

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

Laboratório de Fotoquímica e Ciência dos Materiais (LAFOT-CM)

**Influência do Tamanho da Cadeia Carbônica no Processo de
Fotoreforma de Álcoois para Obtenção de H₂ de Baixo Carbono**

RIBEIRO NEVES RIBEIRO

Uberlândia

2026

RIBEIRO NEVES RIBEIRO

**INFLUÊNCIA DO TAMANHO DA CADEIA CARBÔNICA NO PROCESSO DE
FOTOREFORMA DE ÁLCOOIS PARA OBTENÇÃO DE H₂ DE BAIXO CARBONO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, Mestrado Acadêmico, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, atendendo ao requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração: Química Inorgânica

Orientador: Prof. Dr. Antonio Otavio de Toledo Patrocínio

Uberlândia

2026

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

R484 Ribeiro, Ribeiro Neves, 1996-
2026 Influência do tamanho da cadeia carbônica no processo de
fotoreforma de álcoois para obtenção de H₂ de baixo carbono
[recurso eletrônico] / Ribeiro Neves Ribeiro. - 2026.

Orientador: Antonio Otavio de Toledo Patrocínio.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,
Pós-graduação em Química.
Modo de acesso: Internet.
DOI <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2026.159>
Inclui bibliografia.

1. Química. I. Patrocínio, Antonio Otavio de Toledo,1983-,
(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

Programa de Pós-Graduação em:	Química				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado Acadêmico, 418, PPGQUI				
Data:	Dez de fevereiro de dois mil e vinte e seis	Hora de início:	14h	Hora de encerramento:	17:30
Matrícula do Discente:	12412QMI001				
Nome do Discente:	Ribeiro Neves Ribeiro				
Título do Trabalho:	Influência do tamanho da cadeia carbônica no processo de fotoreforma de álcoois para obtenção de H ₂ de baixo carbono				
Área de concentração:	Química				
Linha de pesquisa:	Química Bioinorgânica, Fotoquímica e Fotobiologia				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Síntese e caracterização de óxidos semicondutores nanoestruturados com aplicação voltada ao tratamento photocatalítico de efluentes e águas residuárias, conversão de energia solar, células fotoeletroquímicas, fotossíntese artificial e outras aplicações tecnológicas				
<u>ODS</u>	ODS 6 - Água potável e saneamento: garantir disponibilidade e manejo sustentável da água e saneamento para todos. ODS 7 - Energia limpa e acessível: garantir acesso à energia barata, confiável, sustentável e renovável para todos.				

Reuniu-se, por webconferência, no link: <https://teams.microsoft.com/meet/27526247277242?p=dzQgTsSpjshDc27jep>, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Química, assim composta pelos professores doutores: **Osmando Ferreira Lopes**, da Universidade Federal de Uberlândia; **Maria Rita de Cássia Santos**, da Universidade Federal de Catalão; e **Antonio Otavio de Toledo Patrocínio**, orientador do candidato.

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, Dr. **Antonio Otavio de Toledo Patrocínio**, 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(as) 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 Mestre.

O discente compromete-se a acatar as sugestões de correção da banca examinadora e depositar a versão final da dissertação no repositório da UFU em até 30 (trinta) dias.

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 Otavio de Toledo Patrocínio, Membro de Comissão**, em 10/02/2026, às 17:26, 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 **Osmando Ferreira Lopes, Professor(a) do Magistério Superior**, em 10/02/2026, às 17:27, 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 **Maria Rita de Cassia Santos, Usuário Externo**, em 10/02/2026, às 17:28, 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 **7008512** e o código CRC **7EE56929**.

Agradecimentos

A Deus, por me conceder saúde, força e perseverança para superar os desafios ao longo desta jornada.

Aos meus pais, Leopoldina e Neves, pelo amor incondicional, apoio constante, incentivo e pelos valores transmitidos, que foram fundamentais para minha formação pessoal e acadêmica. À minha família, de modo geral, pelo carinho, compreensão e encorajamento ao longo de todo o percurso.

À minha namorada, Sãozinha, pelo apoio moral constante e incondicional que tem me oferecido todos os dias, dando me forças para seguir em frente e estando ao meu lado na partilha dos momentos bons e também dos mais desafiadores.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Antonio Otavio de Toledo Patrocínio, expresso minha mais profunda gratidão e admiração pela dedicação, paciência, generosidade e constante apoio ao longo de todo o desenvolvimento deste trabalho. Seu comprometimento, disponibilidade e confiança foram fundamentais não apenas para o avanço científico desta pesquisa, mas também para meu crescimento pessoal.

Ao RELAM (Laboratório Multiusuários), em especial ao Wilson, pelo apoio técnico e por todo o ensinamento relacionado ao uso do cromatógrafo líquido de alta eficiência, fundamentais para a realização das análises experimentais.

Aos colegas do LAFOT, especialmente ao Lucas, pelo apoio contínuo, discussões científicas e auxílio no desenvolvimento do trabalho, e à Karen, pela companhia, colaboração e apoio durante as atividades experimentais.

Aos meus amigos, Carlos José Domingos Alface, por sempre confiar em mim e por compartilhar comigo os momentos bons e também os desafiadores, e ao Rúbeni Elias Muiene, pelos conselhos, pelo apoio financeiro e moral, e pela generosidade demonstrada ao longo dessa caminhada.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho, meu sincero agradecimento.

Ao CNPq, FAPEMIG e CAPES pelo apoio financeiro.

RESUMO

A fotoreforma de álcoois constitui uma rota promissora para a produção simultânea de hidrogênio de baixo carbono e produtos de maior valor agregado. Neste trabalho, investigou-se a influência do tamanho da cadeia carbônica (C1-C5) sobre a atividade photocatalítica do TiO₂ P25, avaliando-se álcoois individuais (metanol, etanol, propanol, butanol e álcool isoamílico), bem como misturas binárias, ternárias e quaternárias, visando representar sistemas multicomponentes mais próximos de matrizes reais. Adicionalmente, foi estudado o desempenho de amostras de TiO₂ obtido em condições supercríticas (TiO₂ - SC) e comparado ao TiO₂ P25, utilizando o metanol como sistema de referência. Os materiais foram submetidos a diferentes tratamentos térmicos e caracterizados morfológica e espectroscopicamente. Os ensaios photocatalíticos foram realizados em condições aeróbicas, em que os produtos de oxidação foram indentificados e quantificados, bem como em condições anaeróbicas na presença de Pt como co-catalisador para monitoramento da evolução de H₂. Os resultados mostraram que, para o TiO₂ - SC tratamentos térmicos rápidos (30 min) e em altas temperaturas (700 °C) favorecem a atividade photocatalítica. Já para a fotoreforma dos diferentes álcoois, observou-se que, para os álcoois individuais, a produção de H₂ diminui com o aumento do tamanho da cadeia carbônica, seguindo a tendência: Metanol ≈ Etanol > Propanol > Butanol ≈ Álcool isoamílico. Em relação aos produtos, observou-se formação predominante dos aldeídos correspondentes (metanal, acetaldeído, propionaldeído e butiraldeído), acompanhados por ácidos carboxílicos como produtos minoritários. Nas misturas multicomponentes, o etanol apresentou comportamento dominante, mantendo o acetaldeído como produto majoritário e influenciando a seletividade global do sistema, enquanto a complexidade do meio reacional intensificou os efeitos de competição por sítios ativos, com impacto na eficiência global da fotooxidação e na produção de hidrogênio. Assim, o conjunto dos resultados evidencia que o tamanho da cadeia carbônica e a presença simultânea de múltiplos álcoois são fatores determinantes para a cinética, seletividade e evolução de H₂ em sistemas photocatalíticos baseados em TiO₂, contribuindo para uma compreensão mais integrada de condições multicomponentes aplicáveis à valorização de correntes orgânicas complexas.

Palavras-chave: Fotocatálise heterogênea; TiO₂ P25; TiO₂ supercrítico; Fotoreforma de álcoois; Produção de hidrogênio.

ABSTRACT

Alcohol photoreforming constitutes a promising route for the simultaneous production of low-carbon hydrogen and higher value-added products. In this work, the influence of carbon chain length (C1–C5) on the photocatalytic activity of TiO₂ P25 was investigated by evaluating individual alcohols (methanol, ethanol, propanol, butanol and isoamyl alcohol), as well as binary, ternary and quaternary mixtures, aiming to represent multicomponent systems closer to real matrices. Additionally, the performance of TiO₂ samples obtained under supercritical conditions (TiO₂ - SC) was studied and compared to TiO₂ P25, using methanol as the reference system. The materials were subjected to different thermal treatments and characterized morphologically and spectroscopically. Photocatalytic tests were carried out under aerobic conditions, in which oxidation products were identified and quantified, as well as under anaerobic conditions in the presence of Pt as a co-catalyst for monitoring H₂ evolution. The results showed that, for TiO₂ SC, rapid thermal treatments (30 min) at high temperatures (700 °C) favor photocatalytic activity. For the photoreforming of different alcohols, it was observed that, for individual alcohols, H₂ production decreases with increasing carbon chain length, following the trend: Methanol ≈ Ethanol > Propanol > Butanol ≈ Isoamyl alcohol. Regarding the products, predominant formation of the corresponding aldehydes (methanal, acetaldehyde, propionaldehyde and butyraldehyde) was observed, accompanied by carboxylic acids as minor products. In multicomponent mixtures, ethanol exhibited dominant behavior, maintaining acetaldehyde as the major product and influencing the overall selectivity of the system, while the complexity of the reaction medium intensified competition effects for active sites, impacting the overall efficiency of photooxidation and hydrogen production. Thus, the overall results demonstrate that carbon chain length and the simultaneous presence of multiple alcohols are determining factors for the kinetics, selectivity and H₂ evolution in TiO₂ - based photocatalytic systems, contributing to a more integrated understanding of multicomponent conditions applicable to the valorization of complex organic streams.

Keywords: Heterogeneous photocatalysis; TiO₂ P25; Supercritical TiO₂; Alcohol photoreforming; Hydrogen production.

Abreviações e Símbolos

- ATR - Reflectância Total Atenuada (Attenuated Total Reflectance)
- BC - Banda de condução
- BET - Método de Brunauer-Emmett-Teller
- BJH - Método de Barrett-Joyner-Halenda
- BV - Banda de valência
- CB - Banda de condução (Conduction Band)
- CG - Cromatografia gasosa
- CG-MS - Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas
- CG-TCD - Cromatografia gasosa com detector de condutividade térmica
- DDL - 3,5-diacetyl-1,4-dihidrolutidina
- DES - Densidade de estados (eletrônicos)
- DRIFTS - Espectroscopia de infravermelho por refletância difusa in situ
- DRX - Difração de raios X
- EPR - Ressonância paramagnética eletrônica (*Electron Paramagnetic Resonance*)
- FTIR - Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
- HPLC - Cromatografia líquida de alta eficiência
- h^+ - Buraco fotogerado
- JCPDS - Joint Committee on Powder Diffraction Standards
- MEV - Microscopia eletrônica de varredura
- XAS - Espectroscopia de absorção de raios X
- RELAM - Rede de Laboratórios Multiusuários (UFU)
- SAS - Precipitação antissolvente supercrítica (*Supercritical AntiSolvent*)
- SC - Supercrítico
- TCD - Detector de condutividade térmica
- TDS - Espectroscopia de dessorção térmica (*Thermal Desorption Spectroscopy*)
- UVA - Radiação ultravioleta entre 315 e 415 nm
- UV-Vis - Espectroscopia na região do ultravioleta-visível
- VB - Banda de valência (*Valence Band*)
- XPS - Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X
- α - alfa
- e^- - Elétron
- E - Energia

F - Nível de Fermi

h^+ - Buraco fotogerado

hv - Energia do fóton incidente

λ - Comprimento de onda

Cu-K α - Radiação de cobre K alfa (DRX)

ϵ - Absortividade molar

Lista de Figuras

Figura 1: Representação esquemática do processo photocatalítico. Após a irradiação com luz de energia ($h\nu$) superior ao banda gap do material (3,0–3,2 eV), os portadores de carga fotogerados-buracos (h^+) na banda de valência (BV) e elétrons (e^-) na banda de condução (BC)-reagem, respectivamente, com moléculas de água (H_2O) e oxigênio (O_2), formando radicais hidroxila ($\cdot OH$) e radicais ânion superóxido ($O_2 \cdot^-$). Essas espécies radicais apresentam curto tempo de vida, porém elevada atividade em reações de oxirredução, sendo capazes, portanto, de decompor poluentes orgânicos, bactérias, vírus e células cancerígenas.....	8
Figura 2: Estruturas cristalinas do TiO_2 : Rutilo (a), Anatase (b) e Brookita (c).	9
Figura 3: Posições das bandas de energia de diferentes semicondutores em interface com eletrólito aquoso.....	9
Figura 4. Estrutura de bandas e distribuição eletrônica de um metal (A), semicondutor (B) e material isolante a 0 K (C) e com aumento de temperatura (D), onde E = energia, F=nível de Fermi, CB = banda de condução, VB = banda de valência, DES =densidade de estados de energia, E_g = banda proibida (<i>band gap</i>), e^- = elétrons e h^+ =buracos..	11
Figura 5. Mecanismo de alinhamento das bandas de valência e de condução para a interface anatase/rutilo.....	13
Figura 6: Representação esquemática do equipamento de dióxido de carbono supercrítico utilizado na produção de nanopartículas de TiO_2 por meio de precipitação antissolvente supercrítica.....	14
Figura 7: Mecanismo da oxidação photocatalítica do metanol sob condições aeróbias ($CH_3OH + O_2$) e anaeróbias ($CH_3OH + H_2O$) sobre Pt/ TiO_2	17
Figura 8. Reação de foto-oxidação de metanol e formação de DDL a partir do metanol conforme proposto pelo método de Nash.....	25
Figura 9. Sistemas utilizado para os ensaios de fotodegradação de álcoois com a luz UVA (a) e ensaio photocatalítico de deposição de platina e produção de hidrogénio com lâmpada de Xenônio de 300W (b) composto por reator, agitador magnético e simulador solar.....	29
Figura 10: Difratogramas de raios X do TiO_2 P25, TiO_2 - SC e TiO_2 - SC tratado a 500 e 700°C por 2 h (a) e 0,5 h (b)	31
Figura 11. Espectros vibracionais Raman do TiO_2 SC e TiO_2 SC calcinado a 500 e 700°C.....	32

Figura 12. Micrografias de MEV das amostras de TiO ₂ calcinadas por 30 min a (a) 500 °C e (b) 700 °C	33
Figura 13. Micrografias de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras de TiO ₂ : (a) TiO ₂ - SC, (b) TiO ₂ - SC tratado a 500 °C e (c) TiO ₂ SC sinterizado a 700 °C.....	34
Figura 14. Espectros de FTIR das amostras de TiO ₂ submetidas a diferentes temperaturas e tempos de tratamento térmico.....	35
Figura 15. Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ das amostras de TiO ₂ : (a) TiO ₂ - SC tratado a 700 °C por 2 h, (b) TiO ₂ SC tratado a 500 °C por 2 h, (c) TiO ₂ SC tratado a 700 °C por 0,5 h, (d) TiO ₂ SC tratado a 500 °C por 0,5 h.....	37
Figura 16. Cinética de formação de metanal durante a fotooxidação em função do tempo para diferentes amostras de TiO ₂ : (a) amostras tratadas por 2 h; (b) amostras tratadas por 30 0,5 h.	39
Figura 17. Evolução da produção de hidrogênio molecular (H ₂) em função do tempo durante a fotoreforma do metanol na presença de TiO ₂ P25, com indicação da velocidade de geração de H ₂	41
Figura 18.	42
Figura 19. (a) Espectros de FTIR referente a adsorção de etanol a 10% sobre TiO ₂ P25, indicando a presença de bandas características associadas às espécies adsorvidas na superfície do photocatalisador (b) produção de H ₂	43
Figura 20. (a) Cinética de formação dos principais produtos da fotooxidação do propanol (Propionaldeido, acetaldeido e ácido propiónico) em função do tempo de irradiação sobre TiO ₂ P25. (b) Seletividade dos produtos formados durante a fotodegradação do propanol ao longo do tempo.	44
Figura 21. (c) Espectros de FTIR referente a adsorção de propanol a 10% (d) Evolução da produção de hidrogênio molecular (H ₂) em função do tempo durante a fotoreforma do propanol na presença de TiO ₂ P25, com indicação da velocidade de geração de H ₂	45
Figura 22. (a) Cinética de formação dos principais produtos da fotooxidação do butanol (butiraldeído e ácido butírico) em função do tempo de irradiação sobre TiO ₂ P25. (b) Seletividade dos produtos formados durante a fotodegradação do butanol ao longo do tempo.....	47

Figura 23. Cromatograma CG-MS obtido após 4 h de fotooxidação do butanol sobre TiO ₂ P25.....	49
Figura 24. (a) Espectros de FTIR referente a adsorção de butanol a 10% (b) Evolução da produção de hidrogênio molecular (H ₂) em função do tempo durante a fotoreforma do butanol na presença de TiO ₂ P25, com indicação da velocidade de geração de H ₂	50
Figura 25. Evolução da produção de hidrogênio molecular (H ₂) em função do tempo durante a fotoreforma do alcool isoamilico na presença de TiO ₂ P25, com indicação da velocidade de geração de H ₂	52
Figura 26. Cromatograma de massas obtido após 4 h de fotooxidação do álcool isoamilico sobre TiO ₂ P25, mostrando o pico do alcool isoamilico remanescente e a formação de produtos de oxidação.....	53
Figura 27. Resumo de evolução de H ₂ em função de crescimento da cadeia carbônica	55
Figura 28. Cinética de formação dos principais produtos da fotooxidação da mistura binária etanol e propanol em função do tempo de irradiação sobre TiO ₂ P25 (a); seletividade dos produtos formados durante a fotodegradação da mistura etanol e propanol ao longo do tempo (b); e evolução da produção de hidrogênio molecular (H ₂) em função do tempo durante a fotoreforma da mistura etanol/propanol na presença de TiO ₂ P25, (c).....	57
Figura 29. Cinética de formação dos produtos da fotooxidação da mistura binária butanol e propanol em função do tempo de irradiação sobre TiO ₂ P25 (a); seletividade relativa dos produtos formados durante a fotodegradação da mistura ao longo do tempo (b); e evolução temporal da produção de hidrogênio molecular (H ₂) durante a fotoreforma da mistura butanol/propanol na presença de TiO ₂ P25 (c).	60
Figura 30. Cromatograma CG-MS obtido após 4 h de fotooxidação da mistura binária propanol/butanol sobre TiO ₂ P25.....	61
Figura 31. Cinética de formação dos principais produtos da fotooxidação da mistura binária butanol/etanol em função do tempo de irradiação sobre TiO ₂ P25 (a); seletividade relativa dos produtos formados durante a fotodegradação da mistura butanol/etanol ao longo do tempo (b); e evolução temporal da produção de hidrogênio molecular (H ₂) durante a fotoreforma da mistura butanol/etanol na presença de TiO ₂ P25 (c).....	63

Figura 32. Cinética de formação dos principais produtos da fotooxidação da mistura binária etanol e álcool isoamílico em função do tempo de irradiação sobre TiO ₂ P25 (a); seletividade relativa dos produtos formados durante a fotodegradação da mistura etanol e álcool isoamílico ao longo do tempo (b); e evolução temporal da produção de hidrogênio molecular (H ₂) durante a fotoreforma da mistura etanol/álcool isoamílico na presença de TiO ₂ P25 (c).....	65
Figura 33. Cromatograma de massas obtido após 4 h de fotooxidação da mistura binária etanol/álcool isoamílico sobre TiO ₂ P25, mostrando os picos correspondentes aos álcoois remanescentes (etanol e álcool isoamílico) e a formação de produtos de oxidação.	66
Figura 34. Cinética de formação dos principais produtos da fotooxidação da mistura ternária etanol/propanol/butanol em função do tempo de irradiação sobre TiO ₂ P25 (a); seletividade relativa dos produtos formados durante a fotodegradação da mistura ternária etanol/propanol/butanol ao longo do tempo (b); e evolução temporal da produção de hidrogênio molecular (H ₂) durante a fotoreforma da mistura ternária etanol/propanol/butanol na presença de TiO ₂ P25 (c).....	70
Figura 35. Cromatograma de massas obtido após 4 h de fotooxidação da mistura ternária de etanol, propanol e butanol sobre TiO ₂ P25, mostrando os picos correspondentes aos álcoois remanescentes e a formação de produtos de oxidação.	72
Figura 36. Cinética de formação dos principais produtos da fotooxidação da mistura quaternária etanol/propanol/butanol/álcool isoamílico em função do tempo de irradiação sobre TiO ₂ P25 (a); seletividade relativa dos produtos formados durante a fotodegradação da mistura quaternária ao longo do tempo (b); e evolução temporal da produção de hidrogênio molecular (H ₂) durante a fotoreforma da mistura etanol/propanol/butanol/álcool isoamílico na presença de TiO ₂ P25 (c).....	73
Figura 37. Cromatograma de massas obtido após 4 h de fotooxidação da mistura quaternária, mostrando os picos correspondentes aos álcoois remanescentes e a formação de produtos de oxidação.....	75

Lista de Tabelas

Tabela 1. Substratos e concentrações usadas na fotooxidação.....	27
Tabela 2. Tamanho médio de cristalito das amostras de TiO ₂ obtido pela equação de Scherrer.....	30
Tabela 3. Parâmetros de textura da amostra TiO ₂ P25, TiO ₂ - SC e TiO ₂ - SC tratado a 500 e 700°C.....	37
Tabela 4. Velocidades de formação de metanal para amostras de TiO ₂ P25 e TiO ₂ obtido em condições supercríticas, submetidas a diferentes tempos de sinterização e evolução de hidrogênio para amostra TiO ₂ P25.....	39
Tabela 5. Velocidades de formação dos principais produtos identificados durante a fotooxidação do etanol sobre TiO ₂ P25.....	42
Tabela 6. Velocidades de formação dos principais produtos identificados durante a fotooxidação do propanol sobre TiO ₂ P25.....	46
Tabela 7. Velocidades de formação dos principais produtos identificados durante a fotooxidação do butanol sobre TiO ₂ P25.....	48
Tabela 8. Velocidades de formação dos principais produtos identificados durante a fotooxidação da mistura 10% de etanol/propanol.....	57
Tabela 9. Velocidades de formação dos principais produtos identificados durante a fotooxidação da mistura 10% de butanol/propanol.....	60
Tabela 10. Velocidades de formação dos principais produtos identificados durante a fotooxidação da mistura 10% de etanol/butanol.....	63
Tabela 11. Velocidades de formação dos principais produtos identificados durante a fotooxidação da mistura 10% de etanol e álcool isoamilico.....	65
Tabela 12. Velocidades de formação dos principais produtos identificados durante a fotooxidação da mistura 10% de etanol, propanol e butanol.....	71
Tabela 13. Velocidades de formação dos principais produtos identificados durante a fotooxidação da mistura 10% de etanol, propanol, butanol e álcool isoamilico.....	74
Tabela 14. Resumo de velocidades de formação dos produtos, seletividade (4h) e velocidade de produção de H ₂ na fotoreforma de álcoois (C1-C5) e as misturas sobre TiO ₂ P25.....	75

Índice

1.	Introdução e objetivos	1
1.1.	Visao geral	1
1.2.	Objetivos	5
1.2.1.	Objetivo geral	5
1.2.2.	Objetivos específicos.....	5
2.	Fundamentação Teórica	7
2.1.	Princípio da Fotocatálise Heterogênea	7
	Dióxido de Titânio (TiO_2).....	8
2.3.	TiO_2 P25	12
2.4.	TiO_2 obtido em condições supercríticas.....	13
2.5.	Processos fotocatalíticos envolvendo álcoois de cadeia curta	15
2.5.1.	Metanol.....	15
2.5.2.	Etanol.....	18
2.5.3.	Propanol	20
2.5.4.	n-Butanol.....	21
3.	Materiais e Metodos	22
3.1.	Tratamento das amostras de TiO_2 obtido em CO_2 supercrítico	22
3.2.	Preparação de TiO_2/Pt	23
3.3.	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	23
3.3.1.	Difração de Raios X (DRX)	23
3.3.2.	Determinação da área superficial específica por adsorção de N_2 (método BET)	23
3.3.3.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	24
3.3.4.	Espectroscopia Raman.....	24
	Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)	24
3.3.5.	24
3.4.3.	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC).....	27
4.1.	Fotooxidação de metanol por diferentes amostras de TiO_2	29
4.2.	Fotooxidação de álcoois C1-C5 empregando o TiO_2 P25	40
4.2.2.	Fotooxidação de Etanol	41
4.2.3.	Fotooxidação de propanol	44

4.2.4.	Fotooxidação de butanol	47
4.2.5.	Fotooxidação de álcool isoamilico	51
4.3.	Fotooxidação de misturas binárias	55
4.3.1.	Mistura Etanol e propanol.....	56
4.3.2.	Mistura butanol e propanol.....	59
4.3.4.	Mistura etanol e álcool isoamilico	64
4.4.	Fotooxidação (mistura Ternária e quaternária)	69
4.4.1.	Mistura etanol, propanol e butanol.....	69
4.4.2.	Mistura etanol, propanol, butanol e álcool isoamilico	73
5.	Conclusões	77
6.	Referências bibliográficas	79

1. Introdução e objetivos

1.1. Visão geral

O crescimento contínuo da demanda energética global e a elevada dependência de combustíveis fósseis têm intensificado as emissões de CO₂, agravando os desafios associados às mudanças climáticas e à sustentabilidade ambiental. Nesse cenário, a transição para vetores energéticos de baixo ou zero carbono tornou-se uma prioridade, sendo o hidrogênio amplamente reconhecido como um combustível promissor devido à sua elevada densidade energética e ao fato de sua utilização resultar apenas na formação de água como subproduto (WANG *et al.*, 2024).

