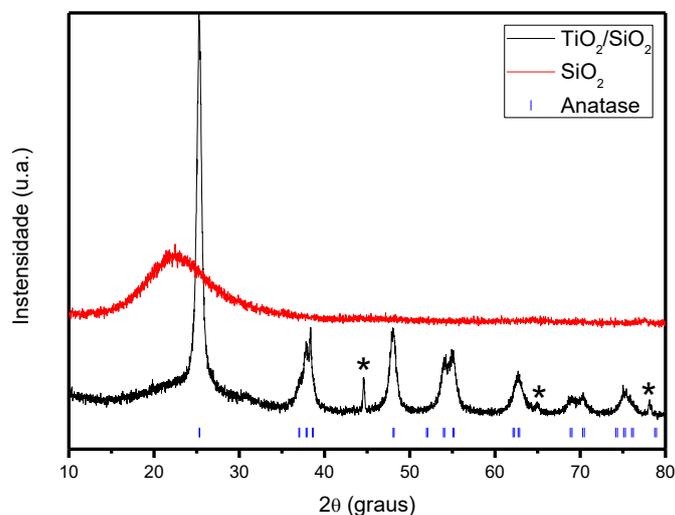
m= massa de óxido utilizado (gramas).

## 4. Resultados e Discussão

### 4.1 Difratometria de raios X

Pelo difratograma de difração de raios X, foi verificada a estrutura e fase cristalina do óxido estudado no presente trabalho (Figura 5). Baseando-se na ficha cristalográfica JCPDS (21-1272) (anexo 1), constatou-se, majoritariamente, a presença da fase anatase no material. Visto que com o tratamento térmico a 450 °C é esperado a formação da fase broquita, sua inexistência provavelmente se deva à presença da sílica, que garante uma maior estabilidade térmica à fase anatase (Hanprasopwattana et al., 1997).

**Figura 5** Difratoograma de raios X do compósito  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ , do  $\text{SiO}_2$  e picos referentes a fase anatase.



Fonte: O autor, 2018.

Os picos referentes à fase anatase correspondem as marcações na Figura 5 e estão de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS (21-1272) (anexo 1). Os picos identificados por um asterisco em  $44,5^\circ$ ,  $64,9^\circ$  e  $78,3^\circ$ , correspondem ao óxido de alumínio presente no porta amostra, de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS (1-1176) (anexo 2). Não são identificados picos referentes a sílica, pelo fato do material se apresentar na forma amorfa.

Pela Equação 8, o tamanho do cristalito foi calculado utilizando a largura do pico de maior intensidade (Figura 5). O  $\text{FWHM}_{\text{amostra}}$  encontrado foi de 0,75 e o tamanho do cristalito é de cerca de 10 nm. O tamanho de cristalito encontrado é menor que aqueles descritos em outros trabalhos em que o  $\text{TiO}_2$  obtido pelo processo sol-gel foi submetido a tratamento térmico, como pode ser observado na Tabela 1. Como por exemplo, França (2015) e Santos (2015) em síntese empregando tratamento térmico via mufla a  $400^\circ\text{C}$  por 5 e 6 horas, respectivamente, observaram um tamanho de cristalito de 18 e 25 nm, para  $\text{TiO}_2$  anatase puro. Cheng (1995) reportaram para o  $\text{TiO}_2$  anatase sintetizado por via hidrotermal ( $\text{pH} > 7$  e  $200^\circ\text{C}$ , por 2h) um tamanho de cristalito equivalente ao estimado no presente trabalho. O  $\text{TiO}_2$  P25 (comercial) apresenta um tamanho de cristalito de aproximadamente 23 nm (Santos, 2015). Tais comparações podem ser observadas na Tabela 1.

**Tabela 1** Comparação de tamanhos de cristalitos de diversos TiO<sub>2</sub>.

Catalisador	Cristalito (nm)	Referências
TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	10	O autor, 2018
TiO <sub>2</sub> anatase (mufla 400°C por 5h)	18	Santos, 2015
TiO <sub>2</sub> anatase (mufla 400°C por 6h)	25	França, 2015
TiO <sub>2</sub> anatase (hidrotermal 200°C por 2h)	10	Cheng, 1995
TiO <sub>2</sub> P25	23	Santos, 2015

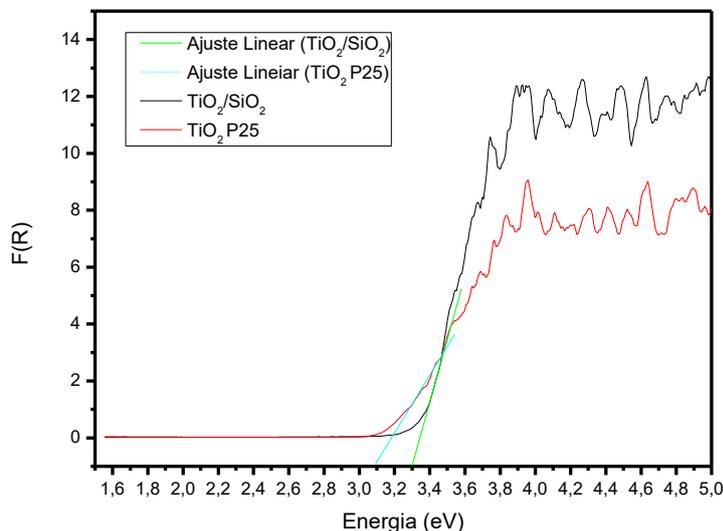
Fonte: O autor, 2018.

Os dados sugerem que a associação com a sílica tende a reduzir o tamanho do cristalito, muito provavelmente devido à supressão dos processos de crescimento e difusão superficial das nanopartículas de TiO<sub>2</sub> em função da curvatura da superfície do SiO<sub>2</sub> e da formação de ligações interfaciais entre os óxidos (Li et al., 2013).

#### 4.2 Espectroscopia de absorção por reflectância difusa

A partir do espectro de reflectância difusa, por meio da Equação 10, obteve-se o valor de  $F(R)$  e construiu-se um gráfico da relação entre a função Kubelka-Munk e a energia dos fótons incidentes. A partir da curva obtida foi realizado um ajuste linear com base na extrapolação de uma reta tangente a curva, tornando possível a estimativa do valor da energia de *band gap* do óxido (Figura 6). O ponto em que a reta intercepta o eixo das abscissas (energia do fóton) indica o valor de  $E_g$ .

