

Universidade Federal de Uberlândia

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

**Produção de hidrogênio por via fotocatalítica
empregando novos compósitos à base de SiO_2
revestidos com TiO_2**

Werick Alves Machado

Uberlândia-MG

2020

Werick Alves Machado

**Produção de hidrogênio por via fotocatalítica
empregando novos compósitos à base de SiO₂
revestidos com TiO₂**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito para a obtenção do Título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Eduardo da Hora Machado

Uberlândia-MG

2020

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

M149
2020

Machado, Werick Alves, 1991-
Produção de hidrogênio por via fotocatalítica empregando
novos compósitos à base de SiO₂ revestidos com TiO₂ [recurso
eletrônico] / Werick Alves Machado. - 2020.

Orientador: Antonio Eduardo da Hora Machado.
Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-
graduação em Química.
Modo de acesso: Internet.
Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.te.2020.564>
Inclui bibliografia.

1. Química. I. Machado, Antonio Eduardo da Hora, 1957-,
(Orient.). II. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação
em Química. III. Título.

CDU: 54

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:
Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
 Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química
 Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 5I - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902
 Telefone: (34) 3239-4385 - www.cpgquimica.iq.ufu.br - cpgquimica@ufu.br



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Química				
Defesa de:	Tese de Doutorado Acadêmico, 108, PPGQUI				
Data:	vinte de julho do ano de dois mil e vinte	Hora de início:	13h:05min	Hora de encerramento:	17h:05min
Matrícula do Discente:	11623QMI004				
Nome do Discente:	Werick Alves Machado				
Título do Trabalho:	Produção de hidrogênio por via fotocatalítica empregando novos compósitos à base de SiO ₂ revestidos com TiO ₂				
Área de concentração:	Química				
Linha de pesquisa:	Ciência dos Materiais: Química do Estado Sólido				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Desenvolvimento e caracterização de novos materiais				

Reuniu-se por meio de webconferência utilizando a plataforma RNP CAFE, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Química, assim composta: Professores Doutores: Mario Godinho Junior, da Universidade Federal de Catalão; Fernando Henrique Cristovan, da Universidade Federal de Jataí; Jefferson Luis Ferrari e Rosana Maria Nascimento de Assunção, da Universidade Federal de Uberlândia e Antonio Eduardo da Hora Machado, orientador do candidato.

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, Dr. Antonio Eduardo da Hora Machado, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público, e concedeu ao Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.



Documento assinado eletronicamente por **Antonio Eduardo da Hora Machado, Presidente**, em 20/07/2020, às 17:05, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Jefferson Luis Ferrari, Professor(a) do Magistério Superior**, em 20/07/2020, às 17:05, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Fernando Henrique Cristovan, Usuário Externo**, em 20/07/2020, às 17:05, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Rosana Maria Nascimento de Assunção, Professor(a) do Magistério Superior**, em 20/07/2020, às 17:05, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Mário Godinho Junior, Usuário Externo**, em 20/07/2020, às 17:06, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **2045646** e o código CRC **44523254**.

A ciência é apenas um nome para o
esforço constante e doloroso que
está por trás dela. Mas com sua
aplicação diligente, é possível
alcançar qualquer coisa.

“Senku Ishigami”

Dedico esta tese a pessoa que me incentivou a estudar: Ao meu irmão Willian (in memoriam), que através da sua dedicação e empenho em busca do sucesso, me ensinou a ser determinado e focado a seguir meus sonhos.

Aos meus pais, Antonio e Sônia 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 os estudos em nível de pós-graduação.

Agradecimentos

Em especial ao meu estimado orientador, Prof. Dr. Antonio Eduardo da Hora Machado, pela amizade e a boa conversa na hora do café. Grato pela oportunidade oferecida que tem auxiliado muito no meu crescimento profissional. Também por sua confiança, ensinamentos e apoio financeiro: Muito obrigado por acreditar em mim!

Ao Prof. Dr. Antonio Otavio, pelo suporte, aos valiosos ensinamentos que foram essenciais para o desenvolvimento deste trabalho.

A Eduarda por todo apoio, carinho, tolerância e cumplicidade em todos os momentos árduos que passei nesta caminhada.

Aos meus queridos colegas e já doutores Lidiaine, Bruno e Sinval pelas dicas, orientações, apoio, a imensa ajuda nas análises dos resultados, conselhos, e encorajamento ao longo de toda minha permanência no laboratório. Aos prezados irmãos de bancada, Leandro, Fernando, Lucas, Juliane e Yasmim pela amizade, ajuda e paciência durante todos esses anos;

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

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 e a Universidade Federal de Uberlândia pela oportunidade.

Às Agências de Fomento CNPq e FAPEMIG, pelo apoio financeiro e principalmente à Fundação CAPES pela bolsa concedida. “O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001”

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

Resumo

Desenvolver um sistema fotocatalítico e um fotocatalisador altamente eficiente, ainda é um desafio no âmbito da ciência dos materiais. Neste contexto, o presente estudo teve como finalidade sintetizar novos fotocatalisadores do tipo core@shell, utilizando o SiO₂ como suporte estrutural revestindo-o com TiO₂. Os compósitos de SiO₂@TiO₂ foram sintetizados em diferentes proporções, sendo 25, 50 e 75% m/m de sílica em relação a massa de TiO₂ via método sol-gel modificado, empregando a acetona como cosolvente de hidrólise do precursor de titânio. Em seguida, os fotocatalisadores foram caracterizados e o revestimento do SiO₂ foi comprovado por imagens de microscopia eletrônica de varredura juntamente com os espectros de infravermelho. As isotermas de adsorção e dessorção de N₂ demonstraram que os compósitos são materiais mesoporosos com tamanho médio de poro entre 3 a 4 nm com aproximadamente 20% de porosidade. A área superficial dos óxidos revestidos aumentou cerca de 26% em relação ao óxido não revestido. Os difratogramas junto aos espectros Raman revelaram materiais cristalinos com a coexistência das fases anatase (principal) e broquita (secundária). Além disso, os difratogramas refinados pelo método Rietveld demonstraram que os compósitos mantiveram uma proporção de aproximadamente 75 e 25% de fase anatase e broquita, respectivamente. A energia de *band gap* dos compósitos sintetizados foi ligeiramente superior ao óxido padrão (3,2 eV). Após a caracterização, o potencial fotocatalítico dos compósitos foi avaliado através da produção fotocatalítica de H₂ sob irradiação UV-vis em escala de bancada. O compósito mais eficiente (W50S50) produziu 13,5 mmols de H₂ em cinco horas de experimento, correspondendo a uma taxa específica de produção de H₂ de 32,5 mmol h⁻¹ g⁻¹. Nos ensaios de reuso, este mesmo compósito apresentou estabilidade na produção de H₂. No entanto, observou-se uma redução na produção de aproximadamente 23% entre o primeiro e o último ciclo, devido ao consumo do reagente de sacrifício. Em seguida, o compósito foi submetido a experimentos de produção de H₂ em simulador solar, produzindo cerca de 25,0 μmols, o equivalente a 48,0 μmols h⁻¹ g⁻¹, valor superior ao reportado na literatura em estudos realizados em condições similares. Por fim, foi avaliada a eficiência deste compósito em produzir H₂ utilizando o glicerol como reagente de sacrifício em diversas concentrações, alcançando uma produção, nas melhores condições, apenas 1,75 mmols correspondendo a taxa de 4,2 mmols h⁻¹ g⁻¹.

Palavras-Chave: core@shell, síntese sol-gel, atividade fotocatalítica, water splitting, glicerol.

Abstract

Developing a photocatalytic system and a highly efficient photocatalyst is still a challenge in the field of materials science. In this context, the present study aimed to synthesizing new core@shell photocatalysts, using SiO_2 as a structural support and coating it with TiO_2 . The $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ composites were synthesized in different proportions, with 25, 50, 75% w/w silica in relation to the TiO_2 mass via modified sol-gel method, using acetone as a hydrolysis cosolvent for the titanium precursor. Then, the photocatalysts were characterized and the SiO_2 coating was confirmed by scanning electron microscopy images together with the infrared spectra. The adsorption and desorption isotherms of N_2 demonstrated that the composites are mesoporous materials with an average pore size between 3 to 4 nm with approximately 20% porosity. The surface area of coated oxides increased by 26% compared to uncoated oxide. Diffractograms and Raman spectra revealed crystalline materials with the coexistence of the anatase phases, as the main phase, and brookite as the secondary phase. In addition, diffractograms refined by the Rietveld method demonstrated that the composites maintained a proportion of approximately 75 and 25% of anatase and brookite phase, respectively. The band gap energy of the synthesized composites was slightly higher than the standard oxide (3.2 eV). After characterization, the photocatalytic potential of the composites was evaluated through the photocatalytic production of H_2 under UV-vis irradiation on a bench scale. The most efficient composite (W50S50) produced 13.5 mmols of H_2 in five hours of experiment, corresponding to a specific rate of H_2 production of $32.5 \text{ mmol h}^{-1} \text{ g}^{-1}$. In the reuse assays, this same composite presented excellent stability in H_2 production. However it was observed a reduction in its production of approximately 23% between the first and the last cycle, due to the consumption of sacrificial reagent. Then, this same composite was submitted to H_2 production experiments in a solar simulator, producing about 25.0 μmols , equivalent of $48.0 \mu\text{mols h}^{-1} \text{ g}^{-1}$, a value much higher than that reported in the literature in studies conducted under similar conditions. Finally, the efficiency of this composite in producing H_2 using glycerol as a sacrifice reagent was evaluated using different concentrations of glycerol, achieving a production, under the best conditions, of only 1.75 μmols , corresponding to rate of $4.2 \mu\text{mols h}^{-1} \text{ g}^{-1}$.

Keywords: core@shell, sol-gel synthesis, photocatalytic activity, water splitting, glycerol.

Lista de Figuras

Figura 1- Matriz energética mundial em 2017	16
Figura 2- Diagrama conceitual de energia para a) fotossíntese natural e b) fotossíntese artificial.....	18
Figura 3- Mecanismo simplificado da fotoativação de um semicondutor.	20
Figura 4- Diagrama energético das bandas de valência e de condução, e energia de band gap, em eV, para diferentes semicondutores.	22
Figura 5- Número de artigos científicos publicados nos últimos dez anos sobre TiO ₂ e water splitting.	23
Figura 6- Estruturas cristalinas do TiO ₂	24
Figura 7- Diagrama de bandas esquemático proposto para a transferência de elétrons fotogerados sob radiação ultravioleta.	28
Figura 8- Diagrama de bandas da Pt e do semicondutor TiO ₂ junto ao caminho proposto para transferência de elétrons: a) antes da fotodeposição e b) após a fotodeposição. E _{vac} energia de vácuo; E _v energia máxima da BV; E _c energia mínima da BC; E _{F,Pt} nível de Fermi do metal; E _{F,S} nível de Fermi do semicondutor; W _s função trabalho do semicondutor; W _{Pt} função trabalho do metal e Φ _{SB} barreira de Schottky.	32
Figura 9- Mecanismo proposto da fotoreforma do glicerol, junto aos respectivos subprodutos.....	35
Figura 10- Fluxograma da síntese do TiO ₂ puro W50 pelo método sol-gel.....	40
Figura 11- Fluxograma de síntese do SiO ₂ pelo método de Stober.....	41
Figura 12- Fluxograma de síntese dos compósitos de SiO ₂ revestido por TiO ₂	42
Figura 13- Sistema utilizado para os ensaios de produção de hidrogênio em escala de bancada: a) vista externa e b) vista interna.....	48
Figura 14- Distribuição espectral na faixa de 295-815 nm, para a lâmpada de mercúrio de alta pressão de 400W. (Fonte: Machado et al., 2008).....	49
Figura 15- Espectro solar padrão através do filtro AM1,5.....	50
Figura 16- Sistema utilizado para os ensaios em simulação solar.....	51
Figura 17- Espectros de absorção no infravermelho dos fotocatalisadores: (—) SiO ₂ , (—) W50, (—) W50S25, (—) W50S50, (—) W50S75.	53
Figura 18- a) Imagens obtidas por MEV; b) espectros EDS e c) histogramas de distribuição de tamanho de partículas para o fotocatalisadores W50.....	56

Figura 19- a) Imagens obtidas por MEV; b) espectros EDS e c) histogramas de distribuição de tamanho de partículas para o fotocatalisadores W50S25.	57
Figura 20- a) Imagens obtidas por MEV; b) espectros EDS e c) histogramas de distribuição de tamanho de partículas para o fotocatalisadores W50S50.	58
Figura 21- a) Imagens obtidas por MEV; b) espectros EDS e c) histogramas de distribuição de tamanho de partículas para o fotocatalisadores W50S75	59
Figura 22- a) Imagens obtidas por MEV; b) espectros EDS e c) histogramas de distribuição de tamanho de partículas para a sílica.	60
Figura 23- Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio dos fotocatalisadores sintetizados: a) W50, b) W50S25, c) W50S50, d) W50S75 e e) SiO ₂	62
Figura 24- Difratoograma de raios-X dos óxidos: (—)SiO ₂ , (—)W50, (—)W50S25, (—)W50S50, (—)W50S75. Difração de Bragg referentes às fases (ll) anatase e (ll) broquita.	64
Figura 25- Difratoogramas obtidos após refinamento Rietveld para os materiais: a) W50, b) W50S25, c) W50S50, d) W50S75.	66
Figura 26- Espectro Raman dos materiais sintetizados. (—)W50, (—)W50S25, (—)W50S50, (—)W50S75. Inseto: bandas a 245 cm ⁻¹ , 321 cm ⁻¹ , 365 cm ⁻¹ e 452 cm ⁻¹ atribuídas à fase broquita.	69
Figura 27- Espectros de reflectância difusa ampliado em função de Kubelka-Munk, junto ao segmento linear usado na determinação dos valores de E _g . Inseto: Espectro de reflectância difusa sem ampliação para os materiais sintetizados: (—)SiO ₂ , (—)W50, (—)W50S25, (—)W50S50, (—)W50S75.	70
Figura 28- Produção fotocatalítica de hidrogênio vs. tempo de reação para os materiais (—)SiO ₂ , (—)W50, (—)W50S25, (—)W50S50, (—)W50S75.....	72
Figura 29- Quantidade de H ₂ produzido pelo fotocatalisador W50S50 em quatro ciclos de reuso: (■) 1° ciclo; (■) 2° ciclo; (■) 3° ciclo; (■) 4° ciclo;	75
Figura 30- Quantidade de H ₂ produzido em μmols pelos fotocatalisadores W50 e W50S50 pela radiação solar simulada.	77
Figura 31- Produção final de H ₂ em diferentes concentrações de glicerol após cinco horas de reação.	79

Lista de Tabelas

Tabela 1- Reagentes utilizados.	37
Tabela 2- Equipamentos utilizados.....	38
Tabela 3- Relação das massas de TiO_2 e SiO_2 utilizados na síntese dos compósitos....	42
Tabela 4- Parâmetros morfológicos dos materiais sintetizados.....	63
Tabela 5- Percentagem de fase cristalina, tamanho e deformação máxima média de cristalito, obtidos pelo refinamento Rietveld.....	66
Tabela 6- Fatores de confiabilidade do refinamento Rietveld.....	68
Tabela 7- Parâmetros morfológicos e óticos obtidos nas caracterizações dos materiais sintetizados junto as respectivas taxas específicas de produção de hidrogênio (TEPH).73	
Tabela 8- Quantidade em mmol de H_2 produzido, taxa específica de produção de H_2 (TEPH), pH inicial e final para cada ciclo no ensaio de reuso.	76
Tabela 9- Número de mols produzidos e taxa específica de produção de hidrogênio (TEPH) calculados a partir dos ensaios realizados.....	79

Lista de abreviaturas e símbolos

AIE – Agência Internacional de Energia

AM1,5 – Filtro *air mass* 1,5

ATR – Reflectância Total Atenuada

BC – Banda de condução

BET – Brunauer-Emmett-Teller

BJH – Bantet-Joyner-Halenda

BV – Banda de valência

CO₂ – Gás carbônico

DRX – Difração de Raios-X

e⁻ – Elétron

E_C – Energia mínima da banda de condução

EDS – Espectroscopia de Energia Dispersiva

E_{F,Pt} – Nível de Fermi da platina

E_{F,S} – Nível de Fermi do semicondutor

E_g – Energia de *band-gap*

E_v – Energia máxima da banda de valência

E_{vac} – Energia de vácuo

FTIR – Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformata de Furrie

G20 – Grupo dos vinte ou grupo das vinte maiores economias do mundo.

GMIT-UFU – Grupo de Materiais Inorgânicos do Triângulo

GNL – Gás Natural Liquefeito

GNV – Gás Natural Veicular

h⁺ – Buraco

H₂ – Gás hidrogênio

INFIS-UFU – Instituto de Física da UFU

IUPAC – International Union of Pure and applied Chemistry

JCPDS – Joint Committee of Powder Diffraction Standards

LAFOT-CM – Laboratório de Fotoquímica e Ciência de Materiais

LFQL-IQUFU – Laboratório de Fotoquímica e Química de Lignocelulósicos

LMIQ-UFU – Laboratório Multiusuário do Instituto de Química

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

OH· – Radical hidroxila

R_b – Fator de Bragg

R_{exp} – Fator esperado

R_f – Fator da estrutura

R_{wp} – Fator ponderado

S – *Goodness-of-fit*

TCD – Detector de Condutividade Térmica

TEPH – Taxa Específica de Produção de Hidrogênio

TiO₂ P25 – Dióxido de titânio comercial produzido por Evonick-Degussa Co

Tit – Tetraisopropóxido de titânio

TPH – Taxa de Produção de Hidrogênio

W_{Pt} – Função trabalho da platina

W_S – Função trabalho do semicondutor

ΔE° – Potencial Padrão de Célula

ΔG – Energia Livre de Gibbs

Φ_{SB} – Energia da barreira de Schottky

Sumário

Agradecimentos	V
Resumo	VI
Abstract.....	VII
Lista de Figuras	VIII
Lista de Tabelas	X
Lista de abreviaturas e símbolos.....	XI
Sumário.....	XIII
1. Introdução	16
1.1. Aspectos gerais	16
1.2. Produção fotocatalítica de hidrogênio por <i>water splitting</i>	19
1.3. Dióxido de titânio	22
1.4. Modificações estruturais	25
1.5. Compósito.....	29
1.6. Cocatalisadores	31
1.7. Reagentes de Sacrifício.....	33
2. Objetivos.....	36
2.1. Objetivos gerais	36
2.2. Objetivos específicos	36
3. Materiais e Métodos	37
3.1. Reagentes	37
3.2. Instrumentação	38
3.3. Síntese	39
3.3.1. Síntese do TiO ₂ puro (W50)	39
3.3.2. Síntese do SiO ₂	40
3.3.3. Síntese do compósito TiO ₂ /SiO ₂ (W50S25, W50S50, W50S75)	41

3.4.	Técnicas de Caracterização.....	43
3.4.1.	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR).	43
3.4.2.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	43
3.4.3.	Medidas de área superficial específica (BET), porosidade e volume de poro (BJH). 44	
3.4.4.	Difração de raios-X (DRX).	44
3.4.4.1.	Refinamento Rietveld	45
3.4.5.	Espectroscopia Raman.....	45
3.4.6.	Espectroscopia na região do Uv-Vis por reflectância difusa.....	46
3.5.	Produção fotocatalítica de hidrogênio	46
3.5.1.	Produção fotocatalítica de hidrogênio em escala de bancada.....	47
3.5.1.1.	Ensaio de reuso.....	49
3.5.2.	Produção fotocatalítica de hidrogênio em simulador solar	49
3.6.	Análise química	51
3.6.1.	Cromatografia em fase gasosa.....	51
3.6.1.1.	Taxa de produção de hidrogênio.....	52
4.	Resultados e Discussão.....	53
4.1.	Caracterização dos compósitos sintetizados	53
4.1.1.	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)	53
4.1.2.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS).....	54
4.1.3.	Medidas de área superficial, porosidade e tamanho médio de poros	61
4.1.4.	Difração de raios-X (DRX)	63
4.1.4.1.	Refinamento de Rietveld	65
4.1.5.	Espectroscopia Raman.....	68
4.1.6.	Espectroscopia UV-vis por reflectância difusa	70
4.2.	Atividade fotocatalítica.....	71

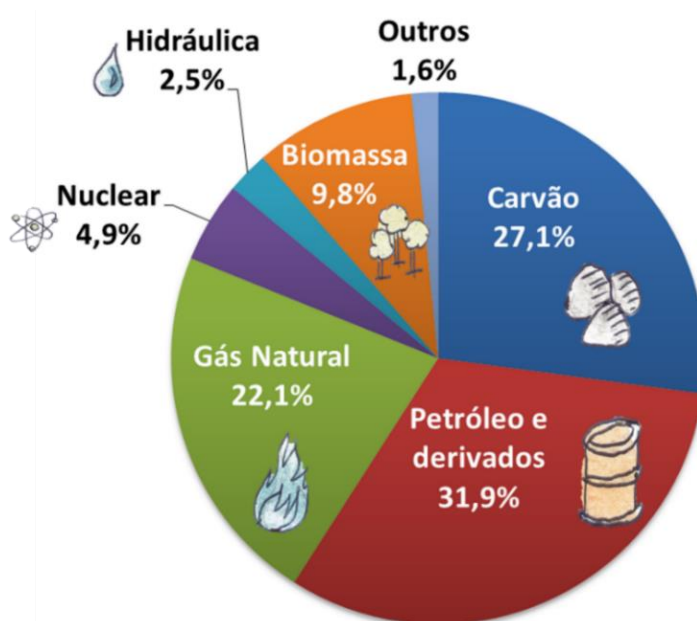
4.2.1.	Estudo em escala de bancada.....	71
4.2.2.	Ensaaios de Reuso	75
4.2.3.	Estudo empregando um simulador solar	77
4.2.4.	Avaliação do glicerol como reagente de sacrifício.....	79
5.	Conclusão	82
6.	Propostas para trabalhos futuros.....	84
7.	Referências bibliográficas	85
8.	Anexos.....	107

1. Introdução

1.1. Aspectos gerais

A demanda energética global avança gradativamente de forma significativa. Sua previsão de crescimento entre os dias atuais até o final de 2040 é de aproximadamente 30%, o equivalente a adicionar dois país superpopulosos, como uma China e uma Índia, à demanda global atual (IEA, 2019). Neste cenário, o meio ambiente fica intensamente ameaçado devido a atual matriz energética (**Figura 1**), composta principalmente, por fontes não renováveis, como o petróleo, carvão e gás natural.

Figura 1- Matriz energética mundial em 2017



Fonte: Adaptado de IEA, 2018

Em vista disso, novos desafios em relação a geração e o consumo de energia são impostos a sociedade, sobretudo aos pesquisadores do âmbito energético e ambiental, a fim de desenvolver e propor novas matrizes energéticas renováveis e não poluentes.

No entanto, é de suma importância a mobilização mundial e principalmente das políticas governamentais dos países mais desenvolvidos, sobre conscientização do problema da demanda energética para os próximos anos. A exemplo do Japão, país que sediou a reunião anual da cúpula do G20 em 2019, solicitou a Agência Internacional de

Energia (AIE) um relatório que abordasse este desafio para ser apresentado aos grandes líderes mundiais.

O relatório apresentado na reunião do G20 forneceu uma avaliação extensa e completa sobre o potencial energético do gás hidrogênio (H_2) e as maneiras pelas quais este gás pode ajudar a alcançar um futuro energético limpo, seguro e sustentável. Além disso, o relatório divulga que a pesquisa sobre o hidrogênio está em um momento crescente jamais visto na história. Inúmeros estudos vigentes ao redor mundo, junto a ações de incentivo governamental e industrial, buscam a ampliação de novas tecnologias de uso, transporte e produção combinadas a um custo mais acessível sem danos ambientais (Santos e Sequeira, 2011; Zhang et al, 2016; AIE, 2019).

As tecnologias disponíveis hoje permitem que o H_2 seja utilizado e transportado de diversas maneiras. Quando utilizado em células a combustível é possível gerar energia elétrica para abastecer residências e indústrias. O uso como combustível propriamente dito, assim como o gás natural veicular (GNV), é capaz de abastecer carros, caminhões, navios e aviões. O H_2 como combustível, quando queima com oxigênio, gera apenas água como produto final, o que é uma queima limpa, diferentemente da queima de combustíveis fósseis, que gera, entre outros, gás carbônico (CO_2), que contribui para o efeito estufa. Contudo, pouco hidrogênio existe na forma molecular na natureza, a sua maior parte está combinada com outros átomos, como os que formam a água e os hidrocarbonetos, por exemplo. Para efeito de comparação, a energia contida em 1,0 kg de H_2 corresponde à energia de 2,75 kg de octano (componente da gasolina) (Neto, 2005).

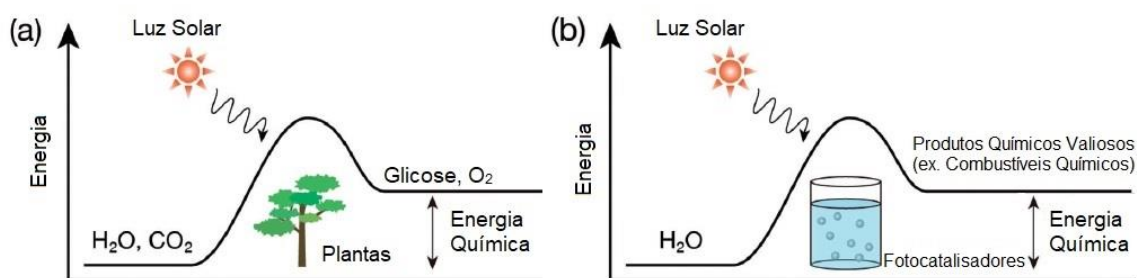
A produção de H_2 é bastante flexível, podendo ser obtido a partir de diversos recursos, incluindo fontes renováveis, nuclear, gás natural, carvão e petróleo. Sendo economicamente mais viáveis as fontes não renováveis (Muradov e Veziroglu, 2005). Aproximadamente 48% da demanda global de H_2 é atendida pela reforma a vapor do gás natural, 28% da reforma do petróleo, 20% da gaseificação de carvão e 4% em outros processos alternativos como: eletrolítico, biológicos e fotocatalíticos (Veras et al, 2017).

Deste modo, a exploração do H_2 como vetor energético torna-se desnecessária diante de uma produção composta majoritariamente por combustíveis fósseis. A fim de remover os efeitos adversos da utilização de fontes não renováveis o H_2 deve ser produzido a partir de fontes limpas e abundantes, com métodos ambientalmente amigáveis como o sol por exemplo (Levin e Chahine, 2010).

O sol, além de fonte de vida, é a origem de toda forma de energia que a humanidade utiliza. Irradiando nosso sistema solar por mais de cinco bilhões de anos e emitindo aproximadamente $4 \times 10^{26} \text{ J s}^{-1}$, o equivalente a luminosidade de $4 \times 10^{33} \text{ ergs s}^{-1}$, calcula-se que apenas 25% da radiação emitida alcance o planeta Terra. No entanto, cerca de 0,02% desta energia luminosa é aproveitada na fotossíntese das plantas e armazenada em energia química (Palz, 1995; Kepler e Saraiva, 2014). Em vista disso, seria irresponsabilidade o não aproveitamento, de todos os meios tecnicamente possíveis, desta fonte de energia limpa, inesgotável e gratuita.

Com base na fotossíntese das plantas (**Figura 2a**) em que a energia luminosa é convertida em energia química, a fotossíntese artificial utiliza-se do mesmo princípio para produção de H_2 a partir da hidrólise da água utilizando materiais sintetizados pelo homem (fotocatalisadores) sob radiação solar (**Figura 2b**).

Figura 2- Diagrama conceitual de energia para a) fotossíntese natural e b) fotossíntese artificial.



Fonte: Adaptado de Roy et al., 2019.

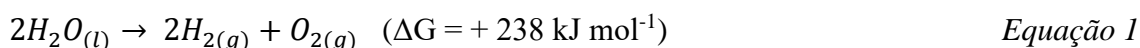
O trabalho pioneiro sobre a fotólise da água através da fotocatalise foi relatado em 1972 por Fujishima e Honda, pela constatação da evolução de H_2 a partir da decomposição da água empregando um sistema de fotoeletrodo que consistia em um fotoanodo de dióxido de titânio (TiO_2) irradiado pela luz solar e um catodo de platina (Pt), sem aplicação de voltagem externa (Fujishima e Honda, 1972). Desde então, a fotocatalise tem fascinado pesquisadores de todas as áreas da ciência (química, física e engenharia) e diferentes materiais foram desenvolvidos e testados como fotocatalisadores na decomposição da água (*water splitting*) (Bahnemann e Schneider, 2013; Serrano et al., 2014; Patrocínio et al., 2015; Machado et al., 2019).

Nesse cenário, o presente trabalho propõe avaliar o desempenho da produção fotocatalítica de H_2 , via *water splitting*, utilizando diferentes compósitos baseados em

TiO₂ suportados em sílica (SiO₂). Além de abordar e relacionar a rota sintética junto aos parâmetros de síntese utilizados, que proferiram propriedades óticas e morfológicas ao material para maior desempenho fotocatalítico.

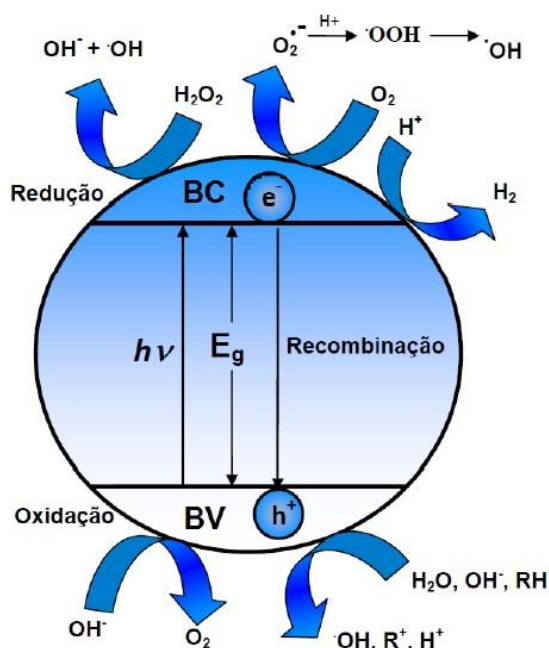
1.2. Produção fotocatalítica de hidrogênio por *water splitting*

A princípio, o processo *water splitting* consiste na decomposição da molécula de água (H₂O) em oxigênio (O₂) e hidrogênio (H₂) gasoso (Equação 1). Porém, termodinamicamente, esta reação envolve um gasto energético elevado, acompanhada por uma expressiva variação endergônica na energia livre de Gibbs: $\Delta G = + 238 \text{ kJ mol}^{-1}$, que corresponde a um potencial padrão de célula (ΔE_0) de 1,23 V (Roy et al, 2019).



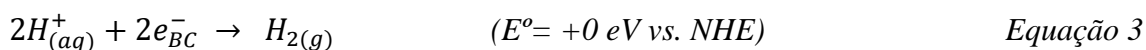
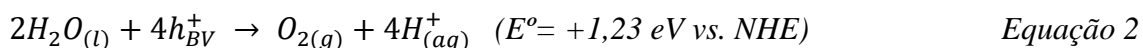
Contudo, conforme descrito por Fujishima e Honda, através da fotocatalise heterogênea é possível quebrar a molécula de água sem a aplicação de um potencial externo. A produção fotocatalítica de H₂ pode ocorrer por um mecanismo correntemente bem estabelecido pela excitação eletrônica (fotoativação) de um semicondutor, denominado fotocatalisador. Os semicondutores são materiais que apresentam a bandas de valência (BV) e de condução (BC) separadas por uma diferença finita de energia, chamada energia de *band gap* (E_g). A BV corresponde ao limiar superior da região eletronicamente ocupada, enquanto que a BC corresponde à região naturalmente desprovida de elétrons (Housecroft, 2006). 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^-) na BC (Machado et al., 2012). A **Figura 3**, apresenta o mecanismo simplificado sobre a fotoativação descrita.

Figura 3- Mecanismo simplificado da fotoativação de um semicondutor.



Fonte: Adaptado de Machado et al., 2012.