Estudos recentes têm reafirmado que a produção fotocatalítica de hidrogênio a partir de álcoois não deve ser analisada apenas em termos da evolução de H₂, mas também considerando os produtos oxidados que surgem ao longo da conversão desses reagentes, pois a natureza e a seletividade desses produtos intermediários refletem diretamente os mecanismos subjacentes de oxidação e a eficiência de separação de cargas nos fotocatalisadores. Em uma revisão atual sobre oxidação de álcoois acoplada com produção de hidrogênio, Garcia-Muñoz e Fresno (GARCIA-MUÑOZ; FRESNO, 2025) destacam a importância de avaliar sistematicamente tanto a evolução de H₂ quanto os produtos orgânicos formados em reações fotocatalíticas complexas. De maneira semelhante, Rafique (RAFIQUE *et al.*, 2023) discute o estado-da-arte de TiO₂ e catalisadores baseados em titânio para produção de hidrogênio, apontando que a compreensão de rotas intermediárias de oxidação de compostos orgânicos é essencial para otimizar a conversão energética global e a seletividade dos produtos orgânicos e energéticos.

A indústria sucroalcooleira, responsável por grande parte da produção de etanol combustível, gera correntes residuais líquidas e orgânicas em larga escala, com destaque para a vinhaça, que é produzida em volumes muito superiores ao etanol obtido e apresenta elevada carga orgânica, acidez e composição complexa, constituindo um passivo ambiental relevante quando não manejada adequadamente (RODRIGUES REIS; HU, 2017; SILVERIO *et al.*, 2021). Além da vinhaça, a etapa de destilação/retificação também origina subprodutos ricos em compostos orgânicos voláteis, particularmente o óleo fúsel, reconhecido como um resíduo da produção de bioetanol e caracterizado por ser uma mistura de álcoois superiores, principalmente

álcool isoamílico, além de etanol residual, propanol e butanol/isômeros, cuja proporção varia com a matéria-prima e as condições operacionais da fermentação e separação (MASSA *et al.*, 2023; NEAGU *et al.*, 2025). Essa composição torna o óleo fúsel uma matriz multicomponente representativa para estudos em fotocatálise e fotoreforma, uma vez que reúne álcoois de diferentes tamanhos de cadeia que competem por sítios ativos e podem influenciar seletividade e evolução de H₂; adicionalmente, revisões recentes têm apontado esse resíduo como uma corrente com potencial de valorização dentro de estratégias de economia circular e biorrefinarias (MASSA *et al.*, 2023).

A pesquisa em fotocatálise heterogênea aplicada à conversão de compostos orgânicos tem avançado progressivamente no sentido de avaliar sistemas mais representativos de condições reais, nos quais diferentes espécies orgânicas coexistem e interagem na superfície do fotocatalisador, influenciando a cinética e a seletividade das reações (HERRMANN, 2010; SCHNEIDER *et al.*, 2014). Estudos que extrapolam o uso de reagentes isolados têm sido reconhecidos como fundamentais para a compreensão de efeitos de competição por sítios ativos, limitações cinéticas e alterações na eficiência global do processo fotocatalítico (CARP *et al.*, 2004; OLLIS *et al.*, 1991).

Os álcoois têm sido amplamente empregados como moléculas-modelo em fotocatálise não apenas pela relativa simplicidade estrutural, mas principalmente por sua capacidade de atuar como doadores de elétrons em processos de oxidação acoplados à redução de prótons, possibilitando a avaliação simultânea de rotas oxidativas e da produção de hidrogênio em sistemas baseados em semicondutores (HERRMANN, 2010; MILLS *et al.*, 1997). Estudos consolidados evidenciam que a estrutura molecular dos álcoois exerce influência direta sobre a adsorção superficial, a estabilidade dos intermediários formados e a eficiência da oxidação fotocatalítica, efeitos que se tornam ainda mais evidentes em sistemas multicomponentes (KLOSEK; RAFTERY, 2001; OHTANI; REVIEWS, 2010).

Seadira e colaboradores (SEADIRA *et al.*, 2024) destacam que a fotoreforma de álcoois constitui uma rota alternativa promissora para a produção de hidrogênio, uma vez que a oxidação de compostos orgânicos ocorre a potenciais redox mais baixos do que a oxidação da água, favorecendo a separação de cargas em semicondutores como o TiO₂. Os autores ressaltam que os álcoois atuam como

reagentes sacrificiais, consumindo buracos fotogerados e suprimindo a recombinação eletrônica, o que aumenta a disponibilidade de elétrons para a reação de evolução de hidrogênio. Além disso, é enfatizado que o comprimento da cadeia carbônica do álcool influencia significativamente o desempenho photocatalítico, sendo a oxidação de álcoois de cadeia mais longa, como o butanol, associada a maior complexidade mecânica e limitações cinéticas. Nesse contexto, a modificação do TiO₂ por meio de compósitos é apresentada como uma estratégia necessária para superar tais limitações e melhorar a eficiência da fotoreforma.

É enfatizado que diferentes álcoois apresentam comportamentos reativos distintos, mesmo quando utilizados nas mesmas condições experimentais, devido a variações em propriedades moleculares como número de hidrogênios α, polaridade, número de grupos hidroxila e potencial de oxidação (CHEN *et al.*, 2015). Os autores ressaltam que estudos prévios mostram uma tendência clara de diminuição da taxa de evolução de H₂ com o aumento da complexidade estrutural do álcool, sendo geralmente observada a sequência de reatividade: metanol > etanol > propanol > butanol, especialmente para álcoois monofuncionais. Apesar da existência de diversos estudos envolvendo álcoois individuais, há uma lacuna significativa na literatura quanto à avaliação sistemática de diferentes álcoois sob condições comparáveis, especialmente considerando simultaneamente o papel do semicondutor e do álcool sacrificial.

Paralelamente ao estudo das reações de fotoreforma, buscam-se rotas inovadoras e sustentáveis para a produção de photocatalisadores nanoparticulados. O uso de CO₂ em condições supercríticas na modificação e processamento de TiO₂ apresenta vantagens significativas em relação a métodos convencionais em solventes líquidos. De acordo com Agustin e Tamura (AGUSTIN *et al.*, 2025), o meio supercrítico permite maior eficiência de modificação superficial, alcançando taxas de funcionalização até 2,24 vezes superiores às obtidas por imersão em solvente orgânico, mesmo com tempos de reação drasticamente reduzidos. O método síntese de nanopartículas em CO₂ supercrítico (sc-CO₂) permite o controle fino das propriedades interfaciais do TiO₂ por meio do ajuste independente de pressão, temperatura e densidade do fluido supercrítico (AGUSTIN *et al.*, 2025; DA SILVA, E. P. *et al.*, 2019). Pequenas variações nessas variáveis resultam em mudanças significativas na solubilidade do modificador e na taxa de cobertura superficial,

permitindo otimizar a interação entre o TiO₂ e espécies orgânicas de forma reproduzível e previsível.

Da silva e colaboradores (DA SILVA *et al.*, 2014) acrescentam que o processo em sc-CO₂ também se destaca por seu caráter ambientalmente amigável, uma vez que dispensa solventes tóxicos, opera em temperaturas relativamente baixas e permite a recuperação e reutilização do CO₂, reduzindo impactos ambientais. Além disso, a modificação obtida promove melhor dispersibilidade e estabilidade coloidal do TiO₂ em meios aquosos, associada à alteração das propriedades eletrônicas superficiais, sem comprometer a estrutura cristalina do material, conforme confirmado pelas caracterizações morfológicas e estruturais realizadas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM), Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS) das amostras (AGUSTIN *et al.*, 2025).

Da Silva e colaboradores (DA SILVA, ELISANGELA P *et al.*, 2019). demonstraram que o TiO₂ obtido por antissolvente supercrítico (SAS) apresenta elevada área superficial e alta porosidade quando comparado ao TiO₂ P25, além de possibilitar o controle da razão anatase/rutilo por meio de tratamentos térmicos posteriores, resultando em desempenho photocatalítico superior ao do TiO₂ P25 em reações modelo de degradação de corantes. Os autores atribuem esse comportamento à coexistência otimizada das fases cristalinas, que favorece a separação de cargas fotogeradas, mais do que à área superficial isoladamente. No entanto, o estudo limita-se à avaliação cinética global da degradação de poluentes modelo, não abordando aplicações envolvendo reações redox acopladas, como a fotooxidação ou fotoreforma de álcoois, nem a formação de produtos intermediários e seletividade. Dessa forma, permanece em aberto a investigação do desempenho do TiO₂ obtido por antisolvientes supercríticos (SAS) em sistemas photocatalíticos mais complexos e energeticamente relevantes, especialmente quando comparado diretamente a materiais comerciais amplamente utilizados, como o TiO₂ P25.

Neste trabalho, buscou-se contribuir para o entendimento do processo de fotoreforma de álcoois de cadeia curta empregando o TiO₂ P25 como material de referência e ampliando a análise para sistemas contendo álcoois de diferentes tamanhos de cadeia, de modo a representar condições mais próximas de matrizes multicomponentes e, potencialmente, de resíduos associados à indústria

sucroalcooleira. Os ensaios foram conduzidos de forma sequencial, abrangendo álcoois de C1 a C5, com o objetivo de avaliar a influência do comprimento da cadeia carbônica sobre a atividade fotocatalítica, a distribuição de produtos e a evolução de hidrogênio. Inicialmente, foram realizados experimentos de fotooxidação do metanol utilizando TiO₂ P25, os quais permitiram estabelecer condições experimentais reproduutíveis e servir como base comparativa para os demais sistemas investigados.

Em seguida, a atividade fotocatalítica de TiO₂ obtido em CO₂ supercrítico (TiO₂ SC) foi investigada e comparada diretamente ao TiO₂ P25, visando avaliar o potencial dessa rota alternativa de síntese e compreender como suas propriedades estruturais podem influenciar a eficiência do processo de fotoreforma de álcoois. Posteriormente, foram estudadas as reações de fotooxidação de álcoois individuais e misturas binárias, ternárias e quaternárias de álcoois, com ênfase na competição por sítios ativos e na seletividade global do sistema sob condições mais complexas, permitindo discutir a dominância reacional de determinados álcoois e os efeitos da coexistência de múltiplos substratos na superfície catalítica.

A dissertação está organizada da seguinte forma: após a apresentação dos objetivos geral e específicos, é realizado um levantamento bibliográfico com as principais fundamentações teóricas, compondo o segundo capítulo. Em seguida, são apresentados os resultados experimentais e discussões para cada sistema estudado, incluindo a comparação entre os fotocatalisadores, a avaliação do efeito do tamanho da cadeia carbônica e a análise do desempenho em misturas multicomponentes.

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivo geral

Analisar de forma comparativa o desempenho fotocatalítico do TiO₂ P25 na fotoreforma de álcoois individuais e misturas multicomponentes, correlacionando formação de produtos, seletividade e evolução de hidrogênio, além de determinar as condições ótimas de tratamento térmico para nanopartículas de TiO₂ sintetizadas em CO₂ supercrítico, visando à maximização da atividade fotocatalítica.

1.2.2. Objetivos específicos

- Avaliar o desempenho fotocatalítico do TiO₂ P25 na conversão de álcoois individuais, considerando a formação de produtos oxigenados e a produção de hidrogênio.

- Caracterizar estrutural, morfológica e texturalmente as amostras de TiO₂ obtidas em condições supercríticas, submetidas a diferentes tratamentos térmicos, por meio de DRX, adsorção de N₂ (BET/BJH), MEV e espectroscopia Raman, visando correlacionar as propriedades físico-químicas com o desempenho fotocatalítico na fotooxidação de metanol.
- Realizar um estudo comparativo do desempenho do TiO₂ P25 e do TiO₂ obtido em condições supercríticas, sintetizado a diferentes temperaturas, na fotoreforma de metanol.
- Investigar o efeito da combinação de diferentes álcoois em misturas binárias, ternárias e quaternárias sobre a eficiência global do processo fotocatalítico.
- Comparar o comportamento de sistemas simples e multicomponentes quanto à seletividade dos produtos formados e à taxa de geração de H₂.
- Correlacionar os resultados obtidos por técnicas cromatográficas (HPLC e CG-MS) com os dados de produção de hidrogênio, visando uma interpretação integrada dos processos de oxidação parcial.
- Contribuir para a avaliação experimental de sistemas fotocatalíticos mais próximos de matrizes reais, sem pressupor mecanismos além daqueles suportados pelos dados obtidos.

2. Fundamentação Teórica

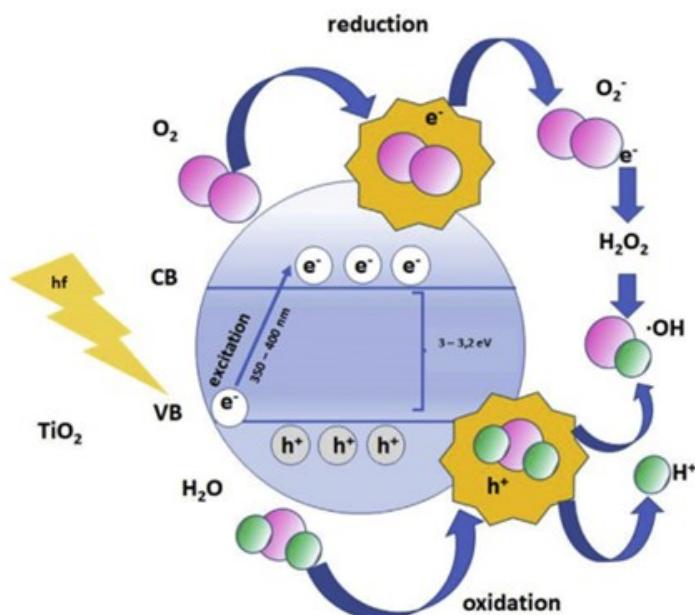
2.1. Princípio da Fotocatálise Heterogênea

O princípio da fotocatálise heterogênea baseia-se na ativação de um semicondutor por radiação eletromagnética com energia igual ou superior ao seu band gap, promovendo a excitação de elétrons da banda de valência para a banda de condução e originando pares elétron-buraco capazes de participar em reações redox na interface sólido-fluido (CARP *et al.*, 2004; NOSAKA; NOSAKA, 2017; SCHNEIDER *et al.*, 2014). A eficiência do processo fotocatalítico depende criticamente da separação e do tempo de vida dos pares carga gerados, uma vez que a recombinação eletrônica compete diretamente com as reações químicas superficiais, reduzindo o rendimento quântico global do sistema (FUJISHIMA *et al.*, 2008; OLLIS *et al.*, 1991).

Na superfície do photocatalisador, os buracos fotogerados podem oxidar moléculas de água ou grupos hidroxila adsorvidos, formando radicais hidroxila altamente reativos, enquanto os elétrons da banda de condução reduzem espécies aceitadoras, como o oxigênio molecular, estabelecendo o caráter oxidativo-redutivo do processo, Figura 1 (CHONG *et al.*, 2010; HERRMANN, 2010; ZHANG; NOSAKA, 2014).

Assim, o princípio da fotocatálise heterogênea constitui um elo entre a física do estado sólido, a química de superfícies e a engenharia de reatores, sustentando aplicações que vão desde a degradação de poluentes até a conversão energética, conforme evidenciado por avanços recentes em materiais e processos fotocatalíticos (BEHJATMANESH-ARDAKANI; MORADZADEH, 2024; SUHAIMI *et al.*, 2025; TASISA *et al.*, 2024).

Figura 1: Representação esquemática do processo photocatalítico. Após a irradiação com luz de energia ($h\nu$) superior ao banda gap do material (3,0–3,2 eV), os portadores de carga fotogerados-buracos (h^+) na banda de valência (BV) e elétrons (e^-) na banda de condução (BC)-reagem, respectivamente, com moléculas de água (H_2O) e oxigênio (O_2), formando radicais hidroxila ($\cdot OH$) e radicais ânion superóxido (O_2^-). Essas espécies radicais apresentam curto tempo de vida, porém elevada atividade em reações de oxirredução, sendo capazes, portanto, de decompor poluentes orgânicos, bactérias, vírus e células cancerígenas.



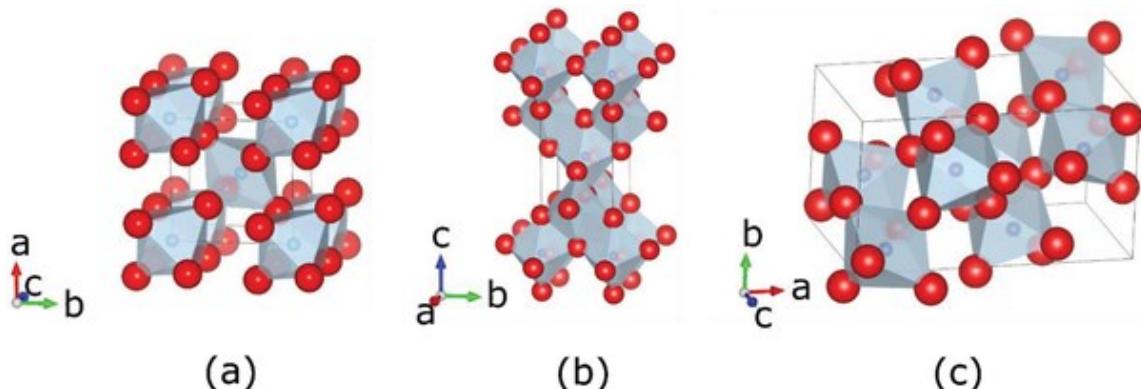
Fonte: LAGOPATI et al (LAGOPATI et al., 2021).

Dióxido de Titânio (TiO_2)

O dióxido de titânio (TiO_2) é um óxido metálico semicondutor amplamente investigado devido à sua estabilidade química, elevada resistência à corrosão e propriedades eletrônicas favoráveis, sendo considerado um material de referência na ciência dos materiais e na fotocatálise heterogênea (DIEBOLD, 2003; FUJISHIMA; HONDA, 1972; HENRICH; COX, 1994; MORRISON, 2013; THOMPSON; YATES, 2006).

Do ponto de vista estrutural, o TiO_2 ocorre principalmente nas fases cristalinas anatase, rutilo e brookita, Figura 2, cujas diferenças cristalográficas influenciam diretamente a densidade de estados eletrônicos, a mobilidade de portadores de carga e a reatividade superficial do material (BANFIELD; VEBLEN, 1992; GRÄTZEL, 2001; LIU et al., 2021; ZHANG; BANFIELD, 2000).

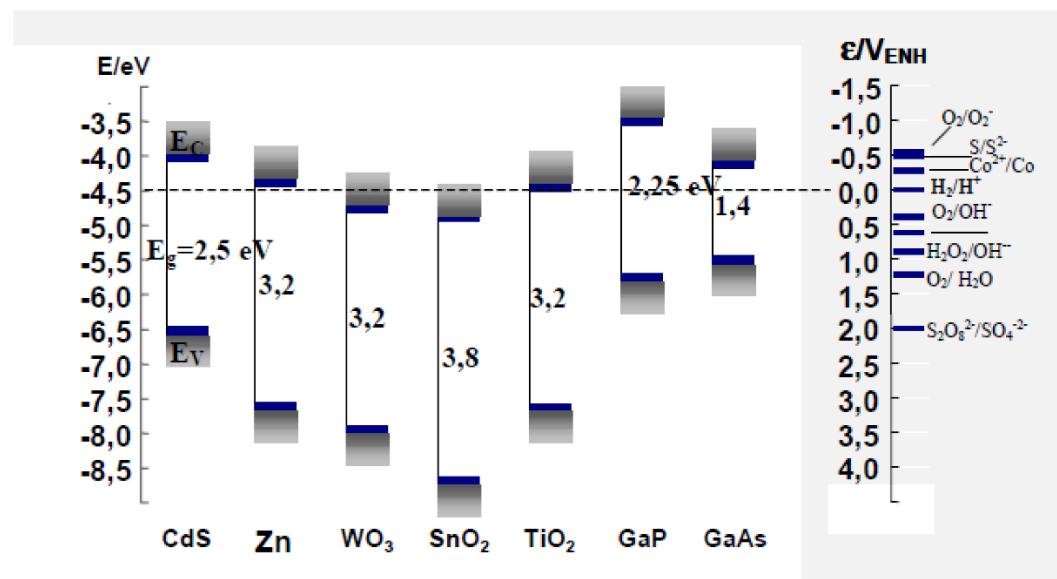
Figura 2: Estruturas cristalinas do TiO₂: Rutilo (a), Anatase (b) e Brookita (c).



Fonte: Adnan (ADNAN *et al.*, 2019)

Sob a ótica da teoria de bandas, o TiO₂ apresenta um band gap relativamente largo, variando entre aproximadamente 3,0 e 3,2 eV como pode-se observar na figura 3, o que limita sua absorção à região do ultravioleta, mas garante elevado potencial oxidante dos buracos fotogerados, característica central para aplicações ambientais e energéticas (ELLIOTT, 1998; KITTEL; MCEUEN, 2018; LYONS *et al.*, 2021).

Figura 3: Posições das bandas de energia de diferentes semicondutores em interface com eletrólito aquoso.



Fonte: COLMENARES et al (COLMENARES *et al.*, 2009)

A banda de valência do TiO₂ é majoritariamente composta por orbitais O-2p, enquanto a banda de condução é dominada por orbitais Ti-3d, configuração eletrônica que determina a posição dos níveis redox e a capacidade do material em promover

reações de oxidação e redução simultaneamente (CARP *et al.*, 2004; HOFFMANN *et al.*, 1995; LINSEBIGLER *et al.*, 1995; SCHNEIDER *et al.*, 2014).

Entre as fases cristalinas, a anatase é frequentemente associada a maior atividade photocatalítica em comparação ao rutilo, fato atribuído à menor taxa de recombinação elétron-buraco, maior área superficial específica e alinhamento energético mais favorável, conforme demonstrado em estudos experimentais e teóricos recentes (BAHNEMANN, 2004; DIEBOLD, 2003; KHAN *et al.*, 2025; NOSAKA; NOSAKA, 2017; ZHANG *et al.*, 2023).

As propriedades eletrônicas e ópticas do TiO₂ podem ser moduladas por meio de dopagem, criação de vacâncias de oxigênio ou formação de heteroestruturas, estratégias que introduzem estados eletrônicos intermediários no band gap e ampliam a absorção de luz para a região visível (ANDERSON, 1958; BEHJATMANESH-ARDAKANI; MORADZADEH, 2024; IMADA *et al.*, 1998; MOTT, 2004; TASISA *et al.*, 2024).

Devido a esse conjunto de características, o TiO₂ consolidou-se como um material-chave em aplicações que incluem fotodegradação de poluentes, produção de hidrogênio, células solares sensibilizadas por corantes e processos de autolimpeza, mantendo-se como objeto central de investigação científica atual (CHONG *et al.*, 2010; PELAEZ *et al.*, 2012; SUHAIMI *et al.*, 2025; WANG *et al.*, 2022).

2.2. Metais, Semicondutores e Isolantes: Teoria de Bandas Aplicada ao TiO₂

A distinção entre metais, semicondutores e isolantes é fundamentada na teoria de bandas, segundo a qual a condutividade elétrica resulta da ocupação eletrônica e da separação energética entre a banda de valência e a banda de condução, conforme discutido em abordagens modernas da física do estado sólido (ASHCROFT; MERMIN, 1976; CALLISTER JR; RETHWISCH, 2020). A figura 4 mostra a distinção clara desses materiais.

O dióxido de titânio (TiO₂) enquadra-se na categoria de semicondutores devido ao seu band gap relativamente largo, o que limita a condução elétrica térmica, mas permite excitação eletrônica sob radiação UV, característica amplamente confirmada por estudos espectroscópicos (DIEBOLD, 2003; HENRICH; COX, 1994).

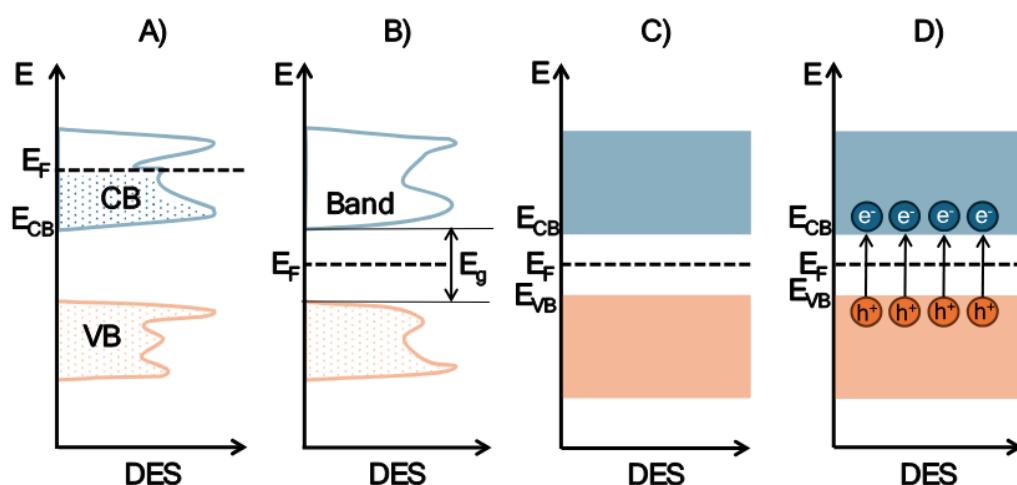
A engenharia da estrutura de bandas do TiO₂ pode ser realizada por dopagem ou pela introdução de defeitos cristalinos, como vacâncias de oxigênio, que criam

estados eletrônicos intermediários no band gap e alteram significativamente a separação e mobilidade dos portadores de carga (LYONS *et al.*, 2021; MOTT, 2004).

Diferenças entre as fases cristalinas anatase e rutilo do TiO₂ refletem-se diretamente no alinhamento de bandas e na taxa de recombinação elétron-buraco, sendo a heterojunção entre essas fases um fator chave para o aumento da eficiência photocatalítica, conforme demonstrado em investigações experimentais e computacionais recentes (KHAN *et al.*, 2025; LI *et al.*, 2024).

Assim, a aplicação da teoria de bandas ao TiO₂ permite compreender de forma integrada sua classificação como semicondutor, suas limitações eletrônicas intrínsecas e as estratégias de modificação estrutural adotadas para otimizar seu desempenho em processos fotoquímicos e energéticos (BEHJATMANESH-ARDAKANI; MORADZADEH, 2024; SUHAIMI *et al.*, 2025; TASISA *et al.*, 2024).