**Figura 6** Relação de  $F(R)$  versus energia de fóton para o óxido sintetizado e para o óxido comercial P25, com ajuste linear das curvas utilizado para estimar a energia de *band gap*.



Fonte: O autor, 2018.

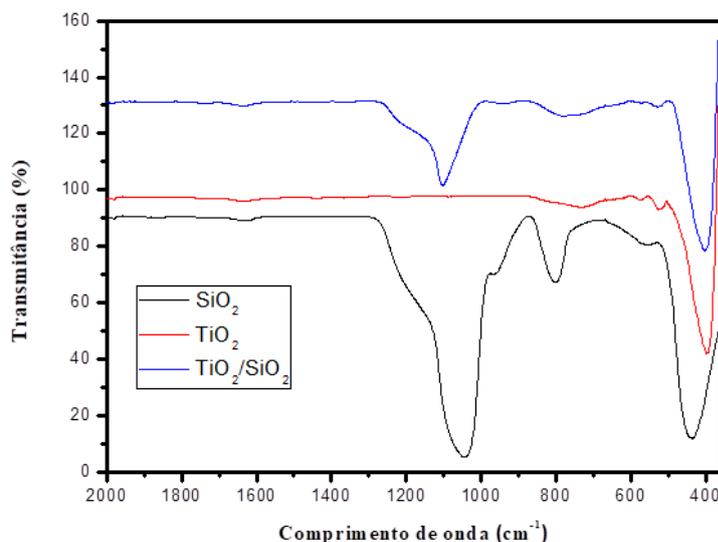
Por meio da Figura 6, estimou-se a  $E_g$  do  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  como sendo igual a 3,3 eV e 3,1 eV para o  $\text{TiO}_2$  P25 (mistura de anatase e rutilo). O valor encontrado para o P25 é igual ao descrito para o  $\text{TiO}_2$  anatase puro (Machado et al., 2008; Hoffman et al., 1995).

Pode-se notar que a  $E_g$  do  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  é próxima a do  $\text{TiO}_2$  P25, mesmo com a presença da sílica amorfa que possui  $E_g$  superior a 8,0 eV. Essa pequena diferença de energia de *band gap* pode ser decorrente da presença da fase rutilo no P25 e da diferença de tamanho dos cristalitos de cada amostra, devido ao efeito de confinamento quântico por tamanho (Kumar et al., 2011; Nekrashevich et al., 2014).

### 4.3 Espectroscopia no Infravermelho

Na Figura 7 são apresentados os espectros no infravermelho do composto  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  e dos óxidos puros,  $\text{TiO}_2$  (comercial) e  $\text{SiO}_2$  (sintetizado).

**Figura 7** Espectro no infravermelho dos óxidos SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>.



Fonte: O autor, 2018.

Por meio da Figura 7, pode-se observar três vibrações principais no IR para a sílica pura: uma banda em 437 cm<sup>-1</sup> referente ao estiramento Si-O-Si, bandas em 803 cm<sup>-1</sup> e 1060 cm<sup>-1</sup>, referentes ao desdobramento simétrico e assimétrico do Si-O-Si, respectivamente, e duas vibrações secundárias relacionadas à ligação Si-OH, em 960 cm<sup>-1</sup> e 1636 cm<sup>-1</sup>, associados a água adsorvida na superfície do óxido (Wu et al., 2014).

Para o TiO<sub>2</sub> puro, apenas duas vibrações características são observadas: uma banda larga e intensa em 400 cm<sup>-1</sup> e uma banda fraca em 527 cm<sup>-1</sup>, ambas relacionadas ao estiramento Ti-O-Ti (Mohamed et al., 2008; Bezrodna et al., 2002).

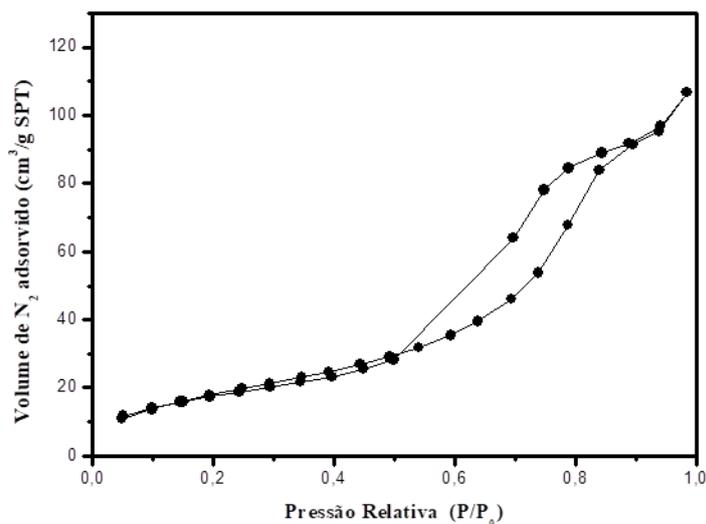
No compósito TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> é possível observar a banda referente a sílica, 1060 cm<sup>-1</sup>, e a banda relacionada ao dióxido de titânio, em 400 cm<sup>-1</sup>. Não foram observadas bandas corresponde a resíduos orgânicos provenientes da síntese e precursores. A ausência dessas bandas é resultado do tratamento térmico ao qual o material foi submetido após síntese (Yu et al., 2001).

#### 4.4 Área superficial e porosidade

Ensaio de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> usando o método BET permitiram a obtenção de isotermas para o compósito sintetizado, Figura 10. O compósito apresentou uma isoterma classificada como do tipo IV, de acordo com a IUPAC. Isso reflete na porosidade do material, uma vez que isotermas do tipo IV são características de sólidos

mesoporosos com diâmetro médio dos poros entre 2 a 50 nm (IUPAC, 1985). Além disso, a área superficial específica foi estimada como sendo  $70 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e a porosidade calculada pelo método B.J.H. de 15%. O  $\text{TiO}_2$  sintetizado via sol-gel por França (2015) e Santos (2015), apresentaram menor área superficial específica ( $66$  e  $55 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , respectivamente), indicando que a sílica possa ter interferido reduzindo a agregação do  $\text{TiO}_2$  e por conseguinte aumentando a área superficial, já que o  $\text{SiO}_2$  tende a restringir a mobilidade das partículas de  $\text{TiO}_2$  (Li et al., 2013).