Os pares fotoinduzidos, ou seja, os elétrons e os “buracos” são responsáveis pelas reações de redução e oxidação, respectivamente. A via da oxidação leva à formação de O_2 , enquanto que a redução cabe aos elétrons da banda de condução à formação de H_2 . Entretanto, os níveis de energia das bandas de condução e de valência afetam fortemente o desempenho fotocatalítico na decomposição da água (Equação 1). A banda de valência, do semicondutor, precisa ser mais positiva que o potencial de oxidação da água (Equação 2), e em contraste, a banda de condução precisa ser mais negativa do que os potenciais de redução do hidrogênio (Equação 3) (Zhou et al., 2015; Lin e Shih, 2016).



Além dessas reações, as regiões com potencial de oxidação possui potencial suficientemente positivo para induzir a produção de radicais hidroxilas OH^\bullet a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor, os quais induzem à oxidação um expressivo número de moléculas orgânicas e espécies ionizadas, devido à sua baixa seletividade (Machado et al., 2012; França et al., 2015). Deste modo, a fotocatalise heterogênea consegue abordar outra vertente muito importante: a remediação ambiental a partir da degradação e mineralização de compostos orgânicos no tratamento

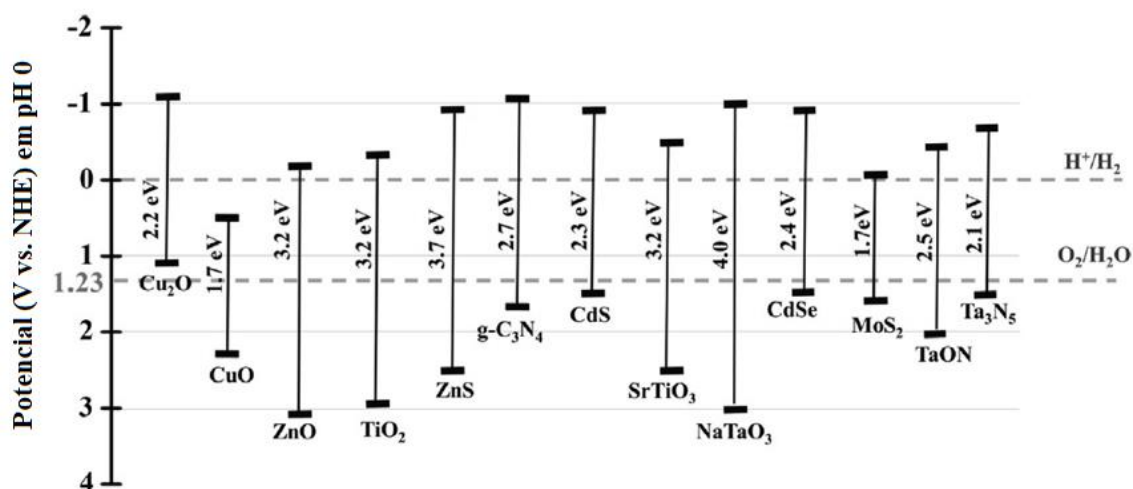
de efluentes (Oliveira et al., 2011; Yasmina et al., 2014; Santos et al., 2015; França et al., 2016).

Porém, de maneira oposta, caso nenhuma reação ocorra, os portadores de carga (elétron/buraco) podem recombinar dissipando o excesso de energia na forma de calor, serem aprisionados em estados metaestáveis ou ainda, reagirem com espécies doadoras ou receptoras de elétrons. Assim, a eficiência da fotocatalise dependerá da competição entre a formação e a recombinação dos pares e^-/h^+ na superfície do fotocatalisador (Machado et al., 2013).

Neste sentido, é necessário buscar materiais com portadores de carga que possuam elevado tempo de vida e uma velocidade de transferência eletrônica interfacial alta. Além disso, são necessários que os valores potenciais redox das bandas de valência e condução sejam adequados para a reação fotocatalítica ocorra.

Diferentes materiais semicondutores têm sido sugeridos como potenciais candidatos para emprego em processos fotocatalíticos, tais como TiO_2 , ZnO , WO_3 , ZnS , $CdSe$, CdS e GaP . Estes semicondutores, de acordo com a **Figura 4**, possuem o E_g e os níveis de bandas capazes de fornecer o devido potencial redox para a reação de *water splitting*. Porém, além das características específicas das estruturas de bandas, para um bom fotocatalisador, o semicondutor deve possuir estabilidade química para não comprometer as propriedades catalíticas. A exemplo do sulfeto de cádmio e do fosfato de gálio, ambos sofrem fotocorrosão devido aos respectivos ânions serem facilmente oxidados causando sua degradação e inviabilizando seu uso (Osterloh, 2008).

Figura 4- Diagrama energético das bandas de valência e de condução, e energia de *band gap*, em eV, para diferentes semicondutores.



Fonte: Adaptado de Kahng et al., 2020.

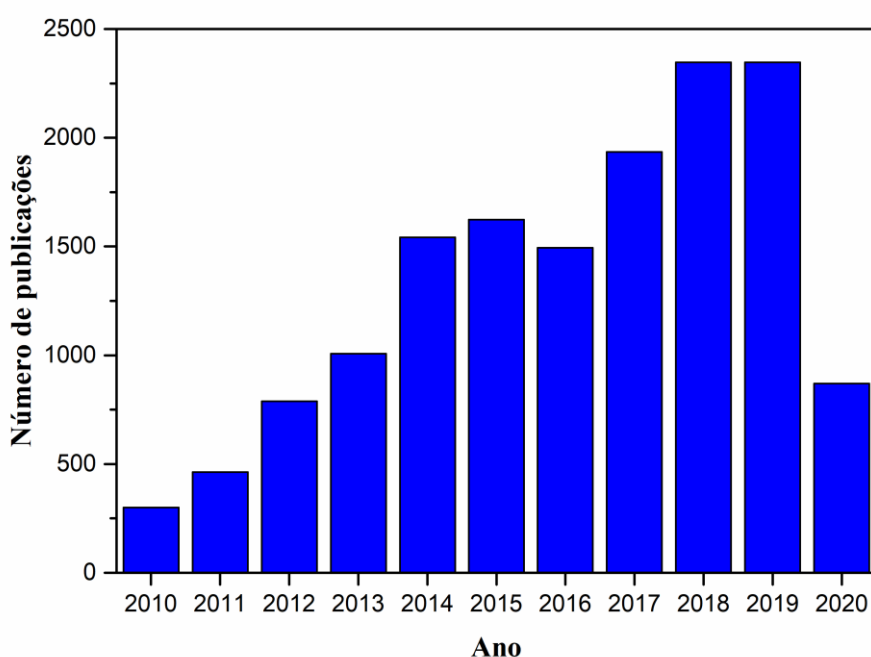
Dentre os materiais mais utilizados, destaca-se o TiO₂ devido sua notoriedade na literatura e suas características como: abundância, baixa toxicidade, boa estabilidade química em uma ampla faixa de pH, atividade fotocatalítica, fotoestabilidade e insolubilidade em água (Palmisano, et al., 2007; Chong, Jin et al., 2010; Kandiel et al., 2010). Além de possuir estrutura de banda eletrônica adequada para a fotólise da água, ou seja, sua BC e BV apresentam, respectivamente, potenciais negativos e positivos suficientes para redução do próton (H⁺) e oxidação da água.

1.3. Dióxido de titânio

A partir da pesquisa de Fujishima e Honda, o TiO₂ tem sido intensivamente investigado em diversas áreas, devido às suas características físicas e químicas e a possibilidade de inúmeras aplicações, desde mais convencionais (pigmentos, cosméticos, creme dental e tintas), até mais nobres como tratamentos biomédicos (Ruso et al 2013; Wu et al., 2014), sensores químicos (Alev et al., 2015), células fotovoltaicas (Etgar et al, 2012), células fotoeletroquímicas (Cho et al, 2013), células solares sensibilizadas por corantes (DSSCs) (Gratzel, 2001; Patrocínio et al, 2014), fotocatalise ambiental (Machado et al, 2012; Santos et al., 2015b; El-Sheikh et al., 2017) e produção de H₂ (Patrocínio et al., 2015; Kuang e Zang, 2016; Machado et al., 2019). Sendo esta última o foco deste trabalho.

Na última década, foram publicados aproximadamente 14 mil artigos científicos envolvendo a aplicação do TiO_2 na produção fotocatalítica de H_2 via *water splitting*, e segundo a Web of Science esse número vem crescendo continuamente (**Figura 5**). Apenas em 2020, já foram publicados 37% do total publicado em 2019 com perspectivas ainda maiores até o término do ano. Posto isto, nota-se a importância e relevância deste material no desenvolvimento científico da área energética.

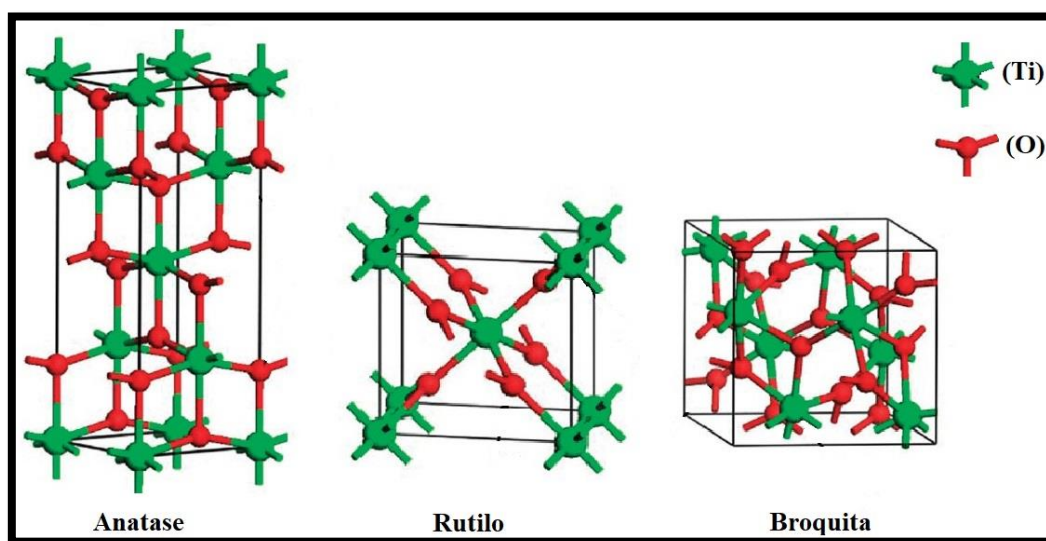
Figura 5- Número de artigos científicos publicados nos últimos dez anos sobre TiO_2 e water splitting.



Fonte: Web of Science, acesso em 05/06/2020.

A disponibilidade do TiO_2 na crosta terrestre também é um importante fator no elevado índice de publicações apresentado pelo tema. Na natureza, o titânio é comumente encontrado e extraído através do mineral *Ilmenita*, que pode ser transformado industrialmente em diferentes precursores de titânio através da reação com o cloro gasoso sob aquecimento (El-Hazek et al., 2007; Wu et al., 2010). Os precursores quando hidrolisados podem formar três polímeros cristalinos de TiO_2 : anatase que possui geometria tetragonal cujo grupo espacial é o $I4_1/amd$; rutilo de geometria também tetragonal, porém com grupo espacial $P4_2/mnm$; e broquita de configuração geométrica ortorrômbica apresentando o grupo espacial $Pbca$ (**Figura 6**).

Figura 6- Estruturas cristalinas do TiO_2



Fonte: Zhang et al., 2014a

A fase rutilo é a mais estável termodinamicamente dentre os polimorfos do TiO_2 , podendo ser obtida por meio das demais fases cristalinas (metaestáveis) aplicando temperaturas superiores a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Shon et al., 2011). Embora apresente um E_g interessante de $3,00\text{ eV}$, sua atividade fotocatalítica é baixa devido a elevada recombinação dos pares fotoinduzidos, isto ocorre porque os buracos estão muito próximo da superfície e são transferidos facilmente ocorrendo a recombinação (Gupta e Tripathi, 2011).

A fase broquita é a menos investigada dentre os três polimorfos, devido à dificuldade de obtê-la na forma isolada. Geralmente, esta fase coexiste juntamente com as demais fases cristalinas, em virtude a sua estabilidade termodinâmica intermediária (Zhang et al., 2014a). Apesar da broquita ser considerada a fase menos ativa fotocataliticamente, pesquisas recentes demonstraram que devido ao seu intervalo de banda ($E_g = 3,34\text{ eV}$), o potencial da BC é mais negativo comparada as outras fases, podendo então ser mais eficiente na redução do próton na produção de H_2 (Peng et al, 2019; Cao et al., 2019).

A anatase, por sua vez, é a fase mais fotoativa devido sua elevada capacidade de absorver oxigênio e suas formas ionizadas, quando fotoexcitada. Por esse motivo, a anatase é largamente estudada e utilizada em processo fotocatalíticos. No entanto, em razão da sua E_g de $3,2\text{ eV}$ com absorção na região do ultravioleta (390 nm), sua aplicação em processos fotocatalíticos utilizando radiação solar é limitada, visto que apenas 5% do espectro solar está nesta região (Kumar e Devi, 2011).

Assim, além da estrutura eletrônica capaz de absorver luz somente na região do UV, outras limitações são encontradas em relação ao uso do TiO_2 como fotocatalisador, como por exemplo: elevada taxa de recombinação dos portadores de cargas fotogerados, morfologia, agregação das nanopartículas, etc. Neste sentido, diversos estudos vêm sendo realizados na intenção de minimizar esses efeitos através de modificações estruturais (Jiang et al., 2014; Machado et al., 2016), associações com diferentes óxidos (compósitos) (Paula, 2018; Machado et al., 2019), uso de cocatalisadores (Zhang et al., 2014b; Zhou et al., 2015) e diferentes reagentes de sacrifícios (Jiang et al., 2015; Bowker et al., 2015).

As modificações estruturais no TiO_2 , assim como sua associação com outros óxidos, geralmente são feitas durante a síntese do material. A aplicação de cocatalisadores sobre a superfície do TiO_2 pode ser realizada também no decorrer da síntese ou durante o experimento fotocatalítico através da fotodeposição direta. Já o uso dos reagentes de sacrifício fica limitado somente durante os ensaios fotocatalíticos. Estes quatro tópicos mencionados foram explorados e desenvolvidos neste trabalho e será detalhadamente descrito nos próximos itens desta introdução.

1.4. Modificações estruturais

Algumas propriedades morfológicas como a fase cristalina e sua composição relativa, grau de cristalinidade, tamanho de cristalito e de partícula, área superficial, porosidade, volume de poro e dentre outras, são fundamentais no desempenho fotocatalítico dos materiais. Em vista disto, novos métodos de síntese, ou variantes dos métodos tradicionais são desenvolvidas no sentido de permitir maior controle de tais propriedades (Qin et al., 2016; El-Sheikh et al., 2017).

O TiO_2 pode ser obtido por diferentes rotas sintéticas, formando materiais em forma de pó, cristais ou filmes (Dong et al., 2015; Benetti et al., 2016). As rotas de síntese podem ser diferenciadas de acordo com a fase em que a síntese é executada (gasosa ou líquida).

Os métodos de sínteses mais empregados na fase gasosa são o de deposição química de vapor e a oxidação em chama, sendo este o responsável pela produção do TiO_2 P25, comercializado pela Evonick-Degussa Co (Shaefer et al., 2013). No entanto, os métodos em fase líquida são os mais utilizados nos estudos publicados, pois permitem a obtenção de TiO_2 na forma de pó, além de possibilitar maior controle estequiométrico

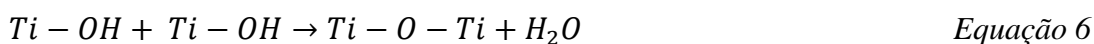
entre os reagentes, garantindo o domínio do processo de síntese. Destes, os mais reportados são: o sol-gel (Mutuma et al., 2015), precursores poliméricos (Machado et al., 2012; Gondal et al., 2013), hidro e solvotérmico (Zaleska et al., 2008; Qiu et al., 2013), precipitação homogênea (Tan et al., 2020), síntese assistida por micro-ondas (Mendonça et al., 2019), métodos de eletrodeposição (Rokhmat et al., 2017), entre outros.

A processo sol-gel é o método mais utilizado na obtenção do TiO₂, além de apresentar baixo custo e elevado índice de pureza, este método permitir maior controle sobre a morfologia e as propriedades físico-químicas do óxido. Isto se deve pelo simples controle dos parâmetros de síntese como: temperatura, concentração do precursor, razão água/precursor, pH, 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).

Este processo é bem estabelecido, pois trata-se de uma rota sintética onde em um determinado momento ocorre a transição do sistema “sol” para o sistema “gel”. O termo “sol” é empregado para definir uma dispersão coloidal estável em um fluido, enquanto o termo “gel” é definido por um sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais ou de cadeias poliméricas que imobilizam a fase líquida nos seus interstícios (Alfaya e Kubota., 2002). Deste modo, o termo sol-gel é caracterizado por uma reação que permite a formação de partículas coloidais “sol” e a subsequente formação de redes tridimensionais “gel”. Dá-se a denominação de sol-gel hidrolítico quando essa reação ocorre com a hidrólise do precursor metálico anidro em meio aquoso. O processo hidrolítico envolve a ligação do íon OH⁻ proveniente da água ao metal do precursor orgânico numa reação típica descrita pela Equação 4:



em que R é um grupo alquílico. O metal parcialmente hidrolisado pode reagir com outras moléculas parcialmente hidrolisadas numa reação de policondensação (Equações 5 e 6),



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 (Almeida e Gonçalves., 2014; Wang, Y. et al., 2014).

No entanto, devido à baixa eletronegatividade e o elevado número de coordenação do titânio, os precursores são altamente reativos, dificultando a nucleação homogênea de TiO_2 (Li e Zhao, 2013). No processo de hidrólise do precursor ocorre a solvatação dos cátions Ti^{4+} por moléculas de água. Neste processo os orbitais d vazios do titânio recebem elétrons dos orbitais moleculares (3_{a1}) da água o que gera um aumento da carga parcial sobre o hidrogênio da água, tornando-a ácida. A velocidade da hidrólise é definida pela acidez da água e também pela acidez de Lewis do Ti^{4+} , que por sua vez influencia diretamente na formação da rede oligomérica de titânio, consequentemente, interferindo nas propriedades morfológicas responsáveis pelo desempenho fotocatalítico do TiO_2 (Brinker et al, 1990).

Deste modo, nota-se a importância do controle da taxa de hidrólise quando o método sol-gel é utilizado, bem como o uso de um único solvente (água), o que limita a busca por novas modificações estruturais dos óxidos sintetizados. Contudo, essa limitação pode ser contornada através da combinação de solventes para 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).

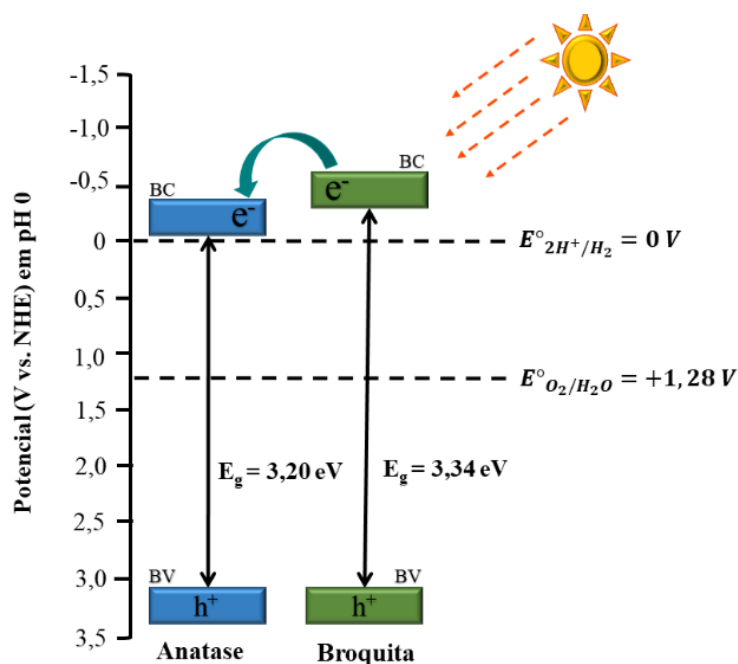
Em estudo realizado previamente pelo nosso grupo de pesquisa (Machado, 2016), a taxa de hidrólise do TiO_2 foi controlada mediante introdução de acetona como cosolvente, em virtude a algumas propriedades físico-químicas como: baixa tensão superficial e constante dielétrica e alto pKa frente a água (Shaw, 1975). Fatores que favoreceram o controle do processo de hidrólise, reduzindo a disponibilidade de água neste processo, e com isto o seu poder de solvatação. Além disso, o uso da acetona como cosolvente de hidrólise exerceu maior controle no crescimento dos núcleos críticos, sobretudo na formação preordenada da fase broquita no material sintetizado.

A fase broquita, como visto anteriormente, tem recebido destaque em aplicações fotocatalíticas nos últimos anos, principalmente quando associada a fase anatase. Liu e colaboradores (Liu et al, 2014) demonstraram que a recombinação dos portadores de cargas fotoinduzidos pode ser minimizada quando há uma composição mista de fases na

estrutura do TiO₂. 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 aproximadamente 0,14 eV menor que a da fase anatase (Kandiel et al., 2010; Patrocínio et al., 2015).

Conforme esquema apresentado na **Figura 7**, a diferença de energia entre as bandas de condução no sistema anatase/broquita, favorece a redução dos prótons na produção de H₂ (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 H₂) acabam sendo beneficiados.

Figura 7- Diagrama de bandas esquemático proposto para a transferência de elétrons fotogerados sob radiação ultravioleta.



Fonte: O autor.

O aprimoramento das metodologias de síntese para a obtenção de novos fotocatalisadores, baseados no TiO₂, com propriedades morfológicas mais interessantes, acaba por contribuir com a melhora do desempenho fotocatalítico na produção de H₂. Neste sentido, a rota de síntese via sol-gel permite controlar a síntese desse material, utilizando combinações de solventes, os quais favorecem a formação controlada dos núcleos críticos, conduzindo à obtenção de partículas bifásicas com tamanho e morfologia

controlada (Luevano-Hipolito et al., 2014; Mohammadi et al., 2014; Myilsamy et al., 2015).

1.5. Compósito

Compósitos são materiais formados a partir da combinação de outros dois ou mais materiais imiscíveis e distintos no que diz respeito a suas propriedades físicas. O objetivo desse tipo de combinação é a obtenção de novos materiais com propriedades superiores, ou melhores, em alguns aspectos, às propriedades de seus constituintes (Callister Jr, 2002).

Neste sentido, a associação do TiO_2 com outros materiais pode ajudar na evolução do desempenho fotocatalítico, através da sinergia das propriedades, produzindo um material com características físicas e químicas melhores em relação aos constituintes isolados (Niphadkar et al., 2014). Desta forma, os problemas relacionados a agregação das partículas de TiO_2 podem ser solucionados por meio da sua imobilização sobre a superfície de um material suporte que seja inerte, termicamente estável, de baixo custo e com elevada área superficial.

Nos últimos anos, várias combinações foram investigadas usando diferentes óxidos inorgânicos como: SiO_2 (Son et al., 2013; Machado et al, 2019), ZrO_2 , MoO_3 , WO_3 e Fe_2O_3 . Dentre estes óxidos, as nanopartículas de SiO_2 ganharam destaque devido cinco fatores:

- i) Melhora na estabilidade térmica impedindo efetivamente o crescimento das nanopartículas de TiO_2 , em virtude de uma barreira estérica criada que dificulta a ligações entre os cristais de TiO_2 (Li et al, 2013)
- ii) Aumento de sítios ativos gerados no suporte da sílica que melhora a atividade fotocatalítica do TiO_2 (Zhu et al, 2007);
- iii) Estrutura rígida com estabilidade térmica e mecânica que não deforma com aquecimento e inerte em relação a outros solventes, portanto, a sílica suporta ampla variedade nas condições reacionais incluindo temperaturas elevadas (Li et al., 2013);
- iv) Inatividade fotoquímica, por não absorver luz (Bernardes et al., 2011)
- v) Material com química de superfície bem conhecida de elevada área superficial, além de possuir transparência óptica, baixo custo e fácil preparo (Machado et al, 2019);

Diante destes fatores, o SiO_2 se ajusta perfeitamente como material suporte na imobilização do TiO_2 (Dagle, et al 2018). Desta forma, a configuração *core@shell* é estabelecida permitindo que as propriedades físicas e químicas do compósito resultante ($\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$) sejam superiores aos dos óxidos isolados que os compões. Já foi relatado que compósito de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ foi três vezes mais fotoativos que o TiO_2 puro, 100% anatase (Chun et al., 2001; Ruetten e Thomas, 2003).

Dessa forma, a imobilização do TiO_2 na superfície do SiO_2 pode aumentar a atividade fotocatalítica devido à menor tendência à agregação fornecida pela sílica (Periyat, et al, 2008), bem como a presença de vacâncias de oxigênio no TiO_2 suportado, o que pode minimizar a recombinação entre os pares fotogerados (Cheng et al., 2003). Guo e colaboradores (Guo et al., 2014) sugeriram também que a adição da sílica como suporte pode aumentar a concentração de grupos hidroxila na superfície do compósito, tornando-a mais hidrofílica o que aumenta a capacidade de adsorção de reagentes.

Assim como na síntese do TiO_2 , a sílica é sintetizada a partir da hidrólise de um precursor de silício (alcóxido metálico). Como exemplo clássico, no final da década de 60, Stöber e colaboradores (Stöber et al, 1968) relataram a preparação de esferas regulares de sílica coloidal com base na síntese sol-gel. Desde então, este método tem sido empregado e adotado como o método mais comum para síntese de esferas de sílica com tamanho de partícula uniforme. No entanto, o método clássico de Stöber produz, em grande parte, sílica não porosa e, portanto, as nanoestruturas formadas normalmente têm baixa área de superficial (Li et al., 2013).

Entre as estratégias para imobilização do TiO_2 na sílica de Stöber, também se destaca o processo sol-gel. Contudo, a sílica é previamente preparada para posteriormente ser revestida, a partir da hidrólise do precursor de titânio em sua superfície. As “cascas” de TiO_2 produzidas são, geralmente, mesoporosas que são depositadas uniformemente nas superfícies de vários núcleos de sílica, independentemente de seu diâmetro e geometria. Este método não requer aparatos especiais e apresenta boa reprodutibilidade na preparação do compósito $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$. No entanto, o revestimento demonstra que o controle racional da cinética de hidrólise do precursor de titânio é o fator chave para obter sucesso na nucleação homogênea sobre o SiO_2 . Em vista disto, essa estratégia de síntese associada a combinação de hidrólise via cosolvente pode resultar em compósitos bifásicos (anatase/broquita) regulares com elevada área superficial (Bernardes et al., 2011).

1.6. Cocatalisadores

A produção fotocatalítica de H_2 por meio apenas do semicondutor imerso em água e irradiado no comprimento de onda adequado, não produz uma quantidade de gás satisfatória. Isso ocorre devido a elevada taxa de recombinação dos portadores de carga fotogerados (e^-/h^+), que não permitem a reação de redução H^+/H_2 . Assim, uma estratégia para contornar este problema é a fotodeposição de um cocatalisador sobre a superfície do óxido semicondutor (Lai et al., 2012; Zhang et al., 2014).

Especificamente, um cocatalisador ideal para a produção de H_2 precisa atender aos seguintes requisitos:

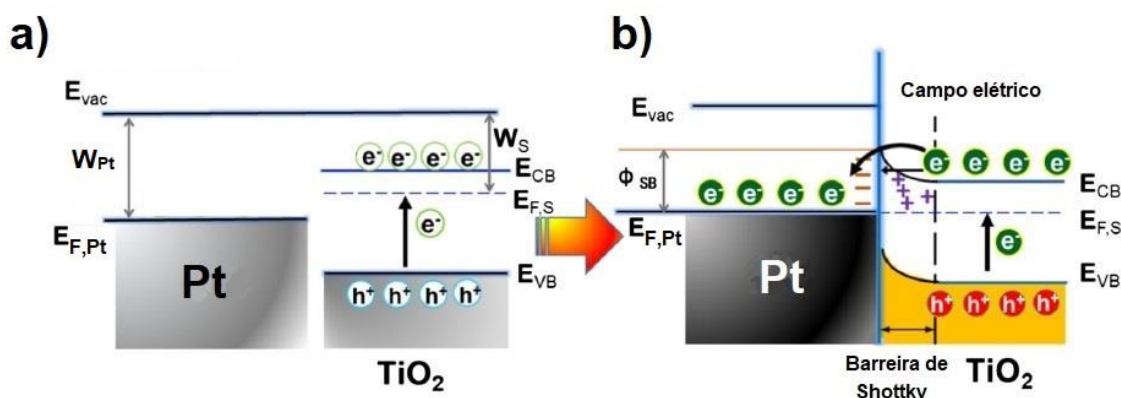
- i) Fornecer sítios ativos em sua superfície para adsorção dos íons de hidrogênio dissociados ou moléculas de água;
- ii) Permitir a transferência de elétrons do semicondutor suportado, para em seguida, reagir com os prótons ou moléculas de água adsorvidos em sua superfície;
- iii) Facilitar a dessorção de hidrogênio gasoso formado em sua superfície (Zhu et al., 2019).

Geralmente, metais nobres, como Pt (Jin et al., 2017; Wang et al., 2017), Au (Wang et al., 2018; Marchal et al., 2018), Ru (Soltan et al., 2017; Manbeck et al., 2017), Pd (Luo et al., 2016; Luna et al., 2017) e Ag (Santos et al., 2015; Patnaik et al., 2018) têm sido amplamente utilizados como cocatalisadores altamente eficientes para produção de hidrogênio. Os metais nobres são os mais utilizados, pois possuem função 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 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, 2011; Zhou et al, 2015).

A platina (Pt) é o cocatalisador que mais se destaca nos processos fotocatalíticos que utilizam o TiO_2 como semicondutor, devido sua elevada função trabalho de 5,65 eV comparada com a função trabalho do TiO_2 de apenas 4,2 eV (Acar et al., 2014). Além disso, a Pt possui baixo nível de Fermi (nível de energia do mais alto orbital ocupado no zero absoluto) (Yang et al., 2013) e forte interação com prótons (Wang et al., 2017).

O mecanismo de construção da barreira de Schottky proposto por Zhang e Yates (Zhang e Yates., 2012), parte do princípio em que a função trabalho (W_{Pt}) da Pt maior que a do semiconductor TiO_2 (W_S), permite o fluxo de elétrons do TiO_2 para a Pt. Esse o movimento dos elétrons resulta no fenômeno em que os níveis de Fermi da Pt ($E_{F,Pt}$) e do TiO_2 ($E_{F,S}$) estão em equilíbrio na interface TiO_2 -Pt, onde a Pt e o TiO_2 estão, respectivamente, carregados negativamente e positivamente próximo a superfície devido à indução eletrostática (**Figura 8**). Assim, um campo elétrico, denominado barreira de Schottky, é formado na interface dos materiais (Zhu et al., 2019).

Figura 8- Diagrama de bandas da Pt e do semiconductor TiO_2 junto ao caminho proposto para transferência de elétrons: a) antes da fotodeposição e b) após a fotodeposição. E_{vac} energia de vácuo; E_V energia máxima da BV; E_C energia mínima da BC; $E_{F,Pt}$ nível de Fermi do metal; $E_{F,S}$ nível de Fermi do semiconductor; W_S função trabalho do semiconductor; W_{Pt} função trabalho do metal e Φ_{SB} barreira de Schottky.



Fonte: Adaptado de Zhu et al., 2019.

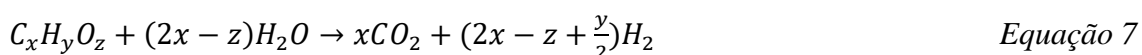
Desta forma, elétrons excitados e transferidos para a Pt dificilmente retornariam ao TiO_2 devido a barreira de Schottky formada na interface. Neste sentido, a Pt atua como acceptor dos elétrons fotogerados a partir da absorção de luz no semiconductor, melhorando a separação das espécies portadoras de carga (e^-/h^+), prolongando sua vida útil e consequentemente favorecendo a reação de redução dos prótons (Subramanian et al., 2004).

1.7. Reagentes de Sacrifício

Assim como os cocatalisadores, o emprego de reagentes de sacrifício tem por finalidade aumentar a eficiência da evolução de hidrogênio, minimizando a taxa de recombinação dos pares (e^-/h^+) foto gerados. Entretanto, ao invés de agirem com os elétrons excitados na BC do semiconductor os reagentes de sacrifício reagem prontamente com os buracos gerados na BV do semiconductor (Machado et al., 2012; Machado et al., 2013; Schneider e Bahnemann, 2013).