Figura 4. Estrutura de bandas e distribuição eletrônica de um metal (A), semicondutor (B) e material isolante a 0 K (C) e com aumento de temperatura (D), onde E = energia, F=nível de Fermi, CB = banda de condução, VB = banda de valência, DES =densidade de estados de energia, E_g= banda proibida (*band gap*), e⁻= elétrons e h⁺=buracos.



Fonte: OLIVERA-VARGAS et al (OLVERA-VARGAS *et al.*, 2025).

2.3. TiO₂ P25

O TiO₂ P25 é um photocatalisador comercial amplamente utilizado como material de referência em estudos de fotocatálise heterogênea, sendo produzido pela Evonik (anteriormente Degussa) e caracterizado por uma mistura bifásica composta majoritariamente por anatase e rutilo, o que confere propriedades eletrônicas e catalíticas superiores quando comparado às fases puras (BAHNEMANN, 2004; SCHNEIDER *et al.*, 2014).

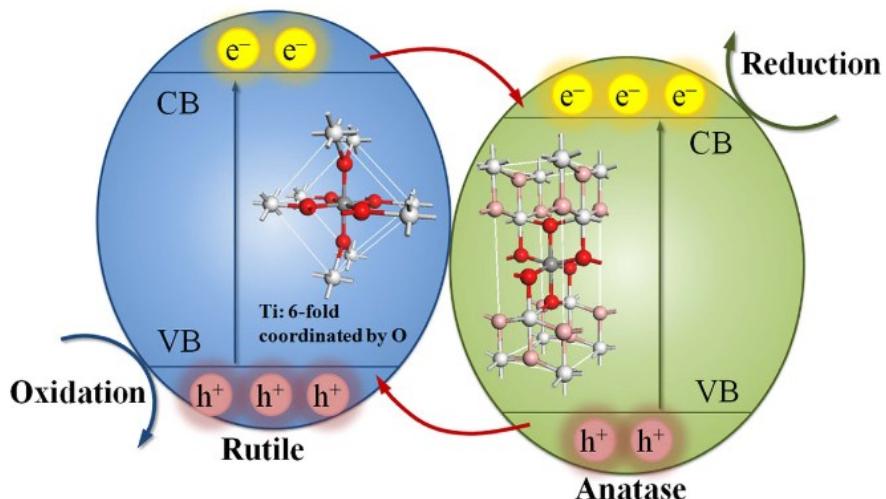
A composição típica do TiO₂ P25 consiste em aproximadamente 70-80% de anatase e 20-30% de rutilo, com tamanho médio de cristalitos na faixa de 20-30 nm e elevada área superficial específica, características como elevada área superficial específica, alta densidade de sítios Ti⁴⁺ coordenativamente insaturados e grupos hidroxila superficiais, que aumentam a energia livre de adsorção de espécies polares e favorecem a formação de intermediários quimisorvidos. Além disso, a heterojunção anatase/rutilo promove alinhamento favorável das bandas de condução e valência, induzindo separação espacial de elétrons e buracos fotogerados, reduzindo a taxa de recombinação volumétrica e superficial e aumentando a eficiência quântica na geração de espécies reativas sob irradiação UV (NOSAKA; NOSAKA, 2017; ZHANG; BANFIELD, 2000). Do ponto de vista da teoria de bandas, a superioridade photocatalítica do TiO₂ P25 está associada ao alinhamento favorável das bandas entre as fases anatase e rutilo, que promove a separação espacial de elétrons e buracos fotogerados, reduzindo a recombinação eletrônica e aumentando a eficiência quântica do processo photocatalítico (KHAN *et al.*, 2025).

A fase anatase do P25 é geralmente associada a maior atividade oxidativa devido ao seu potencial de banda de condução mais negativo, enquanto o rutilo atua como coletor de elétrons, facilitando processos de transferência de carga interfacial conforme mostra a figura 5, mecanismo amplamente discutido em estudos experimentais e teóricos recentes (BAHNEMANN, 2004; TASISA *et al.*, 2024).

Além disso, a superfície do TiO₂ P25 apresenta elevada densidade de grupos hidroxila e defeitos estruturais, como vacâncias de oxigênio, que desempenham papel central na formação de radicais hidroxila e superóxido, espécies-chave nos mecanismos de oxidação photocatalítica de compostos orgânicos (AUGUGLIARO *et al.*, 2019; ZHANG; NOSAKA, 2014).

Devido à sua elevada reprodutibilidade, entendida como a manutenção consistente da composição de fases (anatase/rutilo), do tamanho de cristalito, da área superficial específica e do desempenho photocatalítico entre diferentes lotes comerciais e estudos independentes, além de sua estabilidade química, baixo custo e comportamento catalítico previsível, o TiO₂ P25 consolidou-se como padrão de comparação para novos photocatalisadores, sendo amplamente empregado em estudos de degradação de poluentes, fotoxidação de álcoois, produção de hidrogênio e processos ambientais avançados (OHTANI; REVIEWS, 2010; SUHAIMI *et al.*, 2025; TASISA *et al.*, 2024).

Figura 5. Mecanismo de alinhamento das bandas de valência e de condução para a interface anatase/rutilo.



Fonte: WANG et al (WANG *et al.*, 2016).

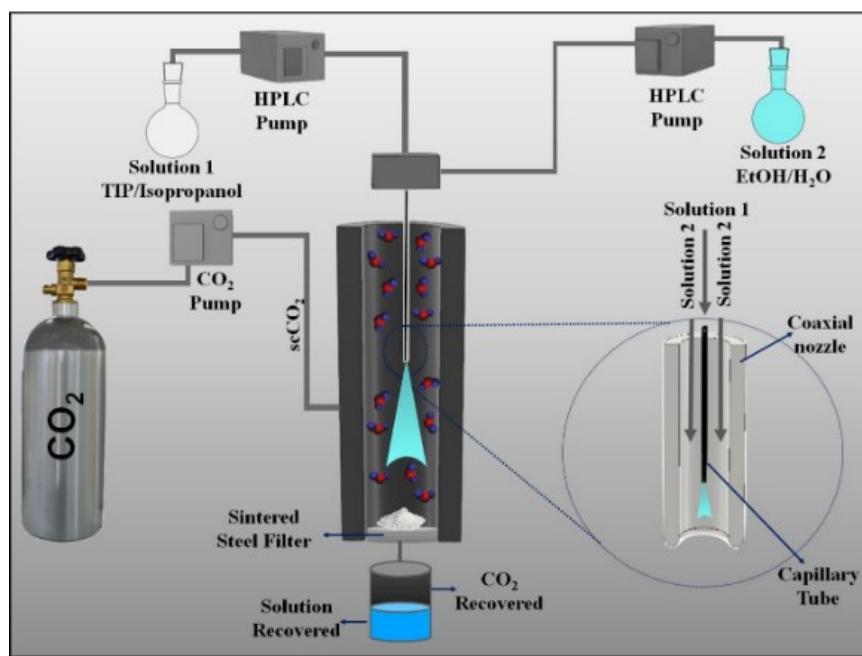
2.4. TiO₂ obtido em condições supercríticas

O dióxido de titânio (TiO₂) sintetizado em condições supercríticas tem sido amplamente estudado desde os trabalhos pioneiros sobre síntese hidrotérmica contínua, na qual os precursores são alimentados de forma constante em um reator de fluxo sob condições supercríticas, diferentemente do regime em batelada, pois as propriedades singulares de fluidos acima do ponto crítico tais como elevada difusividade, baixa viscosidade e variação abrupta da constante dielétrica conduzem a nucleação rápida e cristalização eficiente, resultando em nanopartículas altamente

cristalinas e com tamanho controlado (BANFIELD; VEBLEN, 1992; DARR *et al.*, 2017; DIEBOLD, 2003; DUNNE *et al.*, 2015; HAYASHI; HAKUTA, 2010).

Durante a síntese em água supercrítica, a hidrólise e a condensação de precursores de titânio ocorrem quase instantaneamente, o que desloca o balanço cinético em favor da nucleação em detrimento do crescimento cristalino, permitindo a obtenção direta de fases cristalinas como anatase ou rutilo sem necessidade de calcinação severa, conforme demonstrado em estudos clássicos e confirmados por investigações recentes (DARR *et al.*, 2017; HAYASHI; HAKUTA, 2010; LIU *et al.*, 2024; ZHANG; BANFIELD, 2000; ZHANG *et al.*, 2025). E na figura 6 está representado o esquema do equipamento usado para síntese de TiO₂ supercrítico.

Figura 6: Representação esquemática do equipamento de dióxido de carbono supercrítico utilizado na produção de nanopartículas de TiO₂ por meio de precipitação antissolvente supercrítica.



Fonte: Da SILVA et al (DA SILVA, E. P. *et al.*, 2019).

Do ponto de vista estrutural e morfológico, o TiO₂ obtido em condições supercríticas apresenta partículas nanométricas com distribuição de tamanho estreita, elevada área superficial específica e menor grau de aglomeração quando comparado a rotas convencionais sol-gel, características atribuídas à rápida mistura e aos curtos tempos de residência típicos dos processos supercríticos (ANDRADE *et al.*, 2023; BANFIELD; VEBLEN, 1992; DUNNE *et al.*, 2015; LIU *et al.*, 2024; TASISA *et al.*, 2024).

As propriedades eletrônicas do TiO₂ obtido em condições supercríticas também são fortemente influenciadas pela rota de síntese, uma vez que defeitos estruturais, como vacâncias de oxigênio e estados eletrônicos intra-gap, podem ser modulados pelas condições de temperatura, pressão e química do meio, afetando diretamente o band gap e a dinâmica de recombinação elétron-buraco (ANDERSON, 1958; BEHJATMANESH-ARDAKANI; MORADZADEH, 2024; IMADA *et al.*, 1998; LYONS *et al.*, 2021; MOTT, 2004).

Como consequência desse conjunto de propriedades estruturais, superficiais e eletrônicas, o TiO₂ supercrítico tem demonstrado desempenho photocatalítico competitivo ou superior ao TiO₂ comercial de referência em diversas aplicações, incluindo degradação de poluentes e processos fotoquímicos avançados, sendo essa superioridade associada à alta cristalinidade, à área superficial adequada e à melhoria na separação de cargas fotogeradas (ANDRADE *et al.*, 2023; BAHNEMANN, 2004; CHONG *et al.*, 2010; DA SILVA, ELISANGELA P *et al.*, 2019; SCHNEIDER *et al.*, 2014; SUHAIMI *et al.*, 2025).

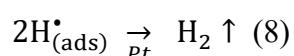
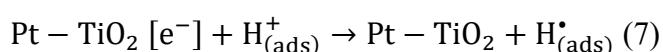
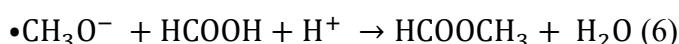
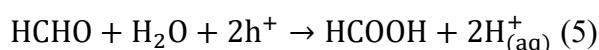
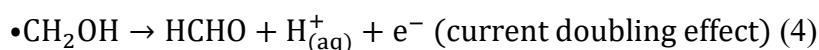
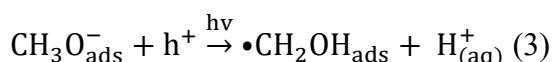
2.5. Processos photocatalíticos envolvendo álcoois de cadeia curta

2.5.1. Metanol

O metanol é frequentemente utilizado como composto modelo para o estudo da fotocatálise e da fotoreforma de materiais derivados de biomassa ou de resíduos orgânicos (BARBA-NIETO *et al.*, 2020; HEJAZI *et al.*, 2022; KENNEDY *et al.*, 2021; YAMAZAKI *et al.*, 2022). Trata-se de uma molécula simples, com baixo potencial de oxidação (quando comparado ao da água), capaz de doar elétrons prontamente durante a fotocatálise, suprimindo a recombinação dos portadores de carga. Como exemplo, a eletro-oxidação do metanol a formiato ocorre sob condições brandas e apresenta um baixo potencial padrão, de 0,103 V em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (SHE) (EDER *et al.*, 2022).

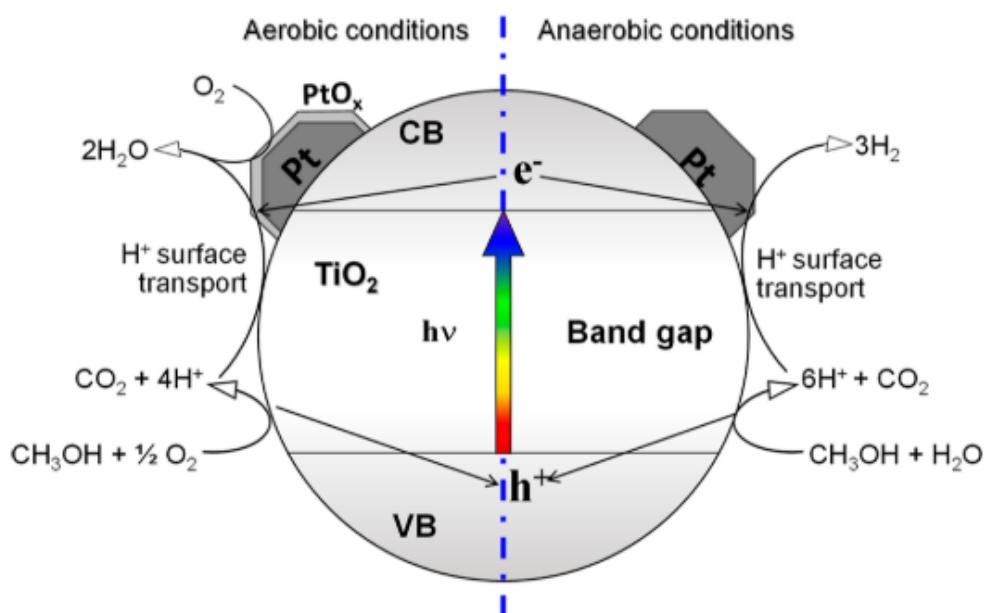
Na fotoreforma do metanol, o H₂ e o CO₂ são, em geral, os principais produtos em condições aeróbicas. Entretanto, estudos alternativos têm demonstrado a produção seletiva de produtos oxidativos de maior valor agregado, como formaldeído, ácido fórmico e formiato de metila (YAMAZAKI *et al.*, 2022), além da produção de hidrogênio sob condições anaeróbicas ou subestequiométricas de oxigênio. Estudos reportam, por meio de espectroscopia de dessorção térmica (TDS) e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), a formação de formiato de metila, além

de formaldeído, como produtos da oxidação do metanol sobre um photocatalisador modelo de TiO₂ rutilo (110). Nesse caso, foi identificada a dissociação photocatalítica do metanol em espécies metóxi na superfície do óxido, que subsequentemente sofrem reações de oxidação pelos buracos fotogerados para obtenção de formaldeído. Este pode sofrer uma nova oxidação para geração de ácido fórmico que pode reagir com radicais metoxil para geração de metilformiato (WU *et al.*, 2021). A foto-oxidação das espécies metóxi foi identificada como a etapa determinante da velocidade do processo. O processo pode ser representado por meio das equações 1 a 8. A fotoexcitação do photocatalisador gera um par eletron buraco, Eq 1, que reage com as espécies metoxi adsorvidas na superfície do óxido e que foram formadas pela dissociação do metanol em meio aquoso (Eq 2 e 3). O radical metoxil formado pode injetar um elétron na banda de condução do próprio TiO₂ num fenômeno conhecido como *current doubling effect*, Eq. 4 (SAVATEEV, 2022), levando a formação de formaldeído. O formaldeído pode ser oxidado a ácido fórmico, Eq 5 ou reagir com radicais metoxil para produção de metilformiato, Eq 6. Paralelamente, na superfície metálica do catalisador de Pt, ocorre a transferência de elétrons para prótons adsorvidos, Eq 7, seguida pela dimerização e evolução de H₂, Eq 8. COURTOIS *et al.* destaca que na presença de Pt no sistema, ocorre uma etapa inicial de “condicionamento” do photocatalisador no escuro, associada à desidrogenação térmica do metanol a espécies CO sobre os aglomerados de Pt (COURTOIS *et al.*, 2020).



A formação de H₂ na superfície do cocatalisador de Pt foi estudada por meio da técnica de espectroscopia de absorção de raios X com resolução em energia (MXE-XAS) por Chiarello et al. Os estudos revelaram que a Pt atua como sítio ativo para a evolução de H₂ sob condições anaeróbias, por meio de um processo reversível de comutação redox entre Pt⁰ e Pt⁺⁴, possibilitando a adsorção de hidrogênio e a redução de prótons (CHIARELLO *et al.*, 2022). Na presença de O₂, a Pt favorece a oxidação do metanol, via formação de óxidos de Pt na superfície, PtO_x. Em contraste, o Cu apresenta ciclagem redox intensificada pela luz entre Cu²⁺ e Cu⁺ sob condições aeróbias; entretanto, sob condições anaeróbias, predomina a espécie Cu⁰, a qual não contribui para a geração de H₂. Além disso, partículas de Cu de grande tamanho prejudicam a atividade photocatalítica ao bloquear a incidência de luz e recobrir sítios ativos do TiO₂. O estudo evidencia a eficácia da Pt na promoção da evolução de H₂ e fornece comprovação mecanística de que o Cu não atua como sítio ativo para a produção de hidrogênio, ressaltando as limitações dos sistemas Cu/TiO₂ essas condições. A Figura 7 ilustra as diferenças mecanísticas do sistema Pt/TiO₂ em condições aeróbicas e anaeróbicas.

Figura 7: Mecanismo da oxidação photocatalítica do metanol sob condições aeróbicas (CH₃OH + O₂) e anaeróbicas (CH₃OH + H₂O) sobre Pt/TiO₂.



Fonte: CHIARELLO et al (CHIARELLO *et al.*, 2022).

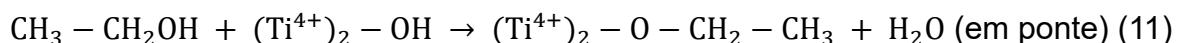
2.5.2. Etanol

Na fotocatálise, reagentes orgânicos facilmente oxidáveis como o etanol são utilizados como agentes sacrificial (*hole scavengers*) porque reagem preferencialmente com buracos fotogerados, diminuindo a recombinação elétron-buraco e promovendo a formação de produtos redutivos como H₂ ou produtos parcialmente oxidativos (CHEN *et al.*, 2020; GARCIA-MUÑOZ; FRESNO, 2025; KUMARAVEL *et al.*, 2019). Em sistemas de produção fotocatalítica de hidrogênio com semicondutores como TiO₂ e suas modificações metálicas, a oxidação do etanol sacrificial consome buracos valenciais gerados por irradiação, aumentando a eficiência da evolução de hidrogênio por fornecer elétrons livres e facilitar a transferência eletrônica (CHEN *et al.*, 2020; KUMARAVEL *et al.*, 2019).

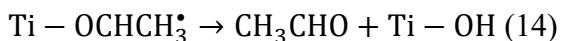
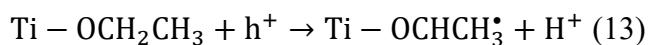
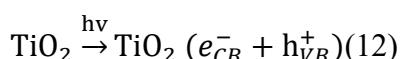
Estudos recentes também demonstram que a escolha do agente sacrificial, incluindo etanol, etilenoglicol e glicerol, influencia fortemente a velocidade de produção de H₂ e a eficiência global do processo, pois propriedades como o potencial de oxidação e a capacidade de adsorção na superfície do catalisador determinam o quanto eficazmente o reagente captura buracos e suprime a recombinação de cargas (GARCIA-MUÑOZ; FRESNO, 2025; KUMARAVEL *et al.*, 2019).

Além disso, revisões recentes apontam que a fotooxidação de álcoois sacrificial não apenas melhora o desempenho de fotocatálise de água, mas também pode abrir caminho para a valorização da oxidação de biomassa, em que etanol e outros álcoois derivados de biomassas são transformados em produtos de valor agregado enquanto promovem a geração de hidrogênio (CHEN *et al.*, 2020; KUMARAVEL *et al.*, 2019).

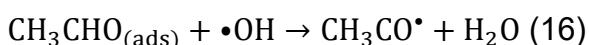
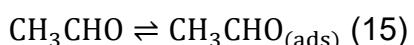
A fotooxidação de etanol sobre TiO₂ ocorre inicialmente pela adsorção dissociativa do etanol na superfície do semicondutor, formando espécies etóxi (-OC₂H₅) ligadas a sítios Ti⁴⁺ coordenativamente insaturados (Eq. 10-11), conforme demonstrado por estudos de infravermelho *in situ* (DRIFTS) e espectroscopia de fotoelétrons, nos quais bandas características de etóxidos superficiais são observadas imediatamente após a exposição do TiO₂ ao etanol, mesmo na ausência de irradiação (BOWKER *et al.*, 2003; HENDERSON, 2011; IDRISI, 2004; THOMPSON; YATES, 2006).



Sob irradiação UV, a excitação do TiO₂ gera pares elétron-buraco, e os buracos fotogerados (h^+) são responsáveis pela oxidação direta das espécies etóxi adsorvidas, promovendo a abstração de hidrogênio do grupo (–CH₂–) e levando à formação de acetaldeído (CH₃CHO) (Eq. 12-14) como primeiro produto detectável, resultado confirmado por experimentos isotópicos (C₂D₅OH) e análises cromatográficas que mostram o acetaldeído como produto primário dominante (CORONADO *et al.*, 2003; IDRISI, 2004; OHTANI; REVIEWS, 2010; YEUNG *et al.*, 2003).



O acetaldeído formado pode permanecer adsorvido na superfície (Eq. 15) ou ser liberado para a fase gasosa ou líquida, e sua oxidação subsequente ocorre majoritariamente via ataque de radicais hidroxila (•OH) (Eq. 16) gerados pela oxidação de grupos hidroxila superficiais ou moléculas de água pelos buracos, processo amplamente comprovado por experimentos de captura de radicais e EPR com spin traps (AUGUGLIARO *et al.*, 2019; HERRMANN, 2010; NOSAKA; NOSAKA, 2017; ZHANG; NOSAKA, 2014)



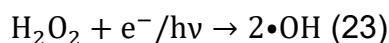
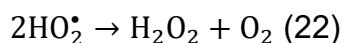
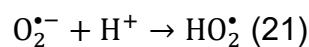
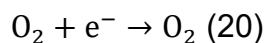
A oxidação progressiva do acetaldeído leva à formação de espécies acetato (CH₃COO[–]) fortemente adsorvidas na superfície do TiO₂ (Eq. 17), identificadas por bandas IR características entre 1550–1450 cm^{–1}, e esses acetatos são reconhecidos como intermediários relativamente estáveis, cuja degradação representa uma das etapas cineticamente limitantes do processo de mineralização do etanol (HENDERSON, 2011; IDRISI, 2004; KLOSEK; RAFTERY, 2001; OHTANI; REVIEWS, 2010).



A mineralização completa do etanol até CO₂ e H₂O ocorre apenas após a oxidação sucessiva dessas espécies acetato e formiato superficiais (Eq. 18-19), sendo essa etapa fortemente dependente da eficiência de separação de cargas, da densidade de sítios ativos e da disponibilidade de oxigênio, como demonstrado por estudos comparativos sob condições aeróbicas e anaeróbias (CARP *et al.*, 2004; HERRMANN, 2010; OLLIS *et al.*, 1991; SCHNEIDER *et al.*, 2014).



Paralelamente às reações oxidativas, os elétrons na banda de condução reduzem o oxigênio molecular a espécies como O₂^{•-} e H₂O₂, que não oxidam diretamente o etanol adsorvido, mas participam indiretamente na regeneração de •OH e na supressão da recombinação eletrônica (Eq. 20-23), papel confirmado por experimentos em atmosfera controlada e pela diminuição drástica da atividade photocatalítica na ausência de oxigênio (KAMAT, 2007; MILLS *et al.*, 1997; ZHANG; NOSAKA, 2014).



2.5.3. Propanol

O propanol (C₃H₇OH), particularmente o 2-propanol, é amplamente utilizado como reagente de sacrifício e molécula-sonda, pois apresenta elevada reatividade frente aos buracos fotogerados (h⁺) e aos radicais hidroxila (•OH), sendo sua oxidação inicial rápida e bem documentada em estudos mecanísticos sobre semicondutores como (CHEN *et al.*, 2020; GARCIA-MUÑOZ; FRESNO, 2025; KUMARAVEL *et al.*, 2019; SCHNEIDER *et al.*, 2014). Apresenta radicais alcóxi mais estáveis, o que favorece a captura de buracos fotogerados, porém resulta em menor eficiência de mineralização, uma vez que propanol é menos reativo do que o acetaldeído formado a partir do etanol, fenômeno discutido explicitamente em estudos de oxidação

fotocatalítica de álcoois sobre TiO₂ (CORONADO *et al.*, 2003; IDRISI, 2004; OHTANI; REVIEWS, 2010; PAMPARARO, 2022).

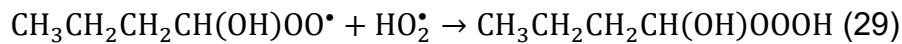
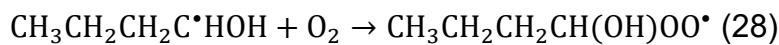
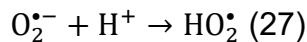
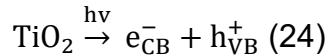
Estudos experimentais que comparam diferentes álcoois como reagentes de sacrifício mostram que o propanol promove velocidades intermediárias de evolução de H₂, inferiores às obtidas com metanol e glicerol, mas comparáveis ou ligeiramente superiores às observadas com etanol, sendo essa diferença atribuída à facilidade relativa de oxidação do álcool e à estabilidade dos produtos intermediários formados (CHEN *et al.*, 2020; DOMEN *et al.*, 1986; GARCIA-MUÑOZ; FRESNO, 2025; KUMARAVEL *et al.*, 2019).