**Figura 8** Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio para o compósito  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ .

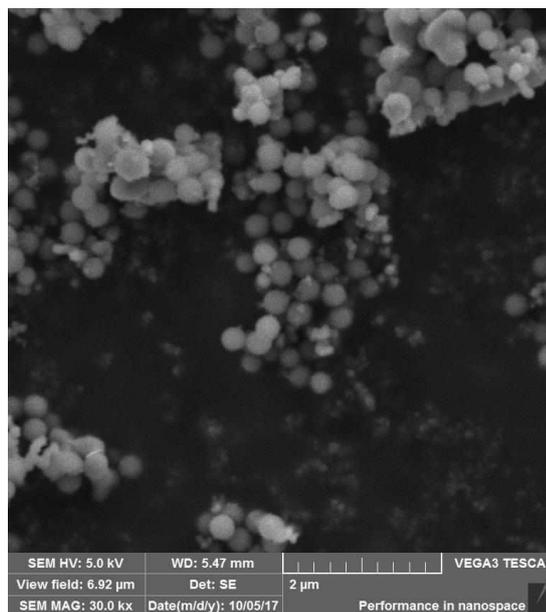


Fonte: O autor, 2018.

#### 4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

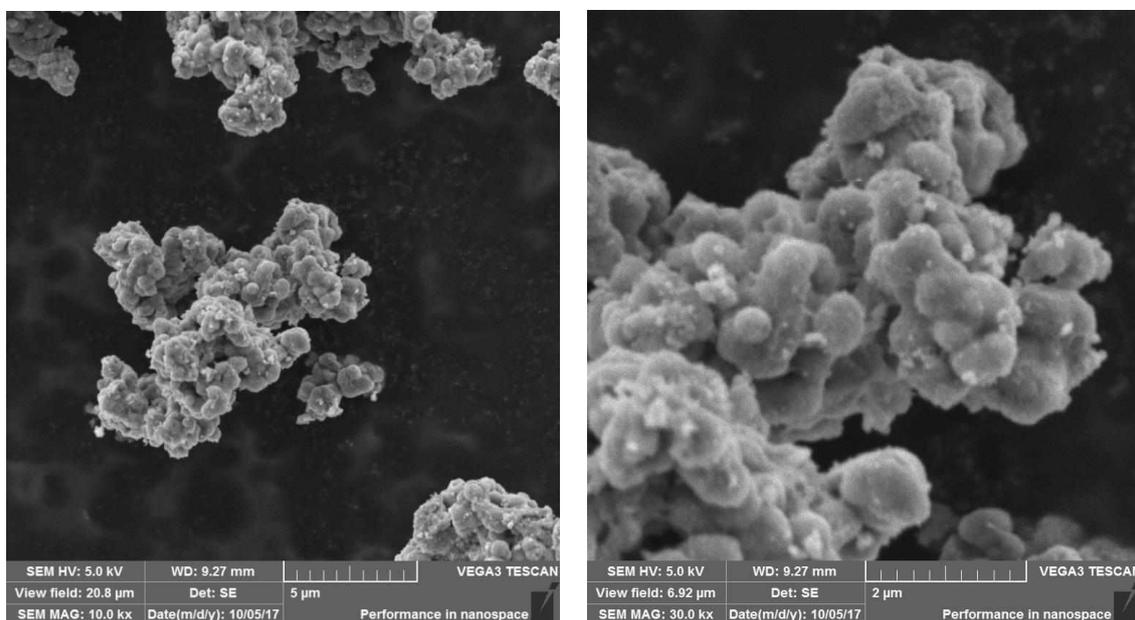
As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura foram realizadas com as amostras puras e estão apresentadas nas Figuras 9, 10 (a) e (b). A sílica apresenta partículas levemente aglomeradas e com formato esférico regular (Figura 9). Já para o compósito é possível observar uma maior aglomeração das partículas, com forma arredondada (Figura 10 (a) e (b)), resultado do recobrimento das esferas de  $\text{SiO}_2$ . Além disso, observa-se também a formação de  $\text{TiO}_2$  fora da superfície da sílica, possivelmente em razão do excesso de precursor de titânio utilizado na síntese.

**Figura 9** Fotomicrografias obtidas por MEV para a sílica sintetizada, utilizada na síntese do compósito  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ .



Fonte: O autor, 2018.

**Figura 10** (a) Fotomicrografias obtidas por MEV do compósito sintetizado, com zoom de 5 μm e (b) com zoom de 2 μm.



Fonte: O autor, 2018.

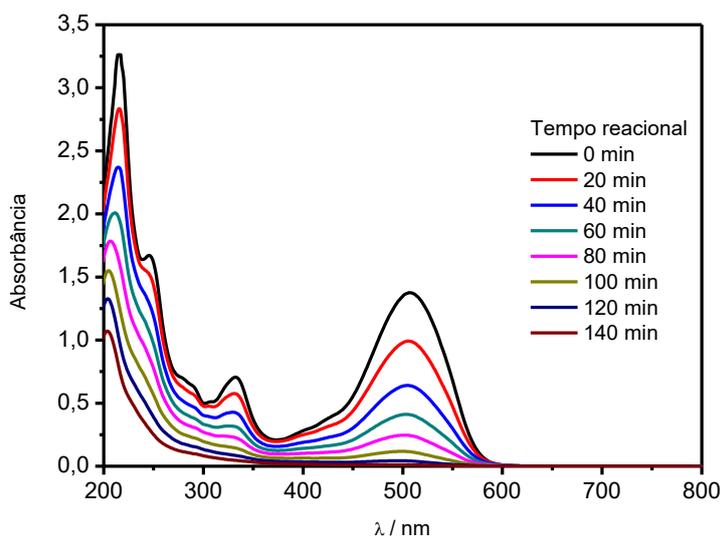
Por meio das fotomicrografias foi possível medir o tamanho médio das partículas de sílica pura. Para as partículas esféricas de  $\text{SiO}_2$  puro, se obteve um diâmetro médio de 200 nm. Já para as partículas recobertas por  $\text{TiO}_2$ , não foi possível

medir devido o aglomerado das partículas, talvez com as amostra em uma solução líquida as partículas se espalhariam e assim se tornaria possível medir a espessura da casca de dióxido de titânio. Porém é notável o aumento da partícula depois de recoberta.