Os reagentes de sacrificio, também conhecidos como agente doadores de elétrons, podem ser substâncias orgânicas ou inorgânicas. Porém, é essencial que estas substâncias sejam doadoras de elétrons e facilmente oxidadas pelo h^+ do semiconductor. Garantindo, que o elétron excitado, presente na banda de condução, tenha vida útil prolongada, sendo melhor utilizado na redução do próton (Acar et al., 2014; Rajaambal et al., 2015).

Os reagentes de sacrifício orgânicos mais comumente utilizados são os álcoois, dentre eles se destacam o metanol (Machado et al., 2019), glicerol (Jiang et al., 2015), etanol (Xu et al., 2014) e etilenoglicol (Umer et al., 2019). Os álcoois quando utilizado como agente doadores de elétrons, o processo é chamado de fotoreforma, pois a produção de H_2 é obtida enquanto os reagentes de sacrifício são mineralizados. Em um processo ideal de fotoreforma dos álcoois a reação geral pode ser representada Equação 7 (Li et al., 2017).

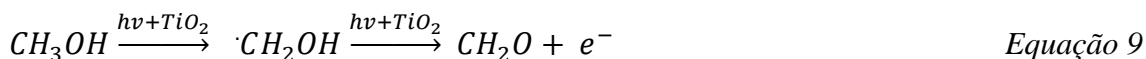


Isto posto, deduz-se que a produção de H_2 será maior com reagentes de sacrifício com maior teor de hidrogênio em sua composição. No entanto, algumas propriedades como permissividade, potencial de oxidação e polaridade precisam ser levadas em consideração, pois o reagente de sacrifício pode ser parcialmente mineralizado formando intermediários de oxidação. Além disso, compostos com baixo teor de carbono podem ser gerados pela fotoredução do CO_2 e H_2 (Equação 8) na superfície do semiconductor (Li et al., 2017; Gultom et al., 2019).



Outro fator que também pode interferir na produção fotocatalítica de H_2 é a capacidade que o reagente de sacrifício tem de injetar elétrons na banda de condução do semiconductor (efeito da corrente dobrada) (Oros-Ruiz et al., 2014; Bowker et al., 2015).

Estudos comprovaram que o metanol, por exemplo, quando é parcialmente oxidado, a clivagem da ligação C-H resulta na formação do radical intermediário (α -hidroxialquil) mais um elétron livre, disponível para injeção na banda de condução do TiO_2 (Equação 9) (Schneider e Bahnemann, 2013; Schneider et al., 2014). Por esse motivo o metanol é o reagente de sacrifício que mais se destaca nos processos *water splitting*.

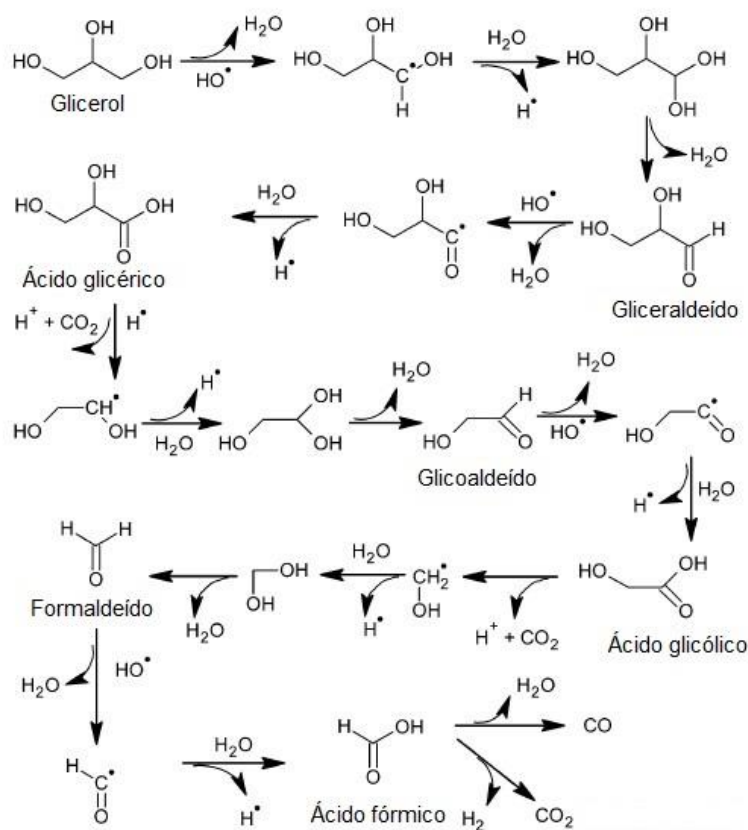


Entretanto, o metanol é um combustível de alto valor agregado, volátil e tem recebido muita atenção devido à sua toxicidade. Os efeitos nocivos desta substância neurotóxica afeta especialmente a retina, além de lesionar o trato gastrointestinal e o sistema nervoso central (Paine e Davan, 2001). Desta forma faz-se necessário utilizar reagentes de sacrifício economicamente mais viável e de baixo risco a saúde, a exemplo do glicerol.

O glicerol é derivado de biomassa e produzido em grandes quantidades como subproduto da transesterificação do óleo vegetal em biodiesel (Daskalaki e Kandarides, 2008). A demanda mundial do glicerol é baixa e devido ao aumento da produção global de biodiesel, o glicerol bruto está se tornando um produto residual com alto custo de descarte para a indústria. Assim, o glicerol é considerado uma substância abundante, de baixo custo e sustentável, se tornando ótima oportunidade de exploração. Uma possibilidade promissora é utiliza-lo fonte renovável de H_2 , empregando-o como reagente de sacrifício nos processos fotocatalítico (Slamet et al., 2013; Tahir, 2019).

O emprego do glicerol não se limita apenas como agente doador de elétrons, mas também como fonte secundária de hidrogênios, através da sua fotoreforma (Tran e Kannangara., 2013). Porém, antes da sua completa oxidação, o glicerol é convertido em diversos subprodutos como: gliceraldeído, ácido glicérico, glicolaldeído, ácido glicólico, formaldeído e ácido fórmico, todos separados e identificados por Li e colaboradores (Li et al., 2009). Na **Figura 9** está representado o mecanismo proposto da fotoreforma do glicerol na superfície do TiO_2 .

Figura 9- Mecanismo proposto da fotoreforma do glicerol, junto aos respectivos subprodutos.



Fonte: Adaptado de Lalitha et al., 2010

Nos últimos anos, foram relatados resultados promissores do glicerol como reagente de sacrifício, alcançando rendimentos superiores ao do metanol e outros álcoois (Chen et al., 2015; Al-Azri et al., 2015; Umer et al., 2019). À vista disso, o glicerol apresenta requisitos suficientes para ser utilizado nas reações fotocatalíticas de produção de H_2 , na finalidade de agregar valor a este resíduo, assim, viabilizando a produção do biodiesel.

2. Objetivos

2.1. Objetivos gerais

O presente trabalho teve como objetivo central a obtenção de novos fotocatalisadores baseados no TiO_2 com elevado potencial fotocatalítico na produção de H_2 via *water splitting*, promovendo melhorias em seus parâmetros fotocatalíticos e reduzindo o estado de agregação das partículas de TiO_2 através da sua imobilização na superfície da SiO_2 .

2.2. Objetivos específicos

- Sintetizar dióxido de titânio via sol-gel, empregando o uso de cosolvente de hidrólise associando a sua imobilização na superfície de nanopartículas de sílica em diferentes proporções;
- Caracterizar os compósitos sintetizados empregando diferentes técnicas como: espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios X (DRX), espectroscopia Raman, espectroscopia de reflectância difusa por UV-Vis, medidas de área superficial específicas (BET), porosidade e diâmetro médio de poro (BJH);
- Identificar o compósito sintetizado mais eficiente na produção fotocatalítica de H_2 em escala de bancada, e estender os ensaios no simulador solar aplicando um filtro AM1,5;
- Avaliar a produção de H_2 do compósito mais eficiente através do processo de reuso constituído por quatro ciclos subsequentes;
- Otimizar a eficiência fotocatalítica na produção H_2 utilizando glicerol como reagente de sacrifício, em diferentes concentrações, empregando o compósito mais eficiente em escala de bancada.

3. Materiais e Métodos

Neste capítulo são descritas as metodologias de sínteses para obtenção dos compósitos baseados no TiO₂ imobilizados na superfície da SiO₂ em diferentes proporções, junto aos métodos utilizados nas caracterizações e procedimentos experimentais realizados na avaliação fotocatalítica de produção de H₂.

3.1. Reagentes

A **Tabela 1** apresenta os reagentes utilizados na realização do presente trabalho. Todos os reagentes foram utilizados em tratamento prévio.

Tabela 1- Reagentes utilizados.

Reagentes	Pureza (%)	Fabricante/Fornecedor
Tetraisopropóxido de titânio	97	Sigma Aldrich
Isopropanol P.A.	99,5	Sigma Aldrich
Acetona P.A.	99	Synth
Etanol	95	Dinâmica
Ortossilicato de tetraetila	98	Sigma Aldrich
Hidróxido de amônio	24	Isofar
Água deionizada	-	Milli-Q
Metanol	99,8	Dinâmica
Glicerol	99,5	Dinâmica
Ácido hexacloroplatínico hexahidratado	≥ 37,5 (Pt)	Sigma Aldrich
Ácido clorídrico 37% P.A.	99	Vetec
Hidróxido de sódio P.A.	98	Vetec

3.2. Instrumentação

A **Tabela 2** apresenta os equipamentos utilizados no trabalho e onde se encontram localizados.

Tabela 2- Equipamentos utilizados

Equipamento	Marca	Modelo	Local onde se encontra
Banho ultrassônico	Ultrasonic	USC 1400	LAFOT-CM
Agitador magnético	Fisatam	752A	LAFOT-CM
Centrífuga	Beckman Coulter	Allegra X-22	LAFOT-CM
Estufa de secagem e esterilização	Nova Ética	402N	LAFOT-CM
Forno Mufla	Fornitec	N1100	LAFOT-CM
Balança analítica	Marte	AX200	LAFOT-CM
pHmetro digital	MS Tecnopon	mPA210	LAFOT-CM
Instrumentação			
Difratômetro	Shimadzu	XDR-6000	LMIQ-UFU
Espectrômetro Raman	Horiba	LabRAM HR Evolution	INFIS-UFU
Espectrofotômetro no infravermelho	Perkin Elmer	Frontier	GMIT-UFU
Espectrofotômetro UV-vis*	Shimadzu	UV-1650	LFQL-IQUFU
Microscópio Eletrônico de Varredura	Tescan	Vega 3	LMIQ-UFU
Equipamento de fisissorção e quimissorção	Quantachrome Instruments	NOVAtouch Gas Sorption Analyzer LX	GMIT-UFU
Cromatógrafo Gasoso	Perkin Elmer	Crarus 580	LAFOT-CM
Radiômetro solar, com detector UVA e UV	Detta OHM	HD 2102.2	LAFOT-CM

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

3.3. Síntese

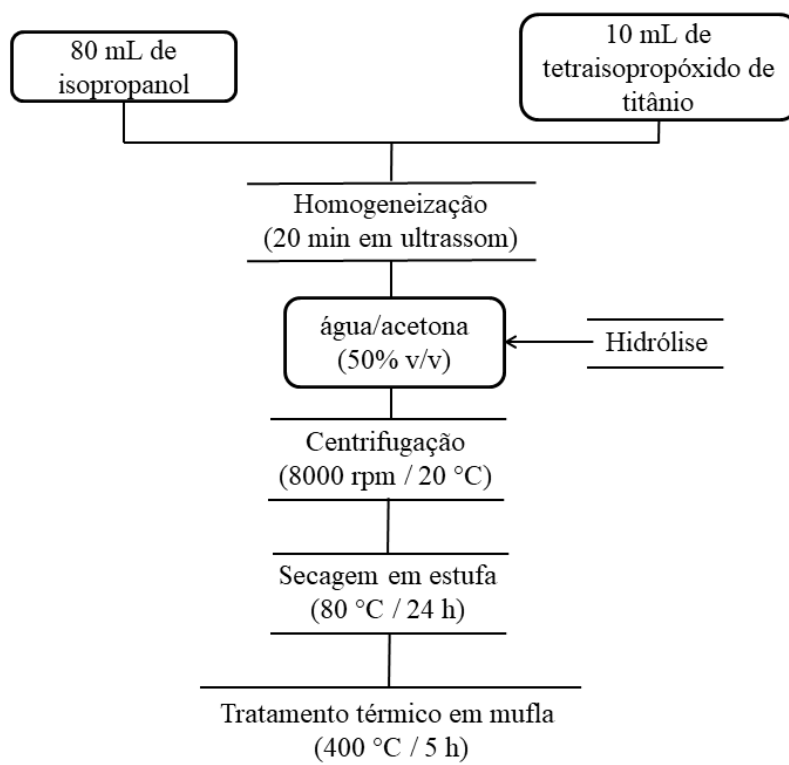
A metodologia de síntese do TiO_2 puro (item **3.3.1**), denominado W50 neste trabalho, é derivada de uma rota sintética previamente desenvolvida pelo próprio autor (Machado, 2016). O compósito com o TiO_2 suportado por SiO_2 (item **3.3.3**) foi sintetizado pelo método sol-gel, com modificações de certos parâmetros (Machado, 2019). No entanto, para sua preparação primeiramente sintetizou-se o SiO_2 pelo método Stöber (item **3.3.2**) (Stober et al, 1968) para posteriormente realizar seu revestimento com TiO_2 .

3.3.1. Síntese do TiO_2 puro (W50)

O óxido puro foi sintetizado através do método sol-gel que consiste basicamente na solubilização de 10 mL de tetraisopropóxido de titânio (Tit) em 80 mL de isopropanol, a 3°C sob agitação ultrassônica por 20 minutos, seguida de hidrólise por cosolvente com adição da mistura água/acetona (50% v/v) por gotejamento (1 gota/s) e consequentemente precipitação. O sólido resultante foi lavado com água deionizada, separado com auxílio de uma centrífuga (8000 rpm por 20 minutos) e seco em estufa a 80°C por 24 horas.

Por fim, o material seco foi macerado e calcinado, tratado termicamente pelo método convencional 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 (Machado, 2016). Posteriormente, o material foi gradativamente resfriado até 25°C. Na **Figura 10** está apresentado o fluxograma da síntese do TiO_2 W50.

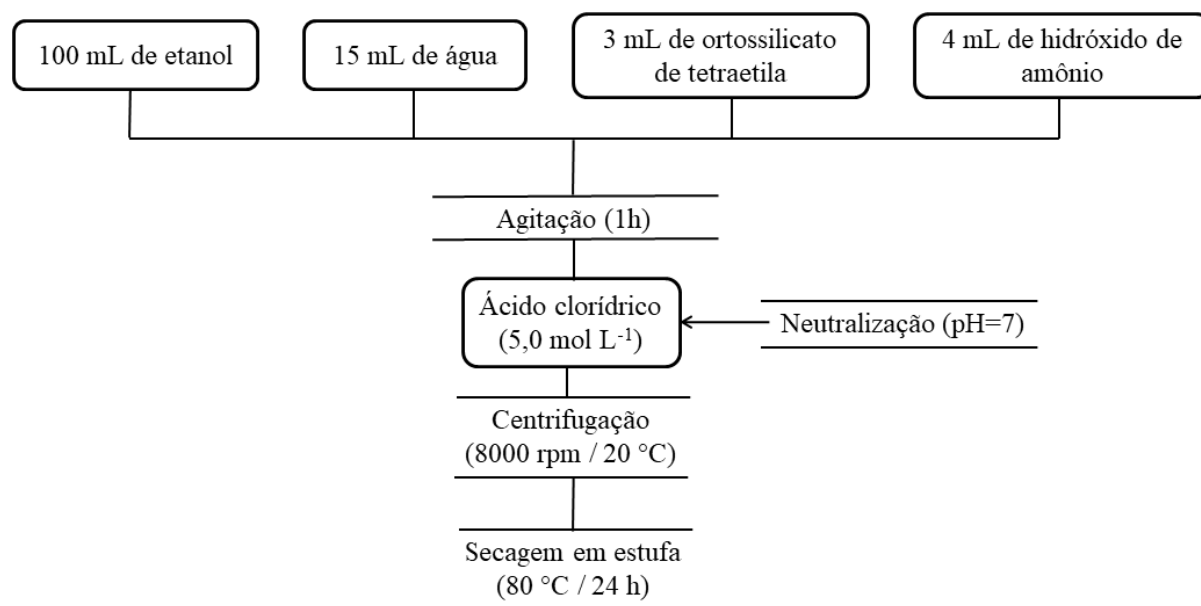
Figura 10- Fluxograma da síntese do TiO₂ puro W50 pelo método sol-gel.



3.3.2. Síntese do SiO₂

A sílica utilizada como suporte para o TiO₂ foi obtida pelo método de Stöber (Stober et al, 1968) apresentado em forma de fluxograma na **Figura 11**. Este método se baseia na mistura de 15 mL de água deionizada, 4 mL de hidróxido de amônio, 100 mL de etanol e 3 mL de ortossilicato de tetraetila sob agitação magnética constante durante 1 hora. Em seguida, devido a alcalinidade da solução, a mesma foi neutralizada com solução de HCl 5,0 mol L⁻¹ e em seguida o sólido resultante também foi lavado com água deionizada, separado por centrifugação (8000 rpm por 20 minutos) e seco em estufa a 70°C por 15 horas.

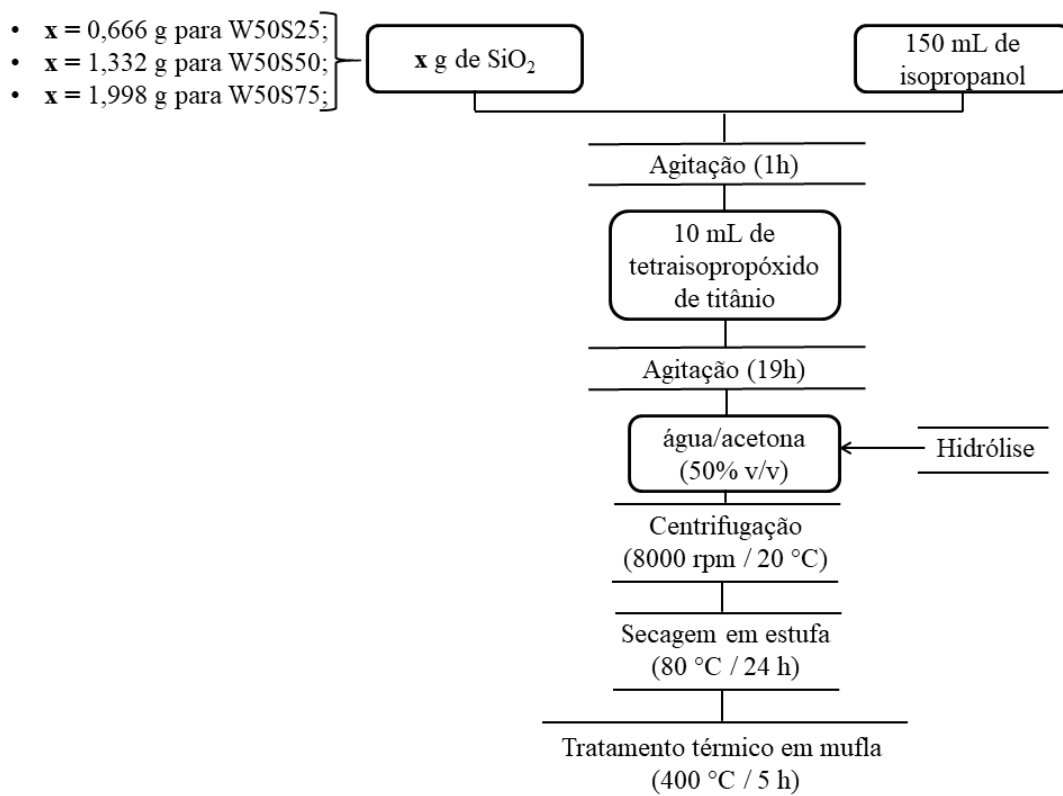
Figura 11- Fluxograma de síntese do SiO₂ pelo método de Stober.



3.3.3. Síntese do compósito TiO₂/SiO₂ (W50S25, W50S50, W50S75)

Inicialmente, a síntese do compósito constituiu na dispersão da sílica, previamente pesada na quantidade estimada, em 150 mL de isopropanol sob agitação magnética por 1 hora. Em seguida, 10 mL de isopropóxido de titânio foram rapidamente adicionados a mistura e manteve-se sob agitação magnética vigorosa durante 19 horas. Posteriormente, na fase de hidrólise do precursor de titânio, foi adicionado gota a gota a mistura de água/acetona (50% v/v) e deixado por 1 hora sob agitação magnética. Por fim, a suspensão coloidal resultante foi centrifugada e o precipitado foi separado e submetido ao mesmo tratamento térmico descrito no item 3.3.1 (*Figura 12*).

Figura 12- Fluxograma de síntese dos compósitos de SiO₂ revestido por TiO₂.



A quantidade de sílica para cada compósito sintetizado foi estimada através de cálculos estequiométricos e as proporções entre os dois óxidos presente (SiO₂ e TiO₂) se correlacionam em sua nomenclatura, ou seja, os compósitos SiO₂@TiO₂ foram sintetizados em diferentes proporções (25%, 50%, 75% m/m de SiO₂/TiO₂) e denominados respectivamente W50S25, W50S50 e W50S75. A **Tabela 3** apresenta de forma simplificada as massas de TiO₂ e SiO₂ utilizadas na síntese dos diferentes óxidos e compósitos.

Tabela 3- Relação das massas de TiO₂ e SiO₂ utilizados na síntese dos compósitos.

Compósitos	Proporção percentual de SiO ₂ (%)	m _{TiO2} (g)	m _{SiO2} (g)
W50S25	25	2,55	0,666
W50S50	50	2,55	1,332
W50S75	75	2,55	1,998

3.4. Técnicas de Caracterização

Finalizada as sínteses, todos os óxidos e compósitos foram caracterizados a fim de investigar e avaliar algumas propriedades como: morfológicas, estruturais, óticas e cristalinas.

3.4.1. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR).

Os espectros vibracionais na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro FT-IR Frontier Single Range - MIR da Perkin Elmer, disponível no Laboratório de Fotoquímica e Ciência de Materiais (LAFOT-CM) do Instituto de Química da UFU. As análises das amostras foram feitas no estado sólido, com a utilização do acessório de Reflectância Total Atenuada (ATR), com cristal de diamante, na região compreendida entre 4000 e 220 cm^{-1} e com 4 cm^{-1} de resolução.

3.4.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

As imagens e os espectros EDS dos materiais foram obtidos por um microscópio eletrônico de varredura, marca Tescan modelo Vega 3 com detector de elétrons secundários e tensão de aceleração de 5,0 kV, localizado no Laboratório Multiusuário do Instituto de Química da UFU (LMIQ-UFU).

As amostras foram preparadas nas mesmas condições experimentais (0,1 g/L), onde uma pequena alíquota foi retirada da solução e gotejada no *stub* (porta amostra) sobre uma pequena fita adesiva de carbono dupla face. Por se tratarem de amostras semicondutoras, as mesmas foram recobertas com ouro por meio de um metalizador modelo Quorum QR 150ES.

A partir das imagens obtidas por MEV, com o auxílio do software de edição de imagens “*ImageJ*”, foi possível calcular o tamanho das 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.

3.4.3. Medidas de área superficial específica (BET), porosidade e volume de poro (BJH).

As medidas de área superficial, porosidade e volume de poro dos materiais foram efetuadas a partir da análise das isotermas de adsorção e dessorção de N₂, empregando um equipamento marca Quantachrome modelo NOVAtouch LX1, gentilmente cedido pelo Grupo de Materiais do Triângulo (GMIT-UFU). Nestes ensaios as amostras foram pré-tratadas sob fluxo de N₂ gasoso por 12h a 120 °C a fim de remover gases e água adsorvidos. As medidas foram feitas a 77 K utilizando N₂ líquido para a manutenção da temperatura durante toda a análise.

A porosidade (PR) foi determinada pela Equação 10, 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.

$$PR = \frac{V_{poro}}{\left(1 + \frac{V_{poro}}{\delta}\right)} \quad \text{Equação 10}$$

onde, V_{poro} representa o volume de poro, dado em cm³, e δ é a massa específica. Sabendo que: para o TiO₂ e SiO₂ a δ é igual a 3,89 e 2,20 g/cm³, respectivamente.

3.4.4. Difração de raios-X (DRX).

Os difratogramas de raios-X foram obtidos por um difratômetro SHIMADZU XRD-6000, de fonte monocromática CuK α ($\lambda=1,54148$ nm), no intervalo angular compreendido entre $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$. O passo de contagem foi de 0,02° e a velocidade de varredura de 0,5° por minuto. O padrão de difração utilizado foi do silício cristalino.

Os ensaios foram realizados objetivando avaliar a estrutura de cada material sintetizado, e compará-los entre si a fim de verificar possíveis mudanças cristalográficas geradas durante os processos de 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).

3.4.4.1. Refinamento Rietveld

Os cálculos de refinamento Rietveld das estruturas cristalinas dos materiais sintetizados foram realizados empregando o software “FullProf”. A função pseudo-Voigt de Thompson-Cox foi ajustada nos cálculos do refinamento, pois esta função permite determinar o tamanho de cristalito e a deformação estrutural do material cristalino, independente da sua forma (Roisnel e Rodriguez-Carvajal, 2001).

A confiabilidade e a qualidade do refinamento foram verificadas através de indicadores estatísticos que são monitorados durante o processo de refinamento. Basicamente, cada um deles estabelece os resíduos ou desvios entre os pontos experimentais e os pontos calculados. Os indicadores mais relevantes que fornecem subsídios para avaliar a qualidade do refinamento são:

- R_b : (fator de Bragg) indica a qualidade do modelo estrutural refinado;
- R_f : (fator da estrutura): valor relacionado a estrutura cristalina (posições e deslocamento atômicos);
- R_{wp} : (fator ponderado) indica a convergência do refinamento;
- 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 11;

$$S = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad \text{Equação 11}$$

De modo geral, o fator S melhor reflete o progresso do refinamento, pois a razão entre R_{wp} e R_{exp} igual a 1, ou seja, $R_{wp} = R_{exp}$, significa um refinamento ideal onde nada mais pode ser melhorado e que o R_{wp} atingiu o limite do ajuste. Na prática valores iguais ou inferiores a dois refletem um refinamento otimizado (Santos, 2015; Kim et al., 2015).

3.4.5. Espectroscopia Raman.

Os espectros Raman foram obtidos no Laboratório Multiusuário do Instituto de Física – UFU (INFIS-UFU) utilizando um espectrômetro LabRAM HR Evolution marca Horiba com laser de excitação de 633 nm em potência de 5% e grade de 600 linhas/mn. Cada espectro obtido baseou-se no ajuste de 8 varreduras no intervalo de 100 a 1000 cm^{-1} .

3.4.6. Espectroscopia na região do Uv-Vis por reflectância difusa.

Os espectros de absorção óptica no modo reflectância difusa foram obtidos no Laboratório de Fotoquímica e Química de Lignocelulósicos do Instituto de Química - UFU (LFQL-IQUFU), utilizando um espectrofotômetro UV-1650 da Shimadzu acoplado a uma esfera integradora revestida de sulfato de bário como padrão. Os espectros foram coletados à temperatura ambiente, no intervalo de 200 a 800 nm.

Os espectros de reflectância difusa foram convertidos em função de Kubelka-Munk ($F(R)$), definido pela Equação 12, contra a energia (eV) correspondente ao comprimento de onda (nm) da radiação absorvida pelo fotocatalisador, onde foi 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).

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad \text{Equação 12}$$

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

3.5. Produção fotocatalítica de hidrogênio

A produção fotocatalítica de H_2 foi avaliada de quatro formas diferentes:

- 1) Foi identificado entre os materiais sintetizados neste trabalho, o compósito mais eficiente, mediante ao monitoramento da produção de H_2 em um sistema de escala de banca;
- 2) Submeteu-se o compósito mais eficiente a ensaios de reuso em um processo de quatro ciclos subsequentes, utilizando o mesmo sistema em escala de bancada;
- 3) Avaliou-se a produção fotocatalítica de H_2 do compósito mais eficiente e o óxido puro de TiO_2 em um simulador solar;
- 4) Verificou-se a eficiência fotocatalítica na produção H_2 utilizando glicerol como reagente de sacrifício, em diferentes concentrações, empregando o compósito mais eficiente no sistema em escala de bancada;

3.5.1. Produção fotocatalítica de hidrogênio em escala de bancada

Os parâmetros experimentais como a escolha do reagente de sacrifício bem como sua concentração, massa de catalisador, atmosfera inerte, tempo de reação entre outras condições para os ensaios fotocatalíticos, foram otimizadas em estudo prévio por Oliveira (Oliveira, 2015) e pelo próprio autor, Machado (Machado, 2016).

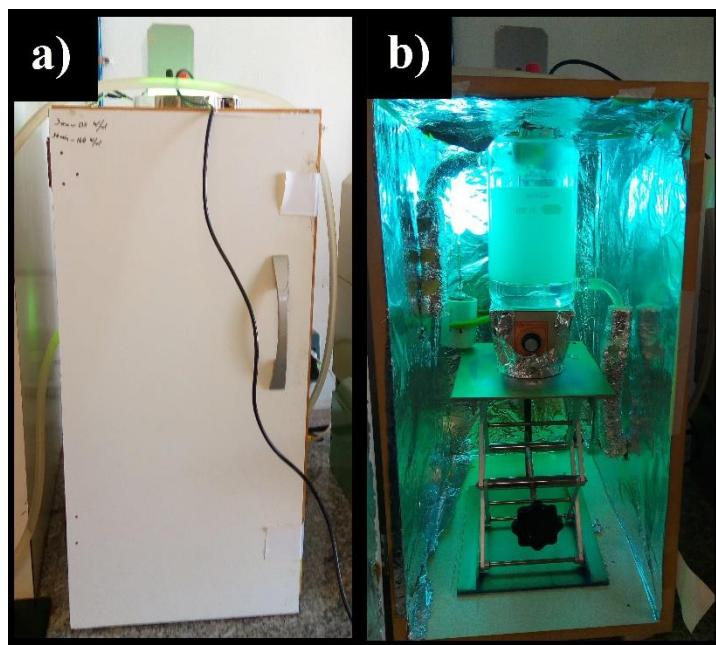
Devido a faixa de detecção e a atenuação do detector do cromatógrafo gasoso, utilizado nas análises químicas (item **3.6.1**), apenas a concentração de cocatalisador foi devidamente ajustada a 0,1% m/m de Pt em relação ao catalisador (0,1 g L⁻¹), uma vez que a concentração da Pt como cocatalisador interfere proporcionalmente na produção fotocatalítica de H₂ e assim extrapolando o limite máximo de detecção do equipamento.

Nos ensaios, os fotocatalisadores foram suspensos em 750 mL de uma mistura a 20% v/v de metanol em água deionizada, sob agitação magnética contínua. O pH do meio reacional foi ajustado ao ponto isoelétrico do TiO₂ (Hoffmann et al., 1995) em 6,2 utilizando soluções 0,1 mol L⁻¹ de HCl e 0,1 mol L⁻¹ de NaOH.

Inicialmente, a solução foi preparada no próprio reator e homogeneizada por ultrassom durante 15 minutos. Em seguida, o reator foi purgado com gás N₂ durante 5 minutos para eliminar os gases dissolvidos. Por fim, com a lâmpada ligada deu-se início ao experimento fotocatalítico e os gases produzidos na reação, acumulados na parte superior do reator (*headspace*), foram coletados (1 mL) com uma microseringa da marca Hamilton. As alíquotas foram coletadas a cada hora de reação fotocatalítica, em um período total de 5 horas de reação, e analisadas em cromatógrafo de fase gasosa Perkin Elmer Clarus 580. Todos os experimentos foram realizados, no mínimo, em triplicata.

O sistema onde o reator é acoplado consiste de um contêiner construído em madeira (**Figura 13a**) revestido internamente com filme de alumínio (**Figura 13b**), que tem como função promover um maior aproveitamento da radiação produzida pela lâmpada.

Figura 13- Sistema utilizado para os ensaios de produção de hidrogênio em escala de bancada: a) vista externa e b) vista interna.