2.5.4. *n*-Butanol

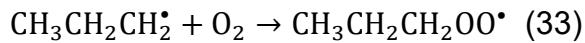
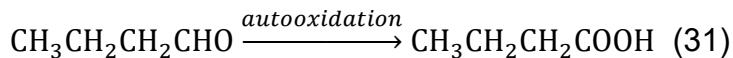
O *n*-butanol (1-butanol), tem sido empregado em estudos de fotocatálise heterogênea como composto orgânico modelo para a avaliação da atividade do TiO₂ na degradação de compostos orgânicos voláteis e em sistemas aquosos, devido à sua cadeia carbônica mais longa e maior hidrofobicidade quando comparado a álcoois de menor massa molecular (BENOIT-MARQUIÉ *et al.*, 2000; PIRILÄ *et al.*, 2013). Em experimentos na fase gasosa, a fotodegradação do *n*-butanol sobre TiO₂ sob irradiação UV resulta inicialmente na formação de produtos de oxidação parcial, principalmente butanal tal como esta descrito nas equações 24-30, seguido pelo aparecimento de espécies mais oxidadas e CO₂ à medida que o processo avança (Eq. 31-35), sendo a cinética global influenciada pela concentração inicial do álcool e pela presença de umidade (BENOIT-MARQUIÉ *et al.*, 2000; BLAKE; GRIFFIN, 1988).

Estudos espectroscópicos *in situ* indicam que o *n*-butanol interage com a superfície do TiO₂ por meio da formação de espécies alcóxi adsorvidas, as quais são progressivamente consumidas durante a irradiação, concomitantemente ao surgimento de bandas atribuídas a aldeídos e carboxilatos superficiais, sugerindo uma oxidação sequencial, porém sem a identificação completa de todas as etapas elementares envolvidas (ILLANA *et al.*, 2024). Em sistemas aquosos, o butanol é predominantemente avaliado por meio da redução de sua concentração ao longo do tempo, com a eficiência do processo dependendo fortemente da morfologia e das propriedades estruturais do TiO₂, enquanto a identificação detalhada de intermediários orgânicos permanece limitada (EL HAKIM *et al.*, 2022; PIRILÄ *et al.*, 2013). De forma geral, a literatura aborda a fotooxidação do butanol de maneira fragmentada, concentrando-se em degradação global, identificação parcial de produtos e

observações espectroscópicas pontuais, sem a proposição de um mecanismo photocatalítico completo e universalmente aceito para esse álcool de cadeia C₄ (HERRMANN, 2010; SCHNEIDER *et al.*, 2014).



Oxidação photocatalítica do butanal (produto primário formado):



3. Materiais e Métodos

3.1. Tratamento das amostras de TiO₂ obtido em CO₂ supercrítico

O TiO₂ foi sintetizado por meio de um processo de precipitação em CO₂ supercrítico, baseado no método descrito por Silva et al (DA SILVA, E. P. *et al.*, 2019), com modificações na concentração das soluções precursoras. As soluções contendo isopropóxido de titânio(IV) e água em etanol foram injetadas perpendicularmente em uma câmara de expansão sob condições supercríticas e depois foram submetidas a tratamento térmico, com o objetivo de promover a cristalinidade e ajustar a estrutura do material. Os tratamentos térmicos foram realizados a partir de porções independentes do TiO₂ previamente obtido. Para cada condição experimental, aproximadamente 750 mg do material foram pesados e submetidos separadamente

às temperaturas de 500 °C e 700 °C, por períodos de 2 horas e 30 minutos. Cada combinação de temperatura e tempo correspondeu a um tratamento térmico específico, conduzido de forma individual.

Dessa forma, foram obtidos quatro materiais distintos, resultantes da variação sistemática das condições de tratamento térmico, permitindo a avaliação da influência da temperatura e do tempo sobre a cristalinidade e as propriedades estruturais do TiO₂. Após o tratamento térmico e arrefecimento as amostras foram levadas para as etapas subsequentes de caracterização e testes de atividade photocatalítica.

3.2. Preparação de TiO₂/Pt

Preparou-se uma suspensão contendo 100 mL de metanol, 200 mg de TiO₂ (2 mg.mL⁻¹) e H₂PtCl₆ a 1% m/m (0,376 mg mL⁻¹). A suspensão foi sonicada por 10 minutos e, em seguida, irradiada com uma lâmpada de Xenônio de 300 W por 6 horas. Após a irradiação, a suspensão foi centrifugada e a solução de metanol em água foi removida. O material sólido obtido foi seco em estufa a 60 °C. Este processo foi repetido utilizando diferentes amostras: TiO₂ P25, TiO₂ obtido em condições supercríticas não tratados termicamente e as tratadas nas temperaturas de 500 e 700 °C respetivamente.

3.3. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

3.3.1. Difração de Raios X (DRX)

A caracterização estrutural dos materiais foi realizada por meio de difração de raios X, utilizando o equipamento Shimadzu XRD6000, disponível na Rede de Laboratórios Multiusuários da UFU (RELAM). As análises empregaram radiação Cu-Kα ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), operando com tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. Os difratogramas foram obtidos com passo angular de 0,5° e varredura na faixa de 10° a 80°. Para a montagem das amostras no equipamento, foram utilizados suportes de alumínio e de vidro.

3.3.2. Determinação da área superficial específica por adsorção de N₂ (método BET)

A área superficial específica dos materiais foi determinada por meio da análise das isotermas de adsorção de nitrogênio, aplicando-se o modelo de Brunauer-

Emmett-Teller (BET) (BRUNAUER *et al.*, 1938). Os experimentos foram realizados em um analisador de área superficial NOVAtouch LX1 (Quantachrome). Previamente à análise, as amostras foram submetidas a tratamento sob vácuo a 120 °C por um período de 12 horas, com o objetivo de eliminar a umidade residual e impurezas adsorvidas. Durante a aquisição dos dados, utilizou-se N₂ líquido para manter a temperatura constante em 77 K. A partir das isotermas obtidas, foi possível calcular a área superficial e estimar o volume de poro dos materiais, sendo este último determinado pelo método de integração numérica de Barret, Joyner e Halenda (BJH) (BARRETT *et al.*, 1951).

3.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas no Laboratório de Multusuários da UFU, utilizando o equipamento TESCAN Vega 3, operado com detector de elétrons secundários e tensão de aceleração de 20,0 kV. Para a preparação das amostras, os pós foram dispersos diretamente sobre fita adesiva dupla face condutora fixada no suporte de amostras.

3.3.4. Espectroscopia Raman

As análises vibracionais das amostras de TiO₂ foram realizadas por espectroscopia Raman no Laboratório Multusuário do Instituto de Física da UFU, utilizando o espectrômetro LabRAM HR Evolution (Horiba). As análises foram feitas com excitação em 532 nm, potência de 25% e grade de difração de 600 linhas/mm. Os espectros foram obtidos com 8 varreduras acumuladas, cobrindo a faixa de 70 a 2000 cm⁻¹.

3.3.5. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

As análises espectroscópicas no infravermelho foram realizadas em um equipamento FTIR modelo Frontier (PerkinElmer), operando no modo ATR (Reflectância Total Atenuada), com detector de CsI. Para a obtenção dos espectros, pequenas quantidades das amostras em pó foram aplicadas diretamente sobre o cristal de análise, assegurando cobertura adequada da superfície. As medições foram realizadas na faixa de 4000 a 200 cm⁻¹, com velocidade de varredura de 0,2 cm s⁻¹ e 32 varreduras acumuladas por espectro.

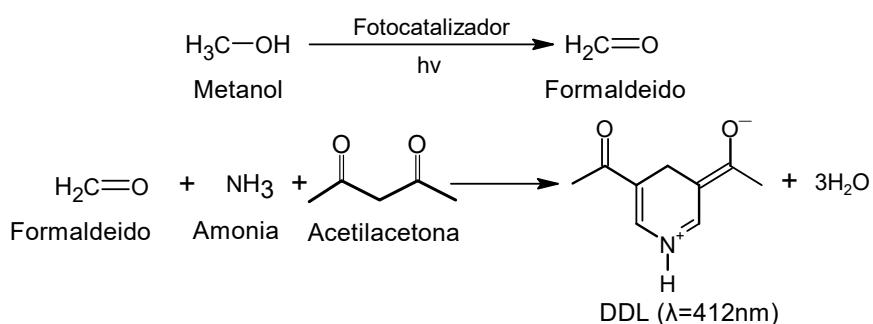
O teste de adsorção foi conduzido da seguinte forma: as amostras de TiO₂ P25 foram mantidas no escuro, sob agitação, em suspensão contendo solução alcoólica a 10 % v/v por 70 minutos. Em seguida, o material foi centrifugado e seco em dessecador sob vácuo, utilizando bomba de vácuo. Após a secagem, as amostras foram analisadas por FTIR. O espectro de fundo foi obtido utilizando TiO₂ P25 como background.

3.4. Avaliacao de atividade fotocatalitica

3.4.1 Avaliação photocatalítica de diferentes amostras de TiO₂ frente a foto-oxidacão do metanol em condições aeróbicas

Os ensaios de fotodegradação de metanol foram conduzidos em um reator photocatalítico com volume de 60 mL, utilizando uma lâmpada de luz UVA como fonte de irradiação, operando com uma intensidade de $1000 \mu\text{W}/\text{cm}^2$, Figura 9(a). Utilizaram-se suspensões contendo 5 mg de photocatalisador ($0,1 \text{ mg mL}^{-1}$) em 50 mL de solução aquosa de metanol a 10% v/v. As suspensões foram irradiadas por 2,5 horas, com coleta de alíquotas de 0,3 mL a cada 30 minutos. Os photocatalisadores empregados foram: TiO_2 P25, TiO_2 obtido supercriticamente (sem tratamento térmico), e TiO_2 obtido supercriticamente e tratado a 500 e 700 °C respetivamente. A concentração de metanal formado foi determinada pelo método de Nash (NASH, 1953), no qual o metanal reage com amônia e acetilacetona para formar 3,5-diacetil-1,4-dihidrolutidina (DDL), Figura 8. A absorbância do DDL foi medida a 412 nm ($\epsilon = 6620,3 \text{ mol}^{-1}\text{Lcm}^{-1}$) para quantificação.

Figura 8. Reação de foto-oxidação de metanol e formação de DDL a partir do metanal conforme proposto pelo método de Nash.



Fonte: NASH (NASH, 1953)

Para o preparo do reagente de Nash, pesaram-se 7,5 g de acetato de amônio, aos quais foram adicionados 0,1 mL (100 µL) de acetilacetona e 0,15 mL (150 µL) de ácido acético em um balão volumétrico de 50 mL. O volume foi completado com água deionizada. Durante o experimento, foram retiradas alíquotas da solução reacional nos tempos de 0, 30, 60, 90, 120 e 150 minutos. Cada alíquota de 0,3 mL foi misturada a 0,3 mL do reagente de Nash e 2,4 mL de água deionizada. As misturas foram acondicionadas em frascos âmbar e deixadas em repouso por um período mínimo de seis horas, permitindo o desenvolvimento da coloração característica. Após o tempo de reação, as amostras foram filtradas com o auxílio de filtros de seringa, e a absorbância foi determinada em espectrofotômetro UV-Vis modelo UV-1650PC da marca Shimadzu no comprimento de onda de 412 nm, utilizando cubetas de 1 cm de caminho óptico. A concentração de formaldeído foi calculada a partir da equação 36.

$$[\text{HCOH}] = \frac{A_{412\text{nm}}}{6620,3} \cdot \frac{V_2 + 2V_1}{V_1} \quad (36)$$

3.4.2. Avaliação da atividade fotocatalítica de TiO₂ P25 com diferentes álcoois em condições aeróbicas

Os ensaios de fotooxidação dos álcoois foram realizados em um reator photocatalítico com volume útil de 60 mL, utilizando uma lâmpada de radiação UVA como fonte de irradiação, operando com intensidade de 1000 µW/cm², Figura 9(a). As suspensões reacionais foram preparadas contendo 5 mg de photocatalisador, correspondendo a uma concentração de 0,1 mg.mL⁻¹, dispersos em 50 mL de solução aquosa de álcoois a 10% v/v (Tabela 1). A quantificação dos produtos de oxidação foi realizada por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), conforme descrito no Item 3.4.3.. A identificação dos produtos foi conduzida por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-MS), conforme descrito no Item 3.4.4. A quantificação do hidrogênio produzido foi realizada por cromatografia gasosa sob condições anaeróbicas, conforme descrito no Item 3.2.1.

Tabela 1. Substratos e concentrações usadas na fotooxidação.

Substrato	Concentração percentual (%v/v)	Concentração molar (M)
Etanol	10	1,67
Propanol		1,32
Butanol		1,1
Álcool isoamílico		0,9
Misturas binárias		
Etanol/propanol	10/10	1,67/1,32
Etanol/butanol		1,37/1,1
Propanol/butanol		1,32/1,1
Etanol/álcool isoamilico		1,67/0,9
Misturas Ternárias e quaternárias		
Etanol/propanol/butanol	10/10/10	1,67/1,32/1,1
Etanol/propanol/butanol/álcool isoamilico	10/10/10/10	1,67/1,32/1,1/0,9

3.4.3. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC)

As análises foram realizadas em cromatógrafo líquido de alta eficiência (HPLC) Shimadzu, modelo LC-10AD vp, equipado com injetor automático (SIL-10AF), controlador CBM-20A e detector de arranjo de diodos (DAD) SPD-M40. O sistema operou com bomba quaternária de gradiente de baixa pressão e desgaseificador DGU-20A5R. A separação cromatográfica foi conduzida utilizando coluna Aminex HPX-87H (300 × 7,8 mm, 9 µm-Bio-Rad), mantida em forno com controle de temperatura (CTO-40C). O software utilizado para aquisição e processamento dos dados foi o LabSolutions (Shimadzu).

3.4.4. Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (CG-MS)

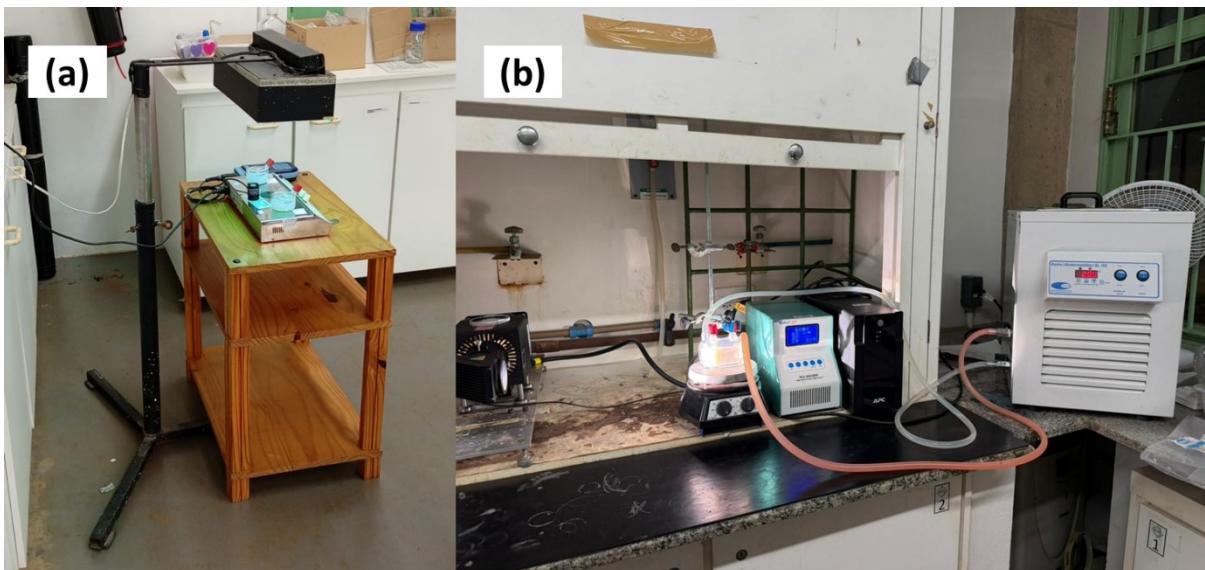
As análises foram realizadas em um sistema de cromatografia gasosa acoplado à espectrometria de massas (CG-MS), equipado com coluna capilar OV-1701 (30 m x 0,32 mm de diâmetro interno, 0,25 µm de espessura de filme). O injetor e o detector foram mantidos a 220 °C. As injeções foram realizadas no modo split, com razão de

divisão (split ratio) de 8,8. A pressão do gás de arraste foi mantida em 19 kPa, com fluxo na coluna de $0,51 \text{ mL min}^{-1}$, fluxo total de $8,0 \text{ mL min}^{-1}$ e fluxo de purga de $3,0 \text{ mL min}^{-1}$. A temperatura inicial do forno da coluna foi fixada em 35°C , permanecendo por 8 min, seguida de aquecimento até 130°C a uma taxa de 4°C min^{-1} , posteriormente elevada até 200°C a uma taxa de $15^\circ\text{C min}^{-1}$, mantendo-se nessa temperatura por 2 min.

3.4.5. Fotoreforma dos alcoois em condições anaeróbicas

Para os ensaios de geração de H_2 , utilizaram-se 5 mg das amostras de TiO_2 P25. As amostras foram dispersas em 50 mL de solução aquosa contendo 5% v/v de alcool. A suspensão foi submetida à purga com fluxo de argônio por 20 minutos, com o objetivo de remover o oxigênio dissolvido e minimizar a presença de ar no sistema. Em seguida, a mistura foi transferida para um reator photocatalítico com volume de 80 mL, sendo irradiada por 5 horas sob uma lâmpada de xenônio com potência de 300 W, Figura 9(b). Durante o experimento, amostras gasosas de $500 \mu\text{L}$ foram coletadas da atmosfera interna do reator a cada uma hora. Essas alíquotas foram analisadas por cromatografia gasosa para monitorar a liberação de hidrogênio ao longo do tempo de irradiação. Para tal, foi utilizado um cromatógrafo Clarus 580 (PerkinElmer), acoplado a uma coluna empacotada Porapak N e detector de condutividade térmica (TCD). A injeção das amostras foi feita manualmente, com um volume de $500 \mu\text{L}$. As análises foram conduzidas com o injetor a 120°C , a coluna a 35°C e o detector a 150°C , utilizando argônio como gás de arraste com vazão de $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. O sistema permitiu identificar os gases H_2 , O_2 , N_2 , CO_2 e H_2O , com boa resolução.

Figura 9. Sistemas utilizado para os ensaios de fotodegradação de álcoois com a luz UVA (a) e ensaio photocatalítico de deposição de platina e produção de hidrogénio com lâmpada de Xenônio de 300W (b) composto por reator, agitador magnético e simulador solar.



4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Fotooxidação de metanol por diferentes amostras de TiO₂

Nesta seção, avalia-se a fotooxidação do metanol empregando diferentes amostras de TiO₂, com o objetivo de correlacionar o desempenho photocatalítico com as propriedades estruturais e morfológicas dos materiais. A quantificação dos produtos de oxidação foi realizada por técnica colorimétrica, utilizando o reagente de Nash (NASH, 1953), enquanto a produção de hidrogênio foi monitorada por cromatografia gasosa com detector de condutividade térmica (CG-TCD). Com o intuito de compreender os fatores que governam a atividade photocatalítica observada, as amostras de TiO₂ submetidas a diferentes condições de tratamento térmico foram caracterizadas por técnicas estruturais e morfológicas. Os resultados dessas caracterizações fornecem a base para a interpretação dos dados cinéticos de fotooxidação, permitindo estabelecer relações diretas entre fase cristalina, cristalinidade, morfologia e desempenho photocatalítico.

Os difratogramas de raios X evidenciam de forma consistente a predominância da fase anatase em todas as amostras preparadas a partir do TiO₂ - SC. Essa fase é identificada pelo pico mais intenso em $2\theta=25,3^\circ$, correspondente ao plano (101), bem como pelos picos adicionais observados em aproximadamente $37,8^\circ$, $48,0^\circ$, $54,0^\circ$ e

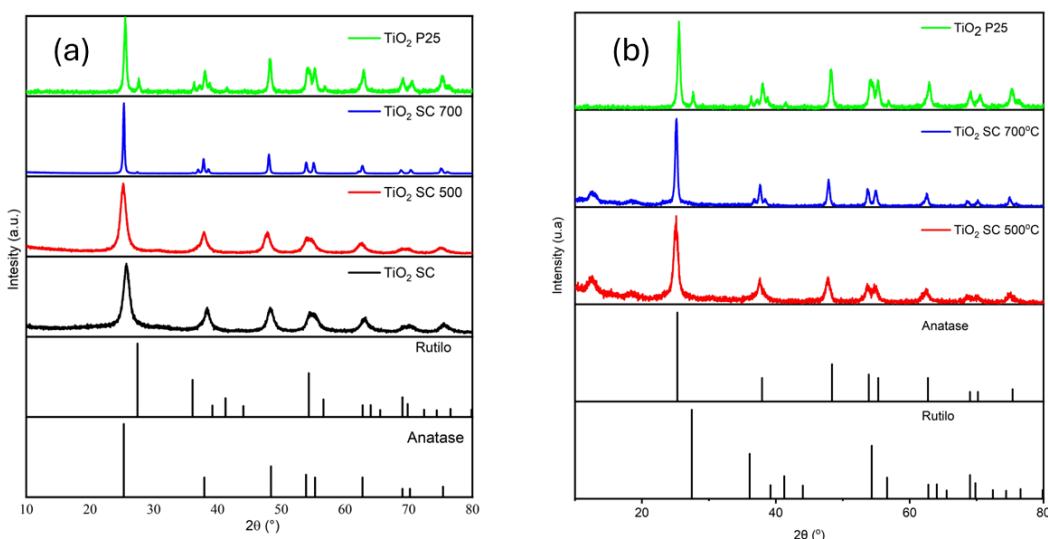
62,7°, os quais são característicos da estrutura cristalina da anatase e estão em plena concordância com o padrão cristalográfico da anatase (JCPDS 21-1272).

Observa-se ainda que apenas a amostra tratada a 700 °C por 2 h apresenta um pico adicional de baixa intensidade em $2\theta=27,4^\circ$, atribuído ao plano (110) da fase rutilo, em concordância com o respectivo padrão cristalográfico (JCPDS 21-1276). A ausência desse pico nas demais amostras indica que o rutilo não está presente nessas amostras e que o tempo de tratamento não foi suficiente para induzir a transição de fase anatase-rutilo. A comparação entre os tempos de tratamento indica que as amostras tratadas por 0,5 h apresentam perfis de DRX semelhantes aos das amostras tratadas por 2 h, especialmente para aquelas processadas a 700 °C. Observa-se que, a 700 °C, o aumento do tempo de tratamento térmico promove um crescimento do tamanho médio de cristalito, passando de 20,24 para 24,91 nm, conforme estimado pela equação de Scherrer, Tabela 2. Entretanto, para as amostras tratadas a 500 °C, o prolongamento do tempo de sinterização não resultou em aumento do tamanho médio de cristalito. Esses resultados sugerem que o efeito do tempo de tratamento térmico depende da temperatura empregada, não havendo uma tendência uniforme de crescimento dos domínios cristalinos.

Tabela 2. Tamanho médio de cristalito das amostras de TiO₂ obtido pela equação de Scherrer.

Amostra	Tamanho médio de cristalito (nm)
TiO ₂ SC	5,91
TiO ₂ - SC (700 °C - 0,5h)	20,24
TiO ₂ - SC (700 °C - 2h)	24,91
TiO ₂ -SC (500 °C - 0.5h)	10,38
TiO ₂ -SC (500 °C - 2h)	6,10

Figura 10: Difratogramas de raios X do TiO₂ P25, TiO₂ - SC e TiO₂ - SC tratado a 500 e 700°C por 2 h (a) e 0,5 h (b)



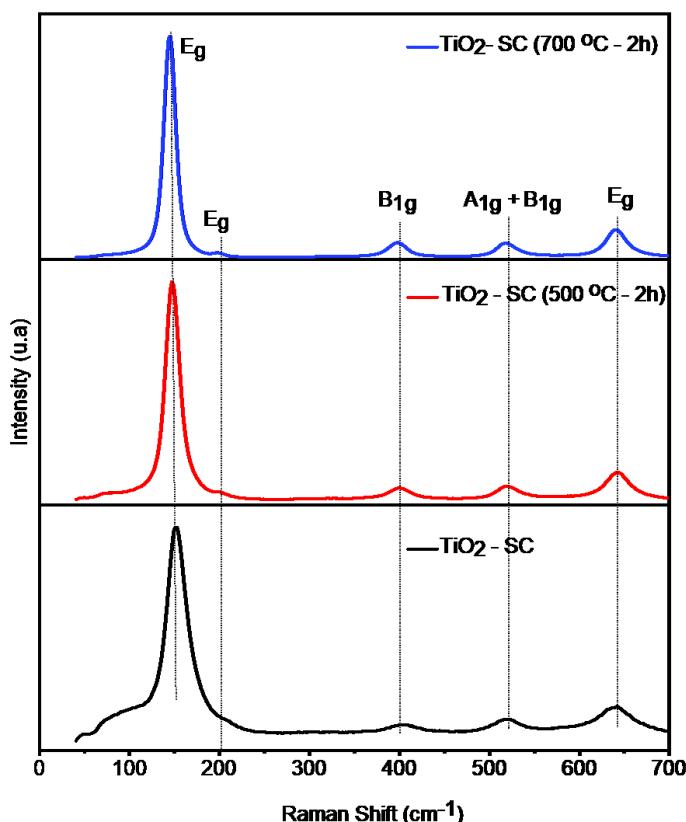
Os espectros Raman das amostras TiO₂ - SC, TiO₂ - SC (500 °C – 2h) e TiO₂ - SC (700 °C – 2h) são apresentados na Figura 11. Em todas as amostras observam-se bandas características da fase anatase, com destaque para o modo Eg em 144 cm⁻¹, além dos modos em 197, 399, 513 e 639 cm⁻¹, não sendo identificadas bandas atribuídas à fase rutilo. Nota-se ainda que o tratamento térmico promove um aumento progressivo da intensidade e uma redução do alargamento do modo Eg associada ao modo simétrico de alongamento Ti-O, indicando melhoria da ordem cristalina e redução de defeitos estruturais com o aumento da temperatura de calcinação.

De forma consistente com os resultados apresentados por Wang et al. (WANG *et al.*, 2016), observa-se que, quando a tratamento térmico é conduzida abaixo da temperatura clássica de transição anatase-rutilo, não ocorre transformação maciça de fase, sendo o tratamento térmico associado principalmente à melhoria da cristalinidade e à reorganização estrutural do material.