#### 4.6 Ensaios de fotodegradação do Ponceau 4R

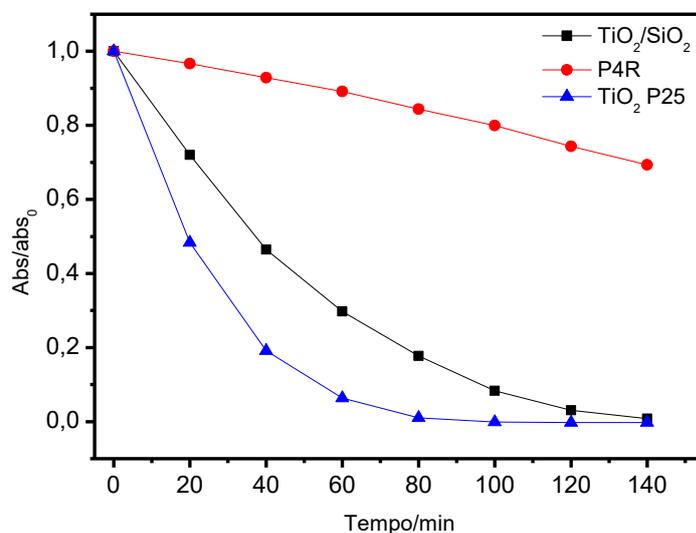
Pela monitoração da descoloração de soluções aquosas contendo o corante Ponceau 4R (P4R), foi realiza a avaliação da atividade fotocatalítica do compósito sintetizado. Nas Figuras 12, 13 e 14, são apresentados os espectros de absorção da solução em função do tempo de irradiação, o decaimento relativo da absorção e a porcentagem de degradação total, respectivamente.

**Figura 11** Espectros de absorção do Ponceau 4R a diferentes tempos de irradiação na presença de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ .



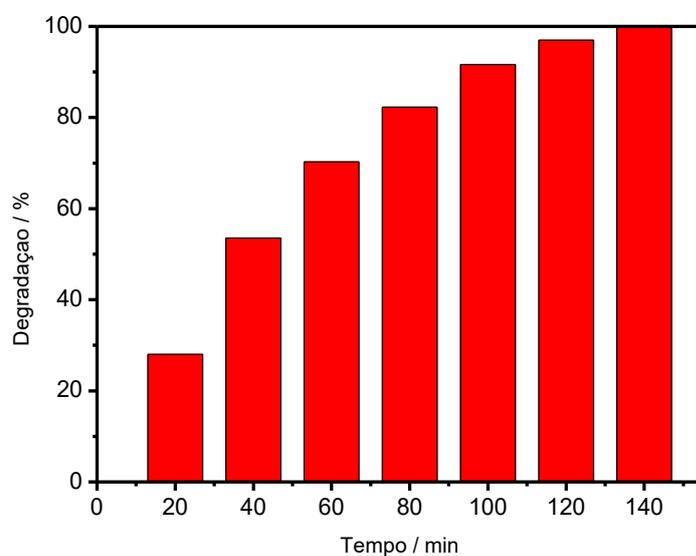
Fonte: O autor, 2018.

**Figura 12** Absorbância relativa vs. tempo de reação no comprimento de onda de 507 nm para o  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ , P4R e  $\text{TiO}_2$  P25.



Fonte: O autor, 2018.

**Figura 13** Porcentagem de degradação do corante versus tempo de reação.

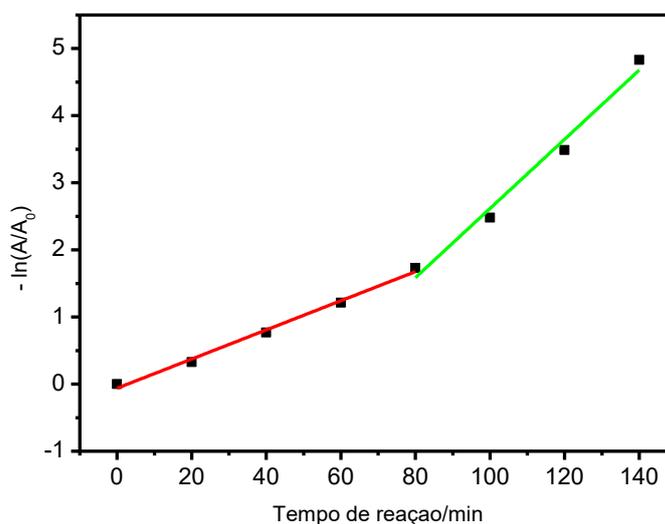


Fonte: O autor, 2018.

O compósito  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  apresentou boa atividade fotocatalítica, degradando cerca de 100% do corante em 140 min. Isso se deve ao fato de que a imobilização do dióxido de titânio sobre a superfície de dióxido de silício deve ter proporcionado uma melhor dispersão do catalisador, evitando assim os problemas usualmente relacionados à aglomeração (Zhang et al., 2007; Bernardes et al., 2011). Está bem estabelecido que a

descoloração, medida por fotocatalise heterogênea, segue uma cinética de pseudo-primeira ordem (Machado et al., 2012; Machado et al., 2003). Em vista disso, a cinética foi ajustada por regressão linear dos dados de  $-\ln(A/A_0)$  versus tempo de reação, Figura 15.

**Figura 14** Cinética de descoloração do P4R sob ação do fotocatalisador  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ .



Fonte: O autor, 2018.

Observa-se que a cinética de descoloração para o catalisador sintetizado ocorre em duas etapas. Nos primeiros 80 minutos de reação o valor estimado da constante cinética aparente de descoloração é de  $2,2 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  ( $R^2 = 0,99221$ ). Enquanto nos próximos 60 minutos de reação a cinética de descoloração aumenta para  $5,2 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  ( $R^2 = 0,97593$ ). Este aumento nas cinéticas de reação pode ser explicado pelo crescimento no número de espécies reativas produzidas pelo fotocatalisador excitado ao longo do processo, conforme já demonstrado anteriormente por Yang (2012).

As constantes cinéticas para a descoloração do P4R obtidos empregando o compósito foram amplamente superiores, aproximadamente 40% mais rápido, que a cinética de degradação do mesmo azocorante mediada por fotocatalisadores de  $\text{TiO}_2$  obtidos pelo método Pechini apresentados no trabalho de Oliveira (Oliveira et al., 2011). Comparado com outros óxidos apresentados no mesmo trabalho e com o P25, o  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  apresentou constantes cinéticas próximas. Tais comparações estão apresentadas na Tabela 2.