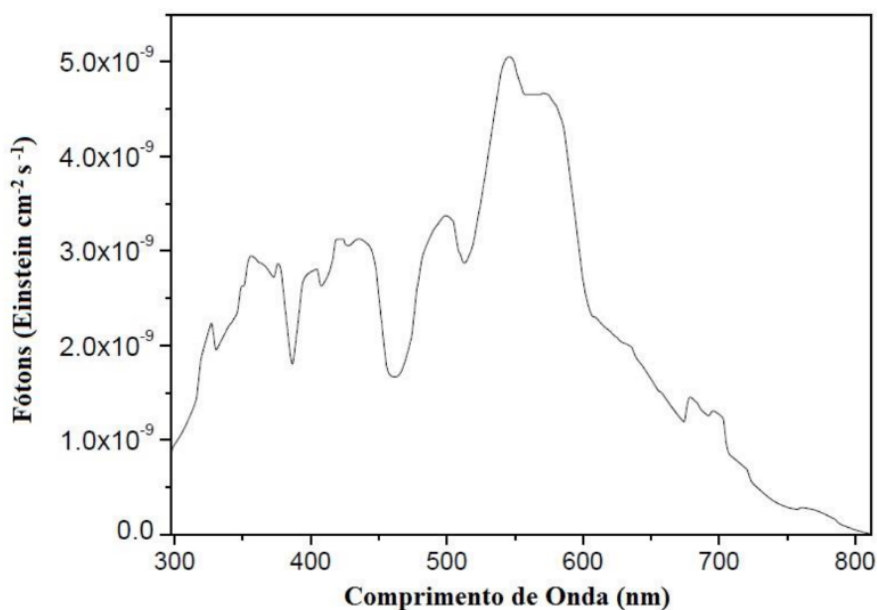


O reator em escala de bancada é constituído de borossilicado, cuja a capacidade é de 1,5 L. Dotado com uma camisa de resfriamento, a qual é ligada a um banho termostatzado, que tem por função manter a temperatura do meio reacional estabilizada em 20 °C durante toda a reação. O reator posicionado sobre um agitador magnético, utilizado para promover a homogeneização da suspensão, encontra-se sobre um elevador mecânico, usado para manter a altura adequada do reator no interior do contêiner com a tampa exposta ao lado externo.

A tampa do reator, confeccionada em polióxido de metileno (Poliacetel), possui três orifícios, sendo que um está conectado a uma válvula de câmara de ar responsável pela admissão do gás nitrogênio (gás de purga) antes dos ensaios, outro possui um septo para a coleta dos gases produzidos, e um último orifício que permite a passagem de um cabo de alimentação responsável por manter ligado um detector de pressão e temperatura durante o início do experimento.

Como fonte de irradiação, foi utilizada uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão (HPL-N), sem bulbo protetor, de 400 W, cujo fluxo fotônico é por volta de $3,3 \times 10^{-6}$ Einstein/s (Machado et al., 2008), e irradiância igual a 100 W/m² na região do UVA. O espectro de emissão desta lâmpada é apresentado na **Figura 14**. A lâmpada foi posicionada lateralmente a 15 cm do reator.

Figura 14- Distribuição espectral na faixa de 295-815 nm, para a lâmpada de mercúrio de alta pressão de 400W. (Fonte: Machado et al., 2008)



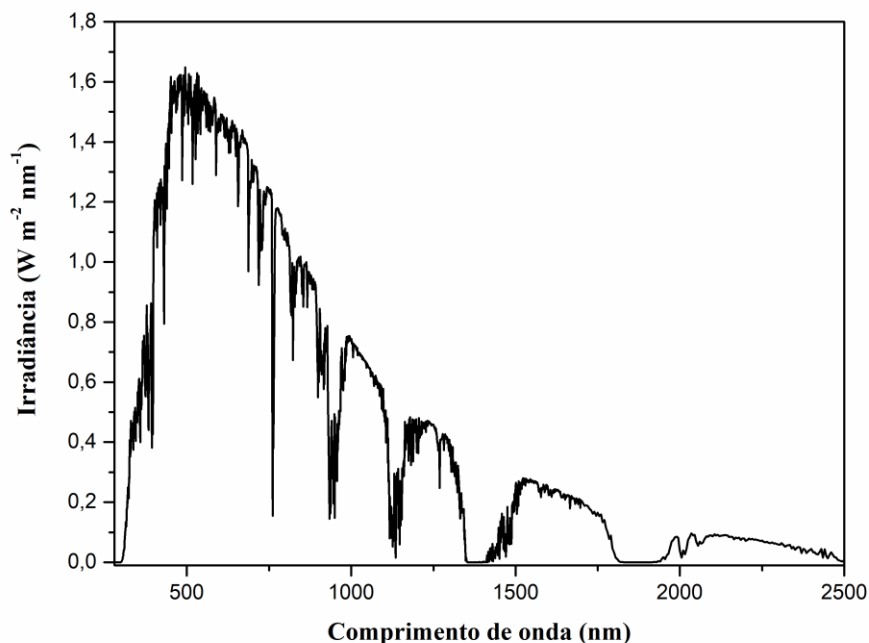
3.5.1.1. Ensaios de reuso

O composto com melhor desempenho fotocatalítico na produção de H₂ em escala de bancada, foi submetido a ensaios de reuso em um processo de quatro ciclos. Este processo consiste na avaliação da rotatividade de ensaios repetitivos, denominados ciclos, utilizando o mesmo sistema inicial descrito no item anterior (3.5.1) e o mesmo fotocatalisador, ajustando somente o pH a cada início de novo ciclo. O primeiro ciclo equivale ao primeiro ensaio de produção de hidrogênio realizado durante cinco horas, e assim por diante até a totalidade de 20 horas corridas.

3.5.2. Produção fotocatalítica de hidrogênio em simulador solar

O sistema que reproduz, em laboratório, as condições de iluminação da luz solar natural como intensidade, espectro, uniformidade e estabilidade temporal é intitulado de “simulador solar” (Veissid e Vaz, 2011). Para tal, os laboratórios internacionais de medição utilizam um filtro padrão (AM1,5) que simula as condições solares após passar por 1,5 vezes a massa atmosférica (*air mass*), que é equivalente a incidência direta da luz solar sobre a superfície terrestre com um desvio de 48,2° em relação ao ângulo zênite (Honsber e Bowden, 2019). A **Figura 15** apresenta o espectro solar de irradiação padrão utilizando um filtro AM1,5.

Figura 15- Espectro solar padrão através do filtro AM1,5.

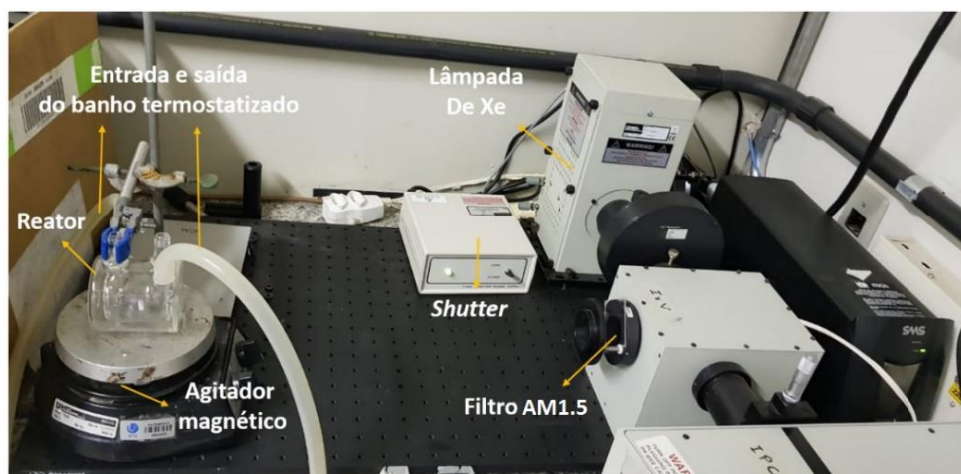


Fonte: O autor

Nos ensaios fotocatalíticos em simulação solar foi utilizado um sistema em escala menor que o utilizado no **3.5.1**. Contudo, todos parâmetros experimentais como: tempo de reação, pH inicial, concentração do fotocatalisador, reagente de sacrifício e cocatalisador foram proporcionalmente mantidos para fins comparativos.

O simulador solar consiste em um reator de borossilicado de 80 mL sobre um agitador magnético e conectado a um banho termostatzado a 20 °C. A uma distância de 15 cm, passando por um filtro AM1,5, o reator é exposto à radiação proveniente de uma lâmpada de xenônio de 300 W, com irradiância igual a 20 W/m^2 na região do UVA, conforme ilustrado na **Figura 16**.

Figura 16- Sistema utilizado para os ensaios em simulação solar.



Fonte: O autor

Devido à baixa produção do gás hidrogênio neste experimento não foi possível monitorar sua evolução temporal. Desta forma, apenas uma alíquota com cinco horas de experimento foi coletada para análise e cada experimento foi replicado, no mínimo, três vezes.

3.6. Análise química

3.6.1. Cromatografia em fase gasosa

A produção de H_2 foi monitorada por meio de um cromatógrafo gasosa marca PerkinElmer modelo Clarus 580, equipado com duas colunas empacotadas (porapak N 2mm e peneira molecular) e um detector de condutividade térmica (TCD). As temperaturas de análise foram de 120 °C no injetor, forno programado por uma rampa térmica de 35-120 °C e detector a 150 °C, utilizando o argônio como gás de arraste com fluxo de 30 mL min⁻¹.

O tempo total de cada análise foi de aproximadamente 15 min e os tempos de retenção para os gases detectados foram 0,87 min para H_2 ; 1,19 min para O_2 ; 1,37 min para N_2 e 11,20 min para H_2O .

A quantificação em número de mols do gás H_2 produzido foi determinada através das curvas de calibração de cada sistema utilizado (escala de bancada e simulador solar) (*Anexo 1 e 2*, respectivamente). Para a obtenção da curva, foi utilizado os mesmos

reatores empregados nos ensaios fotocatalíticos, contendo a solução a 20% v/v de metanol em água deionizada em atmosfera de argônio. Diferentes volumes conhecidos de H₂ foram adicionados ao reator e em seguida amostras de 1,00 mL foram recolhidas e analisadas no cromatógrafo. A cada volume conhecido de H₂ inseridos no reator foi monitorada a temperatura e a pressão do sistema para a conversão em mols, segundo a Equação 13 de Clapeyron:

$$n = \frac{PV}{RT} \quad \text{Equação 13}$$

onde n é o número de mols de H₂, R é a constante universal dos gases perfeitos, T e P são a temperatura e a pressão atmosférica aferida no momento da coleta da amostra e V é o volume conhecido de H₂ adicionado ao reator. Cada ponto da curva de calibração foi obtido pela média de três injeções nas mesmas condições.

A Equação 14 representa a conversão utilizada relacionando a área do pico obtida pelo cromatograma com a quantidade em mols do gás H₂, segundo a curva de calibração,

$$n_{H_2} = A_{H_2} \times F_c \quad \text{Equação 14}$$

onde n_{H_2} é o número de mols de H₂ produzido, A_{H_2} é a área do pico cromatográfico referente ao H₂ e F_c é o fator de correção obtido pelo coeficiente angular da curva de calibração de cada sistema.

3.6.1.1. Taxa de produção de hidrogênio

Para fins comparativos de diferentes sistemas fotocatalíticos, além da quantidade em mols de H₂ produzida, os resultados podem ser expressados em termos de taxas de produção de H₂ (Lin e Shis, 2016; Machado et al., 2019).

No presente trabalho, a avaliação da eficiência do processo fotocatalítico foi realizada através do cálculo da taxa específica de produção de hidrogênio (TEPH), definida pela Equação 15,

$$TEPH = \frac{n}{t \cdot m} \quad \text{Equação 15}$$

onde n é o número de mols de hidrogênio obtido por integração no intervalo entre 4 e 5 horas, t é o tempo decorrido da reação, e m é a massa de catalisador (em gramas).

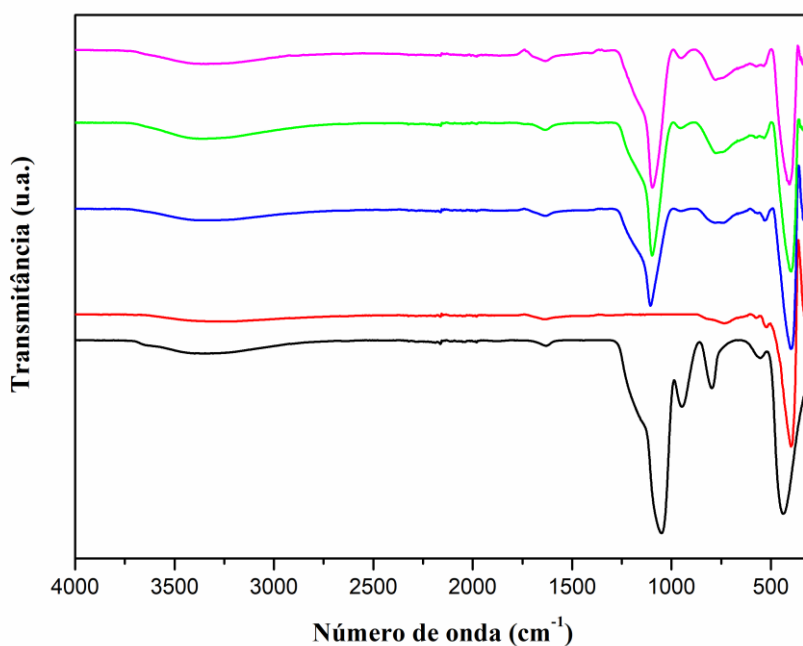
4. Resultados e Discussão

4.1. Caracterização dos compósitos sintetizados

4.1.1. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

A partir dos espectros vibracionais no infravermelho foi possível observar os níveis vibracionais dos fotocatalisadores estudados e identificar sua composição. A **Figura 17** apresenta os espectros de FTIR dos óxidos puros (TiO_2 e SiO_2) e dos compósitos $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (W50S25, W50S50 e W50S75).

Figura 17- Espectros de absorção no infravermelho dos fotocatalisadores: (—) SiO_2 , (—) W50, (—) W50S25, (—) W50S50, (—) W50S75.



No espectro de infravermelho foi possível observar as três vibrações principais do SiO_2 puro: duas bandas em 438 e 803 cm^{-1} e uma banda centrada em 1050 cm^{-1} relacionadas, respectivamente, à flexão, ao alongamento simétrico e assimétrico do Si-O-Si. Além dessas bandas, é observada uma vibração secundária em 960 cm^{-1} relacionada aos grupos silanóis (Si-OH) (Panwar et al., 2016; Kermadi et al, 2015). Para o TiO_2 puro, são observadas três bandas características: uma larga e intensa a 403 cm^{-1} e mais duas

sutis a 530 e 730 cm^{-1} , ambas relacionadas ao alongamento do Ti-O-Ti (Mohamed et al., 2015).

Os compósitos apresentaram as duas bandas mais intensas dos respectivos óxidos constituintes com pequenos deslocamentos: a banda centrada em 1102 cm^{-1} referente a sílica e a banda em 403 cm^{-1} , relacionada ao TiO_2 . Outro fato que vale ser destacado, e comprova o revestimento da sílica, é a baixa intensidade dos grupos silanóis nos compósitos. Esses grupos, presentes na superfície da sílica, auxiliam na estabilidade das cargas dos metais através da ligação Si-O-M, favorecendo assim a dispersão do TiO_2 sobre o suporte de SiO_2 (Almeida et al., 2004 e Chen et al., 2018). Observa-se também que os compósitos mais concentrados em SiO_2 apresentam uma banda mais intensa em 960 cm^{-1} , em razão de possíveis excessos de sílica não recoberta pelo TiO_2 . A vibração Si-O-Si (em geral a 1050 cm^{-1}) é levemente deslocada para frequências mais altas (1102 cm^{-1}) devido à calcinação do material em alta temperatura, sugerindo o fortalecimento dessa ligação (Kermadi et al., 2016).

De modo geral, em todos os espectros foi possível observar a presença de duas bandas relativamente largas em 1636 e 3360 cm^{-1} relacionadas a vibração O-H proveniente de dois agentes. O primeiro, é natural dos grupos hidroxilas presentes na superfície do fotocatalisador oriundas do processo de hidrólise dos precursores (Ferrari et al., 2011). O segundo, proveniente das moléculas de água, química e fisicamente adsorvidas na superfície do fotocatalisador (Poo-arporn et al., 2016).

Vale ressaltar, que não foram observadas bandas na faixa entre 1350 a 1560 cm^{-1} , onde se encontraria vibrações relacionadas à presença de resíduos orgânicos provenientes ao precursor, atestando a efetividade do tratamento térmico ao qual o material foi submetido após a síntese (Pakdel, et al., 2018).

4.1.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

Nas *Figura 18-22* estão apresentadas as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos óxidos e compósitos sintetizados neste trabalho. Acompanhado às imagens de MEV são exibidos os espectros de energia dispersiva (EDS) que mostram os elementos que constituem os materiais e os histogramas que ilustram a distribuição média de tamanho das partículas.

Observa-se que as partículas do TiO_2 puro possuem aspecto denso, com formato esférico irregular e variando o tamanho médio de partícula entre 0,6 a 0,7 μm , apresentando partículas de até 1,0 μm . Já a sílica pura apresenta partículas de formato esférico regular, com tamanho médio uniforme de aproximadamente 0,2 μm , porém nota-se tendência a agregação, dando origem a aglomerados volumosos de SiO_2 . Para os compósitos estudados em comparação com o W50, fica evidente a redução do tamanho médio de partículas de 0,5 μm para o W50S25, 0,4 μm para o W50S50 e W50S75 devido ao recobrimento do SiO_2 pelo TiO_2 (Li et al, 2013). Verifica-se também que no W50S75 existe excesso de SiO_2 com a presença de partículas de 0,2 μm , além do aumento considerável do estado de agregação.

Figura 18- a) Imagens obtidas por MEV; b) espectros EDS e c) histogramas de distribuição de tamanho de partículas para o fotocatalisadores W50.

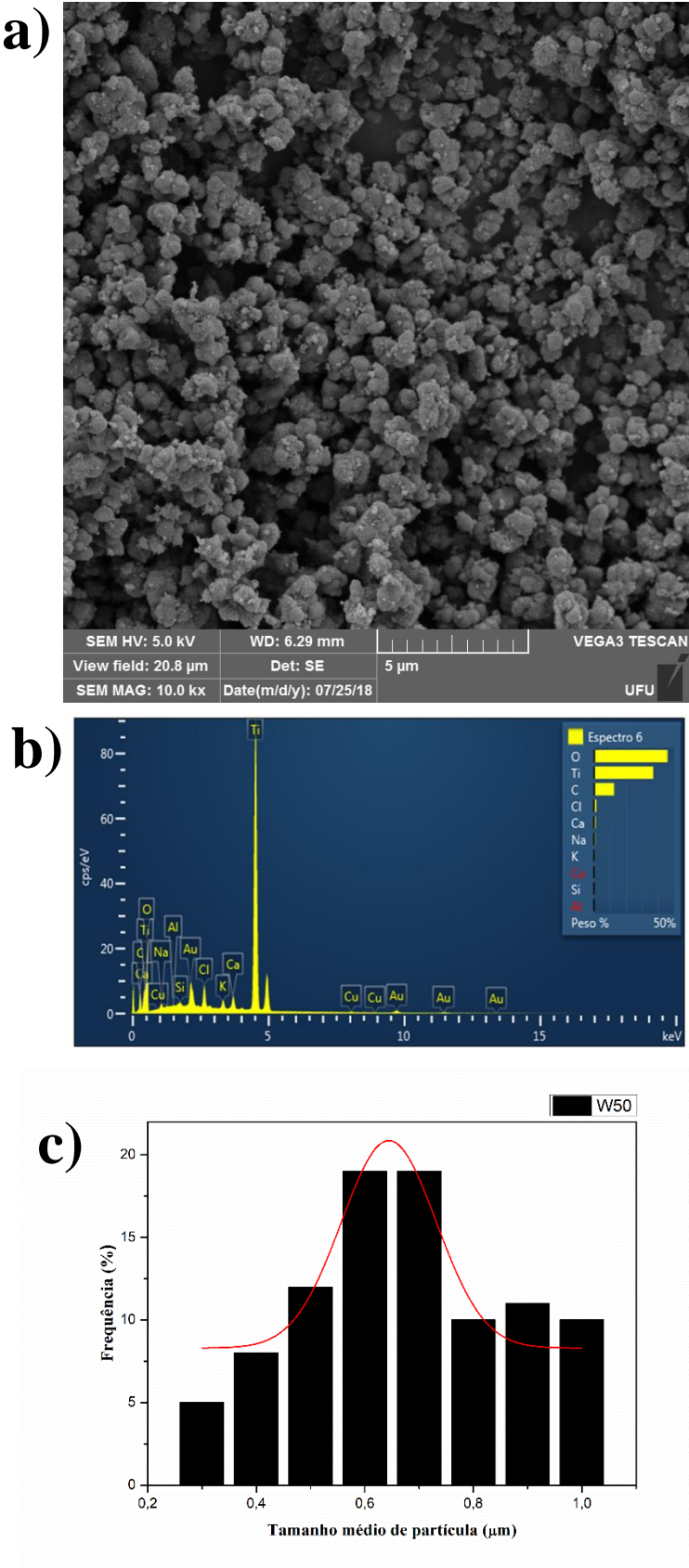


Figura 19- a) Imagens obtidas por MEV; b) espectros EDS e c) histogramas de distribuição de tamanho de partículas para o fotocatalisadores W50S25.

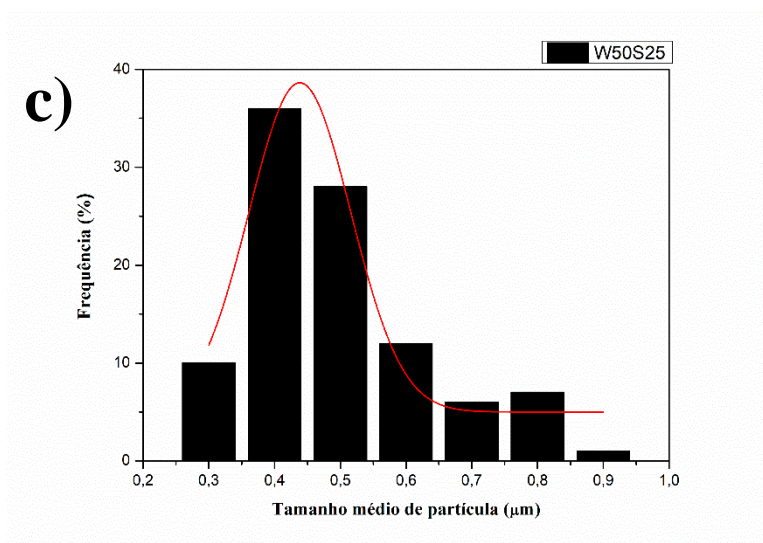
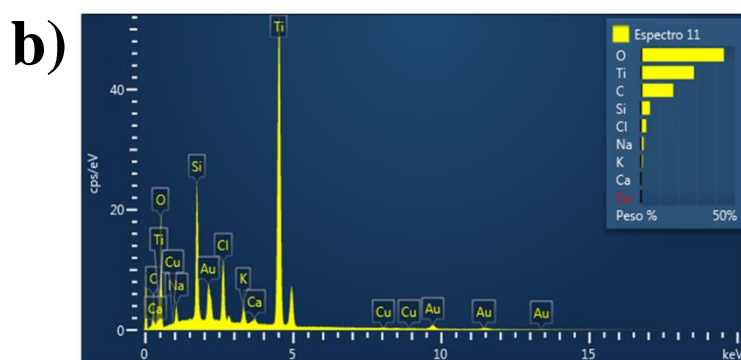
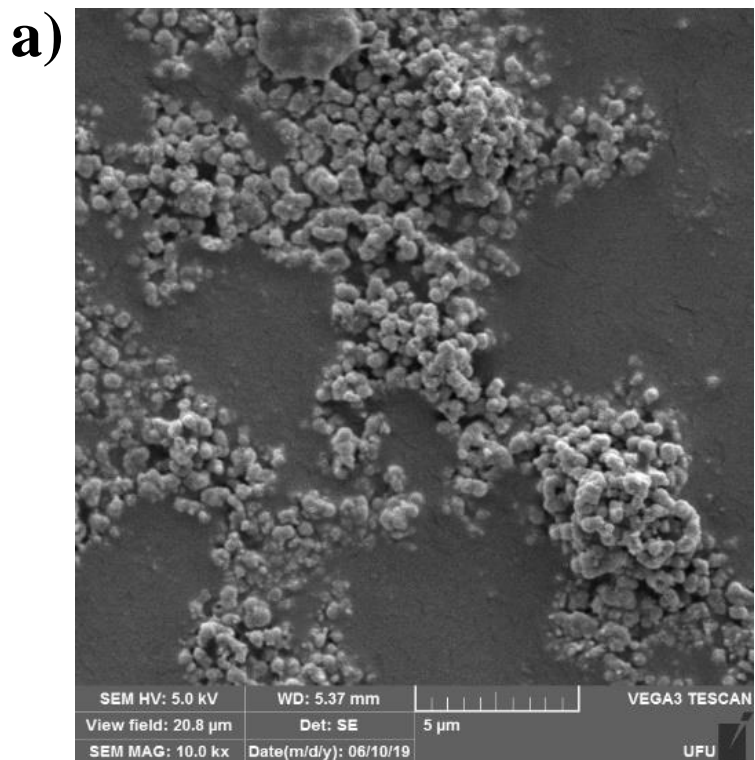


Figura 20- a) Imagens obtidas por MEV; b) espectros EDS e c) histogramas de distribuição de tamanho de partículas para o fotocatalisadores W50S50.

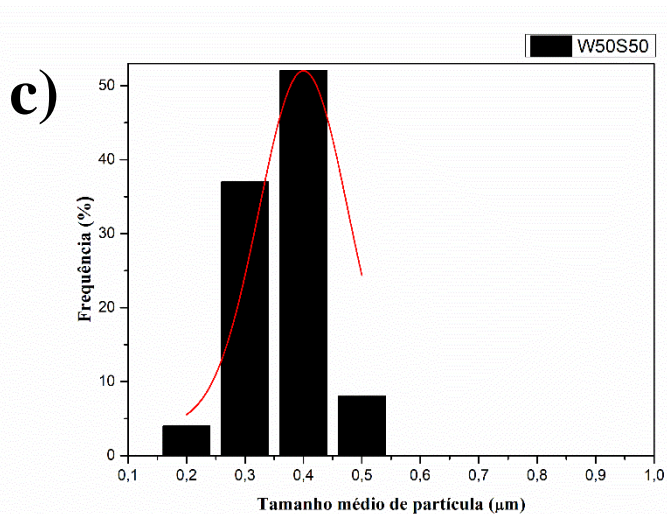
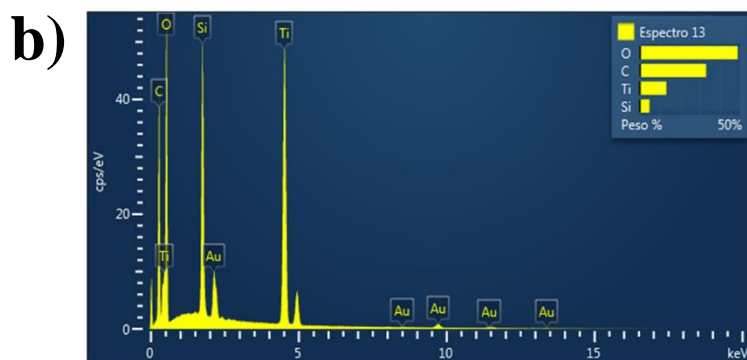
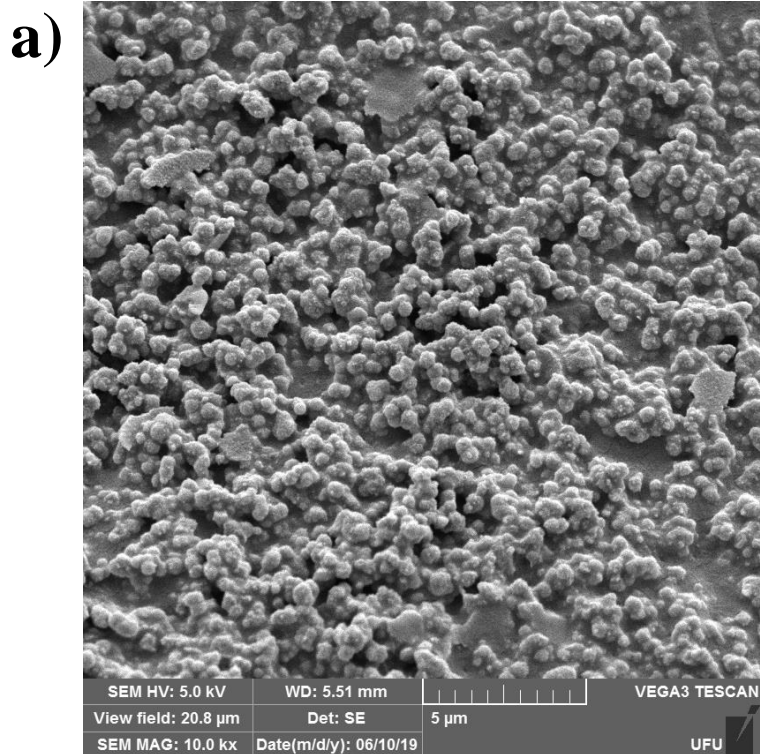
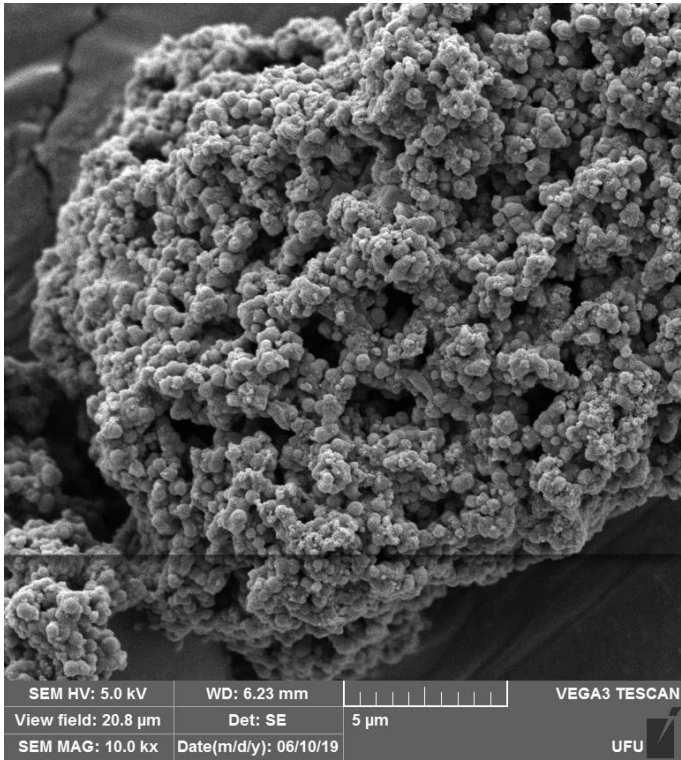
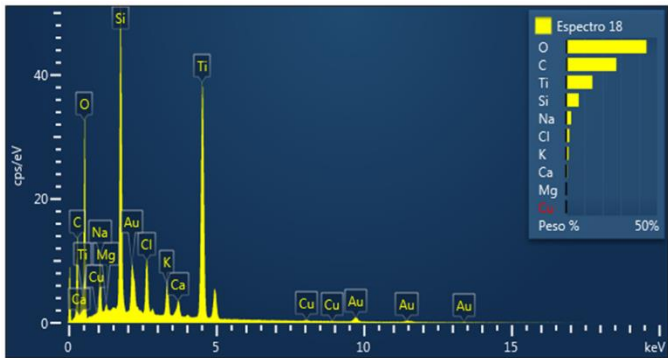


Figura 21- a) Imagens obtidas por MEV; b) espectros EDS e c) histogramas de distribuição de tamanho de partículas para o fotocatalisadores W50S75

a)



b)



c)