A análise por DRX da amostra TiO₂ - SC (700 °C -2h) evidenciou a presença de uma pequena fração de rutilo, identificada por um pico de baixa intensidade próximo a 2θ em 27,4 graus, característico dessa fase cristalina, figura 10(a). Em contraste, os espectros Raman são dominados pelos modos vibracionais típicos da fase anatase, não sendo observadas bandas atribuídas ao rutilo. Essa diferença está associada às distintas sensibilidades das técnicas de caracterização, uma vez que a difração de raios X é mais sensível à estrutura cristalina do volume do material,

enquanto a espectroscopia Raman reflete predominantemente a fase estrutural dominante e a ordem local (WANG *et al.*, 2016).

Figura 11. Espectros vibracionais Raman do TiO₂ SC e TiO₂ SC calcinado a 500 e 700°C.



As imagens de MEV das amostras calcinadas a 500 e 700 °C por um período de 0,5h revelam diferenças marcantes na morfologia como pode se observar na figura 12. A amostra tratada a 500 °C apresenta agregados menos compactos, constituídos por partículas finas fracamente coalescidas, com porosidade interpartículas evidente e superfície rugosa, figura 12(a). Em contraste, a amostra tratada a 700 °C por 30 minutos exibe agregados mais densos e compactos, com maior grau de coalescência e redução da porosidade, indicando o avanço do processo de sinterização, figura 12(b). Essas alterações morfológicas sugerem uma diminuição da área superficial com o aumento da temperatura de calcinação, em concordância com a maior cristalinidade observada por DRX. Já, as amostras sinterizadas por 2 h não evidenciam diferenças morfológicas marcantes em função da temperatura de calcinação, conforme apresentado na Figura 13.

Figura 12. Micrografias de MEV das amostras de TiO_2 calcinadas por 30 min a (a) 500 °C e (b) 700 °C

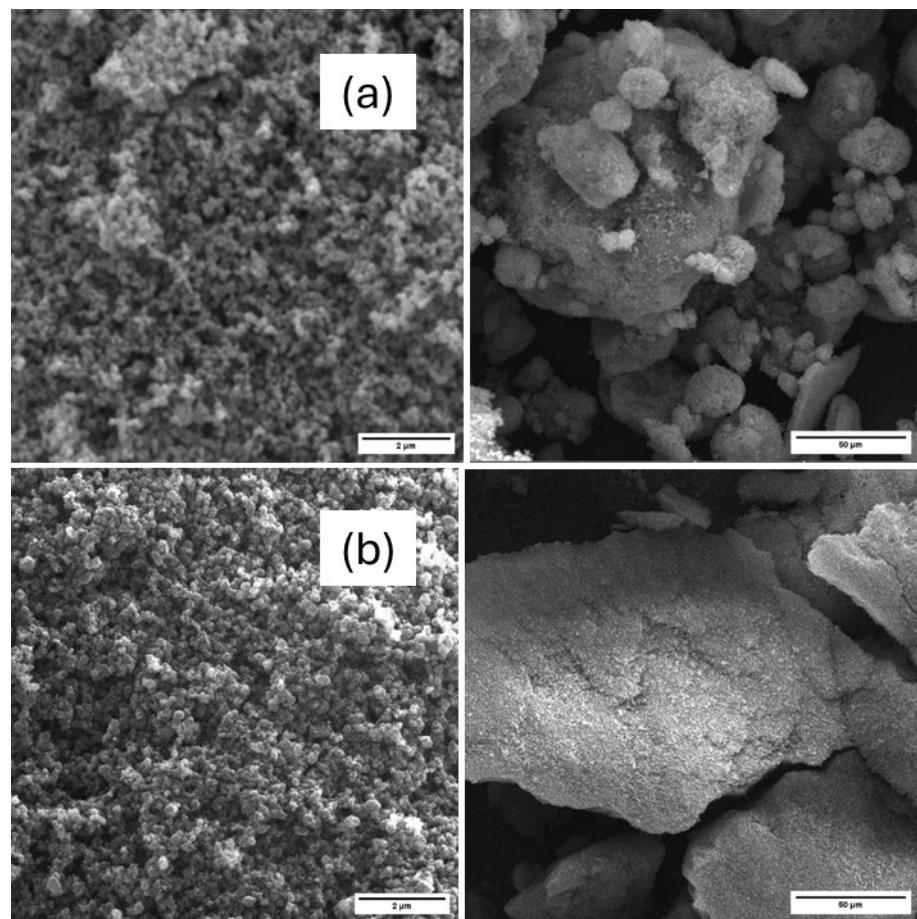
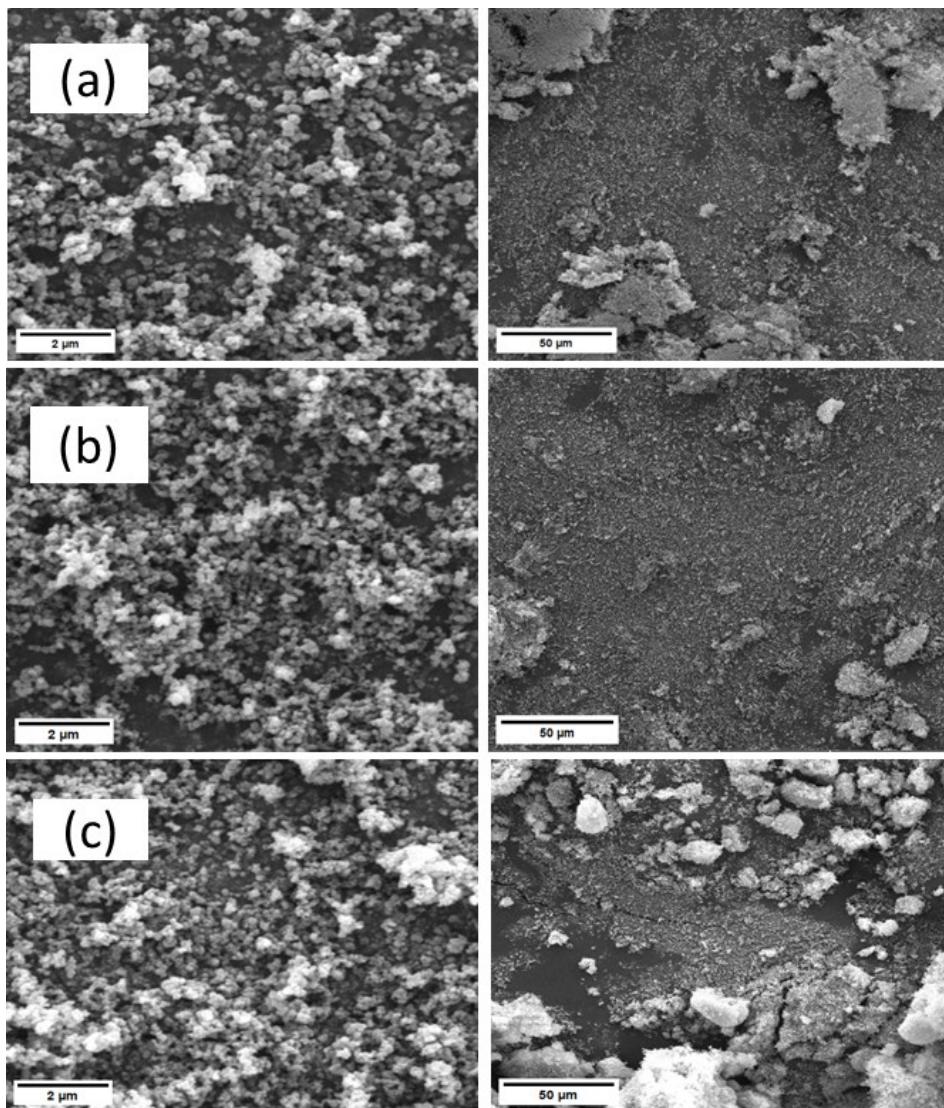


Figura 13. Micrografias de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras de TiO₂: (a) TiO₂ - SC, (b) TiO₂ - SC tratado a 500 °C e (c) TiO₂ SC sinterizado a 700 °C.



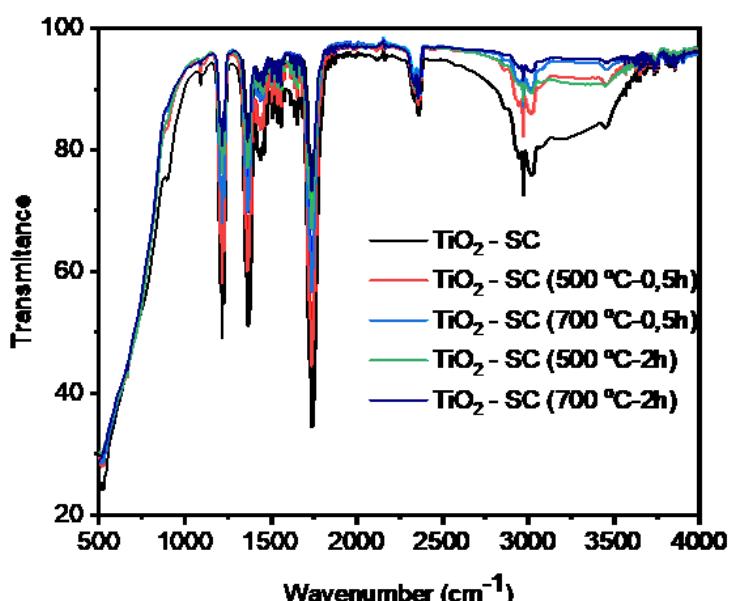
As isotermas de adsorção e dessorção de N₂ permitiram analisar a porosidade e a área superficial específica (S_{BET}) dos materiais tratados termicamente. Todas as amostras apresentaram isotermas do tipo IV com histerese do tipo H3, segundo classificação da IUPAC, característica de sólidos mesoporosos com poros não completamente uniformes, figura 15 (ALOTHMAN, 2012). A amostra TiO₂ - SC sem tratamento térmico apresenta uma área superficial elevada de 515 m²·g⁻¹, conforme reportado por Da Silva et al. (2019), refletindo a elevada porosidade intrínseca associada ao método de síntese em meio supercrítico. Esse comportamento é típico

de materiais obtidos sem reorganização térmica subsequente, nos quais a estrutura permanece altamente aberta e pouco densificada.

Após a calcinação a 500 °C por 2 h, observa-se uma redução significativa da área superficial, que atinge 127,4 m²·g⁻¹, Tabela 3, tal como mostra a isoterma na Figura 15(b). A diminuição do tempo de tratamento térmico para 0,5 h leva a valores intermediários de área superficial (216,5 m²·g⁻¹), Figura 15(d). Esse comportamento indica que a calcinação promove simultaneamente a eliminação de resíduos orgânicos e a reorganização estrutural do material, resultando em uma estrutura ainda mesoporosa, porém mais estável, como pode ser observado nos dados de FTIR apresentados na Figura 14.

Nos espectros de FTIR, observa-se a redução significativa das bandas associadas a grupos orgânicos residuais, especialmente na região entre 2800 e 3000 cm⁻¹, atribuída às vibrações de estiramento C-H, bem como o enfraquecimento das bandas relacionadas a grupos hidroxila superficiais na faixa de 3200-3600 cm⁻¹. Além disso, permanecem evidentes as bandas intensas abaixo de 800 cm⁻¹, características das vibrações Ti-O-Ti da rede cristalina do TiO₂, indicando a preservação da estrutura inorgânica após o tratamento térmico.

Figura 14. Espectros de FTIR das amostras de TiO₂ submetidas a diferentes temperaturas e tempos de tratamento térmico.



O maior valor de área superficial observado para o menor tempo de tratamento térmico sugere que tempos prolongados favorecem processos de coalescência e início de sinterização, com consequente redução da área específica.

Quando a temperatura de tratamento é elevada para 700 °C, ocorre uma redução pronunciada da área superficial, com valores de $46,2 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, Tabela 3, para tratamentos de 2 h, Figura 15(a) e $171,5 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, para 0,5 h, Figura 15(c). Essa diminuição é acompanhada por uma redução do volume total de poros e alterações no raio médio de poros, indicando um colapso parcial da estrutura porosa em função da intensificação dos processos de sinterização e coalescência de partículas, em concordância com as observações morfológicas por MEV.

Esse comportamento está de acordo com estudos prévios envolvendo TiO_2 obtido por processos supercríticos. Da Silva et al. (DA SILVA *et al.*, 2014) observaram que o aumento da temperatura de tratamento conduz a perdas graduais da área superficial, mesmo em materiais inicialmente altamente porosos. Por outro lado, Da Silva et al. (DA SILVA, E. P. *et al.*, 2019) destacaram que, apesar da redução da área superficial em temperaturas mais elevadas, a reorganização estrutural e a formação de heterojunções cristalinas podem compensar essa perda, favorecendo a separação de cargas e o desempenho fotocatalítico. No presente estudo, os resultados indicam que a combinação entre cristalinidade adequada, textura porosa equilibrada e controle do tempo de tratamento térmico é determinante para otimizar a atividade fotocatalítica, mais do que a maximização isolada da área superficial.

Figura 15. Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ das amostras de TiO₂: (a) TiO₂ - SC tratado a 700 °C por 2 h, (b) TiO₂ SC tratado a 500 °C por 2 h, (c) TiO₂ SC tratado a 700 °C por 0,5 h, (d) TiO₂ SC tratado a 500 °C por 0,5 h.

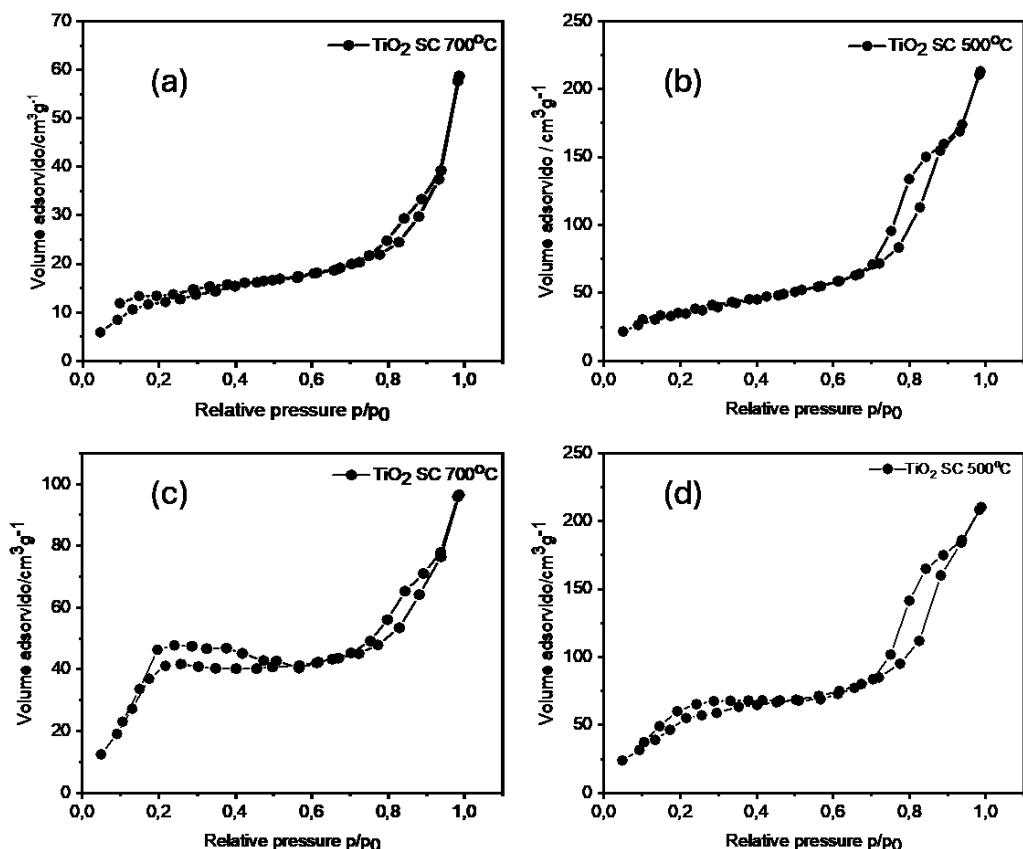


Tabela 3. Parâmetros de textura da amostra TiO₂ P25, TiO₂ - SC e TiO₂ - SC tratado a 500 e 700°C.

Material	Tempo de sinterização (h)	Área superficial / m ² g ⁻¹	Volume de poro / cm ³ g ⁻¹	Raio médio de poro / nm
TiO ₂ P25**		55	0,27	19,20
TiO ₂ SC*		515		
TiO ₂ SC 500	2	127,4	0,33	5,19
TiO ₂ SC 700		46,2	0,091	3,94
TiO ₂ SC 500	0,5	216,5	0,33	3,01
TiO ₂ SC 700		171,5	0,15	1,75

*retirado de Da Silva et al. (DA SILVA, E. P. *et al.*, 2019). **retirado de Mbouopda et al. (MBOUOPDA *et al.*, 2018).

Os ensaios de fotoatividade frente a oxidação de metanol a metanal são mostrados na Figura 16. A evolução da concentração de metanal ao longo do tempo de irradiação foi submetida à uma regressão linear, considerando-se uma condição de pseudo-primeira ordem, a fim de obter uma constante de velocidade associada (k_{obs}). Os valores para cada uma das amostras estão listados na Tabela 4.

As amostras tratadas termicamente por 2 h, seja a 500 °C, seja a 700 °C, exibiram maior atividade photocatalítica que a amostra não tratada, mas desempenho menor frente ao padrão de referência TiO₂ P25. A amostra TiO₂ - SC (700 °C - 0,5 h), por sua vez, apresentou a maior velocidade de formação de metanal, superando a amostra TiO₂ SC (500 °C - 0,5 h), Figura 16, superando inclusive o óxido comercial.

A diferença de desempenho observada entre as amostras não pode ser atribuída à composição de fases, mas está relacionada a efeitos morfológicos e superficiais. Conforme discutido na fundamentação teórica, o metanol atua com receptor direto de buracos fotogerados quando adsorvido na superfície do TiO₂. Assim, em princípio, photocatalisadores com maiores áreas superficiais tendem a possuir uma maior concentração de metanol em suas superfícies e com isso maior cinética de oxidação. Os resultados experimentais, no entanto, mostram que a amostra tratada a 700 °C apesar de ter menor área superficial que a amostra tratada a 500° C por 30 minutos, tem maior atividade photocatalítica. Esse dado revela que nas condições experimentais empregadas, o processo oxidativo é controlado não pela concentração de metanol na superfície, mas pela concentração de fotoburacos na banda de valência do photocatalisador, i.e. a cinética de oxidação é limitada pela recombinação elétron-buraco. Isso explica o bom desempenho photocatalítico da amostra de referência (P25) que apesar de uma área superficial uma ordem de grandeza menor que as demais amostras, exibe uma heterojunção entre as fases anatase e rutilo que favorece a separação de cargas.

De fato, Patrocínio et al por meio de dados de espectroscopia de absorção transiente em amostras de TiO₂ com diferentes áreas superficiais e graus de cristalinidade, mostraram que a capacidade do photocatalisador em estabilizar e separar as cargas fotogeradas é o fator determinante para a fotooxidação de metanol (PATROCINIO et al., 2015) Os dados experimentais obtidos para as amostras tratadas termicamente por 30 min confirmam essa tendência. A amostra tratada a 700 °C exibe

menor área superficial e porosidade, mas possui partículas mais bem definidas que permitem a melhor separação de cargas após a fotoexcitação.

O aumento do tempo de sinterização para 2 horas leva a uma diminuição da atividade photocatalítica para ambas as temperaturas avaliadas. Esse decréscimo pode ser atribuído a eliminação de defeitos e grupos hidroxila na superfície do óxido que atuam como armadilhas (*traps*) dos portadores de carga fotogerados conforme foi observado nos dados FTIR apresentados na Figura 14.

Figura 16. Cinética de formação de metanal durante a fotooxidação em função do tempo para diferentes amostras de TiO₂: (a) amostras tratadas por 2 h; (b) amostras tratadas por 30 0,5 h.

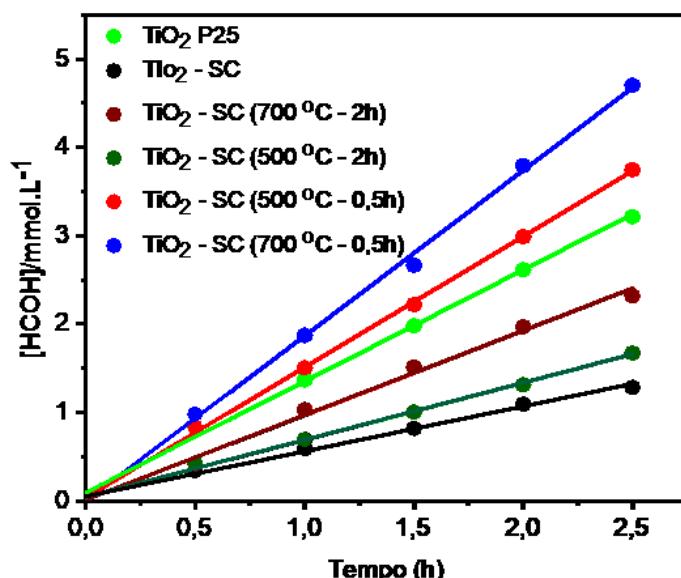


Tabela 4. Velocidades de formação de metanal para amostras de TiO₂ P25 e TiO₂ obtido em condições supercríticas, submetidas a diferentes tempos de sinterização e evolução de hidrogênio para amostra TiO₂ P25.

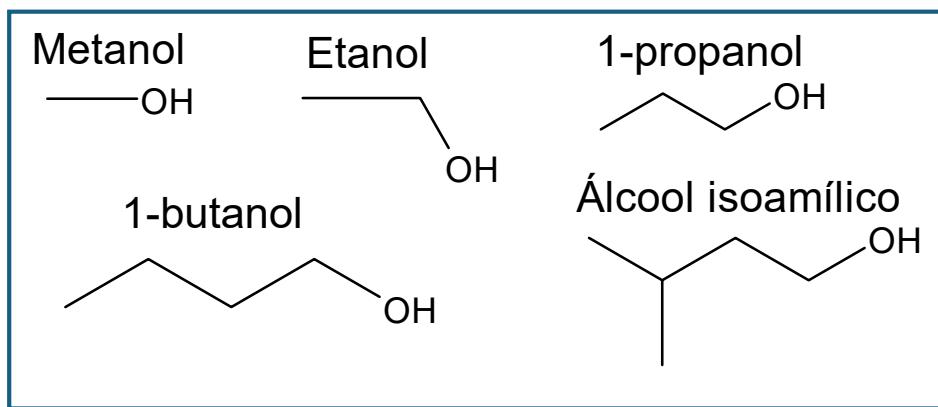
Amostras	Tempo de sinterização (h)	Metanal (k_{obs} /μmol.L ^{-1.h⁻¹)}
TiO ₂ P25		1260 ± 35
TiO ₂ SC		501 ± 20
TiO ₂ SC 500		467 ± 20
TiO ₂ SC 700	2	956 ± 30

TiO_2 SC 500		1480 ± 20
TiO_2 SC 700	0.5	1870 ± 30

4.2. Fotooxidação de álcoois C1-C5 empregando o TiO_2 P25

Nesse segundo capítulo da dissertação, voltou-se a atenção ao efeito da espécie doadora de elétrons no processo fotocatalítico. Para tal, o TiO_2 P25 foi empregado como fotocatalisador padrão e o metanol foi substituído por álcoois de cadeia carbônica maior (etanol, propanol, butanol, álcool isoamílico), Esquema 1.

Esquema 1. Estrutura dos álcoois fotooxidados.



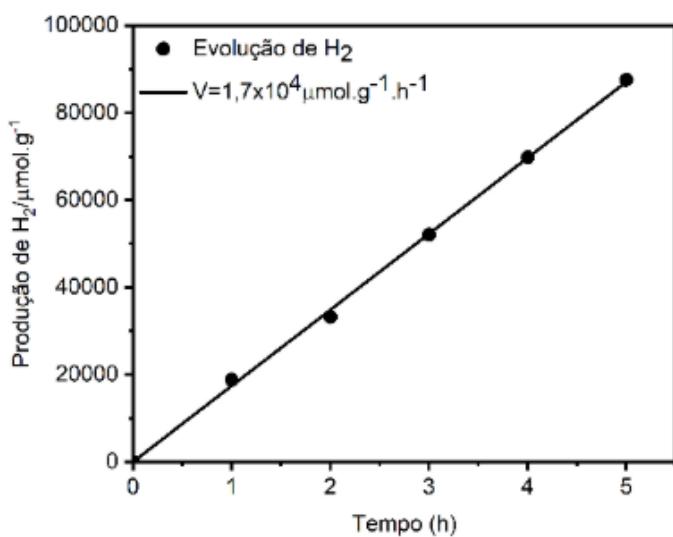
Os resultados photocatalíticos serão apresentados para os álcoois individualmente e, em seguida, para misturas deles a fim de se avaliar a seletividade do processo em condições aeróbicas e na presença de TiO_2 P25. Ensaios em condições anaeróbicas também foram realizados a fim de se avaliar a evolução de H_2 obtida a partir do depósito de Pt como co-catalisador.

4.2.1. Fotooxidação do Metanol

Conforme mostrado na Figura 16, o único produto de oxidação do metanol identificado nas condições experimentais foi o metanal, o que é consistente com a presença de excesso inicial de metanol, condição que tende a desfavorecer oxidações sucessivas de uma mesma espécie e, consequentemente, a formação de produtos mais oxidados. Observa-se ainda que a formação de metanal ocorre concomitantemente à evolução de hidrogênio na presença de Pt, evidenciando o acoplamento entre as etapas oxidativas do reagente sacrificial e a reação de redução associada à geração de H_2 . A evolução de hidrogênio pode ser monitorada por

cromatografia gasosa, apresentando comportamento linear ao longo do tempo, como indicado na Figura 17, o que permite a determinação da velocidade de produção de H₂. Na presença de metanol, observou-se valores de $(1,7 \pm 0,2) \times 10^4 \mu\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$.