**Tabela 2** Comparação das constantes cinéticas de descoloração do P4R por via fotocatalítica empregando diferentes óxidos.

<b>Catalisador</b>	<b>Cinética aparente de descoloração à 40 °C (<math>\times 10^{-2} \text{ min}^{-1}</math>)</b>	<b>Referências</b>
TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	2,2/5,2	Neste trabalho
TiO <sub>2</sub> Sol-Gel	3,2/5,9	Oliveira, 2011
TiO <sub>2</sub> Pechini 1:2:8*	0,56/2,1	Oliveira, 2011
TiO <sub>2</sub> Pechini 1:4:16*	0,67/1,4	Oliveira, 2011
TiO <sub>2</sub> Pechini 1:8:32*	1,0/1,9	Oliveira, 2011
TiO <sub>2</sub> /Ftalocianina de zinco 1,6%	5,39	Oliveira, 2011
TiO <sub>2</sub> P25	5,1	Neste trabalho

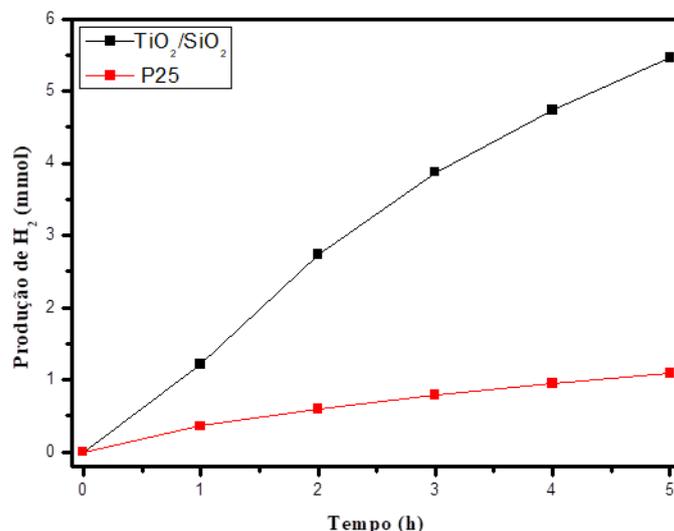
\* Proporção molar de isopropóxido de titânio:etilenoglicol:ácido cítrico.

Fonte: O autor, 2018.

#### 4.7 Ensaio de produção de hidrogênio

A evolução da concentração de H<sub>2</sub> em função do tempo de irradiação na presença do compósito TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> é mostrada na Figura 16. No experimento de produção de hidrogênio foi alcançada uma produção de 5,463 mmol de H<sub>2</sub> em 5 horas de reação, muito maior do o valor encontrado na literatura.

**Figura 15** Produção de hidrogênio (mmol) do compósito  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  e do  $\text{TiO}_2$  P25 por tempo de reação, utilizando 0,05% m/m de platina depositada como co-catalisador. Metanol foi utilizado como reagente de sacrifício.



Fonte: O autor, 2018.

Para fins comparativos, além da quantidade em mols de hidrogênio produzida, os resultados também podem ser apresentados em termos da taxa específica de produção de hidrogênio (TEPH), calculada pela equação 11. A TEPH alcançada pelo compósito  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  foi de aproximadamente  $13,6 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ , resultado muito superior ao obtido empregando o óxido comercial P25 ( $2,66 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ) nas mesmas condições experimentais.

Comparando os resultados obtidos, com outros relatados na literatura que utilizaram condições experimentais similares, pode se afirmar que a TEPH do compósito  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  apresentada é superior a de outros fotocatalisadores (Tabela 3).

**Tabela 3** Valores de TEPH e quantidade de Pt empregada na fotocatalise de diferentes óxidos, com suas respectivas referências.

Catalisador	TEPH (mmol g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	Pt m/m (%)	Referência
TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	13,6	0,05	Neste trabalho
TiO <sub>2</sub> /ZnO	2,15	0,5	Xie et al., 2017
TiO <sub>2</sub> /nanosferas de carbono	2,85	0,1	Zhu et al., 2016
TiO <sub>2</sub> /SrTiO <sub>3</sub>	0,212	1,0	Li et al., 2012
P25	2,66	0,05	Neste trabalho

Fonte: O autor, 2018.

Deste modo, diante dos resultados obtidos para o compósito em questão, assim como pelas comparações realizadas, observa-se que o recobrimento da sílica pelo TiO<sub>2</sub> pela síntese sol-gel resultou em um fotocatalisador promissor, com excelente desempenho fotocatalítico tanto na degradação do azocorante P4R como na produção fotocatalítica de hidrogênio gasoso.

## 5. Conclusões

Nanopartículas de TiO<sub>2</sub> foram sintetizadas com sucesso na superfície de esferas de SiO<sub>2</sub> pelo método sol-gel, dando origem ao compósito TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>. Os resultados obtidos, em nível de ensaios fotocatalíticos, sobretudo no que concerne à produção de hidrogênio gasoso, sugere que o nível de recobrimento obtido garantiu propriedades fotocatalíticas melhoradas às nanopartículas.

Conforme verificado pelas caracterizações deste compósito, a presença da sílica garantiu uma maior estabilidade térmica à fase anatase, uma redução no tamanho de cristalito de até 150% em comparação com TiO<sub>2</sub> anatase em relação à literatura e aumento na área superficial de aproximadamente 78% em comparação com o mesmo óxido. Também, notou-se que a energia de band-gap do óxido sintetizado é próxima a reportada para o TiO<sub>2</sub> P25 e para os óxidos de anatase pura sintetizados. Com as técnicas de IR e MEV, foi confirmada a presença do SiO<sub>2</sub> e do TiO<sub>2</sub> e o recobrimento do primeiro pelo segundo, respectivamente.

O TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> apresentou boa atividade fotocatalítica na degradação do corante Ponceau 4R (100% do corante foi degradado em 140 minutos) com constante cinética de descoloração de pseudo primeira ordem de  $2,2 \times 10^2 \text{ min}^{-1}$  nos primeiros 80

minutos, e  $5,2 \times 10^2 \text{ min}^{-1}$  nos 60 minutos finais de reação. Estes resultados confrontados com os obtidos por Oliveira (2011), nas mesmas condições experimentais, foram 40% mais rápido.