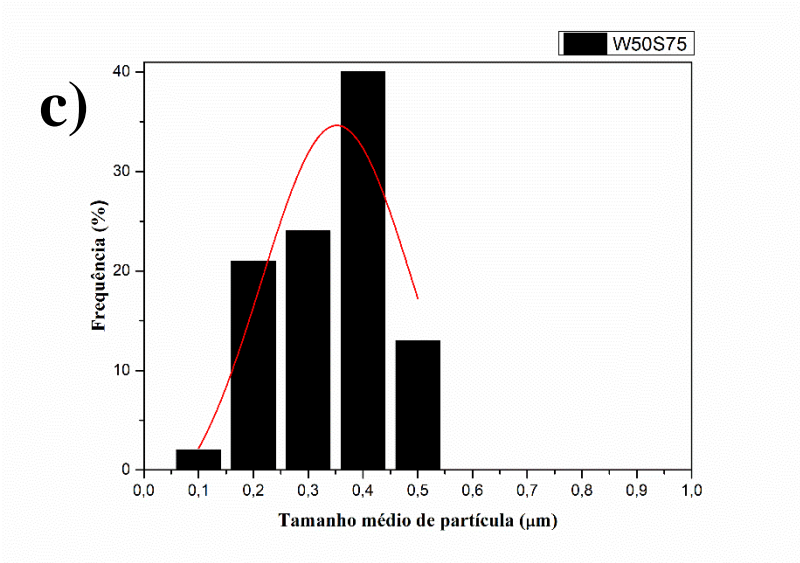
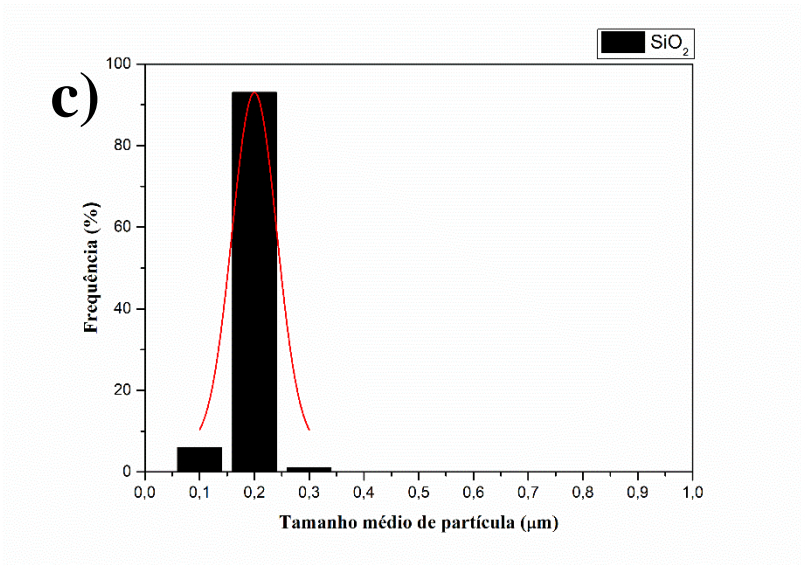
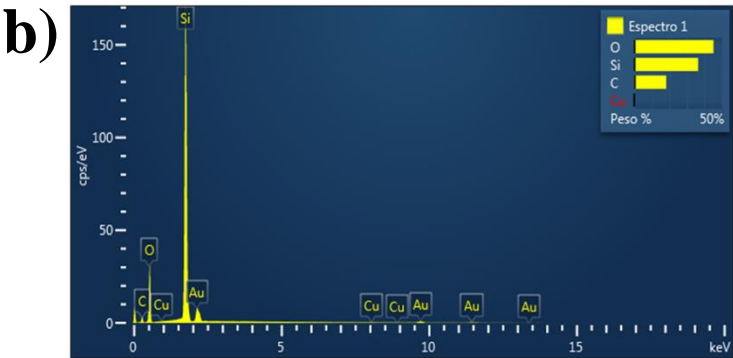
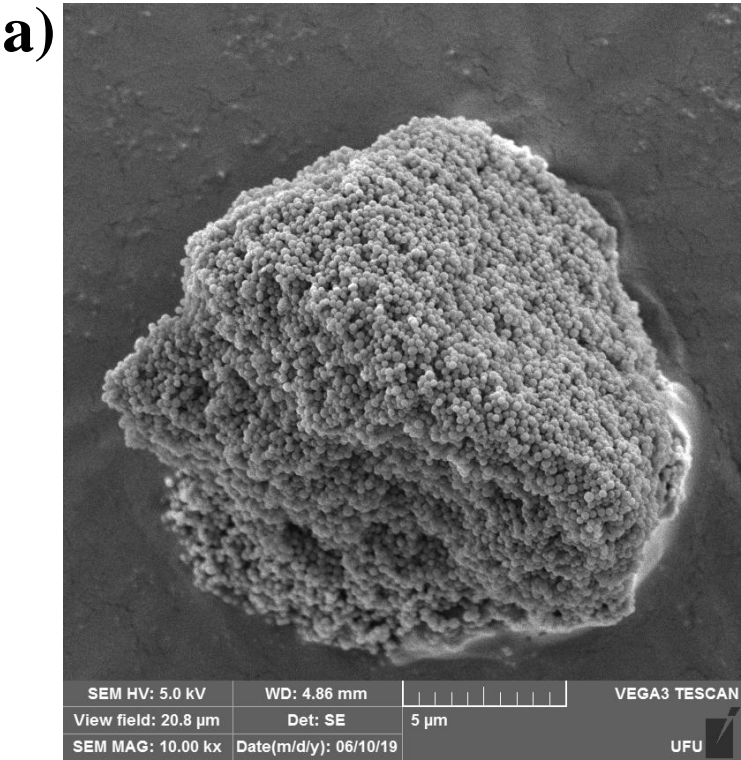


Figura 22- a) Imagens obtidas por MEV; b) espectros EDS e c) histogramas de distribuição de tamanho de partículas para a sílica.



Corroborando com os dados obtidos pelos espectros de infravermelho, os espectros de EDS confirmam a presença do Si e Ti com picos em aproximadamente 1,75 e 4,5 keV, respectivamente. Além disso, é possível observar a proporcionalidade entre estes picos diante do aumento da sílica na síntese dos compósitos.

Os picos referentes ao carbono se devem a fita adesiva de carbono dupla face utilizado no *stub* e o ouro é observado devido ao recobrimento metálico do material semiconductor. Já os demais picos (cloro, cálcio, sódio, potássio e magnésio) são referentes a uma possível contaminação no pré-tratamento das amostras no momento da secagem em *overnight*.

4.1.3. Medidas de área superficial, porosidade e tamanho médio de poros

As reações fotocatalíticas dependem diretamente da disponibilidade de sítios ativos acessíveis na superfície do fotocatalisador, ou seja, quanto maior for a área superficial maior será o número de sítios ativos acessíveis, resultando em maior reatividade (Blin et al., 2012). Deste modo, torna-se indispensável a investigação a respeito da superfície do material como: área superficial, porosidade, tamanho e volume médio dos poros.

A **Figura 23** apresenta as isotermas de todos os fotocatalisadores sintetizados neste trabalho. A isoterma, junto à sua histerese, age como uma “impressão digital” da estrutura dos poros. Segundo a classificação da IUPAC (**Anexo 3 e 4**), podemos afirmar que os fotocatalisadores que possuem TiO₂ em sua estrutura apresentam isoterma do tipo IV, característica de materiais mesoporosos com diâmetro médio de poros entre 2 e 50 nm (IUPAC, 1985). Isso pode ser confirmando com os de valores de diâmetro médio de poros exibidos na **Tabela 4**. Vale ressaltar, que estruturas mesoporosas contribuem com os efeitos difusionais dos reagentes sobre a superfície do material, tornando-o mais eficiente fotocataliticamente. Já os perfis das histereses apresentadas, assemelham-se ao tipo H2, que correspondem a estruturas mesoporosas complexas, na qual a distribuição do tamanho de poros e sua forma não estão bem definidas. A sílica por sua vez, apresentou isoterma e histereses de tipo I, característicos de materiais microporosos compostos por aglomerados de partículas esferoidais com estreita distribuição de tamanho (IUPAC, 1985).

Figura 23- Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio dos fotocatalisadores sintetizados: a) W50, b) W50S25, c) W50S50, d) W50S75 e e) SiO₂.

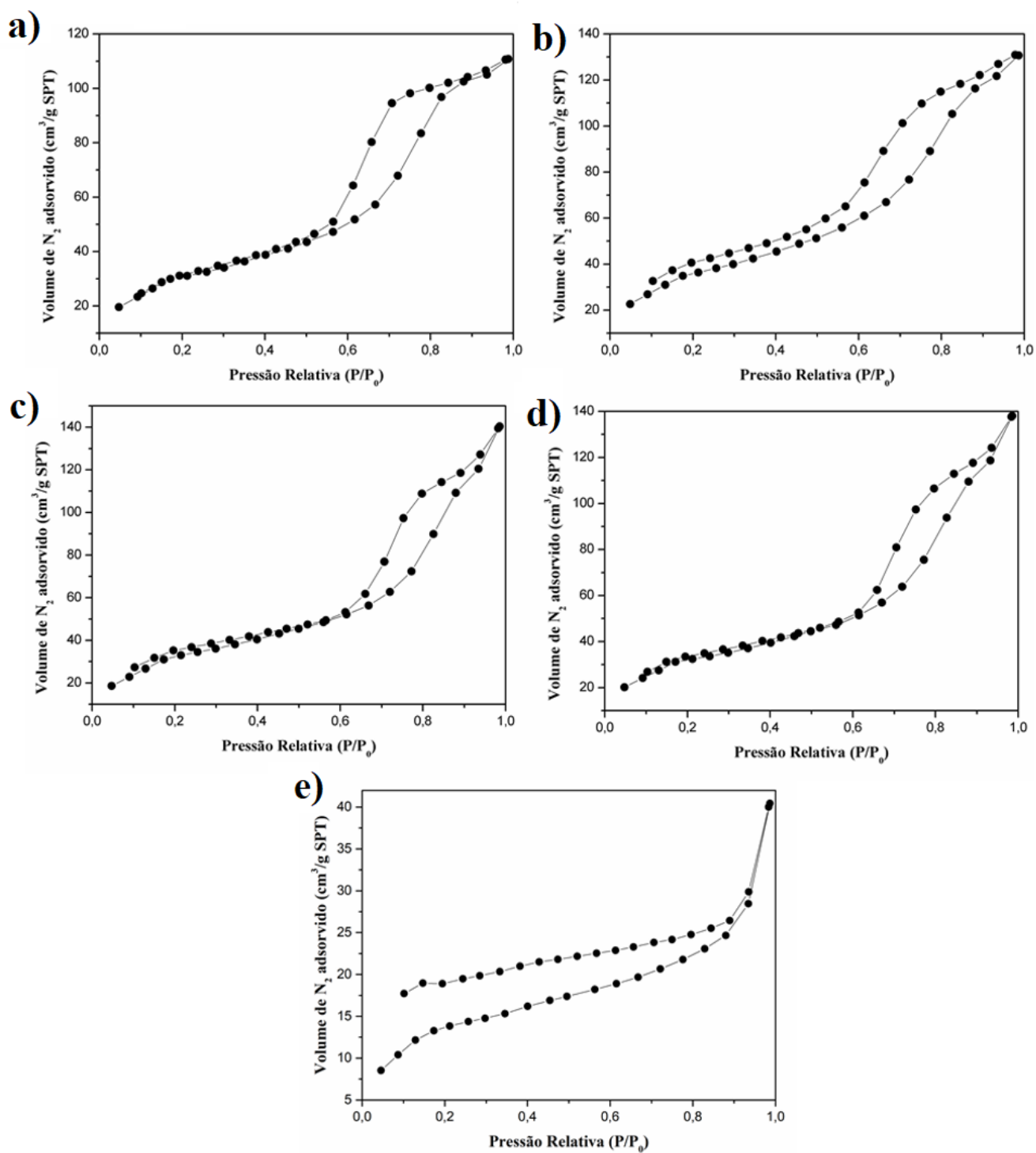


Tabela 4- Parâmetros morfológicos dos materiais sintetizados

Fotocatalisadores	Área superficial (m ² /g)	Porosidade (%)	Diâmetro médio de poros (nm)
W50	103	16,5	6,0
W50S25	130	19,5	6,0
W50S50	120	21,0	7,0
W50S75	113	20,5	8,0
SiO ₂	42,0	5,0	4,0

A **Tabela 4** apresenta os parâmetros relacionados com as propriedades de superfícies obtidas a partir das isotermas expostas na **Figura 23**. Os dados referentes à sílica corroboram com a literatura, visto que o método de Stöber produz sílica microporosa. Portanto, as nanoestruturas formadas normalmente têm baixa área de superficial (Li et al., 2013). Por outro lado, o recobrimento da sílica com TiO₂ mais uma vez pode ser evidenciado com o aumento na área superficial dos compósitos, uma vez que observou-se um acréscimo de 26% nesta propriedade para o compósito W50S25 o frente ao TiO₂ puro. Já para os compósitos W50S50 e W50S75 o aumento foi de, respectivamente, 16% e 10%. Deste modo, como visto nos resultados de MEV, os compósitos com menor teor de sílica são menos agregados, elevando assim sua área superficial.

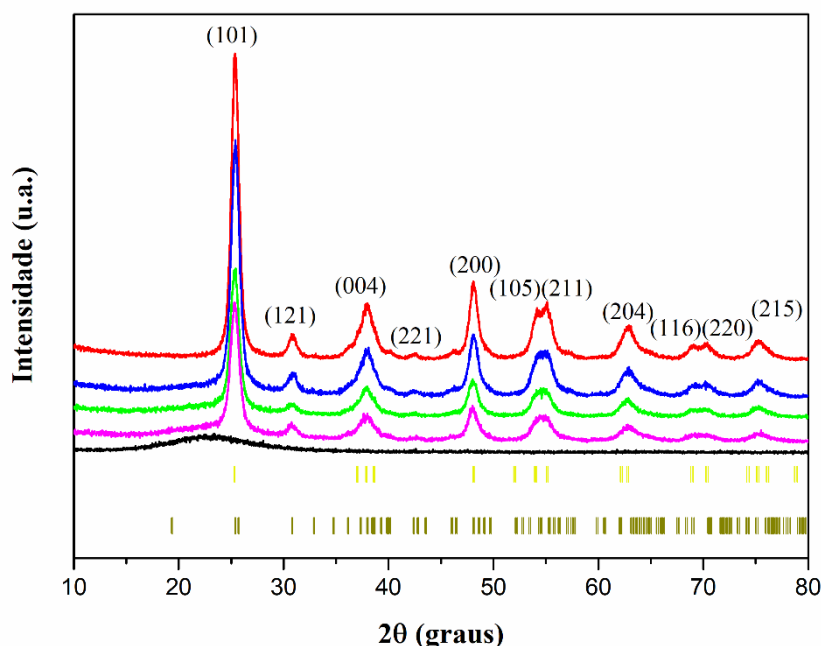
A porosidade observada também corrobora com a formação do compósito, visto que a imobilização do TiO₂ na superfície da sílica leva a formação de novos poros, resultando no aumento da porosidade e consequentemente na área superficial (Salgado e Valentini, 2015). O compósito W50S50 obteve maior porosidade dentre os demais compósitos, que pode favorecer a adsorção de reagentes em sua superfície e consequentemente elevando sua eficiência fotocatalítica.

4.1.4. Difração de raios-X (DRX)

Os difratogramas relativos aos materiais sintetizados neste trabalho estão apresentados na **Figura 24**. A identificação da estrutura e a fase cristalina referente a estes materiais foram obtidas comparando-os dados experimentais com as respectivas fichas

cristalográficas JCPDS 21-1272 (anatase), 29-1360 (broquita) e 21-1276 (rutilo) (*Anexo 5 A, B e C*).

Figura 24- Difratoograma de raios-X dos óxidos: (—)SiO₂, (—)W50, (—)W50S25, (—)W50S50, (—)W50S75. Difração de Bragg referentes às fases (I) anatase e (II) broquita.



Inicialmente, é possível observar a formação de duas fases cristalinas no W50 e nos demais compósitos, tendo a anatase como fase principal e a broquita como fase secundária, não observando a formação da fase rutilo. Além disso, vale ressaltar a similaridade dos perfis de difração destes materiais, com destaque para os picos de difração bem definidos, sugerindo elevada cristalinidade em virtude do tratamento térmico utilizado durante a síntese (El-Sheikh et al., 2017). No entanto, observa-se que a intensidade dos picos diminui com o aumento da concentração de sílica, sugerindo a diminuição da cristalinidade dos compósitos, visto que a ausência de picos para a SiO₂ deve-se ao fato deste material apresentar-se não cristalino (Machado et al., 2019).

Em conformidade com a ficha cristalográfica JCPDS (21-1272) referente à fase anatase os picos presentes em 2θ igual a $25,3^\circ$; $37,9^\circ$; $48,0^\circ$; $54,0^\circ$; $55,1^\circ$; $62,7^\circ$; $68,9^\circ$; $70,3^\circ$ e $75,2^\circ$, correspondem respectivamente aos planos (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116), (220), (215), enquanto que segundo a ficha cristalográfica JCPDS (29-1360) os picos a $30,8^\circ$ e $42,3^\circ$ correspondem respectivamente aos planos cristalinos (121) e

(221) da fase broquita. No entanto, é importante considerar que o plano cristalográfico (101) correspondente ao pico 100% da fase anatase ($2\theta = 25,3^\circ$) sobrepõe-se com dois planos cristalográficos (120) e (111) referentes à broquita ($2\theta = 25,3^\circ$ e $25,7^\circ$, respectivamente) (Di Paola et al., 2013).

A presença da fase broquita nos compósitos pode ser explicada através do estudo realizado anteriormente com o W50, onde é relatada a interferência do cosolvente (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 (Machado, 2016).

4.1.4.1. Refinamento de Rietveld

Os difratogramas obtidos por DRX (**Figura 24**) foram submetidos a uma análise quantitativa e detalhada através do refinamento Rietveld. A partir delas foi possível obter informações sobre a proporção das fases cristalinas, tamanho médio e deformação de cristalitos.

Na **Figura 25** estão apresentados os difratogramas refinados pelo método Rietveld, acompanhados dos respectivos perfis de difração calculados, perfis obtidos experimentalmente, curva residual (diferença entre os dados experimentais e os calculados) e as difrações de Bragg de cada fase cristalina (Anatase e Broquita).

Conforme observado nas análises de DRX todos os materiais são bifásicos, sendo a anatase majoritária e a broquita secundária. Em virtude a isso, torna-se inviável utilizar o método de Debye-Sherrer para calcular o tamanho dos cristalitos, uma vez que o uso exclusivo de um pico de difração nos cálculos de tratamento cria incertezas consideráveis na estimativa desta propriedade. Sobretudo quando os picos 100% de cada fase cristalina se sobrepõem. (Kibombo et al, 2011). Desde modo, o tamanho e deformação média de cristalito foram calculados a partir dos dados produzidos no refinamento de Rietveld, apresentados na **Tabela 5**.

Figura 25- Difractogramas obtidos após refinamento Rietveld para os materiais: a) W50, b) W50S25, c) W50S50, d) W50S75.

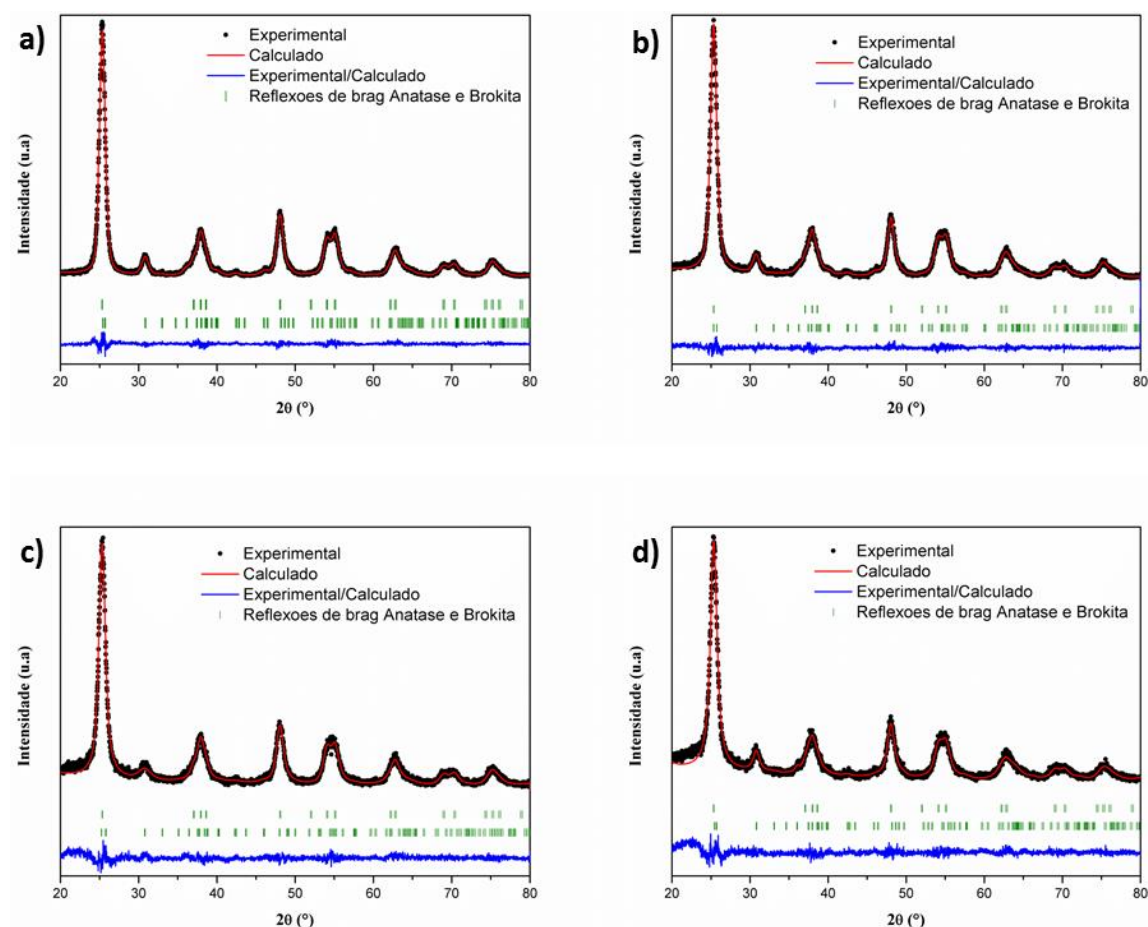


Tabela 5- Percentagem de fase cristalina, tamanho e deformação máxima média de cristalito, obtidos pelo refinamento Rietveld.

Fotocatalisador	Fase Cristalina (%)	Tamanho médio de cristalito (nm)	Deformação máxima média do cristalito (%)
W50	Anatase	76,0	32
	Broquita	24,0	14
W50S25	Anatase	75,5	27
	Broquita	25,5	15
W50S50	Anatase	70,0	22
	Broquita	30,0	9
W50S75	Anatase	73,0	6
	Broquita	27,0	10

Estudada anteriormente pelo nosso grupo (Machado, 2016), a interferência do cosolvente (acetona) de hidrólise do precursor de titânio favoreceu a formação da fase secundária broquita, mesmo quando utilizada na síntese dos compósitos $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$. Contudo, não houve uma tendência clara na formação de uma das fases cristalinas do TiO_2 com a adição da sílica. O compósito W50S50 apresentou a maior percentagem de broquita dentre os materiais sintetizados, aumento de 25% em comparação com o óxido puro W50. Os demais compósitos apresentaram proporções similares das fases cristalinas.

Entre os compósitos o tamanho médio de cristalito, em ambas as fases cristalinas, reduziu com o aumento da concentração de sílica na estrutura. A redução mais expressiva foi observada para o compósito W50S75, que apresentou contração da fase anatase superior a cinco vezes ao do óxido puro. Isto sugere que a presença da sílica inibe os processos de crescimento e difusão superficial das nanopartículas de TiO_2 , devido à curvatura da superfície da sílica e a formação de ligações interfaciais entre os óxidos (Li et al, 2013; Machado, 2019).

A deformação máxima média obedece ao perfil contrário do tamanho médio de cristalito. Isto já era esperado visto que as ligações interfaciais danificam os cristais de anatase e broquita. Segundo Staykov (Staykov, 2017), a forte ligação Si-O-Ti na interface do compósito tenciona a rede cristalina do TiO_2 podendo alterar a esfera de coordenação inicial do Ti^{4+} , passando de seis para cinco O^{2-} coordenados. Logo, o aumento da concentração da sílica na estrutura do TiO_2 leva a um aumento na tensão da rede cristalina que por sua vez eleva a deformação média do material.

Diante de todos os resultados observados é importante verificar a confiabilidade do ajuste realizado pelo refinamento Rietveld. Para um refinamento satisfatório a razão (S) dos fatores R_{wp} e R_{exp} deve ser igual ou inferior a dois (Kim et al., 2015). Na **Tabela 6** são apresentados os indicadores estatísticos referentes a confiabilidade do refinamento realizado neste trabalho. Observa-se que 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 6- Fatores de confiabilidade do refinamento Rietveld.

Fotocatalisador	R _b	R _f	R _{wp}	R _{exp}	S
W50	1,17	0,78	11,0	9,46	1,16
W50S25	2,82	1,05	11,7	9,85	1,18
W50S50	2,13	1,13	16,8	12,8	1,31
W50S75	4,23	1,74	19,0	13,8	1,37

4.1.5. Espectroscopia Raman

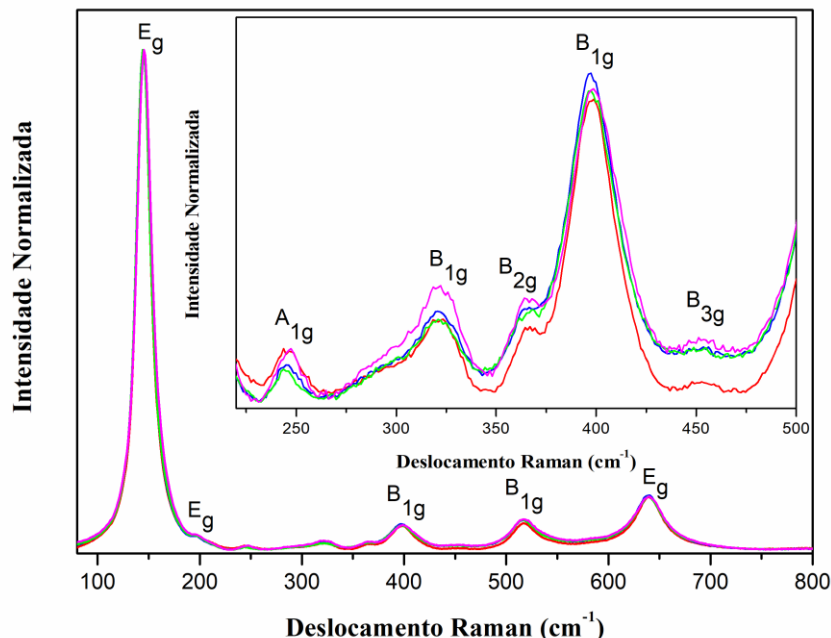
A espectroscopia Raman, assim como a espectroscopia do infravermelho, são técnicas que permitem identificar materiais orgânicos e inorgânicos, fornecendo informações químicas e estruturais do material (Sekiya et al., 2001).

Uma vez identificadas por DRX as fases cristalinas dos materiais sintetizados no presente trabalho, na análise do espectro Raman (**Figura 26**) deve-se levar em consideração os grupos pontuais de cada estrutura presente.

A fase anatase, majoritária, possui estrutura tetragonal de grupo pontual D_{4h} (**Anexo 6**). A análise de grupo indica a presença de 15 modos óticos com representação irreduzível dos modos vibracionais ($1A_{1g} + 1A_{2u} + 2B_{1g} + 1B_{2u} + 3E_g + 2E_u$). Dentre elas, seis ($A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_g$) modos ativos no Raman e três ($1A_{2u} + 2E_u$) modos ativos no infravermelho (Sério et al., 2011).

A fase broquita de estrutura ortorrômbica possui o grupo pontual D_{2h} (**Anexo 7**) com 69 modos óticos com representação irreduzível ($9A_{1g} + 9B_{1g} + 9B_{2g} + 9B_{3g} + 9A_{1u} + 8B_{1u} + 8B_{2u} + 8B_{3u}$). Sendo 36 Raman ativas ($9A_{1g} + 9B_{1g} + 9B_{2g} + 9B_{3g}$), enquanto 24 são ativas no infravermelho ($8B_{1u} + 8B_{2u} + 8B_{3u}$) e 9 ativas ($9A_{1u}$) simultaneamente em ambas (Tompsett et al., 1995; Su et al., 2008).

Figura 26- Espectro Raman dos materiais sintetizados. (—)W50, (—)W50S25, (—)W50S50, (—)W50S75. Inseto: bandas a 245 cm^{-1} , 321 cm^{-1} , 365 cm^{-1} e 452 cm^{-1} atribuídas à fase broquita.



Os modos ativos correspondentes a fase anatase estão localizados em 144 cm^{-1} (E_g), 197 cm^{-1} (E_g), 399 cm^{-1} (B_{1g}), 513 cm^{-1} (A_{1g}), 519 cm^{-1} (B_{1g}) e 639 cm^{-1} (E_g) (Sekiya et al., 2001). Para as amostras analisadas, cinco destas bandas principais são observadas na região de 144 cm^{-1} (E_g), 198 cm^{-1} (E_g), 399 cm^{-1} (B_{1g}), 519 cm^{-1} (B_{1g}) e 640 cm^{-1} (E_g). O modo A_{1g} em 513 cm^{-1} pode não ter sido visualizado, devido à baixa intensidade somada a sobreposição do modo B_{1g} mais intenso próximo a 519 cm^{-1} (Iliev et al., 2013; Fang et al., 2015).

No inserto da **Figura 26** entre 200 e 500 cm^{-1} são observadas quatro bandas sutis atribuídas a fase broquita em 245 cm^{-1} (A_{1g}), 321 cm^{-1} (B_{1g}), 365 cm^{-1} (B_{2g}) e 452 cm^{-1} (B_{3g}). A banda de maior intensidade referente a esta fase encontra-se próximo a 153 cm^{-1} (A_{1g}), no entanto a mesma pode estar sobreposta a banda de anatase em 144 cm^{-1} (E_g) e por isso influenciando na largura do modo Raman (E_g) (Yin et al., 2007; Sahoo et al., 2009).

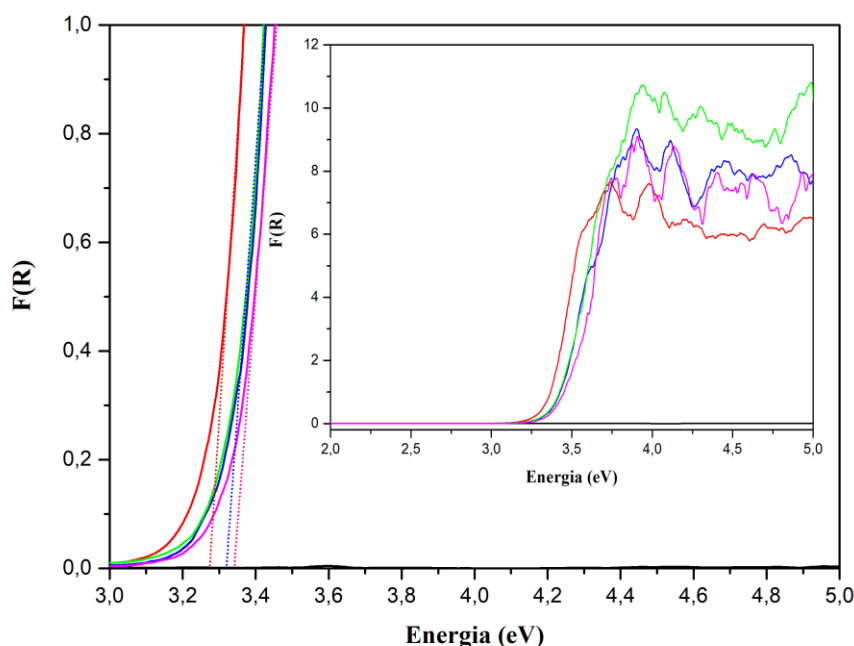
Desta forma, nota-se que os resultados obtidos pela espectroscopia Raman corroboram com os dados de DRX, uma vez que a fase majoritária (anatase) apresenta bandas mais proeminentes, enquanto a fase secundária apresenta bandas menos intensas.

Além disso, nos parâmetros experimentais da técnica não foi possível observar nenhum sinal referente aos modos vibracionais da sílica (Herández et al., 2018; Li et al., 2019).