Figura 17. Evolução da produção de hidrogênio molecular (H₂) em função do tempo durante a fotoreforma do metanol na presença de TiO₂ P25, com indicação da velocidade de geração de H₂.



4.2.2. Fotooxidação de Etanol

A irradiação de soluções etanólicas na presença de TiO₂ P25 leva à formação majoritária de acetaldeído com ácido fórmico e acético sendo identificados como produtos minoritários, Figura 18(a). Ao final de 4 h de irradiação a seletividade observada para o acetaldeído foi de 90%, Figura 18 (b) e o perfil cinético observado para os diferentes produtos observado foi linear, permitindo a obtenção das respectivas constantes de velocidade, Tabela 5. Nota-se que a constante de formação de acetaldeído é uma ordem de grandeza maior que aquela para o ácido acético.

Figura 18. (a) Cinética de formação dos principais produtos da fotooxidação do etanol em função do tempo de irradiação sobre TiO₂ P25. (b) Seletividade relativa dos produtos formados durante o processo photocatalítico.

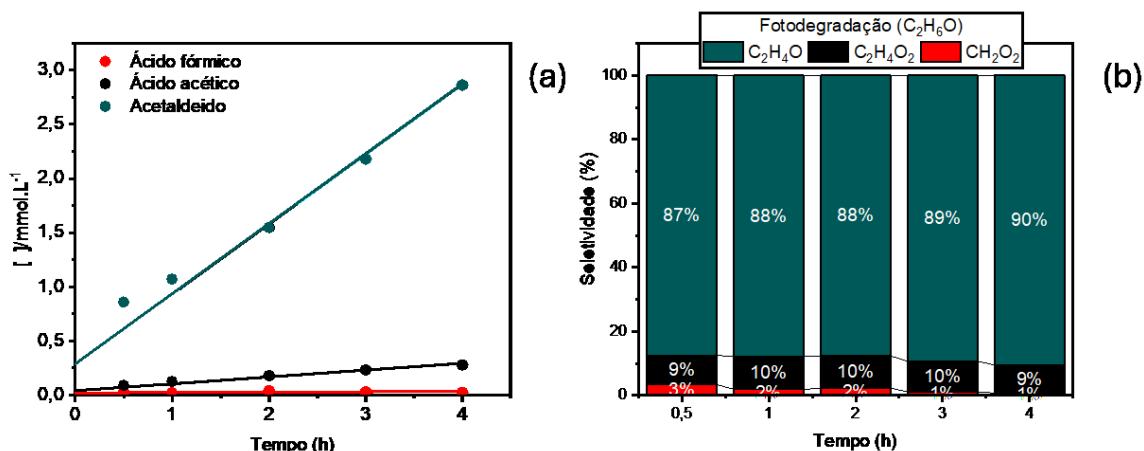


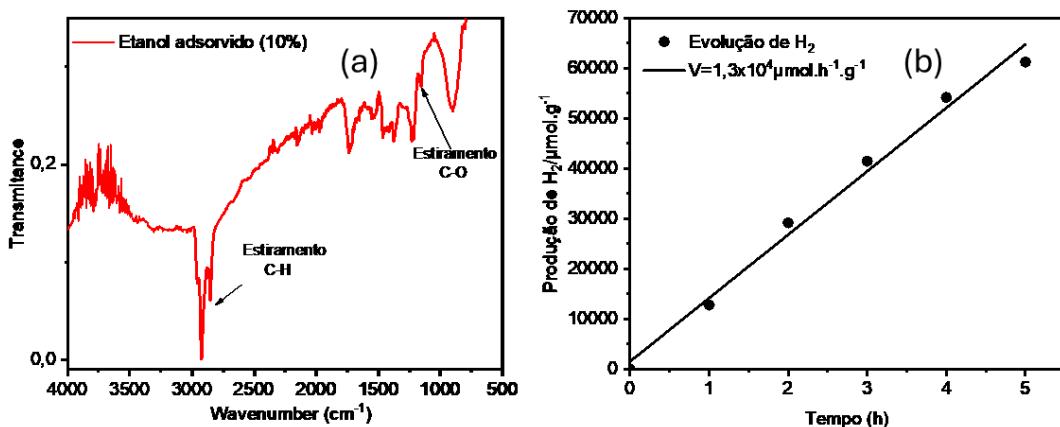
Tabela 5. Velocidades de formação dos principais produtos identificados durante a fotooxidação do etanol sobre TiO₂ P25.

Produtos	Velocidade ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	Seletividade (%)
Acetaldeido	650 ± 60	90
Ácido acético	63 ± 8	9
Ácido fórmico	$3,4 \pm 0,4$	1

Esse comportamento está em concordância com mecanismos amplamente reportados na literatura, nos quais a oxidação inicial do álcool ocorre preferencialmente via espécies alcóxi adsorvidas, com posterior liberação do aldeído como produto relativamente estável, enquanto a oxidação subsequente a ácidos ocorre de forma mais lenta (HENDERSON, 2011). Os espectros de FTIR na adsorção de etanol sobre TiO₂ P25, Figura 19(a), corroboram com essa interpretação, evidenciando bandas características associadas a grupos etóxi adsorvidos na superfície do photocatalisador, quando em contato com soluções aquosas do álcool. A presença dessas espécies antes da irradiação indica que a adsorção dissociativa do álcool precede a etapa fotoinduzida, fornecendo os intermediários necessários para a oxidação inicial promovida pelos buracos fotogerados. Assim, a elevada seletividade para acetaldeído pode ser associada à estabilidade relativa dessas espécies

intermediárias e à menor velocidade de conversão para produtos mais oxidados sob as condições experimentais empregadas.

Figura 19. (a) Espectros de FTIR referente a adsorção de etanol a 10% sobre TiO₂ P25, indicando a presença de bandas características associadas às espécies adsorvidas na superfície do photocatalisador (b) produção de H₂.



A detecção de ácido fórmico em concentrações traço sugere a ocorrência de rotas de oxidação mais profundas, típicas de estágios avançados do processo photocatalítico, nas quais intermediários altamente oxidados podem ser formados a partir da clivagem de ligações C-C, como mostra as equações (18-19) (HENDERSON, 2011).

A molécula de acetaldeído formada apresenta baixa afinidade de adsorção na superfície do TiO₂ em meio aquoso, favorecendo sua rápida dessorção para a fase líquida, o que limita a ocorrência de oxidações subsequentes e reduz a probabilidade de rotas de oxidação profunda e clivagem da ligação C-C. Adicionalmente, a elevada polaridade do etanol e sua menor cadeia carbônica contribuem para maior mobilidade difusional e menor tempo de residência na interface sólido-líquido, restringindo a exposição prolongada a espécies oxidantes altamente reativas. Como consequência, a fragmentação molecular é cineticamente desfavorecida, justificando a baixa formação de ácido fórmico observada experimentalmente.

Em condições anaeróbicas, observa-se a evolução de H₂, conforme apresentado na Figura 19(b). Nota-se que a quantidade de hidrogênio produzida é próxima àquela reportada por Carp et al., 2004, que utilizaram TiO₂ modificado com ouro. Esse resultado indica que o etanol atua como um eficiente reagente de sacrifício nas condições experimentais empregadas. Esse resultado sugere que fatores como a

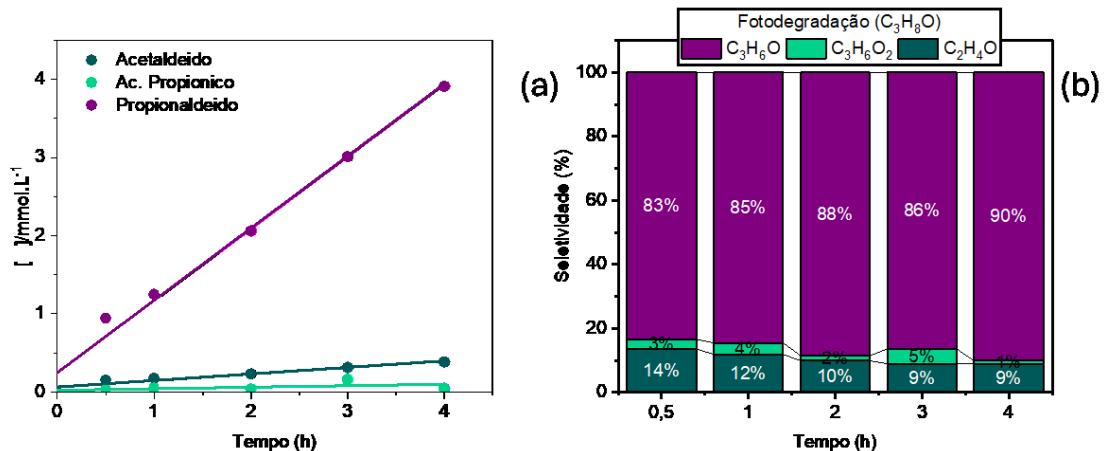
elevada disponibilidade de etanol, a cinética favorável de oxidação a acetaldeído e a baixa competição eletrônica por aceitadores alternativos de elétrons contribuíram para a manutenção de um regime cinético estável de evolução de hidrogênio.

Estudos clássicos indicam que, para TiO_2 P25 modificado com cocatalisadores metálicos como platina ou ouro (Pt/TiO_2 ou Au/TiO_2), as velocidades de produção de H_2 a partir de etanol geralmente se situam entre 10^3 e $10^4 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, dependendo das condições experimentais, como concentração do álcool, intensidade luminosa e presença de oxigênio dissolvido. No entanto, a eficiência de separação de cargas e a recombinação de hidrogênio adsorvido são favorecidas (CARP *et al.*, 2004; HERRMANN, 1999).

4.2.3. Fotooxidação de propanol

A irradiação de soluções propanólicas na presença de TiO_2 P25 leva à formação majoritária de propionaldeído, com ácido propionico e acetaldeido sendo identificados como produtos minoritários, Figura 20(a). Ao final de 4 h de irradiação a seletividade observada para o propionaldeído foi de 90%, Figura 20(b) e o perfil cinético observado para os diferentes produtos foi linear, permitindo a obtenção de constante de velocidade, Tabela 6. Nota-se que a constante de formação de propionaldeído é uma ordem de grandeza maior que aquela para acetaldeido e ácido propionico.

Figura 20. (a) Cinética de formação dos principais produtos da fotooxidação do propanol (Propionaldeído, acetaldeido e ácido propiónico) em função do tempo de irradiação sobre TiO_2 P25. (b) Seletividade dos produtos formados durante a fotodegradação do propanol ao longo do tempo.



Observa-se um comportamento análogo ao etanol, com formação preferencial do propionaldeído como produto primário e com igual seletividade ao final de 4 h, porém nota-se a formação de um segundo aldeído (acetaldeído) de cadeia menor e com concentrações maiores que o ácido propiônico. Esse resultado sugere que, embora a oxidação do propaldeído a ácido carboxílico compete com a clivagem da cadeia C-C, o que pode ser um indicativo da participação de radicais $\cdot\text{OH}$, menos seletivos. Observa-se também a diminuição da velocidade de evolução de H_2 em comparação ao etanol, Figura 21(b).

Os dados de FTIR de adsorção inicial para o propanol indicam a formação de espécies alcóxi adsorvidas, o que pode contribuir para a maior permanência de intermediários oxidados na superfície e favorecer sua conversão progressiva a outras espécies, Figura 21(a). Tal dado indica que o propanol deve reagir diretamente com os fotoburacos e que a oxidação por meio de espécies reativas de oxigênio, apesar de termodinamicamente possíveis, não devem ser favorecidas.

Figura 21. (c) Espectros de FTIR referente a adsorção de propanol a 10% (d) Evolução da produção de hidrogênio molecular (H_2) em função do tempo durante a fotoreforma do propanol na presença de TiO_2 P25, com indicação da velocidade de geração de H_2 .

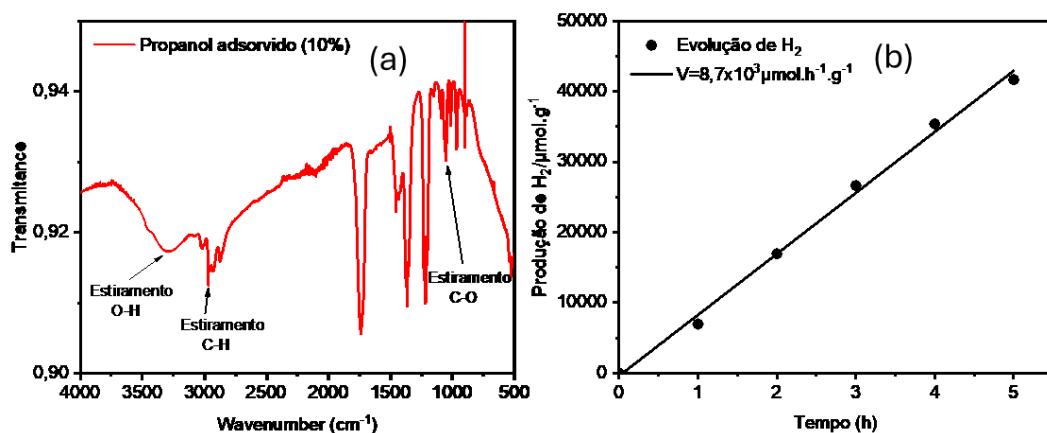


Tabela 6. Velocidades de formação dos principais produtos identificados durante a fotooxidação do propanol sobre TiO₂ P25.

Produtos	Velocidade ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	Seletividade (%)
Acetaldeido	84 ± 10	9
Propionaldeido	920 ± 50	90
Ácido propionico	20 ± 1	1

Uma vez que o propanol apresenta menor solubilidade em água quando comparado ao etanol, sua interação com regiões menos hidroxiladas da superfície do TiO₂ é intensificada, resultando em maior tempo de residência superficial e maior probabilidade de ocorrência de múltiplos eventos oxidativos consecutivos. Essa permanência prolongada na interface catalítica favorece a competição entre rotas de oxidação seletiva e oxidação profunda, ampliando a contribuição de mecanismos de fragmentação molecular. Dessa forma, a oxidação do propanol pode evoluir não apenas para o aldeído correspondente, mas também para intermediários instáveis que sofrem clivagem da ligação C-C, originando compostos de menor número de carbonos, como acetaldeído.

A maior extensão da cadeia carbônica do propanol contribui para a estabilização dos radicais intermediários formados durante a abstração de hidrogênio no carbono α, em função de efeitos indutivos. Essa maior estabilidade favorece processos de rearranjo e reações de β-scission, os quais facilitam a ruptura da ligação C-C e intensificam a formação de produtos de fragmentação, em concordância com a maior fração de acetaldeído observada experimentalmente após 4 h de irradiação.

Xu e Falconer propuseram que a presença de acetaldeído durante a fotooxidação do propanol pode ser racionalizada à luz de rotas secundárias em que aldeídos menores podem ser formados indiretamente a partir de intermediários carbonílicos adsorvidos, os quais participam de reações aldólicas superficiais e subsequentes etapas de decomposição sob irradiação (XU; RAPTERY, 2001). No entanto, tais rotas não constituem vias preferenciais do processo, ocorrendo de forma limitada e competitiva com a oxidação direta do propanol a propionaldeído e sua conversão subsequente a ácidos carboxílicos. Além disso, Xu destaca que intermediários carbonílicos formados na superfície do TiO₂ tendem a apresentar alta reatividade fotocatalítica, sendo rapidamente consumidos por oxidação adicional ou

mineralização parcial, o que restringe seu acúmulo detectável. Os dados obtidos nos ensaios experimentais concordam parcialmente com o proposto pelos autores, uma vez que, a concentração acetaldeído formada é maior que de ácido propiônico ao longo de todo o tempo de irradiação.

4.2.4. Fotooxidação de butanol

A irradiação de soluções contendo butanol na presença de TiO_2 P25 resulta na formação predominante de butiraldeído e ácido butírico, conforme evidenciado pelas curvas de concentração em função do tempo apresentadas na Figura 22(a). Observa-se que ambos os produtos são formados de maneira aproximadamente linear ao longo do intervalo experimental, Tabela 7, sendo o ácido butírico progressivamente favorecido em tempos mais longos de irradiação. A análise de seletividade mostra que, nos tempos iniciais, o butiraldeído é o produto majoritário, com seletividade de 82%, enquanto o ácido butírico apresenta uma seletividade de 18%; contudo, com o avanço da reação, ocorre uma inversão desse comportamento, e ao final de 4 h de irradiação a seletividade para o ácido butírico atinge 55%, conforme indicado na Figura 22(b).

Figura 22. (a) Cinética de formação dos principais produtos da fotooxidação do butanol (butiraldeído e ácido butírico) em função do tempo de irradiação sobre TiO_2 P25. (b) Seletividade dos produtos formados durante a fotodegradação do butanol ao longo do tempo.

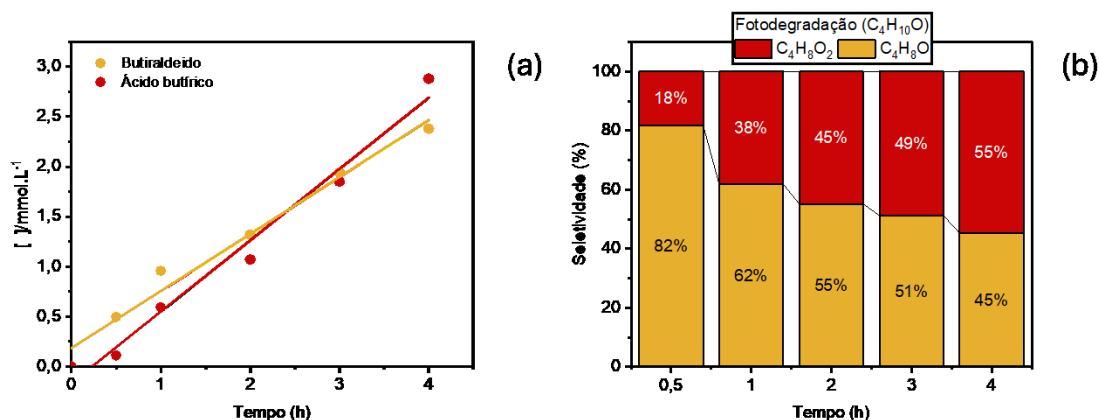


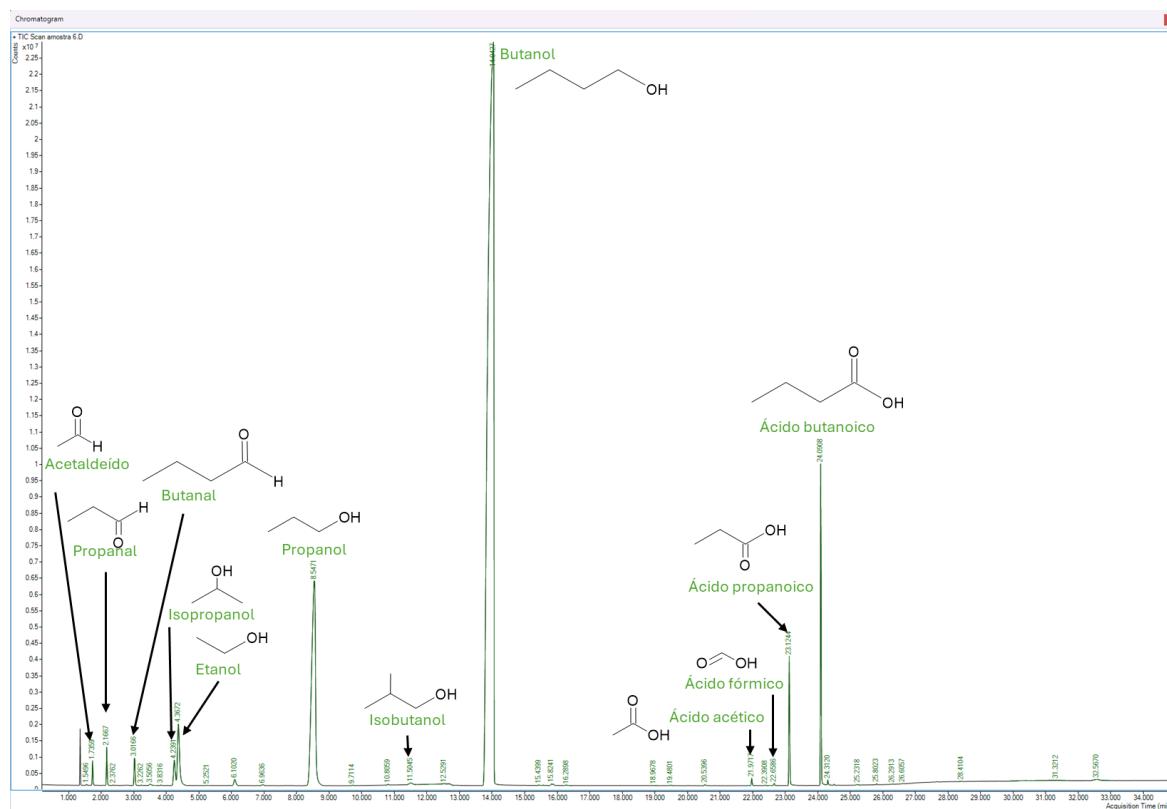
Tabela 7. Velocidades de formação dos principais produtos identificados durante a fotooxidação do butanol sobre TiO₂ P25.

Produtos	Velocidade ($\mu\text{mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$)	Seletividade (%)
Butiraldeido	570 ± 40	45
Ácido butírico	710 ± 50	55

Para os ensaios com o butanol, os produtos de oxidação ao final de 4 h de irradiação foram analisados qualitativamente por cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas, Figura 23. Os dados confirmam a presença simultânea de butanol remanescente, butiraldeído e ácido butírico, além de espécies minoritárias, como acetaldeído, propanal, ácido acético, ácido fórmico e ácido propanoico, evidenciando a ocorrência de rotas oxidativas paralelas e a ausência de mineralização completa nas condições estudadas. Nota-se que, à medida que a cadeia carbônica do álcool é aumentada, a ocorrência de clivagens C-C se torna mais frequente por meio de oxidações sucessivas dos aldeídos formados. Esse comportamento pode ser racionalizado pela menor solubilidade do butanol em água, que intensifica sua interação com regiões menos hidroxiladas da superfície do TiO₂, aumentando o tempo de residência superficial e a probabilidade de múltiplos eventos oxidativos consecutivo (AUGUGLIARO *et al.*, 2019; BAHNEMANN, 2004). A oxidação inicial do butanol leva à formação de intermediários radicalares α-hidroxialquila e alcóxi, os quais apresentam maior estabilidade relativa em cadeias carbônicas mais longas, favorecendo reações de rearranjo e processos de β-scission, responsáveis pela fragmentação da molécula e geração de espécies C3, C2 e C1.

A presença concomitante de aldeídos e ácidos de menor massa no cromatograma confirma a ocorrência de uma sequência reacional em cascata, na qual os fragmentos formados continuam sendo oxidados progressivamente na superfície catalítica. Assim, os resultados experimentais obtidos por CG-MS corroboram a predominância de mecanismos de oxidação sucessiva e fragmentação molecular na fotooxidação do butanol em TiO₂, explicando a elevada diversidade de produtos detectados e a maior contribuição de rotas de clivagem em comparação com álcoois de menor cadeia carbônica.

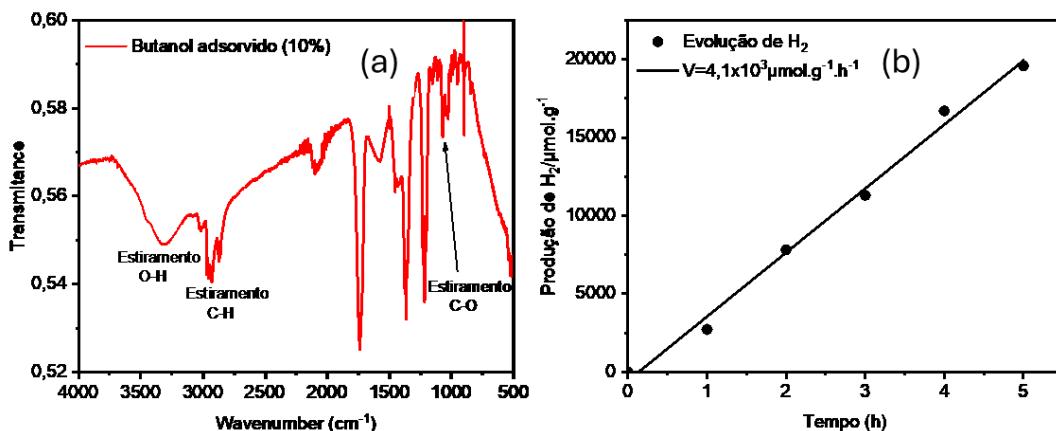
Figura 23. Cromatograma CG-MS obtido após 4 h de fotooxidação do butanol sobre TiO₂ P25.



Os espectros de FTIR obtidos após a adsorção inicial de butanol sobre o TiO₂, Figura 24(a) revelam bandas características associadas aos modos de estiramento O–H, C–H e C–O, confirmando a adsorção do álcool na superfície do photocatalisador e fornecendo evidências diretas da interação inicial do reagente com o TiO₂ antes da irradiação. Esse comportamento está em consonância com o mecanismo proposto nas equações (24-30), no qual a oxidação do butanol ocorre via formação de radicais orgânicos e espécies peroxiladas, culminando na formação de butiraldeído como primeiro produto molecular detectável. A continuidade do processo, descrita nas equações (31-36), envolve a oxidação adicional do aldeído a ácido butírico, seguida de etapas de descarboxilação photocatalítica e reações de radicais secundárias.

Da mesma forma que para o propanol, o aumento da cadeia carbônica para o butanol leva a diminuição da velocidade de produção de H₂, Figura 24(b), o que parece ser um indicativo que espécies radicalares formadas pela oxidação do álcool podem competir com prótons pelos elétrons na superfície do cocatalisador de Pt ou a cinética de oxidação é reduzida levando a maior recombinação elétron-buraco.

Figura 24. (a) Espectros de FTIR referente a adsorção de butanol a 10% (b) Evolução da produção de hidrogênio molecular (H_2) em função do tempo durante a fotoreforma do butanol na presença de TiO_2 P25, com indicação da velocidade de geração de H_2 .