Nos ensaios fotocatalíticos de produção de hidrogênio, a eficiência foi expressivamente melhor do que a apresentada pelo  $\text{TiO}_2$  P25. Foi produzida uma taxa específica de 13,6 mmol de hidrogênio produzidos por hora grama de fotocatalisador, resultado muito superior a outros óxidos baseados no  $\text{TiO}_2$  anatase reportados na literatura (2,15 mmol  $\text{g}^{-1}\text{h}^{-1}$  (Xie et al., 2017) e 2,85 mmol  $\text{g}^{-1}\text{h}^{-1}$  (Zhu et al., 2016)) em condições experimentais similarmente. Tais resultados indicam que o catalisador sintetizado no presente trabalho, apresenta alto potencial para aplicação em fotocatalise heterogênea, em particular na produção de hidrogênio.

## 6. Referências Bibliográficas

Ahmed, S.; Rasul, M. G.; Martens, W. N.; Brown, R.; Hashib, M. A. Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: A review on current status and developments. **Desalination**, v. 261, n. 1-2, p. 3-18, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.04.062>

Bernardes, A. A.; Bulhosa, M. C.; Gonçalves, F. F.; Montes D'Oca, M. G.; Wolke, S. I. Materiais  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  para a degradação fotocatalítica de diuron. **Química Nova**, v. 34, n. 8, p. 1343-1348, 2011. <http://doi.org/10.1590/S0100-40422011000800009>

Bezrodna, T.; Gavrillo, T.; Puchkovska, G.; Shimanovska, V.; Baran, J.; Marchewka, M. Spectroscopic study of  $\text{TiO}_2$  (rutile)–benzophenone heterogeneous systems. **Journal Molecular Structure**, v. 614, n. 1, p. 315-324, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(02\)00266-1](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(02)00266-1)

Carneiro, J. O.; Teixeira, V.; Portinha, A.; Magalhaes, A.; Coutinho, P.; Tavares, C. J.; Newton, R. Iron-doped photocatalytic  $\text{TiO}_2$  sputtered coatings on plastics for self-

cleaning applications. **Materials Science and Engineering: B**, v. 138, n. 2, p. 144-150, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2005.08.130>

Chen, C. Z.; Shi, J. Z.; Yu, H. J.; Zhang, S. J. Application of magnetron sputtering for producing bioactive ceramic coatings on implant materials. **Bulletin of Materials Science**, v. 31, n. 6, p. 877-884, 2008. <https://doi.org/10.1007/s12034-008-0140-z>

Cheng, H.; Ma, J.; Zhao, Z.; Qi, L. Hydrothermal Preparation of Uniform Nanosize Rutile and Anatase Particles. **Chemistry of Materials**, v. 7, n. 4, p. 663-671, 1995. <https://doi.org/10.1021/cm00052a010>

Cui, Y.; Du, H.; Wen, L. Doped-TiO<sub>2</sub> photocatalysts and synthesis methods to prepare TiO<sub>2</sub> films. **Journal of Material Science and Technology**, v. 24, n. 5, p. 675-689, 2008.

Di Paola, A.; Bellardita, M.; Palmisano, L. Brookite, the Least Known TiO<sub>2</sub> Photocatalyst. **Catalyst**, v. 3, n. 1, p. 36-73, 2013. <https://doi.org/10.3390/catal3010036>

França, M. D. **Síntese e caracterização de óxidos semicondutores com atividade fotocatalítica ampliada, para aplicação em fotocatalise heterogênea solar**. 2015. 104 p. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2015.

Folha de Londrina. **Mais investimentos em energia renovável**. 2018. Disponível em: <<https://www.folhadelondrina.com.br/opiniaio/mais-investimentos-em-energia-renovavel-1014269.html>> . Acesso em: 27/11/2018.

Giamello, E.; Napoli, F.; Chiesa, M.; Livraghi, S.; Agnoli, S.; Granozzi, G.; Pacchioni, G.; Di Valentin, C. The nitrogen photoactive centre in N-doped titanium dioxide formed via interaction of N atoms with the solid. **Nature and energy level of the species. Chemical Physics Letters**, v. 477, n. 1-3, p. 135-138, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2009.06.050>

Goldbook IUPAC. **IUPAC Compendium of Chemical Terminology - the Gold Book**. 2017. Disponível em: <<https://goldbook.iupac.org/indexes/index-all.html>> . Acesso em: 19/12/2018.

Hanprasopwattana, A.; Rieker, T.; Sault, A. G.; Datye, A. K. Morphology of titania coatings on silica gel. **Catalysis letters**, v. 45, n. 3-4, p. 165-175, 1997. <https://doi.org/10.1023/A:1019096419053>

Hashimoto, K.; Irie, H.; Fujishima, A. TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: a historical overview and future prospects. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 44, n. 12, p. 8269-8285, 2005. <https://doi.org/10.1143/JJAP.44.8269>

Hoffmann, M.; Martin, S., et al. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 1, p. 69-96, 1995. <https://doi.org/10.1021/cr00033a004>

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. 93-95, p. 845-850, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.06.084>

Iler, R. K. **The chemistry of silica**. New York: Wiley-Interscience, 1978. 866p.

International Energy Agency. **World Energy Investment Outlook**. 2014. Disponível em: <<https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/WEIO2014.pdf>>. Acesso em: 27/11/2018.

IUPAC. **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, p. 603, 1985.

Jankiewicz, B. J.; Jamiola, D.; Choma, J.; Jaroniec, M. Silica-metal core-shell nanostructures. **Adv. Coll. Int. Sci.**, v. 170, n. 1-2, p. 28-47, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2011.11.002>

Jensen, S. H.; Larsen, P. J.; Mogensen, M. Hydrogen and synthetic fuel production from renewable energy sources. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 15, p. 3253-3257, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.04.042>

Khataee, A. R.; Zarei, M.; Ordikhani-Seyedlar, R. Heterogeneous photocatalysis of a dye solution using supported TiO<sub>2</sub> nanoparticles combined with homogeneous photoelectrochemical process: Molecular degradation products. **Journal of Molecular Catalysis A-Chemical**, v. 338, n. 1-2, p. 84-91, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2011.01.028>

Kim, J.; Choi, W. Hydrogen producing water treatment through solar photocatalysis. **Energy & Environmental Science**, v. 3, n. 8, p. 1042-1045, 2010. <https://doi.org/10.1039/C003858J>

Kumar, S. G.; Devi, L. G. Review on modified TiO<sub>2</sub> photocatalysis under VU/visible light: selected results and related mechanisms on interfacial charge carrier transfer

dynamics. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 115, n. 46, p. 13211-13241, 2011.  
<https://doi.org/10.1021/jp204364a>

Lessing, P. A. Mixed-Cation Oxide Powders Via Polymeric Precursors, *American Cer. Soc. Bull.*, v. 68, n. 5, p. 1002-1007, 1989.