4.1.6. Espectroscopia UV-vis por reflectância difusa

Os espectros de reflectância difusa, convertidos em função de Kubelka-Munk vs. energia dos fótons são apresentados na **Figura 27**. A partir desses espectros foi possível estimar a energia de *band gap* (E_g) através da extrapolação do segmento linear até o eixo x. Desta forma, o ponto em que a reta intercepta o eixo das abscissas (energia do fóton) indica o valor de E_g .

Figura 27- Espectros de reflectância difusa ampliado em função de Kubelka-Munk, junto ao segmento linear usado na determinação dos valores de E_g . Inseto: Espectro de reflectância difusa sem ampliação para os materiais sintetizados: (—)SiO₂, (—)W50, (—)W50S25, (—)W50S50, (—)W50S75.



Os valores de E_g estimados para os materiais sintetizados foram as seguintes: 3,25 eV para o W50, 3,32 eV para o W50S25 e W50S50, e 3,35 eV para o W50S75. Dados que corroboram com a literatura, visto que o TiO₂ puro possui forte absorção na região do UV com E_g próximo a 3,2 eV (Neto et al, 2017). Para os compósitos sintetizados o E_g estimado foi ligeiramente superior, fato possivelmente relacionado a mistura de estados

eletrônicos dos dois materiais, destacando que a sílica amorfa possui um E_g maior que 8,0 eV (Nekrashevich e Gritsenko, 2014; Machado et al, 2019), não sendo possível observá-la no espectro devido ao limite de detecção do espectrofotômetro utilizado.

4.2. Atividade fotocatalítica

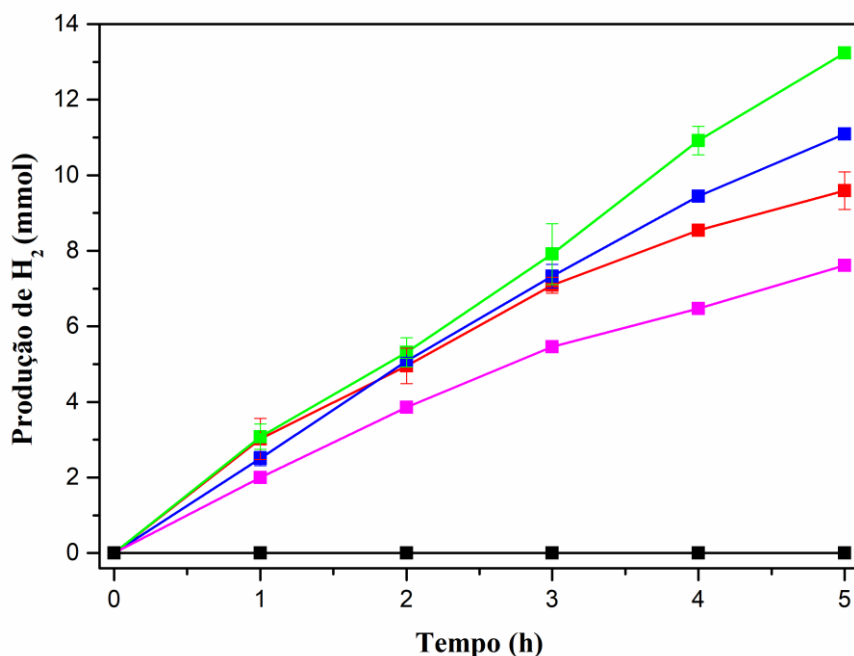
Conhecidas as propriedades morfológicas e ópticas dos materiais sintetizados neste trabalho, a atividade fotocatalítica foi avaliada e comparada através da produção fotocatalítica de hidrogênio sob irradiação UV-vis em escala de bancada (**Figura 13**). Em seguida, o fotocatalisador mais eficiente foi identificado e testado seu potencial de reuso. Na sequência, o mesmo compósito junto ao óxido puro foram submetidos a produção de hidrogênio sob irradiação solar simulada (**Figura 16**). Por fim, este compósito foi submetido a experimentos de produção de H_2 utilizando o glicerol como reagente de sacrifício alternativo.

4.2.1. Estudo em escala de bancada

O desempenho fotocatalítico na produção de hidrogênio dos compósitos sintetizados foi avaliado em um reator de capacidade total de 1,5 L. Nestes ensaios, 750 mL foram destinados para solução com o fotocatalisador disperso. A capacidade complementar do reator de 750 mL, foi atribuído ao *headspace*, volume responsável por armazenar o gás hidrogênio gerado durante o processo, seguindo procedimento proposto por Oliveira (Oliveira., 2015) e adaptado pelo próprio autor (Machado, 2016).

Observa-se, na **Figura 28**, que os compósitos sintetizados obtiveram melhores resultados na produção de H_2 que o óxido puro W50, exceto o W50S75. O compósito mais eficiente, W50S50, produziu aproximadamente 13,5 mmols de H_2 , desempenho superior de 40% frente ao W50 que produziu cerca de 9,6 mmols. Já o W50S25, com 11,0 mmols, conseguiu produzir aproximadamente 14% mais mols de H_2 frente ao W50. No entanto, o oposto foi observado para o compósito com maior proporção de sílica na estrutura, W50S75, que obteve produção 20% menor que o óxido puro. Além disso, vale ressaltar que a sílica pura também foi submetida aos ensaios de produção de H_2 , porém nenhum gás foi formado em 5 horas de reação, assim como a solução com apenas Pt, sem fotocatalisador.

Figura 28- Produção fotocatalítica de hidrogênio vs. tempo de reação para os materiais (—)SiO₂, (—)W50, (—)W50S25, (—)W50S50, (—)W50S75



A **Tabela 7** representa um quadro resumo onde está apresentado alguns parâmetros morfológicos obtidos de todos compósitos sintetizados neste trabalho junto a taxa específica de produção de hidrogênio (TEPH), calculada a partir da Equação 15. Nela também se encontra os resultados de outros materiais da literatura com suas respectivas referências.

Diante dos resultados gerais exibidos na **Tabela 7**, observa-se que produção de H₂ foi favorecida para o compósito W50S50 que possui a maior composição cristalina heterofásica anatase/broquita. Possivelmente, devido ao potencial catódico da banda de condução da fase broquita ser mais negativo que o da fase anatase que favorece energeticamente a redução dos prótons na produção de H₂ (Tay et al., 2013; Patrocínio et al., 2015; Machado, 2016).

Tabela 7- Parâmetros morfológicos e óticos obtidos nas caracterizações dos materiais sintetizados junto as respectivas taxas específicas de produção de hidrogênio (TEPH).

Fotocatalisadores	Fase Cristalina (%)	Tamanho médio de cristalito (nm)	Tamanho médio de partícula (µm)	Área superficial (m ² /g)	Volume de poro (mL/g)	Energia de <i>band-gap</i> (eV)	TEPH (mmol h ⁻¹ g ⁻¹)	Referências
W50	76,0 (A) 24,0 (B)	32 14	0,7	103	0,17	3,25	24,0	*
W50S25	75,5 (A) 25,5 (B)	27 15	0,5	130	0,20	3,35	27,0	*
W50S50	70,0 (A) 30,0 (B)	22 9	0,4	120	0,22	3,35	32,5	*
W50S75	73,0 (A) 27,0 (B)	6 10	0,4	114	0,21	3,40	19,0	*
SiO ₂	-	-	0,2	42,0	0,05	>8,0**	0	*
TiO ₂ /SiO ₂	100 (A)	10	-	70	-	3,3	13,5	Machado et al., 2019
Nb ₂ O ₅	-	30	-	84	-	3,0	4,6	Lin et al., 2011
CuO/ZnO	wurtzita	-	10-20	11,3	-	-	1,7	Liu et al., 2011

(A) e (B) são referentes a fase anatase e broquita, respectivamente.

* resultados do presente trabalho ** valor segundo Nekrashevish e Gritsenko (2014).

Outro fator que sugere o elevado desempenho deste compósito pode ser atribuído aos parâmetros morfológicos como: elevada área superficial, tamanho de cristalito e tamanho de partícula menores em relação aos demais compósitos, exceto para o W50S75. Pois, conforme observado nas fotomicrografias de MEV, este compósito possui excesso de sílica livre em sua composição, a qual não possui atividade fotocatalítica na produção de H₂.

Em estudo inicial publicado pelo grupo (Machado et al., 2019), foram produzidos 5,5 mmols de H₂, equivalente a 13,6 mmol g⁻¹ h⁻¹ de TEPH, usando um compósito TiO₂/SiO₂ puramente anatase e composição aproximada em 80% de TiO₂ e 20% de SiO₂. Empregando as mesmas condições experimentais deste trabalho torna indiscutível uma melhora de aproximadamente duas vezes e meia no desempenho fotocatalítico de produção de H₂ do compósito bifásico W50S50.

Com relação a outros materiais capazes de catalisar a produção de H₂ por via fotocatalítica, Lin e colaboradores (Lin et al., 2011) estudaram a eficiência do óxido de nióbio (Nb₂O₅) envolvendo a deposição de diferentes metais (Pt, Au e Cu) como cocatalisadores. Os pesquisadores empregaram uma lâmpada de halogênio de 400W como fonte de radiação e uma solução composta com 20% de metanol. Alcançaram uma TEPH de 4,6 mmol h⁻¹g⁻¹ com a platina fotodepositada na superfície Nb₂O₅. Visto que este foi o melhor resultado obtido neste estudo frente aos demais cocatalisadores, o W50S50 obteve uma TEPH sete vezes superior ao valor reportado por esses autores.

Liu e colaboradores (Liu et al., 2011) em estudo envolvendo CuO fotodepositado na superfície do ZnO, obtiveram, nas melhores condições, uma TEPH de 1,7 mmol h⁻¹g⁻¹. Neste estudo, o material foi disperso em uma solução contendo 10% de metanol e irradiado por uma lâmpada de vapor de mercúrio de 400W. Apesar da concentração do reagente de sacrifício ser inferior à utilizada neste trabalho, com o compósito W50S50 obteve uma TEPH muito superior à alcançada pelos compósitos de CuO/ZnO.

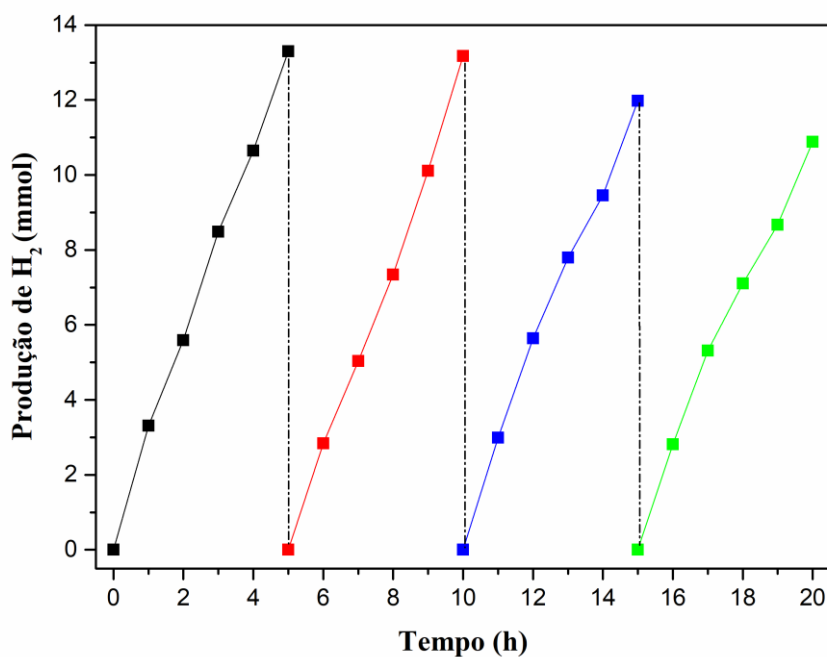
Deste modo, constatou-se que devido as alterações morfológicas ocasionadas pela imobilização do TiO₂ na superfície da sílica, o compósito W50S50 resultou no fotocatalisador promissor com melhor desempenho na produção fotocatalítica de hidrogênio gasoso. Logo, o compósito foi utilizado nos ensaios subsequentes para avaliar sua eficiência em diferentes condições.

4.2.2. Ensaio de Reuso

Um fotocatalisador efetivamente eficiente necessita apresentar a capacidade de se manter em atividade por vários ciclos operacionais, sem perder a regularidade na sua taxa de produção. Neste sentido, o estudo sobre a rotatividade no emprego de um fotocatalisador é de extrema importância para o levantamento de informações sobre sua estabilidade em condições de reuso. Este processo consiste na avaliação da reprodutibilidade da ação catalítica do material 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 29** apresenta a quantidade de H_2 produzida pelo fotocatalisador W50S50 em três ciclos consecutivos de cinco horas cada.

Figura 29- Quantidade de H_2 produzido pelo fotocatalisador W50S50 em quatro ciclos de reuso: (■) 1º ciclo; (■) 2º ciclo; (■) 3º ciclo; (■) 4º ciclo;



Na **Figura 29** observa-se excelente estabilidade na produção de H_2 , que mantém um padrão regular de comportamento ascendente, para cada ciclo individualmente ao longo das 20 horas de ensaio. Porém, nota-se também um sutil decréscimo na produção final quando comparada ao primeiro ciclo.

A partir dos dados obtidos, apresentados na **Figura 29**, foi possível transcrevê-los para a **Tabela 8**, onde estão apresentados o número de mols de H₂ produzidos junto às respectivas TEPH estimadas em cada ciclo de reuso. Constatou-se uma redução na produção de aproximadamente 18% entre o primeiro e o último ciclo. A TEPH inicial de 32,0 mmol h⁻¹g⁻¹ caiu para 26,0 mmol h⁻¹g⁻¹ no último ciclo, enquanto que no segundo ciclo obteve-se 31,0 mmol h⁻¹g⁻¹, um valor praticamente equivalente ao do primeiro ciclo.

Tabela 8- Quantidade em mmol de H₂ produzido, taxa específica de produção de H₂ (TEPH), pH inicial e final para cada ciclo no ensaio de reuso.

Ciclo	n (mmols)	TEPH (mmol h ⁻¹ g ⁻¹)	pH inicial	pH final
Primeiro	13,5	32,0	6,17	5,78
Segundo	13,0	31,0	6,20	5,38
Terceiro	12,0	28,5	6,15	4,45
Quarto	11,0	26,0	6,15	4,30

A redução observada na produção de H₂ ao longo do ensaio de reuso pode ser atribuída ao consumo do reagente de sacrifício. O metanol, álcool primário, quando oxidado se converte de forma consecutiva em formaldeído e ácido metanoico (ácido fórmico) (McMurry., 2011). Neste sentido, o pH após o final de cada ciclo foi monitorado na finalidade de verificar, qualitativamente, a presença do ácido fórmico.

Diante dos valores observados na **Tabela 8**, nota-se que em todos os ciclos de reuso houve redução do pH inicial, principalmente no terceiro e quarto ciclos, onde observa-se uma redução mais significativa no pH final, bem como da TEPH. Deste modo, é possível apontar que o metanol ao longo da reação fotocatalítica é oxidado a ácido fórmico, diminuindo assim sua disponibilidade como reagente de sacrifício, e consequentemente reduzindo a eficiência da produção de H₂ ao longo do tempo de reação (Oliveira., 2015).

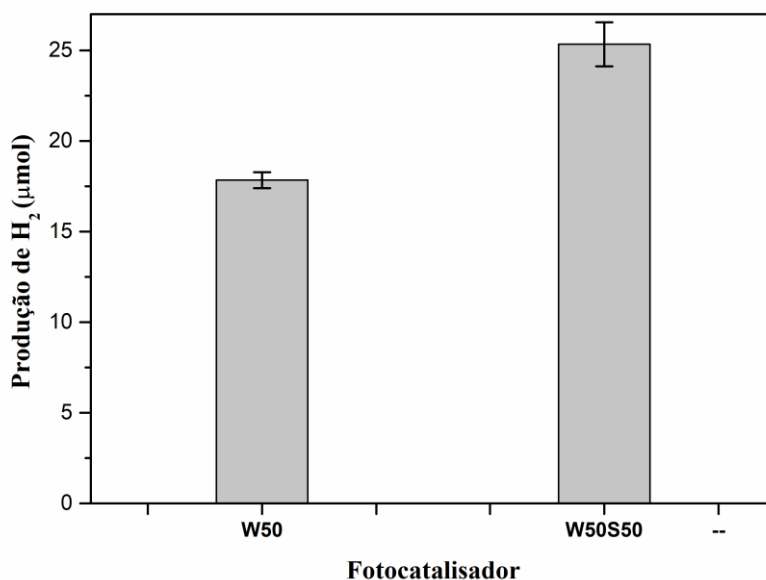
4.2.3. Estudo empregando um simulador solar

Apesar da absorção em 370 nm do compósito W50S50, estes ensaios foram realizados de modo a complementar os estudos de sua eficiência. Visto a melhora significativa na produção fotocatalítica de H_2 sob radiação UV, torna-se indispensável novas informações sobre o desempenho deste material sob radiação solar, dado a abundância e a disponibilidade deste recurso.

As mesmas condições experimentais do item anterior (4.2.1) foram mantidas, apesar da escala reduzida aproximadamente dez vezes. Os ensaios foram realizados utilizando radiação colimada de uma lâmpada de xenônio de 300 W filtrada por uma lente AM1,5. Nestes experimentos, além do compósito W50S50 o óxido puro W50, com absorção próxima a 380 nm, foi utilizado para fins comparativos.

A **Figura 30** apresenta a quantidade de H_2 produzida acompanhada com os respectivos desvios padrão para cada fotocatalisador utilizado por meio do simulador solar.

Figura 30- Quantidade de H_2 produzido em μmol s pelos fotocatalisadores W50 e W50S50 pela radiação solar simulada.



Como apresentado na **Figura 30**, verifica-se que o compósito W50S50 mantém a produção elevada frente ao óxido puro. Equitativamente ao observado no item 4.2.1, o desempenho do compósito é aproximadamente 40% superior. Embora a absorção deste material seja sutilmente deslocada para região de maiores energias (**Tabela 7**), sua

produção em cinco horas de reação foi de 25 μmol contra 18 μmol do óxido puro, o equivalente a TEPH de 66,6 e 48,0 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$, respectivamente.

Em vista disso, fica claro que o sinergismo entre os dois óxidos favorece a atividade fotocatalítica de produção de H_2 . Mesmo com o sutil deslocamento para o azul (deslocamento hipsocrômico) observado no espectro de reflectância difusa (**Figura 27**), com o compósito mediando processo fotocatalítico em simulador solar obteve-se resultado superior ao do alcançado usando o óxido puro.

No entanto, comparando esses compósitos com outros materiais reportados na literatura, observa-se a existência de outras associações capazes de promover o deslocamento batocrômico (deslocamento para o vermelho) da banda de absorção do catalisador, favorecendo a absorção do material na região do visível. Como exemplo, o estudo de Xu e colaboradores (Xu et al., 2016), que associaram o ZnO ao óxido de grafeno reduzido (RGO) e avaliaram sua eficiência na produção de H_2 . Neste caso, não houve a fotodeposição de um cocatalisador. O compósito foi disperso em uma solução aquosa contendo 10% de metanol, sendo irradiado por uma lâmpada de xenônio de 300W. A melhor TEPH alcançada neste estudo foi de 4,35 $\text{mmol g}^{-1} \text{h}^{-1}$, valor amplamente superior ao alcançado quando foi empregado o catalisador W50S50 em condições similares. Isto certamente ocorre em virtude da baixa absorção de radiação visível por parte deste material.

Em outro estudo feito por Zhou e colaboradores (Zhou et al., 2014), avaliou-se o desempenho de produção de H_2 a partir do TiO_2 autodopado (TiO_2 black), material que possui boa absorção na região do visível. Em um sistema contendo este catalisador com 1% (m/m) de Pt fotodepositada, disperso em solução aquosa contendo 20% de metanol e irradiado por uma lâmpada de xenônio de 300W filtrada por uma lente AM 1,5, obteve uma TEPH de aproximadamente 0,14 $\text{mmol g}^{-1} \text{h}^{-1}$, um valor cerca de duas vezes superior ao alcançado usando o W50S50.

Diante dos comparativos feitos e sabendo que cerca de 43% da radiação solar incidente na biosfera ocorre na região do visível, vale ressaltar a importância dos meios que possibilitam ao material em estudo, melhor absorção nesta região (Kumar e Devi, 2011).

4.2.4. Avaliação do glicerol como reagente de sacrifício.

A produção fotocatalítica de gás hidrogênio a partir do glicerol como reagente de sacrifício está apresentada na **Figura 31**. No gráfico é exibido o efeito da concentração de glicerol na quantidade de H₂ produzido durante cinco horas de reação utilizando o compósito W50S50. Em seguida, na **Tabela 9**, encontra-se os respectivos valores de produção em TEPH.

Figura 31- Produção final de H₂ em diferentes concentrações de glicerol após cinco horas de reação.

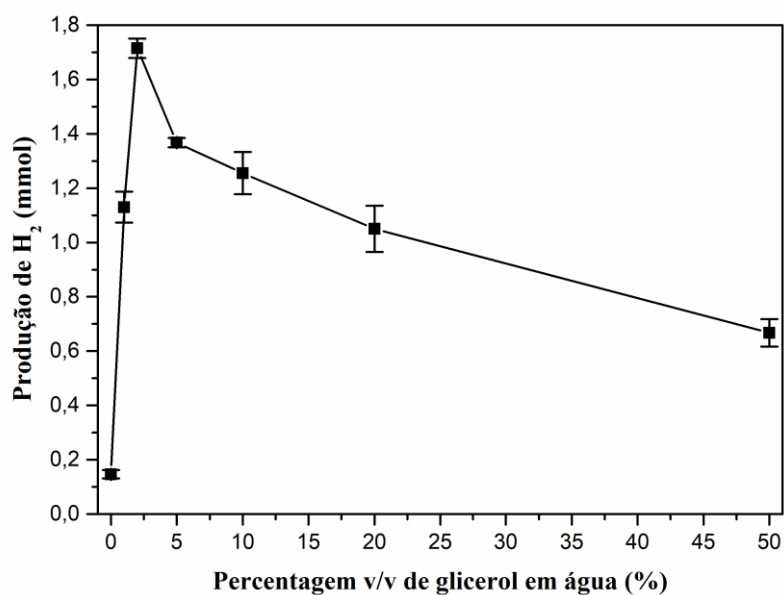


Tabela 9- Número de mols produzidos e taxa específica de produção de hidrogênio (TEPH) calculados a partir dos ensaios realizados.

Concentração de glicerol (%)	mmol	TEPH (mmol h ⁻¹ g ⁻¹)
0	0,15	0,45
1	1,10	2,55
2	1,75	4,20
5	1,40	3,30
10	1,30	3,10
20	1,10	2,60
50	0,65	1,45

Os resultados mostram que a produção de H_2 é maior em baixas concentrações de glicerol, obtendo o máximo de 1,75 mmols com 2% v/v, reduzindo gradativamente a produção com o aumento da concentração. A solução 0% de glicerol equivale a solução com 100% de água deionizada, cujo ensaio demonstrou a capacidade do compósito W50S50 em produzir H_2 sem reagente de sacrifício.

O efeito prejudicial da concentração do glicerol acima do valor ótimo pode ser atribuído a viscosidade da solução. O glicerol apresenta viscosidade dinâmica de 1,5 Pa s contra apenas 1,0 mPa s da água, ambas a 20°C (Lide, 2016), mesma temperatura mantida durante os ensaios. Durante os experimentos foi observado o aumento da viscosidade da solução com a adição do glicerol, a ponto de dificultar a suspensão do fotocatalisador, ainda sob agitação vigorosa, inviabilizando a reação fotocatalítica com a deposição do material no fundo do reator. Além disso, também pode ser atribuído a viscosidade do glicerol a redução da mobilidade das espécies químicas responsáveis no processo fotocatalítico na produção de H_2 (Blanco e Champeney, 2006).

Outros pesquisadores sugeriram que após atingir a concentração ideal, o aumento adicional na concentração de glicerol diminui a atividade devido a saturação dos sítios ativos dos fotocatalisadores (Strataki et al, 2007; Lalitha et al 2010). Esses motivos mencionados sugerem ser as principais causas que levam à diminuição na evolução de H_2 , após a concentração ideal de glicerol de 2% v/v.

Em comparação com outros estudos empregando diferentes materiais, Sang e colaboradores (Sang et al., 2012) avaliaram uma serie de compósitos core@shell baseado no $ZnO@ZnS$. Empregando uma lâmpada de vapor de mercúrio de 400W como fonte de radiação sobre uma solução aquosa contendo 7% de glicerol, como reagente de sacrifício, alcançaram uma TEPH de 2,6 mmol $h^{-1}g^{-1}$. Visto que este foi o melhor resultado obtido neste estudo frente aos demais compósitos, o W50S50 obteve uma TEPH cerca de 62% superior ao valor reportado por esses autores. Peng e colaboradores (Peng, et al., 2015), investigando a eficiência de produção de H_2 empregando o sulfeto de cádmio e zinco ($Cd_{0,5}Zn_{0,5}S$) disperso em uma solução aquosa contendo 10% de glicerol e irradiado por uma lâmpada de vapor de mercúrio de 250W, em seu melhor resultado obtiveram uma TEPH de 0,38 mmol $h^{-1}g^{-1}$, aproximadamente 9% da obtida empregando o W50S50.

Diante das comparações fica evidente que o estudo da concentração ideal do glicerol é fundamental para bom desempenho na produção fotocatalítica de H_2 . Assim, o

uso do glicerol como reagente de sacrifício junto ao compósito em questão (W50S50) pode ser uma alternativa promissora para a produção de H_2 .

5. Conclusão

Os compósitos de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ sintetizados pelo método sol-gel modificado, utilizando a acetona como cosolvente de hidrólise, foram obtidos com sucesso. O revestimento das nanopartículas de SiO_2 pelo TiO_2 foi comprovado por espectros de infravermelho e energia dispersiva, além das imagens de microscopia eletrônica de varredura. Além disso, as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura revelaram que o formato esférico das nanopartículas do compósito ficou mais regular em virtude da imobilização do TiO_2 sobre a superfície da sílica de Stober. Vale ressaltar também, que o tamanho médio das nanopartículas dos compósitos ficou mais uniforme com ligeira redução em relação ao tamanho dos óxidos puros que o constituem.

As isotermas de adsorção e dessorção de N_2 demonstraram que os compósitos sintetizados são materiais mesoporosos com tamanho médio de poro entre 3 a 4 nm com aproximadamente 20% de porosidade, porém sem distribuição e forma definida. A área superficial calculada através do método BET registrou um aumento de aproximadamente 26% dos compósitos em relação ao óxido não revestido (puro).

Os difratogramas junto aos espectros Raman revelaram materiais 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 os compósitos mantiveram uma proporção de aproximadamente 75 e 25% de fase anatase e broquita, respectivamente. O tamanho médio do cristalito também sofreu alterações pela síntese proposta, em ambas as fases cristalinas houve a redução do tamanho médio com o aumento da concentração de sílica na estrutura. Isto sugere que a presença da sílica iniba os processos de crescimento e difusão superficial das nanopartículas de TiO_2 , devido à curvatura da superfície da sílica e a formação de ligações interfaciais entre os óxidos.

A energia de *band gap* dos compósitos sintetizados foi estimada através dos espectros de reflectância difusa, convertidos em função de Kubelka-Munk pelo método direto. Os valores encontrados para os compósitos foram ligeiramente superiores ao óxido padrão (3,2 eV), o que pode estar possivelmente relacionado a mistura de estados eletrônicos dos dois materiais ($\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$), uma vez que a sílica amorfa de Stober possui um E_g maior que 8,0 eV.

Nos ensaios fotocatalíticos de produção de H_2 em escala de bancada, inicialmente, todos os materiais foram avaliados, inclusive os óxidos puros de TiO_2 e SiO_2 para fins comparativos. A sílica por não apresentar propriedades fotocatalíticas não produziu H_2 . No entanto, os compósitos de modo geral, apresentaram excelente desempenho fotocatalítico, devido a imobilização do TiO_2 na superfície do SiO_2 . Durante cinco horas de reação foi possível identificar o W50S50 como o compósito mais eficiente, produzindo aproximadamente 13,5 mmols de H_2 , desempenho superior de 40% frente ao TiO_2 puro que produziu cerca de 9,6 mmols. A elevada eficiência deste compósito pode ser atribuído aos parâmetros morfológicos como: elevada área superficial, tamanho de cristalito, tamanho de partícula menores em relação aos demais compósitos e principalmente a maior composição cristalina heterofásica anatase/broquita, uma vez que, o potencial catódico da banda de condução da fase broquita é mais negativo que o da fase anatase, favorecendo energeticamente a redução dos prótons na produção de H_2 .

Nos ensaios de reuso do compósito W50S50, o material apresentou excelente estabilidade na produção de H_2 . No entanto, observou-se uma redução de 23% entre o primeiro e o último ciclo, atribuída ao consumo do reagente de sacrifício. A TEPH inicial de $32,0 \text{ mmol h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ reduziu-se para $26,0 \text{ mmol h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ no último ciclo.

Em estudos complementares, onde foi realizada a produção fotocatalítica de H_2 em simulação solar, o compósito W50S50 manteve-se superior ao óxido puro na ordem de aproximadamente 40%. Em cinco horas de reação o compósito produziu 25 μmols contra 18 μmols do óxido puro, o equivalente a TEPH de 66,6 e 48,0 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$, respectivamente.

Por fim, o desempenho de produção de H_2 a partir do glicerol como reagente de sacrifício em diversas concentrações foi avaliado. Os resultados mostram que a produção de H_2 é maior em baixas concentrações de glicerol, reduzindo progressivamente a produção com o aumento da concentração. Isso porque devido a sua elevada viscosidade em solução, o glicerol em altas concentrações dificulta a suspensão do fotocatalisador, mesmo sob agitação vigorosa, inviabilizando a reação fotocatalítica com a deposição do material no fundo do reator. O compósito W50S50 produziu o máximo 1,75 mmols de H_2 em 2% v/v de glicerol em água em cinco hora de reação, diminuindo drasticamente seu desempenho com o aumento da concentração de glicerol na solução.