Estudos recentes sobre a fotoreforma de butanol indicam que o aumento da cadeia carbônica do álcool favorece a formação de intermediários adsorvidos mais estáveis, como espécies butóxi, promovendo maior cobertura superficial do TiO_2 e prolongando o tempo de residência dessas espécies na interface catalítica. De acordo com Seadira e colaboradores (SEADIRA et al., 2024), esse efeito pode limitar a disponibilidade de sítios ativos e reduzir a eficiência do acoplamento entre a oxidação do álcool e a evolução de hidrogênio, especialmente em comparação com álcoois de menor cadeia. Assim, a menor produção de H_2 observada em sistemas contendo butanol, Figura 24(b), pode ser associada à estabilidade superficial dos intermediários e à cinética mais lenta das etapas oxidativas subsequentes, e não à ausência de atividade photocatalítica do sistema.

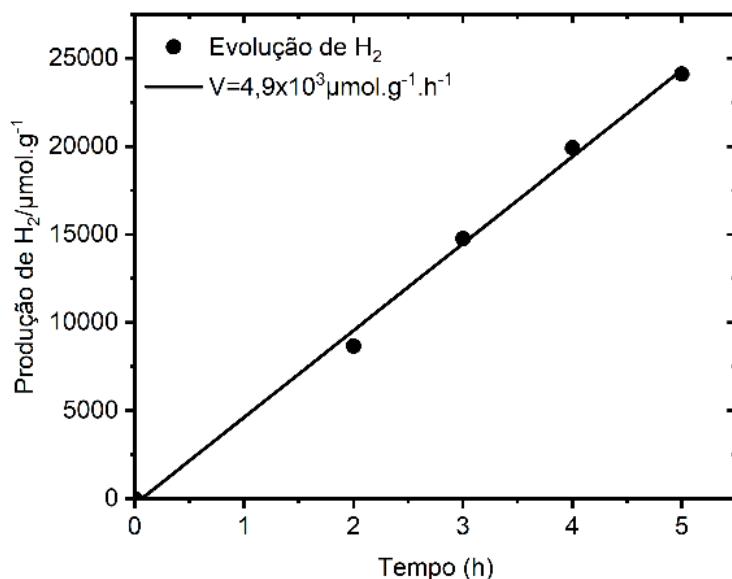
Nesse contexto, Seadira et al. (SEADIRA et al., 2024) também destacam que uma estratégia recorrente para aumentar a eficiência de produção de hidrogênio a partir do butanol consiste na modificação do TiO_2 com espécies metálicas ou óxidos metálicos, capazes de melhorar a separação de cargas e favorecer a transferência eletrônica para a reação de evolução de hidrogênio. No referido estudo, a utilização de compósitos Ag_2O/TiO_2 promoveu melhora significativa na atividade de fotoreforma do butanol, reforçando que a limitação associada à maior estabilidade de intermediários orgânicos pode ser parcialmente contornada por sistemas catalíticos com maior eficiência na extração e utilização de elétrons fotogerados (SEADIRA et al., 2024).

Adicionalmente, a literatura aponta que a modulação da seletividade e da atividade photocatalítica do TiO₂ pode ser influenciada pela exposição de planos cristalográficos do anatase, como como (001) e (101), os quais apresentam diferentes propensões à adsorção, separação de cargas e formação de espécies reativas sob irradiação. Revisões sobre engenharia de superfície ressaltam que o controle da exposição cristalográfica pode favorecer a separação espacial entre elétrons e buracos, impactando diretamente a atividade e seletividade de processos photocatalíticos (ONG *et al.*, 2014). De modo consistente, estudos experimentais com TiO₂ com faces cristalográficas preferenciais demonstram que diferenças significativas de estabilidade e desempenho em reações de evolução de hidrogênio são observadas em função da face exposta (CHEN *et al.*, 2023; DU *et al.*, 2021). No entanto, é plausível que, em sistemas contendo álcoois de cadeia longa, a maior cobertura superficial por intermediários adsorvidos contribua para alterar a disponibilidade relativa de sítios reativos e, consequentemente, impactar a eficiência global da fotoreforma.

4.2.5. Fotooxidação de álcool isoamilílico

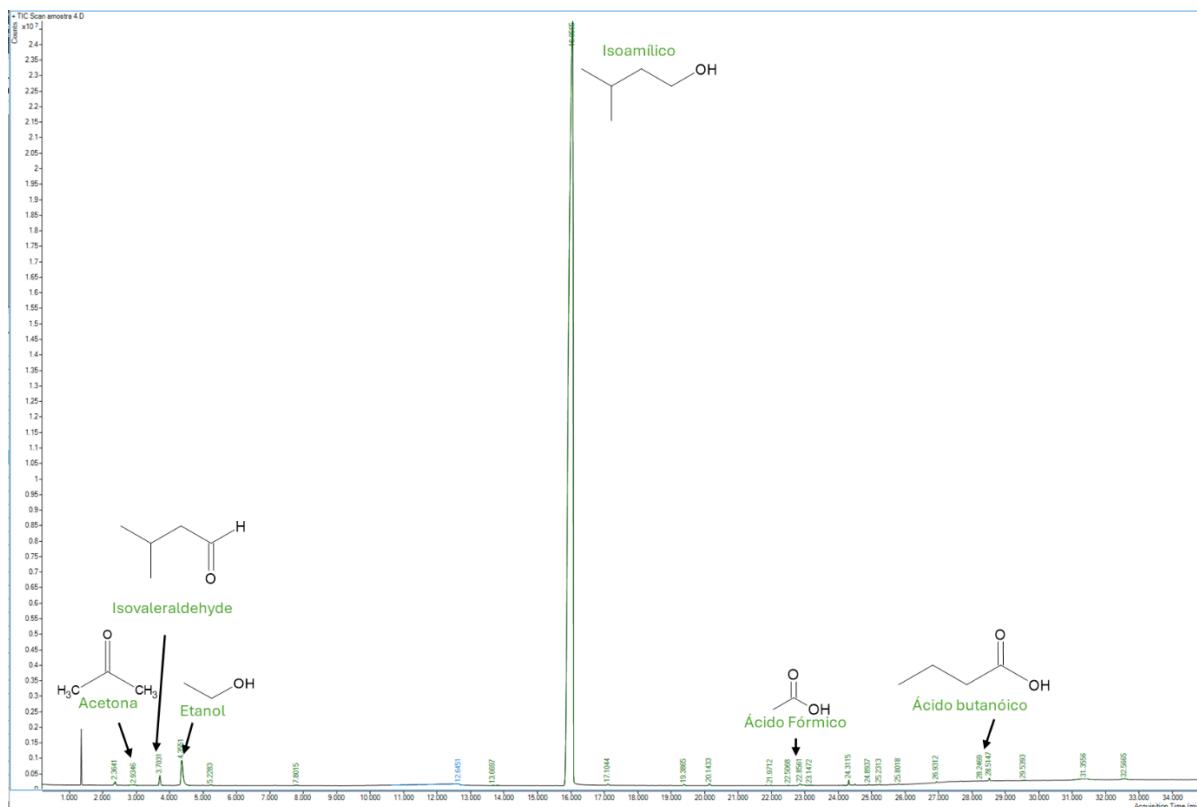
A evolução de hidrogênio observada durante a irradiação do sistema contendo álcool isoamílico evidencia que esse álcool de cadeia C₅ atua como doador de elétrons em processos photocatalíticos sobre TiO₂ P25, ainda que com eficiência inferior à reportada para álcoois de menor massa molecular. O perfil aproximadamente linear da produção de H₂ ao longo do tempo indica um regime cinético estável durante o intervalo avaliado, com velocidade de geração de hidrogênio da ordem de (4,9 ± 0,4)x10³µmol.g⁻¹h⁻¹, Figura 25, sugerindo que, nas condições experimentais empregadas, a reação não é limitada pela disponibilidade imediata do reagente ou pela desativação rápida do photocatalisador. Esse comportamento é consistente com descrições gerais da literatura para a fotoreforma de álcoois primários sobre TiO₂, nas quais a oxidação do substrato orgânico contribui para a supressão parcial da recombinação eletrônica e para a redução de prótons H₂.

Figura 25. Evolução da produção de hidrogênio molecular (H_2) em função do tempo durante a fotoreforma do álcool isoamílico na presença de TiO_2 P25, com indicação da velocidade de geração de H_2 .



No caso do álcool isoamílico, a ausência de padrões cromatográficos impediu a quantificação dos produtos de oxidação, contudo, foi possível separá-los e identificá-los por meio de cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas. A análise revela a presença significativa de álcool isoamílico remanescente, bem como a formação de produtos oxigenados, indicando que a conversão do reagente ocorre de forma parcial e por rotas oxidativas concorrentes.

Figura 26. Cromatograma de massas obtido após 4 h de fotooxidação do álcool isoamílico sobre TiO₂ P25, mostrando o pico do álcool isoamílico remanescente e a formação de produtos de oxidação.



Quando comparado aos resultados obtidos para etanol e propanol, o álcool isoamílico apresenta uma redução clara na eficiência global do processo photocatalítico, tanto em termos de oxidação quanto de produção de H₂. Esse efeito está de acordo com tendências amplamente reportadas para séries homólogas de álcoois, nas quais o aumento da cadeia carbônica leva a uma maior estabilidade dos intermediários oxidados adsorvidos e a uma maior cobertura da superfície do TiO₂, o que pode restringir a disponibilidade de sítios ativos e favorecer a recombinação de cargas.

Assim, os dados de evolução de H₂ e de distribuição de massas indicam que o álcool isoamílico participa do processo photocatalítico principalmente como reagente sacrificial parcial, promovendo a geração de hidrogênio, mas com conversão limitada e formação predominante de produtos de oxidação intermediários, sem evidências de mineralização nas condições estudadas. A comparação dos espectros de massa após 4 h indica que, no sistema contendo álcool isoamílico, os intermediários oxigenados aparecem em quantidades menores quando comparados ao sistema com butanol,

Figura 26. Contudo, observa-se que a evolução de H₂ para o butanol e para o álcool isoamílico são experimentalmente semelhantes, o que revela que a adição de um quinto carbono à cadeia já não parece influenciar o processo de redução tanto quanto observado para o metanol - etanol - propanol.

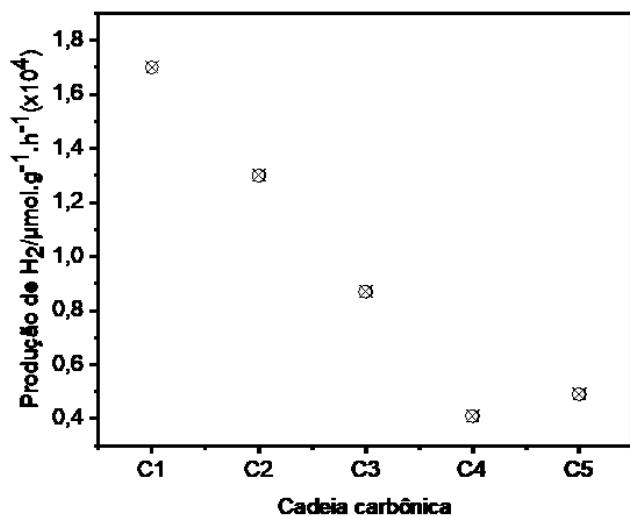
4.2.6. O efeito do tamanho das cadeias

A evolução de hidrogênio durante a fotoreforma dos álcoois sobre TiO₂ P25 evidencia uma dependência clara do desempenho em função do tamanho da cadeia carbônica. Para o metanol (C1), observa-se a maior velocidade de produção de H₂ ($1,7 \pm 0,2 \times 10^4 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$), confirmando seu comportamento como reagente sacrificial altamente eficiente. Ao substituir o metanol por etanol (C2), a velocidade de produção de H₂ diminui para ($1,3 \pm 0,07 \times 10^4 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$), correspondendo a uma queda de 23,5%, indicando que o aumento da cadeia carbônica reduz o acoplamento entre oxidação do álcool e reação de evolução de hidrogênio. Para o propanol (C3), a velocidade de H₂ diminui adicionalmente para ($8,7 \pm 0,5 \times 10^3 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$), o que representa uma redução de 33,1% em relação ao etanol e uma queda total de 48,8% em relação ao metanol. Esse comportamento sugere que, com o aumento progressivo da cadeia, há redução da eficiência global de transferência eletrônica, possivelmente relacionada à maior estabilidade de intermediários adsorvidos e ao aumento do tempo de residência de espécies orgânicas na superfície catalítica. A transição para o butanol (C4) resulta em queda mais acentuada da produção de hidrogênio, com velocidade de ($4,1 \pm 0,2 \times 10^3 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$), equivalente a uma redução de 52,9% em relação ao propanol e de 75,9% em relação ao metanol. Para o álcool isoamílico (C5), a velocidade de evolução de H₂ foi de ($4,9 \pm 0,4 \times 10^3 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$), valor similar ao obtido para o butanol (C4), o que indica a menor influência de ramificações da cadeia carbônica sobre o desempenho da reação de fotoreforma. O comportamento observado em função da cadeia carbônica, resumido na Figura 27, é consistente com a maior persistência de intermediários derivados de álcoois de cadeia mais longa na superfície do TiO₂. A oxidação subsequente destes intermediários tem cinética mais lenta que a oxidação do álcool primário, o que diminui a eficiência de captura dos buracos fotogerados, diminuindo assim a concentração de elétrons disponíveis para a redução de prótons a hidrogênio molecular.

Dessa forma, os resultados indicam que, de modo geral, o aumento do comprimento da cadeia carbônica tende a reduzir a velocidade de produção de hidrogênio, embora diferenças estruturais específicas possam levar a pequenas variações no desempenho entre os álcoois de maior cadeia. Assim, a fotoreforma dos álcoois C1–C5 apresenta a seguinte ordem de produção de H₂: Metanol \cong Etanol > Propanol > Butanol \cong Álcool isoamílico.

A seletividade dos produtos de oxidação, Tabela 14, também é afetada pelo tamanho da cadeia. Para o metanol, apenas o formaldeído é observado como produto. A partir do etanol, observa-se a geração de ácidos carboxílicos advindos da oxidação subsequente do acetaldeído. Além do ácido acético, a presença de traços de ácido fórmico evindencia a promoção de reações de clivagem C-C. Para o propanol, propaldeído é o principal produto observado, mas nota-se que a clivagem C-C para geração de acetaldeído supera a produção de ácido propiônico. Já para o butanol, a formação de ácido butírico é favorecida à medida que o tempo de irradiação aumenta, em detrimento ao butiraldeído inicialmente formado.

Figura 27. Resumo de evolução de H₂ em função de crescimento da cadeia carbônica



4.3. Fotooxidação de misturas binárias

Nesta seção são apresentados e discutidos os resultados da fotooxidação de misturas binárias de álcoois, constituídas pela combinação de dois álcoois individuais entre etanol, propanol, butanol e álcool isoamílico. O estudo das misturas binárias permite avaliar o efeito da presença simultânea de diferentes álcoois sobre a cinética

de formação de produtos, a seletividade do processo e a produção de hidrogênio, bem como identificar possíveis efeitos de competição por sítios ativos na superfície do TiO₂ P25, em comparação com os sistemas contendo álcoois individuais.

4.3.1. Mistura Etanol e propanol

A irradiação de soluções contendo a mistura etanol e propanol na presença de TiO₂ P25 resulta na formação predominante de acetaldeído e ácido propiônico como os principais produtos de oxidação, enquanto os ácidos fórmico e acético e propaldeído são identificados como produtos minoritários ao longo do tempo de irradiação, Figura 28(a). Ao final de 4 h de reação, a seletividade para o acetaldeído é 71%, enquanto o ácido propionico é 23%, conforme indicado na Figura 28(b), evidenciando a maior reatividade do etanol em relação ao propanol na mistura. O perfil cinético observado para os diferentes produtos é aproximadamente linear durante o intervalo experimental avaliado, permitindo a determinação das velocidades de formação, conforme apresentado na Tabela 8. Adicionalmente, a evolução de hidrogênio apresenta comportamento linear ao longo do tempo, com velocidade da ordem de $(1,0 \pm 0,06) \times 10^4 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, Figura 28(c), valor comparável ao observado na presença apenas de etanol.

Figura 28. Cinética de formação dos principais produtos da fotooxidação da mistura binária etanol e propanol em função do tempo de irradiação sobre TiO₂ P25 (a); seletividade dos produtos formados durante a fotodegradação da mistura etanol e propanol ao longo do tempo (b); e evolução da produção de hidrogênio molecular (H₂) em função do tempo durante a fotoreforma da mistura etanol/propanol na presença de TiO₂ P25, (c).

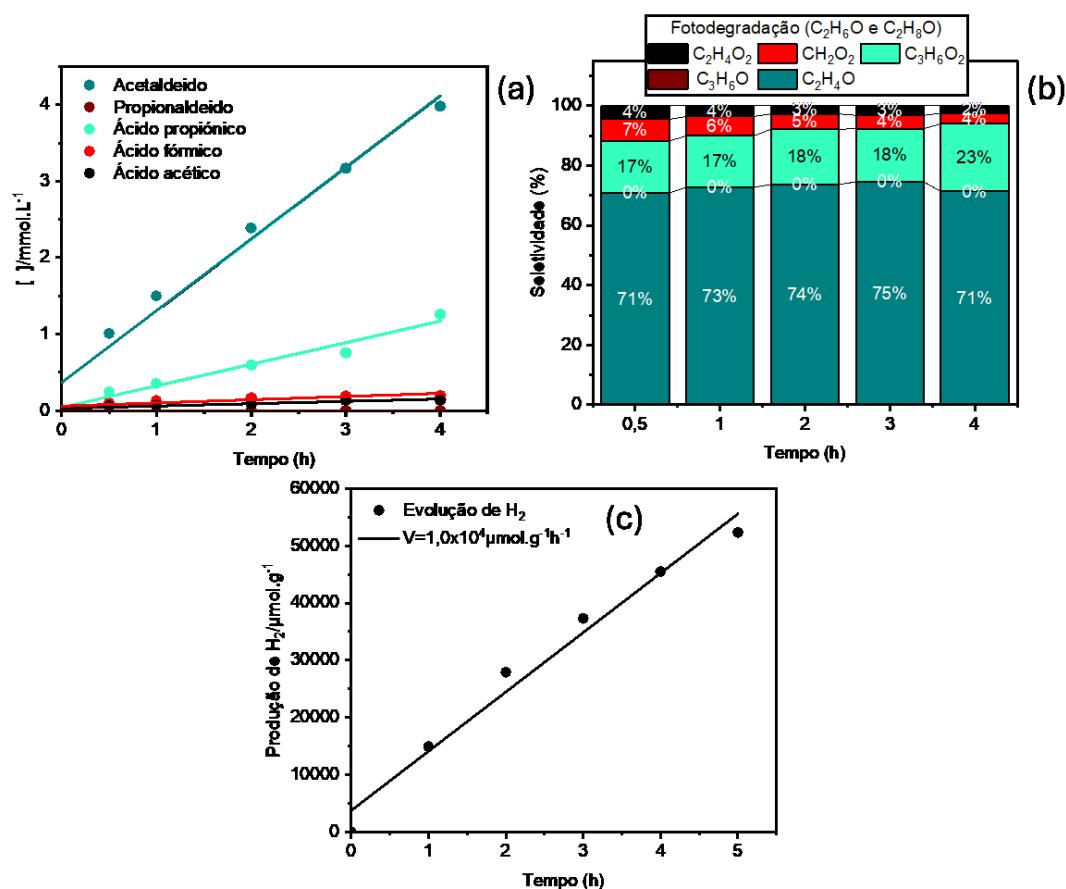


Tabela 8. Velocidades de formação dos principais produtos identificados durante a fotooxidação da mistura 10% de etanol/propanol.

Produtos	Velocidade ($\mu\text{mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$)	Seletividade (%)
Acetaldeido	940 ± 50	71
Ácido acético	30 ± 2	2
Ácido fórmico	42 ± 3	4
Propionaldeido	$0,4 \pm 0,02$	<1
Ácido propiónico	300 ± 20	23

Os resultados obtidos indicam que a presença do propanol na mistura reacional não promove desativação significativa da fotoatividade do etanol como reagente sacrificial, uma vez que as velocidades de produção de hidrogênio permanecem comparáveis às observadas para o etanol isolado. Tal comportamento sugere que, embora ambos os álcoois compitam por sítios ativos na superfície do TiO₂, essa competição não afeta a evolução de H₂, que permanece limitada pela eficiência de separação de cargas do semicondutor. Contudo, o propanol tende a sofrer oxidações sucessivas para formação de ácido propiônico, diferente do comportamento observado quando o álcool é utilizado individualmente e propaldeído é o principal produto de oxidação. Neste caso, acetaldeído também foi observado como produto secundário e, portanto, se espera que parte do acetaldeído formado a partir do uso da mistura etanol/propanol advenha da oxidação do propanol.

Essa observação está em concordância com os mecanismos propostos por Kershis e White (KERSHIS; WHITE, 2013), que destacam a coexistência de espécies de álcool molecular e intermediários alcóxi adsorvidos como possíveis precursores da reação photocatalítica. A maior fotoatividade associada às espécies alcóxi, especialmente na etapa inicial de desidrogenação, reforça a ideia de que a reatividade não depende exclusivamente da cobertura superficial, mas também da natureza química das espécies adsorvidas e de sua capacidade de acoplamento com buracos fotogerados.

Essa interpretação é reforçada pelos estudos de López-Tenllado e colaboradores (LÓPEZ-TENLLADO *et al.*, 2017; LÓPEZ-TENLLADO *et al.*, 2019), que demonstraram maior atividade photocatalítica para etanol e propan-2-ol em sistemas álcool–água sobre Pt/TiO₂, atribuindo esse desempenho à menor extensão de adsorção dessas moléculas na superfície do semicondutor. Assim, observa-se que uma adsorção moderada, em vez de máxima, parece ser um fator chave para otimizar a eficiência photocatalítica, ao equilibrar disponibilidade de sítios ativos e reatividade superficial.

Adicionalmente, a formação limitada de ácidos carboxílicos ao longo do processo indica que a oxidação profunda dos intermediários aldeídicos é cineticamente desfavorecida nas condições estudadas. Esse efeito pode ser atribuído tanto à competição por sítios ativos quanto à rápida dessorção dos aldeídos formados, o que restringe sua posterior oxidação e contribui para a seletividade do sistema. Em

conjunto, esses resultados evidenciam que a seletividade e a eficiência do processo photocatalítico são governadas por um balanço entre adsorção, reatividade superficial e dinâmica de ocupação dos sítios ativos no TiO₂.

4.3.2. Mistura butanol e propanol

A irradiação de soluções contendo a mistura propanol/butanol na presença de TiO₂ P25 resulta na formação predominante de propionaldeído, acompanhada da formação de acetaldeído e de ácidos carboxílicos em menores quantidades, conforme apresentado na Figura 29(a). Observa-se que o propionaldeído e o acetaldeído constituem os principais produtos de oxidação, enquanto os ácidos fórmico, butírico e propiônico são identificados como produtos minoritários ao longo do tempo de irradiação. Ao final de 4 h de reação, a seletividade para o propionaldeído atinge 81%, ao passo que o acetaldeído, que apresenta seletividade inicial de 19%, sofre uma redução progressiva ao longo do tempo, alcançando 9% ao final do experimento, conforme indicado na Figura 29(b). A predominância de produtos derivados do propanol evidencia a maior reatividade desse álcool em relação ao butanol na mistura avaliada. O perfil cinético observado para os diferentes produtos apresenta comportamento aproximadamente linear durante o intervalo experimental, permitindo a determinação das velocidades de formação, conforme apresentado na Tabela 9. Adicionalmente, a evolução de hidrogênio também exibe comportamento linear ao longo do tempo, com velocidade da ordem de $(4,7 \pm 0,2) \times 10^3 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, Figura 29(c), valor que representa uma redução de 45,98% em comparação ao sistema contendo propanol individual.

Figura 29. Cinética de formação dos produtos da fotooxidação da mistura binária butanol e propanol em função do tempo de irradiação sobre TiO₂ P25 (a); seletividade relativa dos produtos formados durante a fotodegradação da mistura ao longo do tempo (b); e evolução temporal da produção de hidrogênio molecular (H₂) durante a fotoreforma da mistura butanol/propanol na presença de TiO₂ P25 (c).