Li, A.; Jin, Y.; Muggli, D.; Pierce, D. T.; Aranwela, H.; Marasinghe, G. K.; Knutson, T.; Brockman, G.; Zhao, J. X. Nanoscale effects of silica particle supports on the formation and properties of TiO<sub>2</sub> nanocatalysts. **Nanoscale**, v. 5, n. 13, p. 5854-5862, 2013.  
<https://doi.org/10.1039/C3NR01287E>

Li, L.; Rohrer, G. S.; Salvador, P. A.; Dickey, E. Heterostructured Ceramic Powders for Photocatalytic Hydrogen Production: Nanostructured TiO Shells Surrounding Microcrystalline (Ba, Sr) TiO Cores. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 95, n. 4, p. 1414-1421, 2012. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2012.05076.x>

Liu, M.; Piao, L. Y.; Zhao L.; Ju, S. T.; Yan Z. J.; He T.; Zhou C. L.; Wang, W. J. Anatase TiO<sub>2</sub> single crystals with exposed {001} and {110} facets: facile synthesis and enhanced photocatalysis. **Chemical Communications**, v. 46, n. 10, p. 1664-1666, 2010.  
<https://doi.org/10.1039/B924172H>

Liu, C. S.; Li, F. Natural path for more precise determination of band gap by optical spectra. **Opt. Comm.**, v. 285, n. 12, p. 2868-2873, 2012.  
<https://doi.org/10.1016/j.optcom.2012.02.049>

Machado, A. E. H.; Miranda, J. A.; Freitas, R. F.; Duarte, E. T. F. M.; Ferreira, I. F.; Albuquerque, Y. D. T.; Ruggiero, R.; Sattler, 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, n. 1-3, p. 231-241, 2003. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(02\)00393-3](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(02)00393-3)

Machado, A. E. H.; França, M. D., et al. 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**, v. 2008, ID do Artigo 482373, 12 páginas, 2008. <https://doi.org/10.1155/2008/482373>

Machado, A. E. H.; dos Santos, L. M.; Borges, K. A.; Batista, P. S.; Paiva, V. A. B.; Müller Jr., P. S.; Oliveira, D. F. M.; França, M. D. Potential applications for solar photocatalysis: from environmental remediation to energy conversion. In: Babatunde, E. B. (Ed.). **Solar Radiation**, Cap.19, p. 339- 378, 2012. <https://doi.org/10.5772/34849>

Machado, A. E. H.; Patrocínio, 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, v. 1, p. 867-879, 2013. <https://doi.org/10.13140/2.1.3147.3603>

Mohamed, M. M.; Bayoumy, W. a.; Khairy, M.; Mousa, M. A. Structural features and photocatalytic behavior of titania and titania supported vanadia synthesized by polyol functionalized materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 109, n. 1-3, p. 445-457, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.05.055>

Mutuma, B. K.; Shao, G. N.; Kim, W. D.; Kim, H. T. Sol-gel synthesis of mesoporous anatase-brookite and anatase-brookite-rutile TiO<sub>2</sub> nanoparticles and their photocatalytic properties. **J. Coll. Interf. Sci.**, v. 442, p. 1-7, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.11.060>

Ministério de Minas e Energia. **Expansão de Energia no Brasil – 2024, Oportunidade de Investimento.** 2015. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/documents/10584/3580498/08+-+Expans%C3%A3o+de+Energia+no+Brasil+2024+-+Oportunidade+de+Investimento+%28PDF%29/7662fa41-0b5a-41ac-91b3-ad8fcfe86fc2;jsessionid=2EBE6D91BDAE42825F5BF49538DFBAEC.srv154>>. Acesso em: 27/11/2018.

Nekrashevich, S.; Gritsenko, V. Electronic structure of silicon dioxide (a review). **Physics of the solid state**, v. 56, n. 2, p. 207-222, 2014. <https://doi.org/10.1134/S106378341402022X>

Neto, E. H. G. **Evoluir sem Poluir – A Era do Hidrogênio, das Energias Sustentáveis e das Células a Combustível**, Brasil H2 Fuel Cell Energy, Curitiba. 2005.

Ni, J. R.; Xiong, L.; Sun, W. L.; Yang, Y.; Chen, C. Heterogeneous photocatalysis of methylene blue over titanate nanotubes: Effect of adsorption. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 356, n. 1, p. 211-216, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.12.059>

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, n. 1, p. 563-572, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2011.06.007>

Oliveira, S. M. **Produção fotocatalítica de hidrogênio utilizando catalisadores baseados no dióxido de titânio**. 2015. 92 p. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2015.

O'Regan, B.; Grätzel, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dyesensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films. **Nature**, v. 353, p. 737-740, 1991.  
<https://doi.org/10.1038/353737a0>

Patterson, E. M.; Shelden, C. E.; Stockton, B. H. Kubelka-Munk optical properties of a barium sulfate white reflectance standard. **Appl. Opt.**, v. 16, n. 3, p. 729-732, 1977.  
<https://doi.org/10.1364/AO.16.000729>

Palmisano, G., Augugliaro, V., et al. Photocatalysis: a promising route for 21st century organic chemistry. **Chemical Communication**, n. 33, p. 3425-3437, 2007.  
<https://doi.org/10.1039/B700395C>

Ruiz-Roque, J. H.; Máynez-Martínez-M, H.; Garibay-Zalapa, A.; Moraquecho-Arizmendi, A.; Farias, R.; López-Reyes, S. Y. Surface enhanced Raman spectroscopy in nanofibers mats of SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Ag. **Results in Physics**, v. 7, p. 2520-2527, 2017.  
<https://doi.org/10.1016/j.rinp.2017.07.006>

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, 2015.  
<https://doi.org/10.1039/C5RA22647C>

Schneider, J.; Bahnemann, D.W. Undesired Role of Sacrificial Reagents in Photocatalysis. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 4, n. 20, p. 3479-3483, 2013. <https://doi.org/10.1021/jz4018199>