6. Propostas para trabalhos futuros

O presente trabalho permitiu a síntese e caracterização de novos compósitos baseados na sílica revestida com TiO_2 . Além disso, foi possível avaliar também o desempenho fotocatalítico desses materiais na produção de H_2 em diversas condições. Assim, os resultados aqui obtidos possibilitaram novos questionamentos e investigações a fim de se alcançar melhores resultados fotocatalíticos:

- Embora a microscopia eletrônica de varredura (MEV) possibilitou visualizar a morfologia e a calcular o tamanho médio das partículas, a microscopia eletrônica de transmissão (MET) permitiria estimar o tamanho médio da “casca” de revestimento de cada compósito;
- Implementar estudos termogravimétricos de modo a determinar melhores condições para o tratamento térmico, avaliar as temperaturas de transição de fase e a estabilidade dos compósitos;
- Determinar o ponto isoelétrico (pH_{pcz}) dos compósitos, com a finalidade de otimizar a produção fotocatalítica de H_2 através do pH ideal de reação;
- Utilizar a síntese proposta neste trabalho para obter novos compósitos $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$, com sílicas mais porosas e com elevada área superficial;
- Promover aos compósitos, novas associações com outros materiais e/ou formas de dopagem com outros elementos, no sentido de ampliar a faixa de captação de fótons, deslocando a absorção destes materiais para região do visível;
 - Realizar novos ensaios de reuso utilizando o simulador solar;
- Investigar e avaliar a produção fotocatalítica de H_2 com novos reagentes de sacrifício alternativos;
 - Analisar os produtos de degradação deste novo reagente de sacrifício;
 - Realizar ensaios de reuso;
- Propor um novo sistema fotocatalítico que permita ensaios utilizando a radiação solar;

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. <https://doi.org/10.1002/er.3211>
- AL-AZRI, Z. H. N.; CHEN, W-T.; CHAN, A, C-O.; JOVIC, V.; INA, T.; IDRIS, H.; WATERHOUSE, G. I. N.; The roles of metal co-catalysts and reaction media in photocatalytic hydrogen production: performance evaluation of M/TiO₂ photocatalysts (M=Pt, Pd, Au) in different alcohol-water mixtures. **Journal of Catalysis**, v. 329, p. 355-367, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.06.005>
- ALEV, O.; SENNIC, E.; KILINÇ, N.; ÖZTÜRK, Z. Z.; Gas Sensor Application of Hydrothermally Growth TiO₂ Nanorods. **Procedia Engineering**, v. 120, p. 1162 - 1165, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2015.08.747>
- ALFAYA, A. A. S.; KUBOTA, L. T.; A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biosensores. **Química Nova**, v. 25, n. 5, p. 835-841, 2002. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422002000500020>
- ALMEIDA, R. M.; MARQUES, A. C.; PELLI, S.; RIGHINI, G. C.; CHIASERA, A.; MATTARELLI, M.; TOSELLO, C.; GONÇALVES, M. C.; PORTALES, H.; CHAUSSEMENT, S.; FERRARI, M.; ZAMPEDRI, L. Spectroscopic assessment of sílica-titania and sílica-hafnia planar waveguides. **Philosophical Magazine**, v. 84, n. 13-16, p.1659-1666, 2004. <https://doi.org/10.1080/14786430310001644459>
- ALMEIDA, R. M.; GONÇALVES, M. C.; Crystallization of Solgel-Derived Glasses. **International Journal of Applied Glass Science**, v. 5, n. 2, p. 114-125, 2014. <https://doi.org/10.1111/ijag.12075>
- BAHNEMANN, D. W.; SCHNEIDER, J. 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>
- 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.
<https://doi.org/10.1021/ja01145a126>

BENETTI, D.; DEMBELE, K. T.; BENAVIDES, J.; ZHAO, H.; CLOUTIER, S.; CONCINA, I.; VOMIERO, A.; ROSEI, F.; Functionalized multi-wall carbon nanotubes/TiO₂ composites as efficient photoanodes for dye sensitized solar cells. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 4, p. 3555-3562, 2016.
<https://doi.org/10.1039/C6TC00800C>

BERNARDES, A. A.; BULHOSA, M. C. S.; GONÇALVES, F. F.; D'OCA, M. G.; WOLKE, S. I.; Materiais SiO₂-TiO₂ para degradação fotocatalítica de diuron, **Química Nova**, v. 34, n. 8, p. 1343-1348, 2011. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422011000800009>

BLANCO, M. C.; CHAMPENEY, D. C.; Mobility of Nickel Ions in Ethylene Glycol and Glycerol at 25°C. **Physics and Chemistry of Liquids: An International Journal**, v. 23, p. 93-100, 1991. <https://doi.org/10.1080/00319109108030638>

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.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.05.029>

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.
<https://doi.org/10.1007/s10562-014-1443-x>

BRINKER, C.; Scherer, G. W.; **Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing**. Ed^a Academic Press, 1990.

CALLISTER JR. W. D.; **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5 ed. LTC Editora, 2002.

CAO, S.; CHAN, T. S.; LU, Y. R.; SHI, X.; FU, B.; WU, Z.; LI, H.; LIU, K.; ALZUABI, S.; CHENG, P.; LIU, M.; LI, T.; CHEN, X.; PIAO, L.; Photocatalytic pure water splitting with high efficiency and value by Pt/ porous brookite TiO₂ nanoflutes. **Nano Energy**, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.104287>

CHEN, J.; HU, Y.; CAI, A.; CHENG, T.; WU, Z.; LIU, H.; BAO, X.; YUAN, P.; The mesopore-elimination treatment and silanol-groups recover for macroporous silica microspheres and its application as an eficiente support for polystyrene hydrogenation. **Catalysis Communications**, v. 111, p. 75-79, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2018.04.001>

CHEN, W-T.; CHAN, A.; AL-AZRI, Z. H. N.; DOSADO, A. G.; NADEEM, M. A.; SUN-WATERHOUSE, D.; IDRIS, H.; WATERHOUSE, G. I. N.; Effect of TiO₂ polymorph and alcohol sacrificial agent on the activity of Au/TiO₂ photocatalysts for H₂ production in alcohol-water mixtures. **Journal of Catalysis**, v. 329, p. 499-513, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.06.014>

CHENG, P.; ZHENG, M.; JIN, Y.; HUANG, Q. GU, M.; Preparation and characterization of silica-doped titania photocatalyst through sol–gel method. **Materials Letters**, v. 57, n. 20, p. 2989-2994, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(02\)01409-X](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)01409-X)

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, n. 1723, p. 1-8, 2013. <https://doi.org/10.1038/ncomms2729>

CHONG, M. N.; JIN, B.; CHOW, C. W. K.; SAINT, C.; Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. **Water Research**, v. 44, n. 10, p. 2997-3027, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.039>

CHUN, H.; YIZHONG, W.; HONGXIAO, T.; Preparation and characterization of surface bond-conjugated TiO₂/SiO₂ and photocatalysis for azo dyes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 30, n. 3-4, p. 277-285, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(00\)00237-X](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(00)00237-X)

DAGLE, V. L.; FLAKE, M. D.; LEMMON, T. L.; LOPEZ, J. S.; KOVARIK, L.; DAGLE, R. A.; Effect of the SiO₂ support on the catalytic performance of Ag/ZrO₂/SiO₂ catalysts for the single-bed production of butadiene from ethanol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 236, n. 15, p. 576-587, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.05.055>

DAI W. X.; WANG X. X.; LIU P.; XU Y. M.; LI G. S.; FU X. Z. Effects of electron transfer between TiO₂ films and conducting substrates on the photocatalytic oxidation of

organic pollutants. **The Journal of Physical chemistry B**, v. 110, n. 27, p. 13470–13476, 2006. <https://doi.org/10.1021/jp061483h>

DASKALAKI, V. M.; KONDAKIDES, D. I.; Efficient production of hydrogen by photo-induced reforming of glycerol at ambient conditions. **Catalysis Today**, v. 144, n. 1-2, p. 75-80, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.11.009>

DI PAOLA, A.; BELLARDITA, M.; PALMISANO, L. Brookite, the Least Known TiO₂ Photocatalyst. **Catalysts**, v. 3, n. 1, p. 36-73, 2013. <https://doi.org/10.3390/catal3010036>

DONG, W. B.; PAN, F.; XU, L. L.; ZHENG, M. R.; SHOW, C. H.; HU, K.; HU, G. Q.; CHEN, W.; Facile synthesis of CdS@TiO₂ core-shell nanorods with controllable shell thickness and enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation. **Applied Surface Science**, v. 349, p. 279-286, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.04.207>

EL-HAZEK, N.; LASHEEN, T. A.; EL-SHEIKH, R.; ZAKI, S. A. Hydrometallurgical criteria for TiO₂ leaching from Rosetta ilmenite by hydrochloric acid. **Hydrometallurgy**, v. 87, n. 1-2, p. 45-50, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2007.01.003>

EL-SHEIKH, S. M.; KHEDRA, T. M.; HAKKIB, A.; ISMAILA, A. A.; BADAWY, W. A.; BAHNEMANN, D. W. Visible light activated carbon and nitrogen co-doped mesoporous TiO₂ as efficient photocatalyst for degradation of ibuprofen. **Separation and Purification Technology**, v. 173, p. 258-268, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.09.034>

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) TiO₂ Nanosheets. **Advanced Materials**, v. 24, n. 16, p. 2202-2206, 2012. <https://doi.org/10.1002/adma.201104497>

FANG, H.; ZHANG, C. X.; LIU, L.; ZHAO, Y. M.; XU, H. J. Recyclable three-dimensional Ag nanoparticle-decorated TiO₂ nanorod arrays for surface-enhanced Raman scattering. **Biosensors & Bioelectronics**, v. 64, p. 434-441, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2014.09.053>

FERRARI, J. L.; LIMA, K. O.; MAIA, L. J. Q.; RIBEIRO, S. J. L.; GONÇALVES, R. R.; Structural and Spectroscopic Properties of Luminescent Er³⁺ Doped SiO₂-Ta₂O₅ Nanocomposites. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 94, n. 4, p. 1230-1237, 2011. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.04191.x>

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 TiO₂/Zn(II) phthalocyanine as photocatalyst. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 27, n. 6, p. 1094-1102, 2016. <http://dx.doi.org/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. <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/17526>

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. **Nature**, v. 238, n. 5358, p. 37-38, 1972. <https://doi.org/10.1038/238037a0>

GONDAL, M. A.; RASHID, S. G.; DASTAGEER, M. A.; ZUBAIR, S. M.; ALI, M. A.; LIENHARD, J. H.; MCKINLEY, G. H.; VARANASI, K. K.; Sol-Gel Synthesis of Au/Cu-TiO₂ Nanocomposite and Their Morphological and Optical Properties. **IEEE Photonics Journal**, v. 5, n. 3, p. 2201908-2201908, 2013. <https://doi.org/10.1109/JPHOT.2013.2262674>

GRATZEL, M. Photoelectrochemical cells. **Nature**, v. 414, p. 338-344, 2001. <https://doi.org/10.1038/35104607>

GULTOM, N. S.; ABDULLAH, H.; KUO, D-H.; Effects of graphene oxide and sacrificial reagent for highly efficient hydrogen production with the costless Zn(O,S) photocatalyst. **International Journal of hydrogen Energy**, v. 44, n. 56, p. 29516-29528, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.08.066>

GUO, N.; LIANG, Y.; LAN, S.; LIU, L.; JI, G.; GAN, S.; ZOU, H.; XU, X.; Uniform TiO₂-SiO₂ hollow nanospheres: Synthesis, characterization and enhanced adsorption-photodegradation of azo dyes and phenol. **Applied Surface Science**, v. 305, p. 562-574, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.03.136>

GUPTA, S.; TRIPATHI, M. A review of TiO₂ nanoparticles. **Chinese Science Bulletin**, v. 56, n. 16, p. 1639-1657, 2011. <https://doi.org/10.1007/s11434-011-4476-1>

HERÁNDEZ, A.; BARRIOS, M. L.; SÁNCHEZ, M. L.; Synthesis and characterization of SiO₂ particles for the development of a novel sun skin protector enriched with

- antioxidants. **Materials Today: Proceedings**, v. 13, p. 446-451, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.03.198>
- HOFFMANN, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W.; Bahnemann, D. W.; Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 1, p. 69-96, 1995. <https://doi.org/10.1021/cr00033a004>
- HONSBER, C.; BOWDEN, S. **Pveducation, 2-Properties of sunlight, Air Mass**, 2019. Disponível em: <https://www.pveducation.org/pvcdrom/properties-of-sunlight/air-mass>. Acesso em: 18/12/2019.
- HOUSECROFT, C. E. **Química Inorgânica**, 3ª Ed. Editora: LTC, Rio de Janeiro, 2006.
- IEA, *International Energy Agency*. **Data and Statistics**, 2018. Disponível em: <https://www.iea.org/statistics/?country=WORLD&year=2016&category=Key%20indicators&indicator=TPESbySource&mode=chart&categoryBrowse=false&dataTable=BALANCES&showDataTable=true>. Acesso em 16/12/2019.
- IEA, *International Energy Agency*. **World Energy Outlook 2019, Executive Summary**, 2019. Disponível em: <https://iea.blob.core.windows.net/assets/1f6bf453-3317-4799-ae7b-9cc6429c81d8/English-WEO-2019-ES.pdf>. Acesso em 16/12/2019.
- ILIEV, M. N.; HADJIEV, V. G.; LITVINCHUCK, A. P. Raman and infrared spectra of brookite (TiO₂): Experiment and theory. **Vibrational Spectroscopy**, v. 64, p. 148-152, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2012.08.003>
- IUPAC. Commission on Colloid and Surface Chemistry Including Catalysis. **Pure and Applied Chemistry**. v. 57, n. p. 603, 1985. <http://dx.doi.org/10.1351/pac198557040603>
- JIANG, P.; REN, D. B.; HE, D. P.; FU, W. S.; WANG, J.; GU, M. An easily sedimentable and effective TiO₂ photocatalyst for removal of dyes in water. **Separation and Purification Technology**, v. 122, n. 10, p. 128-132, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.10.048>
- JIANG, X. L. FU, X. L.; ZHANG, L.; MENG, S. G.; CHEN, S. F. Photocatalytic reforming of glycerol for H₂ evolution on Pt/TiO₂: Fundamental understanding the effect of co-catalyst Pt and the Pt deposition route. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 5, p. 2271-2282, 2015. <https://doi.org/10.1039/C4TA06052K>

JIN, J.; WANG, C.; REN, X-N.; HUANG, S-Z.; WU, M.; CHEN, L-H.; HASAN, T.; WANG, B-J.; LI, Y.; SU, B-L.; Anchoring ultrafine metallic and oxidized Pt nanoclusters on yolk-shell TiO₂ for unprecedentedly high photocatalytic hydrogen production, **Nano Energy**, v. 38, p. 118-126, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.05.025>

KAHNG, S.; YOO, H.; KIM, J. H.; Recent advances in Earth-abundant photocatalyst materials for solar H₂ production. **Advanced Powder Technology**, v. 31, p. 11-28, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2019.08.035>

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. <https://doi.org/10.1021/cm903472p>

KEPLER, S. O.; SARAIVA, M. F. O.; **Astronomia e Astrofísica**. Ed. Livraria da Física, Porto Alegre, p. 167, 2014.

KERMADI, S.; AGOUDJIL, N.; SALI, S.; ZOUGAR, L.; BOUMAOUR, M.; BROCH, L.; EN NACIRI, A.; PLACIDO, F.; Microstructure and optical dispersion characterization of nanocomposite sol-gel TiO₂-SiO₂ thin films with different compositions. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 145, p. 145, 145, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2015.02.110>

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, n. 13, p. 6126-6135, 2011. <https://doi.org/10.1021/jp110988j>

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. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.02.011>

KUANG, L; ZHANG, W. Enhanced hydrogen production by carbon-doped TiO₂ decorated with reduced graphene oxide (rGO) under visible light irradiation. **RSC Advances**, v. 6, p. 2479-2488, 2016. <https://doi.org/10.1039/C5RA26096E>

KUMAR, S. G.; DEVI, L. G. Review on Modified TiO₂ Photocatalysis under UV/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>

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. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(98\)00152-9](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(98)00152-9)

LAI, K.; GONG, J. J.; LIN, C. J. Self-organized TiO₂ nanotube arrays with uniform platinum nanoparticles for highly efficient water splitting. **International Journal Hydrogen Energy**, v. 37 (8), p. 6438–6446, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.01.078>

LALITHA, K.; SADANANDAM, G.; KUMARI, V. D.; SUBRAHMANYAM, M.; SREEDHAR, B.; HEBALKAR, N. Y.; Highly Stabilized and Finely Dispersed Cu₂O/TiO₂: A Promising Visible Sensitive Photocatalyst for Continuous Production of Hydrogen from Glycerol:Water Mixtures. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 114, p. 22181-22189, 2010. <https://doi.org/10.1021/jp107405u>

LEVIN, D. B.; CHAHINE, R.; Challenges for renewable hydrogen production from biomass. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 10, p. 4962-4969, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.08.067>

LI, A.; JIN, Y.; MUGGLI, D.; PIERCE, D. T.; ARANWELA, H.; MARASINGHE, G. K.; KNUTSON, T.; BROCKMANA, G.; ZHAO, J. X.; Nanoscale effects of silica particle supports on the formation and properties of TiO₂ nanocatalysts. **Nanoscale**, v. 5, p. 5854-5862, 2013. <https://doi.org/10.1039/c3nr01287e>

LI, F.; GUC, Q.; NIUB, Y.; WANG, R.; TONGA, Y.; ZHUA, S.; ZHANGA, H.; ZHANGA, Z.; WANG, X.; Hydrogen evolution from aqueous-phase photocatalytic reforming of ethylene glycol over Pt/TiO₂ catalysts: Role of Pt and product distribution. **Applied Surface Science**, v. 391, part. B, p. 251-258, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.06.046>

LI, H.; WANG, Y.; LI, Y.; ZHANG, J.; QIAO, Y.; WANG, Q.; CHE, G.; Fabrication of pollutant-resistance SERS imprinted sensors based on SiO₂@TiO₂@Ag composites for selective detection of pyrethroids in water. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 2, p. 109254, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2019.109254>

LI, W.; ZHAO, D.; Extension of the Stöber Method to Construct Mesoporous SiO₂ and TiO₂ Shells for Uniform Multifunctional Core-Shell Structures. **Advanced Materials**, v. 25, p. 142-149, 2013. <https://doi.org/10.1002/adma.201203547>

LI, X.; GUO, W.; LU, Y.; Denaturation study of bovine serum albumin induced by guanidine chloride or urea by microcalorimetry. **Frontiers of Chemistry in China**, v. 4, n. 1, p. 32-38, 2009. <https://doi.org/10.1007/s11458-009-0009-8>

LIDE, D. R.; **Handbook of Chemistry and Physics**, 87th ed., Taylor and Francis Group: Boca Raton, 2006. Disponível em: https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=WDI18hA006AC&oi=fnd&pg=PA25&ots=U-oE0NSXJu&sig=CzXHmOc8k1nRrx6Lt0nz_pNvpBE&redir_esc=y#v=onepage&q=viscosity%20of%20glycerol&f=false. Acesso em 18/12/2019.

LIN, H. H.; YANG, H. C.; WANG, W. L.; Synthesis of mesoporous Nb₂O₅ photocatalysts with Pt, Au, Cu and NiO cocatalyst for water splitting. **Catalysis Today**, v. 174, p. 106-113, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.01.052>

LIN, H. Y.; SHIH, C. Y.; Efficient one-pot microwave-assisted hydrothermal synthesis of M (M=Cr, Ni, Cu, Nb) and nitrogen co-doped TiO₂ for hydrogen production by photocatalytic water splitting. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 411, p. 128-137, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2015.10.026>

LIU, B.; LIU, L. M.; LANG, X. F.; WANG, H. Y.; LOU, X. W.; AYDIL, E. S. Doping high-surface-area mesoporous TiO₂ microspheres with carbonate for visible light hydrogen production. **Energy & Environmental Science**, v. 7, n. 8, p. 2592-2597, 2014. <https://doi.org/10.1039/C4EE00472H>

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. <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2012.02.049>

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 TiO₂ nanoparticles. **Nanotechnology**, v. 23, n. 29, 2012. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/23/29/294003>

LIU, Z.; BAI, H.; XU, S.; SUN, D. D.; Hierarchical CuO/ZnO “corn-like” architecture for photocatalytic hydrogen generation. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 36, p. 13473-13480, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.07.137>

LUEVANO-HIPOLITO, E.; MATINEZ-DE LA CRUZ, A.; LOPEZ-CUELLAR, E.; YU, Q. L.; BROUWERS, H. J. H. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of WO₃/TiO₂ for NO removal under UV and visible light irradiation. **Materials Chemistry and Physics**, v. 148, p. 208-213, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.07.034>

LUNA, A. L.; DRAGOE, D.; WANG, K.; BEAUNIER, P.; KOWALSKA, E.; OHTANI, B.; BAHENA URIBE, D.; VALENZUELA, M. A.; REMITA, H.; COLBEAU-JUSTIN, C.; Photocatalytic hydrogen evolution using Ni–Pd/TiO₂: Correlation of light absorption, charge-carrier dynamics, and quantum efficiency, **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 26, p. 14302-14311, 2017. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b01167>

LUO, M.; LU, P.; YAO, W.; HUANG, C.; XU, Q.; WU, Q.; KUWAHARA, Y.; YAMASHITA, H.; Shape and composition effects on photocatalytic hydrogen production for Pt–Pd alloy cocatalysts. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 8, n. 32, p. 20667-20674, 2016. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b04388>

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, 2012. <https://doi.org/10.5772/34849>

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 TiO₂/zinc phthalocyanine nanocomposites as photocatalysts for wastewater treatment using solar irradiation. **International Journal of Photoenergy**, Article ID 482373, 2008. <http://dx.doi.org/10.1155/2008/482373>

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. <https://pdfs.semanticscholar.org/4312/8bf084654aebde9565515bef49a34aa69f65.pdf?ga=2.180994532.2103519397.1576590327-192693383.1574289727>

MACHADO, W. A. **Caracterização e avaliação da atividade fotocatalítica de catalisadores baseados no TiO₂, sintetizados mediante hidrólise em uma mistura de solventes**. 2016. 105. Dissertação de mestrado Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia-MG. <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/17590>

MACHADO, W. A.; ALVES, H. O.; MACHADO, A. E. H.; Synthesis and Evaluation of the Photocatalytic Activity of Nanostructured Composites Based on SiO₂ Recovered by TiO₂. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, v. 11, n. 2, p. 83-90, 2019. <http://dx.doi.org/10.17807/orbital.v11i2.1347>

MANBECK, G. F.; FUJITA, E.; BREWER, K. J.; Tetra- and heptametallic Ru(II), Rh(III) supramolecular hydrogen production photocatalysts, **Journal of the American Chemical Society**, v. 139, n. 23, p. 7843-7854, 2017. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b02142>

MARCHAL, C.; COTTINEAU, T.; MÉNDEZ-MEDRANO, M. G.; COLBEAU-JUSTIN, C.; CAPS, V.; KELLER, V.; Au/TiO₂-gC₃N₄ nanocomposites for enhanced photocatalytic H₂ production from water under visible light irradiation with very low quantities of sacrificial agents, **Advanced Energy Materials**, v. 8, n. 14, p. 1702142, 2018. <https://doi.org/10.1002/aenm.201702142>

MCMURRY, J.; **Química Orgânica, combo**. 7 ed. Cengage Learning, 2011.

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. <http://dx.doi.org/10.1590/S0103-50532011000800002>

MENDONÇA, V. R.; LOPES, O. F.; AVANSI JR, W.; ARENAL, R.; RIBEIRO, C.; Insights into formation of anatase TiO₂ nanoparticles from peroxo titanium complex degradation under microwave-assisted hydrothermal treatment. **Ceramics International**, v. 45, n. 17, p. 22998-23006, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.07.345>

MOHAMED, M. M.; OSMAN, G.; KHAIROU, K. S. J.; Fabrication of Ag nanoparticles modified TiO₂-CNT heterostructures for enhanced visible light photocatalytic degradation of organic pollutants and bacteria. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, p. 1847-1859, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2015.06.018>

MOHAMMADI, S.; HARVEY, A.; BOODHOO, K. V. K. Synthesis of TiO₂ nanoparticles in a spinning disc reactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 258, p. 171-184, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.07.042>

MURADOV, N. Z.; VEZIROGLU, T. N.; From hydrocarbon to hydrogen economy. **International Journal Hydrogen Energy**, v. 30, n. 3, p. 225-237, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2004.03.033>

MUTUMA, B. K.; SHAO, G. M.; KIM, W. D.; KIM, H. T.; Sol-gel synthesis of mesoporous anatase-brookite and anatase-brookite-rutile TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic properties. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 442, n. 15, p. 1-7, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.11.060>

MYILSAMY, M.; MURUGESAN, V.; MAHALAKSHMI, M. The Effect of Synthesis Conditions on Mesoporous Structure and the Photocatalytic Activity of TiO₂ Nanoparticles. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 15, p. 4664-4675, 2015. <https://doi.org/10.1166/jnn.2015.9772>

NEKRASHEVICH, S.; GRITSENKO, V.; Electronic structure of silicon dioxide (a review). **Physics of the Solid State**, v. 56, 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.

NETO, J. O. M; BELLATO, C. R; SOUZA, C. H. F; SILVA, R. C; ROCHA, P. A. Synthesis, Characterization and Enhanced Photocatalytic Activity of Iron Oxide/Carbon Nanotube/Ag-doped TiO₂ Nanocomposites. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 28, n. 12, p. 2301-2312, 2017. <https://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20170081>

NIPHADKAR, P. S.; CHITALE, S. K.; SONAR, S. K.; DESHPANDE, S. S.; JOSHI, P. N.; AWATE, S. V.; Synthesis, characterization and photocatalytic behavior of TiO₂-SiO₂

mesoporous composites in hydrogen generation from water splitting. **Journal Materials Science**, v. 49, n. 18, p. 6383–6391, 2014. <https://doi.org/10.1007/s10853-014-8365-2>

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 gás hidrogênio utilizando catalisadores baseados no dióxido de titânio**. 2015. 91. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia-MG. <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/17443>

OROS-RUIZ, S.; ZANELLA, R.; COLLINS, S. E.; HERNANDEZ, GORDILLO, A.; GOMEZ, R. Photocatalytic hydrogen production by AuM_xO_y ($\text{M}=\text{Ag}, \text{Cu}, \text{Ni}$) catalysts supported on TiO_2 . **Catalysis Communications**, v. 47, p. 1-6, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2013.12.033>

OSTERLOH, F. E.; Inorganic materials as catalysts for photochemical splitting of water. **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 1, p. 35-54, 2008 <https://doi.org/10.1021/cm7024203>

PAINE, A.; DAVAN, A. D.; Defining a tolerable concentration of methanol in alcoholic drinks. **Hum Exp Toxicol**, v. 20, n. 11, p. 563-8, 2001. <https://doi.org/10.1191/096032701718620864>

PAKDEL, E.; DAOUD, W. A.; SEYEDIN, S.; WANG, J.; RAZAL, J. M. SUN, L.; WANG, X.; Tunable photocatalytic selectivity of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ nanocomposites: Effect of silica and isolation approach. **Colloids and Surfaces A**, v. 522, p. 130-141, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.04.070>

PALMISANO, G.; AUGUGLIARO, V.; PAGLIARO, M.; PALMISANO, L.; Photocatalysis: a promising route for 21st century organic chemistry." **Chemical Communication**, p. 3425-3437, 2007. <https://doi.org/10.1039/B700395C>

PALZ, W.; **Energia Solar e Fontes Alternativas**, Ed. Hemus, 1981.

PANWAR, K.; JASSAL, M.; AGRAWAL, A. K.; TiO_2 – SiO_2 Janus particles with highly enhanced photocatalytic activity. **RSC Advances**, v. 6, p. 92754-92764, 2016. <http://dx.doi.org/10.1039/c6ra12378c>

PATNAIK, S.; SAHOO, D. P.; PARIDA, K.; An overview on Ag modified g-C₃N₄ based nanostructured materials for energy and environmental applications, **Renewable. Sustainable. Energy Reviews**, v. 82, part. 1, p. 1297-1312, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.09.026>

PATROCINIO, A. O. T.; PAULA, L. F.; PANIAGO, R. M.; FREITAG, J.; BAHNEMAN, D. W. Layer-by-Layer TiO₂/WO₃ thin films as efficient photocatalytic self-cleaning surfaces. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 6, n. 19, p. 16859-16866, 2014. <https://doi.org/10.1021/am504269a>

PATROCINIO, A. O. T.; SCHNEIDER, J.; FRANÇA, M. D.; SANTOS, L. M.; MACHADO, A. E. H.; BAHNEMANN, D. W.; Charge carrier dynamics and photocatalytic behavior of TiO₂ nanopowders submitted to hydrothermal or conventional heat treatment. **RSC Advances**, v. 5, n. 86, p. 70536-70545, 2015. <https://doi.org/10.1039/C5RA13291F>

PAULA, L. F.; **Obtenção e caracterização de fotocatalisadores baseados nos óxidos de Ti (IV) e W(VI)**. 2018. 106. Tese de doutorado Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia-MG. <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/22552>

PENG, P.; DING, M.; YI, T.; ZHAN, Z.; LI, Y.; Photocatalytic Hydrogen Evolution and Decomposition of Glycerol over Cd_{0.5}Zn_{0.5}S Solid Solution Under Visible Light Irradiation. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, v 35, p. 141-148, 2016. <https://doi.org/10.1002/ep.12217>

PENG, T.; XU, J.; CHEN, R.; A novel multilayer brookite TiO₂ electrode for improved performance of pure brookite-based dye sensitized solar cells. **Chemical Physics Letters**, v. 738, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2019.136902>

PERIYAT, P.; BAIJU, K. V.; MUKUNDAN, P.; PILLAI, P. K.; WARRIER, K. G. H.; High temperature stable mesoporous anatase TiO₂ photocatalyst achieved by silica addition. **Applied Catalysis A: General**, v. 349, n. 1-2, p. 13-19. 2008. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.07.022>

POO-ARPORN, Y.; KITYAKARN, S.; NILTHARACH, A.; SMITH, M. F.; SERAPHIN, S.; WORNER, M.; WORAYINGYONG.; Photocatalytic oxidation of

thiophene over cerium doped TiO₂ thin film. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v, 93, p. 21-27, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2018.12.025>

QIN, Y.; HU, Z.; LIM, B. H.; CHANG, W. S.; CHONG, K. K.; ZHANG, P.; ZHANG, H.; Sol-hydrothermal synthesis of TiO₂:Sm³⁺ nanoparticles and their enhanced photovoltaic properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 686, n. 25, p. 803-809, 2016, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.06.179>.

QIU, M.-D.; BAI, G.-Y.; WANG, X.-Y.; ZHAI, Y.-Q.; YAO, Z.-H. Preparation, Microstructure and Photocatalytic Performance of the Anatase Nano-TiO₂ Thin Film. **Asian Journal of Chemistry**, v. 25, n. 2, p. 1133-1136, 2013. <http://dx.doi.org/10.14233/ajchem.2013.13730>

RAJAAMBAL, S; SIVARANJANI, K; GOPINATH, C. Recent developments in solar H₂ generation from water splitting. **Journal of Chemical Sciences**, v. 127, p. 33-47, 2015. <https://doi.org/10.1007/s12039-014-0747-0>

ROISNEL, T.; RODRIGUEZ-CARVAJAL, J.; WinPLOTR: A Windows Tool for Powder Diffraction Pattern Analysis. **Materials Science Forum**, v. 378, p. 118-123, 2001. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.378-381.118>

ROKHMAT, M.; WIBOWO, E.; SUTISNA.; KHAIRURRJAL.; ABDULLAH, M.; Performance Improvement of TiO₂/CuO Solar Cell by Growing Copper Particle Using Fix Current Electroplating Method. **Procedia Engineering**, v. 170, p. 72-77, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.03.014>

ROY, N.; SUZUKI, N.; TERASHIMA, C.; FUJISHIMA, A.; Recent Improvements in the Production of Solar Fuels: From CO₂ Reduction to Water Splitting and Artificial Photosynthesis. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 92, n. 1, p. 178-192, 2019. <https://doi.org/10.1246/bcsj.20180250>

RUETTEN, S. A.; THOMAS, J. K.; Photoinduced electron transfer at solid surfaces: the TiO₂-SiO₂ system. **Photochemical Photobiological Sciences**, v. 2, p. 1018-1022, 2003. <https://doi.org/10.1039/B302429F>

RUSO, J. M.; VERDINELLI, V.; HASSAN, N.; PIERONI, O.; MESSINA, P. V.; Enhancing CaP Biomimetic Growth on TiO₂ Cuboids Nanoparticles via Highly Reactive Facets. **Langmuir**, v. 29, n. 7, p. 2350-2358, 2013. <https://doi.org/10.1021/la305080x>

- SAHOO, S.; ARORA, A. K.; SRIDHARAN, V. Raman Line Shapes of Optical Phonons of Different Symmetries in Anatase TiO₂ Nanocrystals. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113(39), p. 16927-16933, 2009. <https://doi.org/10.1021/jp9046193>
- SALGADO, B. C. B.; VALENTINI, A. Síntese e Desempenho Fotocatalítico de Esferas Macroporosas de Sílica Revestidas com Dióxido de Titânio. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 6, p. 2291-2310, 2015. <https://doi.org/10.5935/1984-6835.20150136>
- SANG, H. X.; WANG, X. T.; FAN, C. C.; WANG, F.; Enhanced photocatalytic H₂ production from glycerol solution over ZnO/ZnS core/shell nanorods prepared by a low temperature route. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 1348-1355, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.09.129>
- SANTOS, D. M. F.; SEQUEIRA, C. A. C.; Sodium borohydride as a fuel for the future. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 8, p. 3980-4001, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.07.018>
- 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 TiO₂ with enhanced photocatalytic activity, **RSC Advances**, v. 5, p. 103753-103759, 2015a. <https://doi.org/10.1039/C5RA22647C>
- 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.26, n. 9, p. 1817-1823, 2015b. <http://dx.doi.org/10.5935/0103-5053.20150158>
- SCHNEIDER, J.; BAHNEMANN, D. W. Undesired Role of Sacrificial Reagents in Photocatalysis. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 4, n. 20, p. 3479-3483, 2013. <https://doi.org/10.1021/jz4018199>
- SCHNEIDER, J.; MATSUOKA, M.; TAKEUCHI, M.; ZHANG, J.; HORIUCHI, Y.; ANPO, M.; BAHNEMANN, D. Understanding TiO₂ Photocatalysis: Mechanisms and Materials. **Chemical Reviews**, v. 114, (19), p. 9919-9986, 2014. <https://doi.org/10.1021/cr5001892>
- SEKIYA, T.; OHTA, S.; KAMEI, S.; HANAKAWA, M.; KURITA, S. Raman spectroscopy and phase transition of anatase TiO₂ under high pressure. **Journal of**

Physics and Chemistry of Solids, v. 62, n. 4, p. 717-721, 2001.
[https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(00\)00229-8](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(00)00229-8)

SÉRIO, S.; MELO JORGE, M. E.; COUTINHO, M. L.; HOFFMANN, S. V.; LIMÃO-VIEIRA, P.; NUNES, Y.; Spectroscopic studies of anatase TiO₂ thin films prepared by DC reactive magnetron sputtering. **Chemical Physics Letters**, v. 508, p. 71-75, 2011.
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2011.04.002>

SERRANO, D. P.; CALLEJA, G.; PIZARRO, P.; GÁLVEZ, P.; “Enhanced photocatalytic hydrogen production by improving the Pt dispersion over mesostructured TiO₂”. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 10, p. 4812-4819, 2014.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.01.067>

SHAEFER, A.; RAGAZZON, D.; WALLE, L. E.; FARSTAD, M. H.; WICHMANN, A.; BÄUMER, M.; BORG, A.; SANDELL, A.; A controlled modification of nanoporous gold: Chemical vapor deposition of TiO₂ in ultrahigh vacuum. **Applied Surface Science**, v. 282, p. 439-443, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.05.148>

SHAW, D. J. **Introdução à química dos colóides e de superfícies**. Ed^a 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, n. 2, p. 358-363, 2011.
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2011.02.039>

SLAMET.; TRISTANTINI, D.; VALENTINA; IBADURROHMAN, M.; Photocatalytic hydrogen production from glycerolwater mixture over Pt-N-TiO₂ nanotube photocatalyst, **International Journal of Energy Research**, v. 37, p. 1372-1381, 2013.
<https://doi.org/10.1002/er.2939>

SOLTAU, R. S.; NIKLAS, J.; DAHLBERG, P. D.; MULFORT, K. L.; POLUEKTOV, O. G.; UTSCHIG, L. M.; Charge separation related to photocatalytic H₂ production from a Ru-apoflavodoxin–Ni biohybrid, **ACS Energy Letters**, v. 2, n. 1, p. 230-237, 2017.
<https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.6b00614>

SON, S.; HWANG, S.H.; KIM, C.; YUN, J.Y.; JANG, J. Designed synthesis of SiO₂/TiO₂ core/shell structure as light scattering material for highly efficient dye-

sensitized solar cells. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 5, n. 11, p. 4815–20, 2013. <https://doi.org/10.1021/am400441v>

STAYKOV, A.; NETO-FERREIRA, E. P.; CRUZ, J. M. Y. S.; ULLAH, S.; FILHO-RODRIGUES, U. P.; The stability of titania-silica interface. **International Journal Quantum Chemistry**, v. 118, 2017. <https://doi.org/10.1002/qua.25495>

STÖBER, W.; FINK, A.; BOHN, E.; Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. **Journal of Colloid and Interface Science**, 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)

STRATAKI, N.; BEKIARI, V.; KONDARIDES, D. I.; LIANO, P.; Hydrogen production by photocatalytic alcohol reforming employing highly eficiente nanocrystalline titania films. **Applied Catalysis. B: Environmental**, v. 77, p. 184, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.07.015>

SUBRAMANIAN, V.; WOLF, E. E.; KAMAT, P. V.; Catalysis with TiO₂/Gold nanocomposites. Effect of metal particle size on the fermi level equilibration. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 15, p. 4943-4950, 2004. <https://doi.org/10.1021/ja0315199>

SU, W. G.; ZHANG, J.; FENG, Z. C.; CHEN, T.; YING, P. L.; LI, C. Surface phases of TiO₂ nanoparticles studied by UV Raman spectroscopy and FT-IR spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 20, p. 7710-7716, 2008. <https://doi.org/10.1021/jp7118422>

TAHIR, M.; La-modified TiO₂/carbon nanotubes assembly nanocomposite for efficient photocatalytic hydrogen evolution from glycerol-water mixture. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, p. 3711-3725, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.095>

TAN, Y.; LI, C.; SUN, Z.; LIANG, C.; ZHENG, S. Ternary structural assembly of BiOCl/TiO₂ clinoptilolite composite: Study of coupled mechanism and photocatalytic performance. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 564, p.143-154, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.12.116>

TAY, Q.; LIU, X.; TANG, Y.; JIANG, Z.; SUM, T. C.; CHEN, Z. Enhanced photocatalytic hydrogen production with synergistic two-phase anatase/brookite TiO₂

nanostructures. **The Journal of Physical Chemistry**, v.117, p.14973-14982, 2013.
<https://doi.org/10.1021/jp4040979>

TOMPSETT, G. A.; BOWMAKER, G. A.; COONEY, R. P.; METSON, J. B.; RODGERS, K. A.; SEAKINS, J. M. The Raman-Spectrum of Brookite, TiO₂ (Pbca, Z=8). **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 26, n. 1, p. 57-62, 1995.
<https://doi.org/10.1002/jrs.1250260110>

TRAN, N. H.; KANNANGARA, G. S. K.; Conversion of glycerol to hydrogen rich gas. **Chemical Society Reviews**, V. 42, p. 9454-9479, 2013.
<https://doi.org/10.1039/c3cs60227c>

TSURU, T.; KAN-NO, T.; YOSHIOKA, T.; ASAEDA, M.; A photocatalytic membrane reactor for gas-phase reactions using porous titanium oxide membranes. *Catalysis Today*, v. 82, p. 41-48, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(03\)00200-1](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(03)00200-1)

UMER, M.; TAHIR, M.; AZAM, M. U.; JAFFAR, M. M.; Metals free MWCNTs@TiO₂@MMT heterojunction composite with MMT as a mediator for fast charges separation towards visible light driven photocatalytic hydrogen evolution. **Applied Surface Science**, v. 463, p. 747-757, 2019.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.08.240>

VEISSID, N.; VAZ, C. C.; Simulador Solar de Baixo Custo (SOLSIM): Simulador da Corrente Fotogerada em Diferentes Células Solares. *Revista Brasileira de Energia Solar*, v. 11, n. 1, p. 71-77, 2011. <https://rbens.emnuvens.com.br/rbens/article/view/60/60>

VERAS, T. S.; MOZER, T. S.; SANTOS, D. C. R. M.; CESAR, A. S.; Hydrogen: Trends, production and characterization of the main process worldwide. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 4, p. 2018-2033, 2017.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.08.219>

WANG, D.; LIU, Z-P.; YANG, W-M.; Proton-Promoted Electron Transfer in Photocatalysis: Key Step for Photocatalytic Hydrogen Evolution on Metal/Titania Composites. **ACS Catalysis**, v. 7, n. 4, p. 2744-2752, 2017.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.7b00225>

WANG, F.; WONG, R. J.; HO, J. H.; JIANG, Y.; AMAL, R. Sensitization of Pt/TiO₂ using plasmonic Au nanoparticles for hydrogen evolution under visible-light irradiation,

ACS Applied Materials Interfaces, v. 9, n. 36, p. 30575-30582, 2017.
<https://doi.org/10.1021/acsami.7b06265>

WANG, P.; SHENG, Y.; WANG, F.; YU, H.; Synergistic effect of electron-transfer mediator and interfacial catalytic active-site for the enhanced H₂-evolution performance: a case study of CdS-Au photocatalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 220, p. 561-569, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.08.080>

WANG, Y.; HE, Y.; LAI, Q.; FAN, M. Review of the progress in preparing nano TiO₂: An important environmental engineering material. **Journal of Environmental Sciences-China**, v. 26, (11), p. 2139-2177, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2014.09.023>

Web of Science. **Find articles with these terms: TiO₂ and water splitting**, 2020. Disponível em:
http://www.periodicos.capes.gov.br/?option=com_pmetabusca&mn=88&smn=88&type=m&metalib=aHR0cHM6Ly9ybnAtcHJpbW8uaG9zdGVkLmV4bGlicmlzZ3JvdXAuY29tL3ByaW1vX2xpYnJhcnkvbGlid2ViL2FjdGlubi9zZWZyY2guZG8/JnZpZD1DQVB FU19WMSZtb2RlPUFkd mFuY2Vk. Acesso em 13/04/2020.

WU, N.; WANG, J.; TAFEN, D. N.; WANG, H.; ZHENG, J.-G.; LEWIS, J. P.; LIU, X.; LEONARD, S. S.; MANIVANNAN, A. Shape-Enhanced Photocatalytic Activity of Single-Crystalline Anatase TiO₂ (101) Nanobelts. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n. 19, p. 6679-6685, 2010. <https://doi.org/10.1021/ja909456f>

WU, S.; WENG, Z.; LIU, X.; YEUNG, K. W. K.; CHU, P. K.; Functionalized TiO₂ Based Nanomaterials for Biomedical Applications. **Advanced Fuctional Materials**, v. 24, n. 35, p. 5464-5481, 2014. <https://doi.org/10.1002/adfm.201400706>

XU, C. B.; YANG, W.; GUO, Q.; DAI, D.; CHEN, M.; YANG, X. Molecular Hydrogen Formation from Photocatalysis of Methanol on Anatase-TiO₂ (101). **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, n. 2, p. 602-605, 2014. <https://doi.org/10.1021/ja411020t>

XU, J.; CUI, Y.; HAN, Y.; HAO, M.; ZHANG, X.; ZnO-graphene composites with high photocatalytic activities under visible light. **RSC Advances**, v. 6, p. 96778-96784, 2016. <https://doi.org/10.1039/C6RA19622E>

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. <https://doi.org/10.1021/ar300227e>

YASMINA, M.; MOURAD, K.; MOHAMMED, S. H.; KHAOULA, C.; Treatment heterogeneous photocatalysis; Factors influencing the photocatalytic degradation by TiO₂. **Energy Procedia**, v. 50, p. 559-566, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.06.068>

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. <https://doi.org/10.1088/0031-8949/2007/T129/060>

ZALESKA, A.; SOBCZAK, J. W.; GRABOWSKA, E.; HUPKA, J. Preparation and photocatalytic activity of boron-modified TiO₂ under UV and visible light. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 78, n. 1-2, p. 92-100, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.09.005>

ZHANG, F.; ZHAO, P.; NIU, M.; MADDY J.; The survey of key technologies in hydrogen energy storage. **International Journal Hydrogen Energy**, v. 41, n. 33, p. 14535-14552, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.05.293>

ZHANG, J.; ZHOU, P.; LIU, J.; YU, J.; New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO₂. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, p. 20382-20386, 2014a. <https://doi.org/10.1039/C4CP02201G>

ZHANG, L.; PAN, N.; LIN, S. Influence of Pt deposition on water-splitting hydrogen generation by highly-ordered TiO₂ nanotube arrays. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 25, p. 13474–13480, 2014b. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.03.098>

ZHANG, Z.; YATES, J. T.; Band bending in semiconductors: chemical and physical consequences at surfaces and interfaces. **Chemical. Reviews**, v. 112, n, 10, p. 5520-5551, 2012. <https://doi.org/10.1021/cr3000626>

ZHOU, D.; CHEN, Z.; GAO, T.; LIU, F.; QIN, L.; HUANG, Y. Hydrogen generation from water splitting on TiO₂ nanotube-array-based photocatalysts. **Energy Technology**, v. 3, n. 9, p. 888-895, 2015. <https://doi.org/10.1002/ente.201500145>

ZHOU, W.; LI, W.; WANG, J. Q.; QU, Y.; YANG, Y.; XIE, Y.; ZHANG, K.; WANG, L.; FU, H.; ZHAO, D.; Ordered Mesoporous Black TiO₂ as Highly Efficient Hydrogen Evolution Photocatalyst. **Journal of The American Chemical Society**, v. 136, p. 9280-9283, 2014. <https://doi.org/10.1021/ja504802q>

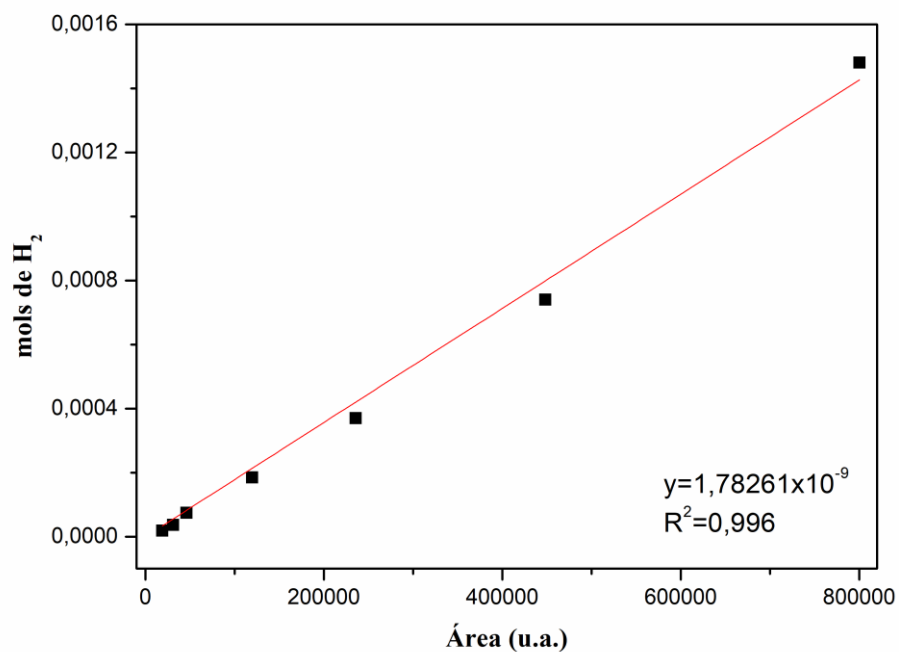
ZHU, H.; MA, Z.; OVERBURY, S. H.; DAI, S.; Rational design of gold catalysts with enhanced thermal stability: post modification of Au/TiO₂ by amorphous SiO₂ decoration. **Catalysis Letters**, v. 116, n. 3-4, p. 128-135, 2007. <https://doi.org/10.1007/s10562-007-9144-3>

ZHU, J.; XIONG, J.; CHENG, G.; LI, W.; DOU, S.; Promoting solar-to-hydrogen evolution on Schottky interface with mesoporous TiO₂-Cu hybrid nanostructures. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 545, p. 116-127, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.03.007>

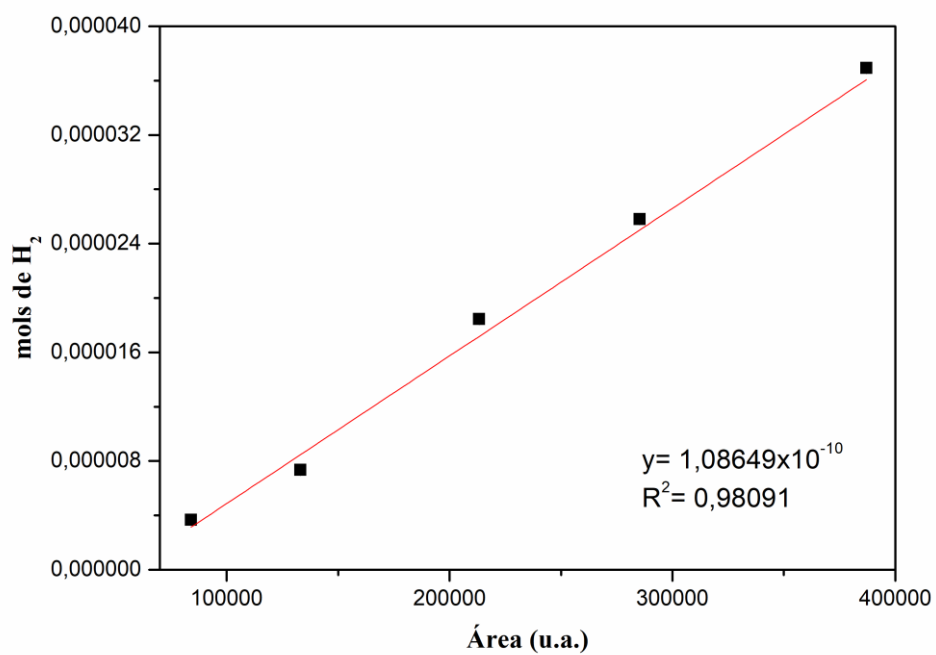
ZHU, W. D.; WANG, C. W.; CHEN, J. B.; LI, D. S.; ZHOU, F.; ZHANG, H. L. Enhanced field emission from hydrogenated TiO₂ nanotube arrays. **Nanotechnology**, v. 23, n. 45, p. 455204, 2012. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/23/45/455204>

8. Anexos

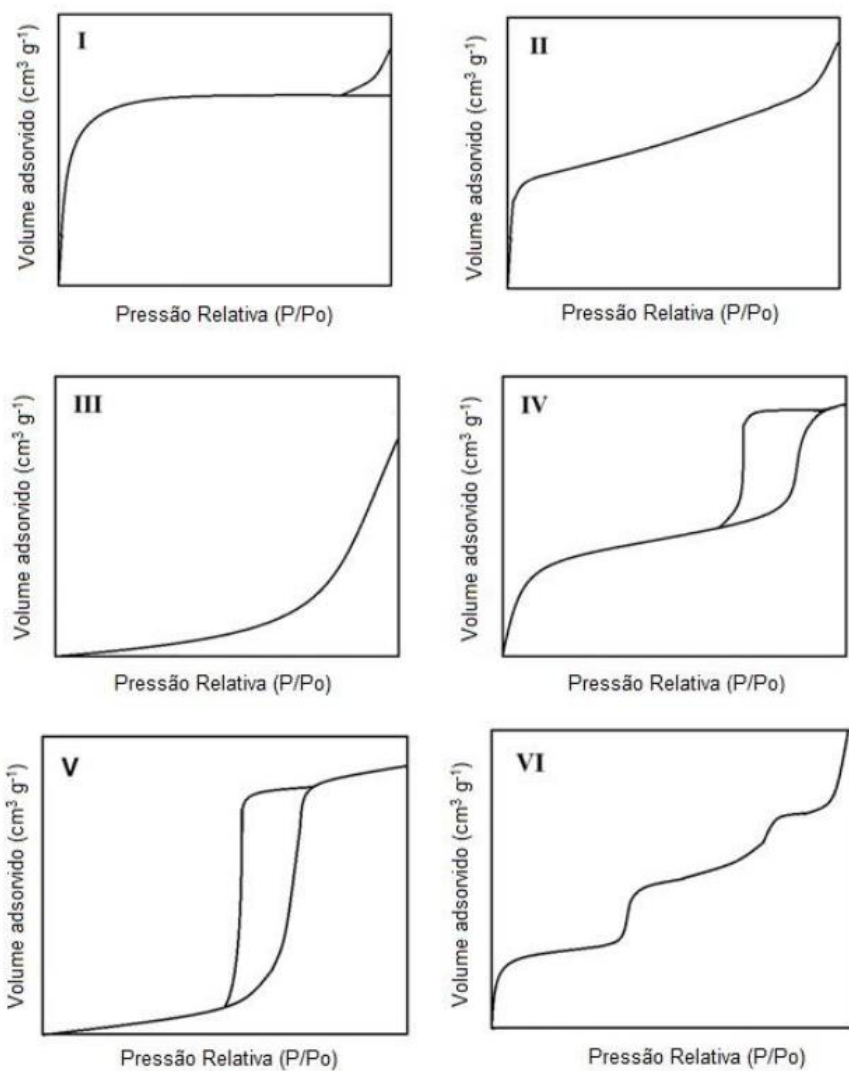
Anexo 1- Curva de calibração para as análises de produção de H₂ em escala de bancada



Anexo 2- Curva de calibração para as análises de produção de H₂ no simulador solar.

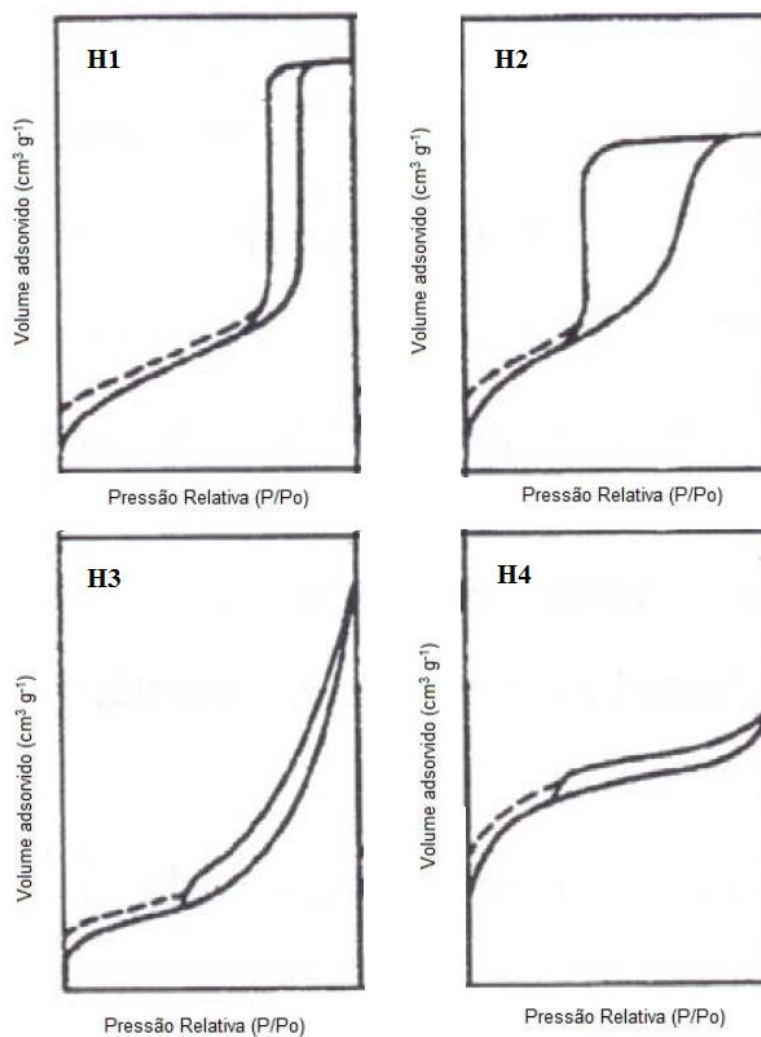


Anexo 3- Representação esquemática dos principais tipos de isotermas de adsorção/dessorção conforme a classificação da IUPAC: I, sólidos microporosos; II, sólidos não porosos; III, sólidos macroporosos; IV e V, sólido mesoporoso; VI, sólido não poroso com superfície uniforme (IUPAC, 1985).



Fonte: Adaptada de IUPAC, 1985

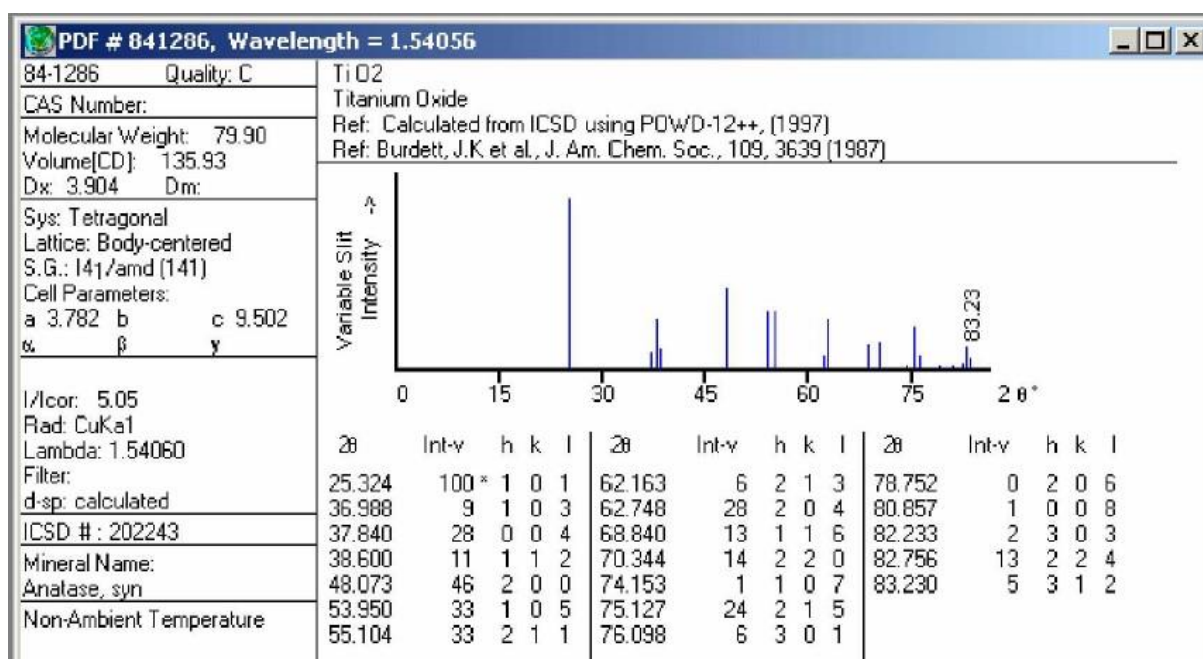
Anexo 4- Representação esquemática dos tipos principais de histereses conforme a classificação da IUPAC: H1, sólido com distribuição de poros relativamente uniforme; H2, sólido de estrutura complexa com distribuição, tamanho e forma do poro não são bem definidas; H3 e H4, sólido que não exibe qualquer adsorção limitante em altas pressões relativas.



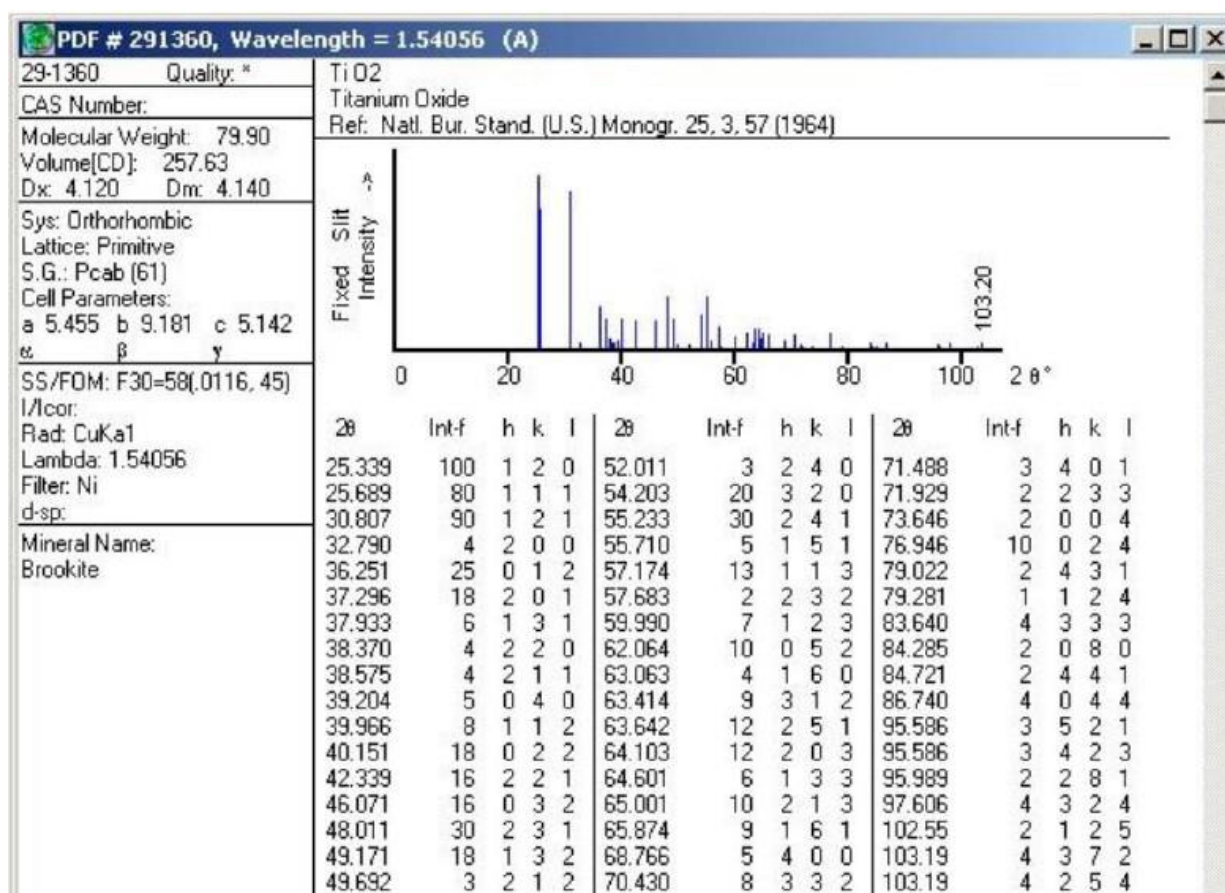
Fonte: Adaptada de IUPAC, 1985

Anexo 5- Fichas cristalográficas JCPDS para os polimorfos

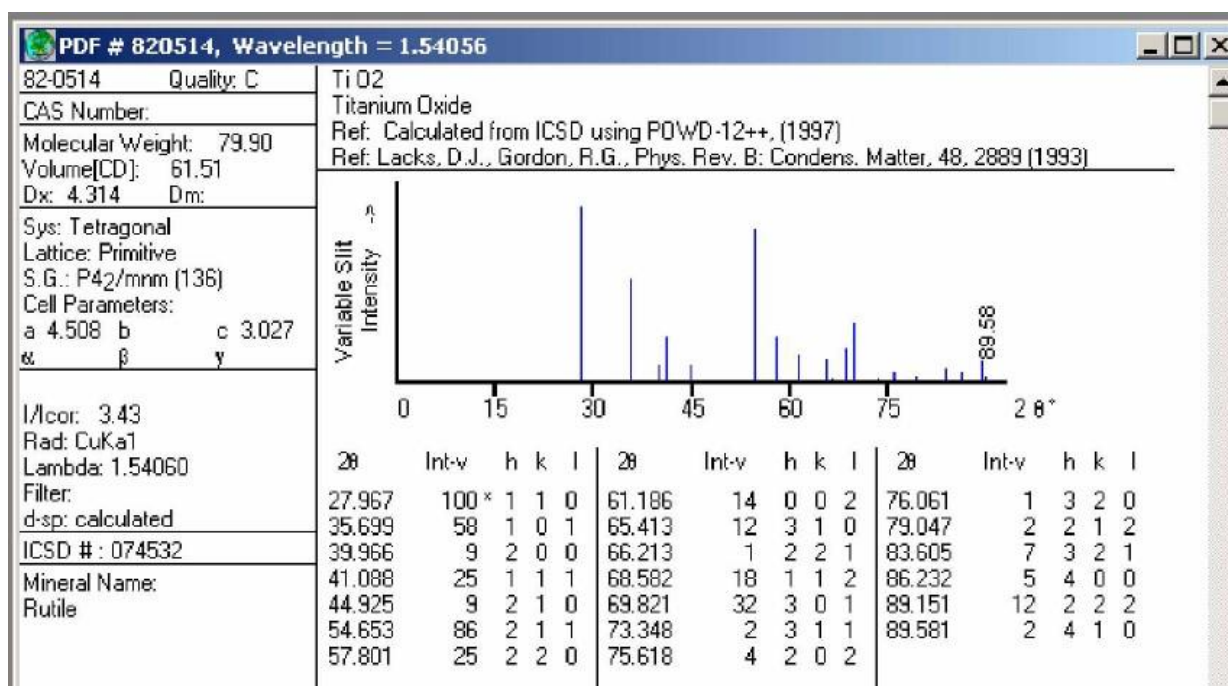
A) Anatase



B) Brookite



C) Rutilo



Anexo 6- Tabela de caracteres para o grupo pontual de simetria D_{4h}

D _{4h}	E	2C ₄ (z)	C ₂	2C' ₂	2C'' ₂	i	2S ₄	σ _h	2σ _v	2σ _d		
A _{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		x ² +y ² , z ²
A _{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	R _z	
B _{1g}	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1		x ² -y ²
B _{2g}	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1		xy
E _g	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0	(R _x , R _y)	(xz, yz)
A _{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
A _{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	z	
B _{1u}	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1		
B _{2u}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		
E _u	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0	(x, y)	

Anexo 7- Tabela de caracteres para o grupo pontual de simetria D_{2h}

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R_y	xz
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R_x	yz
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	z	
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	y	
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	x	