Serrano, D. P.; Calleja, G.; Pizarro, P.; Gálvez, P. Enhanced photocatalytic hydrogen production by improving the Pt dispersion over mesostructured TiO<sub>2</sub>. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 10, p. 4812-4819, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.01.067>

Shon H. K.; El Saliby I.; Erdei L.; Kim J. H. Development of visible light sensitive titania photocatalysts by combined nitrogen and silver doping. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 17, n. 2, p. 358-363, 2011. <https://doi.org/10.1061/9780784414422.ch19>

Sheel, D. W.; Evans, P. Photoactive and antibacterial TiO<sub>2</sub> thin films on stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 22-23, p. 9319-9324, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.04.013>

Stöber, W.; Fink, A.; Bohn, E. Controlled growth of monodisperse sílica spheres in the micron size range. **J. Coll. Interf. Sci.**, v. 26, n. 1, p. 62-69, 1968. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(68\)90272-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(68)90272-5)

Ullah, S. **Materiais nanoestruturados e filmes finos baseados em TiO<sub>2</sub> para aplicação em fotocatalise**. 2014. 137 p. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

U.S-D.E. **US-Department of Energy (Office of Energy Efficiency & Renewable Energy)**. 2015. Disponível em: <<https://energy.gov/eere/fuelcells/fuel-cell-technologies-office>>. Acesso em: 26/08/2017.

Wang, R.; Hashimoto, K.; Fujishima, A. Light-induced amphiphilic surfaces. **Nature**, v. 338, p. 431-432, 1997. <https://doi.org/10.1038/41233>

Wei, S.; Wang, Q.; Zhu, J.; Lin, H.; Guo, Z. Multifunctional composite core-shell nanoparticles. **Nanoscale**, v. 3, n. 11, p. 4474-502, 2011. <https://doi.org/10.1039/c1nr11000d>

Wu, C.; Peng, R.; Dimitrijevic, N. M.; Rajh, T.; Koodali, R. T. Preparation of TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> aperiodic mesoporous materials with controllable formation of tetrahedrally coordinated Ti<sup>4+</sup> ions and their performance for photocatalytic hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 1, p. 127-136, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.10.079>

Xie, M. Y.; Su, K. Y.; Peng, X. Y.; Wu, R. J.; Chavali, M.; Chang, W. C. Hydrogen production by photocatalytic water-splitting on Pt-doped TiO<sub>2</sub>-ZnO under visible light. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 70, p. 161-167, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.10.034>

Yang, H.; Guo, L.; Yan, W.; Liu, H. A novel composite photocatalyst for water splitting hydrogen production. **Journal of Power Sources**, v. 159, n. 2, p. 1305-1309, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.11.106>

Yu, J.; Zhao, X.; Yu, J.; Zhong, G.; Han, J.; Zhao, Q. The grain size and surface hydroxyl content of super-hydrophilic TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> composite nanometer thin films. **Journal of Materials Science Letters**, v. 20, n. 18, p. 1745-1748, 2001. <https://doi.org/10.1023/A:1012458411717>

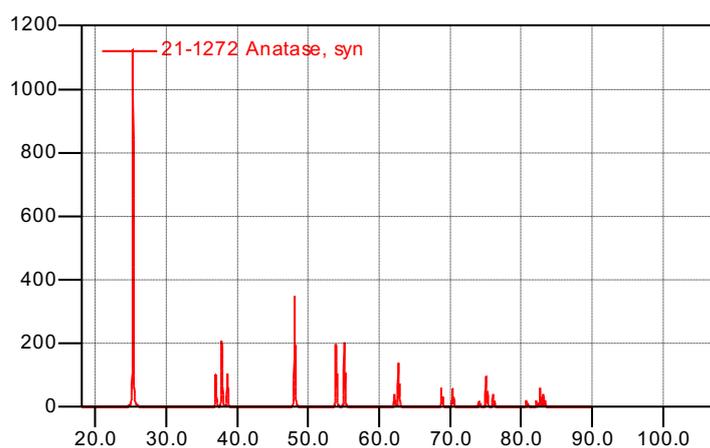
Zhang, X.; Yang, H.; Zhang, F.; Cham, K. Y. Preparation and characterization of Pt–TiO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> mesoporous materials and visible-light photocatalytic performance. **Materials Letters**, v. 61, n. 11-12, p. 2231-2234, 2007. <http://dx.doi.org/10.1016%2Fj.matlet.2006.08.053>

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, n. 21, p. 11709-11718, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.08.090>

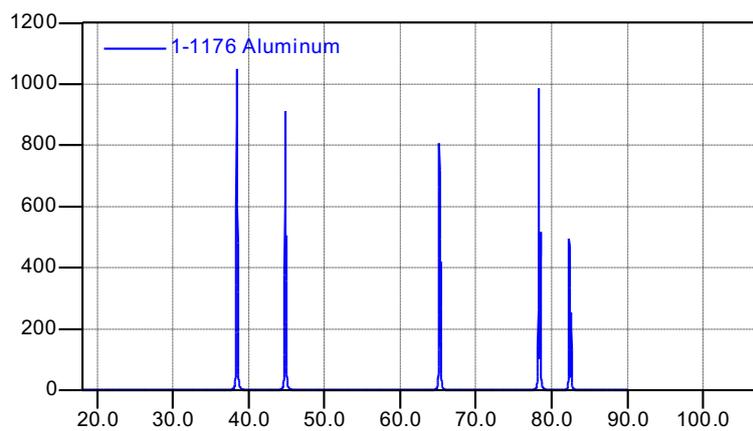
Zhu, Z.; Chen, J. Y.; Su, K. Y.; Wu, R. J. Efficient hydrogen production by water-splitting over Pt-deposited C–HS–TiO<sub>2</sub> hollow spheres under visible light. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 60, p. 222-228. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.10.001>

## 7. Anexos

Anexo 1 Ficha cristalográfica JCPDS (21-1272).



Fonte: Crystallographica Search-Match Version 2, 1, 1, 1- Copyright © 1996-2004,  
Oxford Cryosystems

**Anexo 2** Ficha cristalográfica JCPDS (1-1176).

Fonte: Crystallographica Search-Match Version 2, 1, 1, 1- Copyright © 1996-2004,  
Oxford Cryosystems