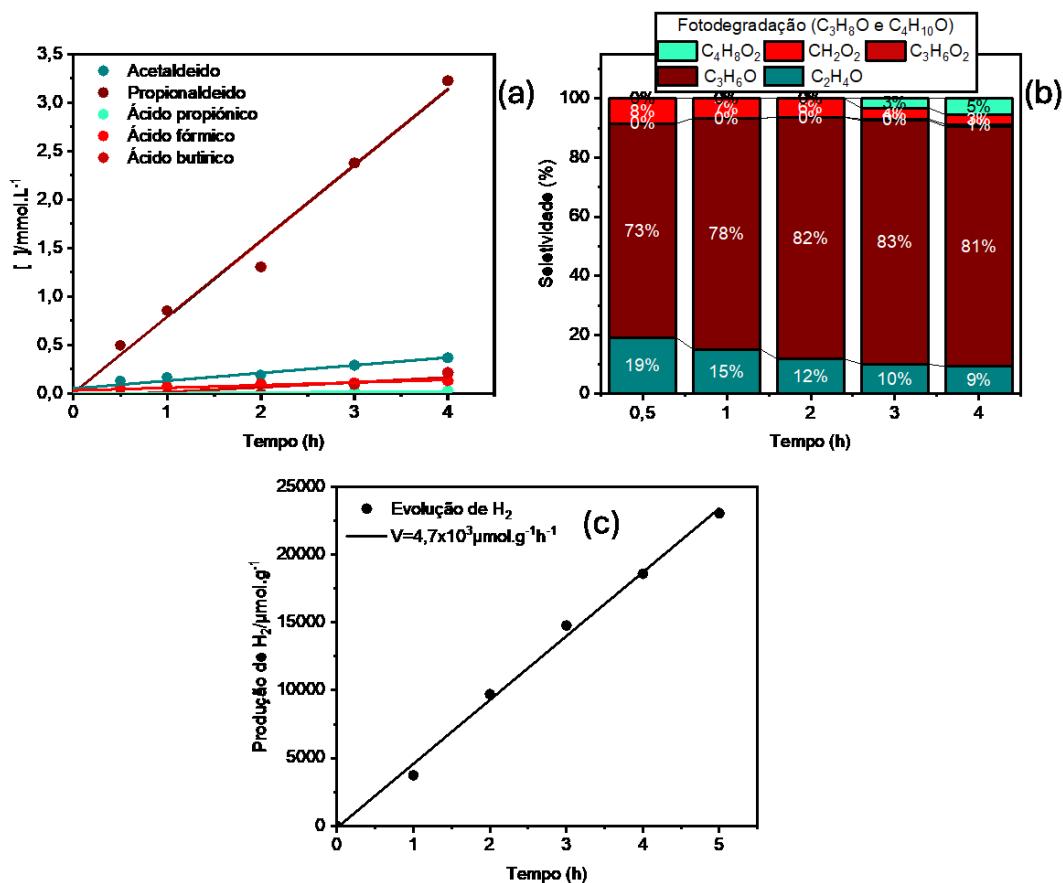
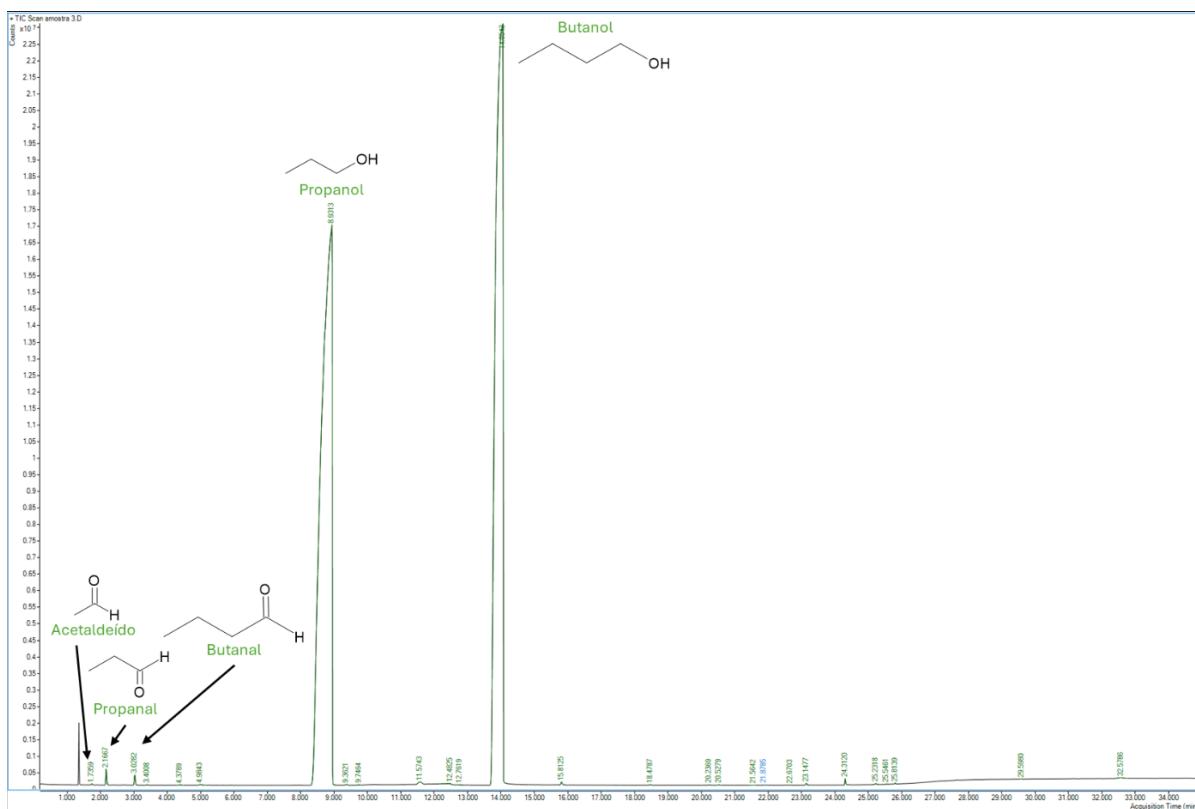


Tabela 9. Velocidades de formação dos principais produtos identificados durante a fotooxidação da mistura 10% de butanol/propanol.

Produtos	Velocidade (μmol.L ⁻¹ .h ⁻¹)	Seletividade (%)
Acetaldeido	80 ± 4	9
Ácido butírico	50 ± 3	3
Ácido fórmico	27 ± 2	1
Propionaldeido	780 ± 40	81
Ácido propiónico	6,8 ± 0,4	5

Figura 30. Cromatograma CG-MS obtido após 4 h de fotooxidação da mistura binária propanol/butanol sobre TiO₂ P25.



A comparação entre os sistemas contendo butanol e propanol individualmente e a respectiva mistura binária revela que a coexistência dos dois substratos não resulta em um comportamento simplesmente aditivo, mas modifica de forma significativa o regime de adsorção, a disponibilidade de sítios reativos e a progressão das rotas oxidativas na superfície do TiO₂. Nos sistemas individuais, cada álcool estabelece seu próprio equilíbrio entre adsorção, oxidação inicial e oxidação subsequente, permitindo que intermediários específicos evoluam de maneira relativamente previsível. Na mistura, entretanto, a ocupação simultânea da superfície por espécies estruturalmente distintas impõe uma reorganização dinâmica da interface catalítica, afetando tanto a seletividade quanto a eficiência global do processo.

Enquanto o propanol, quando avaliado isoladamente, apresenta formação predominante de propionaldeído com contribuição limitada de produtos de fragmentação, sua presença na mistura mantém a dominância da rota de oxidação primária, porém sob um ambiente superficial mais congestionado, no qual parte dos sítios ativos encontra-se temporariamente ocupada por espécies derivadas do

butanol. Essa condição reduz a eficiência de regeneração de sítios oxidativos e contribui para uma menor velocidade global de consumo de buracos fotogerados, refletindo-se na diminuição da produção de hidrogênio em comparação ao sistema contendo apenas propanol. Assim, mesmo mantendo o controle da seletividade, o propanol opera em regime cinético menos favorável quando inserido em um sistema multicomponente.

Por outro lado, o comportamento do butanol na mistura difere substancialmente daquele observado no sistema individual. Quando isolado, o butanol apresenta maior diversidade de produtos oxigenados, indicando maior participação de rotas de oxidação sucessiva e fragmentação. Na presença do propanol, entretanto, a contribuição do butanol para a formação de produtos majoritários é atenuada, sugerindo que sua conversão inicial é parcialmente inibida pela competição por sítios ativos. Ainda assim, a detecção de butanal no CG-MS da mistura indica que a oxidação primária do butanol não é completamente suprimida, mas ocorre em extensão limitada e com rápida evolução para produtos mais estáveis ou diluição abaixo do limite de quantificação no HPLC, Figura 30. Esse comportamento reforça a ideia de que o butanol atua, na mistura, mais como modulador da ocupação superficial do que como principal fonte de produtos oxidados.

4.3.3. Mistura butanol e etanol

A irradiação de misturas de soluções de butanol etanol na presença de TiO₂ P25 leva à formação majoritária de acetaldeído com ácido fórmico, ácido propiónico e acético sendo identificados como produtos minoritários, Figura 31(a). Ao final de 4 h de irradiação a seletividade observada para o acetaldeído foi de 88%, Figura 31(b) e o perfil cinético observado para os diferentes produtos observado foi linear, permitindo a obtenção de constante de velocidade, Tabela 10. Nota-se que a constante de formação de acetaldeído é uma ordem de grandeza maior que aquela para os ácidos. A evolução de hidrogênio também exibe comportamento linear ao longo do tempo, com velocidade da ordem de $(8,2 \pm 0,4) \times 10^3 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, Figura 31(c)

Figura 31. Cinética de formação dos principais produtos da fotooxidação da mistura binária butanol/etanol em função do tempo de irradiação sobre TiO₂ P25 (a); seletividade relativa dos produtos formados durante a fotodegradação da mistura butanol/etanol ao longo do tempo (b); e evolução temporal da produção de hidrogênio molecular (H₂) durante a fotoreforma da mistura butanol/etanol na presença de TiO₂ P25 (c).

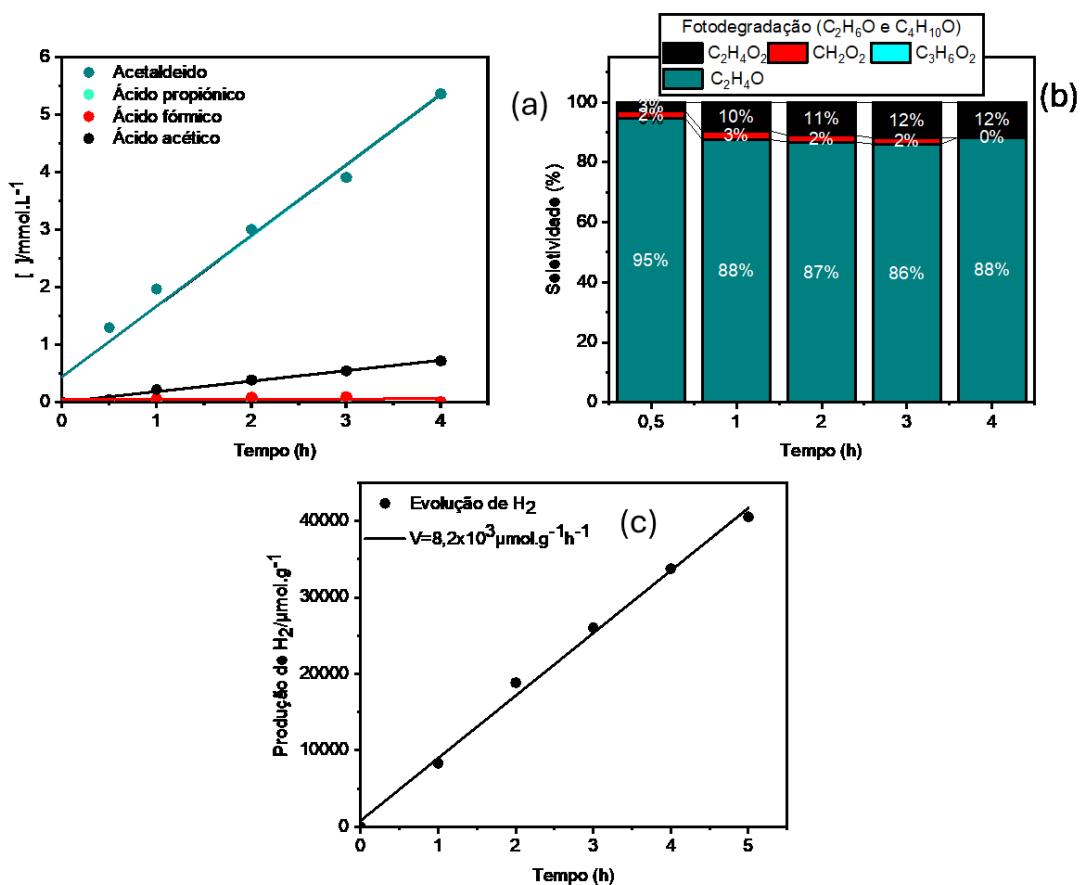


Tabela 10. Velocidades de formação dos principais produtos identificados durante a fotooxidação da mistura 10% de etanol/butanol.

Produtos	Velocidade ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	Seletividade (%)
Acetaldeido	1200 ± 70	88
Ácido fórmico	$4,2 \pm 0,2$	<1
Ácido propiónico	$(7,4 \pm 0,04) \times 10^{-2}$	<1
Ácido acético	180 ± 10	12

A comparação entre os sistemas individuais e a mistura etanol/butanol evidencia que a presença do etanol não apenas altera a distribuição dos produtos, mas reorganiza o regime de funcionamento da superfície catalítica. Enquanto o butanol, quando avaliado isoladamente, apresenta maior diversidade de produtos oxigenados e maior contribuição de rotas de oxidação sucessiva, sua participação na mistura torna-se limitada, com predominância quase exclusiva de espécies derivadas do etanol, especialmente acetaldeído. Esse comportamento indica que o etanol apresenta maior capacidade de acessar e renovar continuamente os sítios reativos do TiO₂, restringindo a permanência do butanol na interface e reduzindo sua probabilidade de ativação química efetiva.

O etanol mantém elevada eficiência como reagente sacrificial, promovendo consumo eficiente de buracos fotogerados e favorecendo velocidades mais elevadas de formação de produtos oxidados e de evolução de hidrogênio, mesmo na presença do butanol. Em contrapartida, o butanol, que apresenta velocidade de oxidação inferior quando avaliado individualmente, passa a exercer papel secundário na mistura, atuando predominantemente como espécie competitiva por sítios superficiais, sem contribuir proporcionalmente para a conversão química. Essa assimetria reforça que, em sistemas multicomponentes, a reatividade intrínseca do substrato de menor cadeia carbônica tende a dominar o balanço reacional. Como consequência, a mistura não se comporta como uma simples superposição dos sistemas isolados, mas como um sistema emergente, governado pela dominância cinética do etanol e pela supressão competitiva da reatividade do butanol, com impacto direto na seletividade dos produtos e na eficiência global da produção de hidrogênio.

4.3.4. Mistura etanol e álcool isoamilico

A irradiação de misturas de soluções de etanol e álcool isoamilico na presença de TiO₂ P25 leva à formação majoritária de acetaldeído com ácido fórmico e acético sendo identificados como produtos minoritários, Figura 32(a). Ao final de 4 h de irradiação a seletividade observada para o acetaldeído foi de 91%, Figura 32(b) e o perfil cinético observado para os diferentes produtos observado foi linear, permitindo a obtenção de constante de velocidade, Tabela 11. Nota-se que a constante de formação de acetaldeído é uma ordem de grandeza maior que aquela para os ácidos.

A evolução de hidrogênio também exibe comportamento linear ao longo do tempo, com velocidade da ordem de $(1,0 \pm 0,06) \times 10^4 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, Figura 32(c).

Figura 32. Cinética de formação dos principais produtos da fotooxidação da mistura binária etanol e álcool isoamílico em função do tempo de irradiação sobre TiO_2 P25 (a); seletividade relativa dos produtos formados durante a fotodegradação da mistura etanol e álcool isoamílico ao longo do tempo (b); e evolução temporal da produção de hidrogênio molecular (H_2) durante a fotoreforma da mistura etanol/álcool isoamílico na presença de TiO_2 P25 (c).

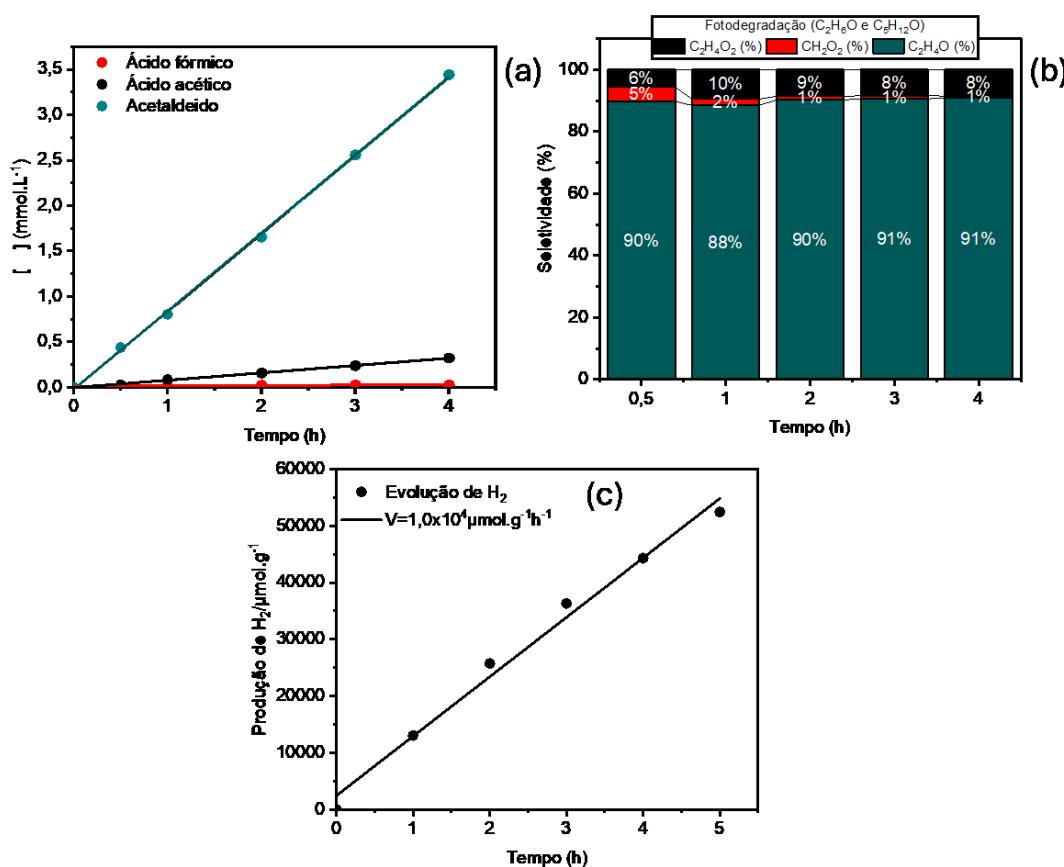
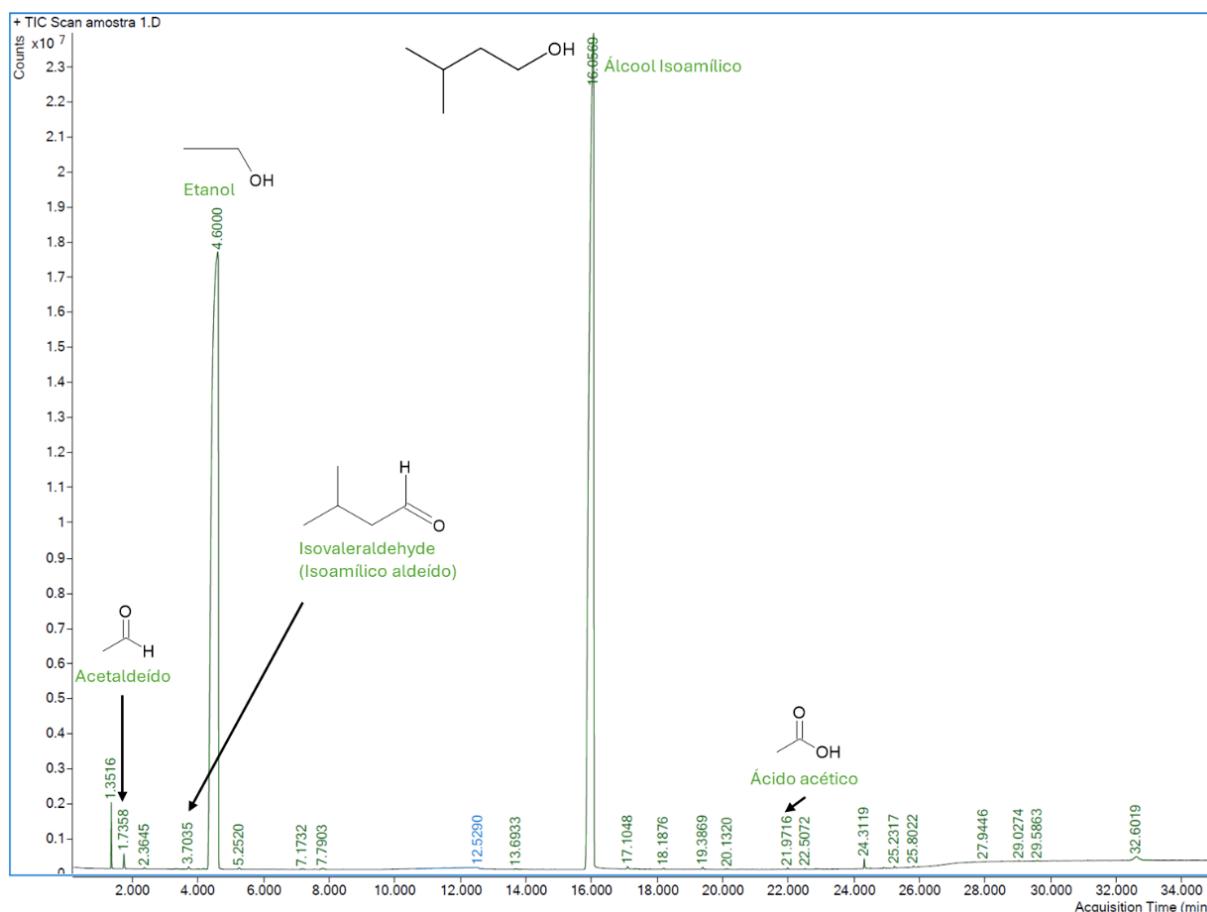


Tabela 11. Velocidades de formação dos principais produtos identificados durante a fotooxidação da mistura 10% de etanol e álcool isoamílico.

Produtos	Velocidade ($\mu\text{mol.L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	Seletividade (%)
Acetaldeído	860 ± 50	91
Ácido fórmico	81 ± 5	1
Ácido acético	$4,7 \pm 0,2$	8

Figura 33. Cromatograma de massas obtido após 4 h de fotooxidação da mistura binária etanol/álcool isoamílico sobre TiO₂ P25, mostrando os picos correspondentes aos álcoois remanescentes (etanol e álcool isoamílico) e a formação de produtos de oxidação.



A comparação entre os sistemas individuais e a mistura etanol/álcool isoamílico evidencia que o etanol impõe um regime reacional dominante, enquanto a contribuição do álcool isoamílico torna-se residual. Embora o álcool isoamílico apresente, quando avaliado isoladamente, maior tendência à oxidação sucessiva e formação de produtos de maior complexidade, sua presença na mistura não se traduz em participação significativa na distribuição de produtos, que passa a ser controlada majoritariamente pela formação de acetaldeído. Esse comportamento indica que o etanol ocupa preferencialmente os sítios mais reativos da superfície do TiO₂, limitando a ativação efetiva do álcool de maior cadeia.

Do ponto de vista cinético, o etanol mantém elevadas velocidades de oxidação e de evolução de hidrogênio, mesmo na presença do álcool isoamílico, evidenciando sua elevada eficiência como reagente sacrificial e sua capacidade de promover

consumo eficiente de buracos fotogerados. Em contraste, o álcool isoamílico, que apresenta menor solubilidade em água e maior afinidade por regiões menos hidrofóbicas da superfície, tende a permanecer adsorvido por mais tempo, porém com baixa conversão efetiva, atuando principalmente como espécie competitiva por sítios superficiais sem contribuição proporcional para a formação de produtos oxidados.

O cromatograma de massas registrado ao final de 4 h de irradiação confirma que o etanol foi oxidado preferencialmente em relação ao álcool isoamílico, resultando no perfil de produtos majoritariamente associado à sua conversão, conforme apresentado na Figura 33.

4.3.5. Efeito da competição por sítios ativos e seletividade na evolução de H₂

De forma geral, os resultados obtidos para as misturas binárias mostram que a fotoreforma em TiO₂ P25 é fortemente governada por um regime de competição por sítios ativos e por diferenças na eficiência de oxidação inicial entre os álcoois presentes. Em todas as combinações estudadas, observa-se que a formação de produtos é dominada pelo álcool que apresenta maior facilidade de ativação superficial, refletida pela maior taxa de conversão inicial e pela maior seletividade a produtos típicos de oxidação parcial, principalmente aldeídos. Esse comportamento indica que a coexistência de dois reagentes no meio reacional não resulta, necessariamente, em contribuição aditiva dos caminhos de oxidação, mas frequentemente leva a um cenário competitivo no qual um álcool atua como reagente dominante, modulando a disponibilidade de sítios Ti⁴⁺ acessíveis e a dinâmica de ocupação da superfície.

Na mistura etanol e propanol, verifica-se predominância do etanol, com formação majoritária de acetaldeído e seletividade de 71% ao final do ensaio, enquanto produtos derivados do propanol aparecem em proporção menor, com destaque para o ácido propiônico (23%). Esse resultado sugere que a presença do propanol não é suficiente para suprimir a oxidação inicial do etanol, o que se reflete na velocidade de evolução de H₂ ($1,0 \pm 0,06 \times 10^4 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$), que permanece comparável à observada para o etanol individual. Portanto, essa mistura representa um caso em que a competição por sítios existe, mas ocorre sem perda relevante de eficiência na produção de hidrogênio, indicando que o etanol mantém elevada

capacidade de atuar como reagente sacrificial mesmo na presença de um álcool estruturalmente próximo.

Por outro lado, nas misturas envolvendo álcoois de maior cadeia, a competição superficial se torna mais evidente. Na mistura butanol e propanol, a seletividade é dominada pelo propionaldeído (81%), enquanto o butanol contribui de forma limitada para a formação de produtos majoritários, apesar da presença de ácido butírico como espécie minoritária. Nesse sistema, a velocidade de H₂ cai para $(4,7 \pm 0,2) \times 10^3 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, caracterizando redução significativa em relação ao álcool mais reativo individual, o que indica que a coexistência de um álcool de maior cadeia pode intensificar efeitos de cobertura superficial e reduzir o acoplamento eficiente entre as etapas oxidativas e a evolução de hidrogênio. Esse comportamento é consistente com a literatura que discute que a força de adsorção e a estabilidade de intermediários derivados de álcoois mais longos podem aumentar o tempo de residência superficial, contribuindo para limitação de sítios ativos disponíveis e redução da eficiência global do processo em sistemas multicomponentes.

A mistura butanol e etanol reforça esse padrão competitivo, apresentando conversão fortemente dominada pelo etanol, com seletividade de 88% para acetaldeído e ácidos carboxílicos em proporções menores, além de produção de H₂ da ordem de $(8,2 \pm 0,4) \times 10^3 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. Nesse caso, a baixa contribuição do butanol na formação de produtos majoritários sugere que o etanol domina o consumo de buracos e a formação de intermediários alcóxi mais reativos, limitando a ativação do álcool de cadeia mais longa. Apesar disso, a presença do etanol eleva a produção de H₂ quando comparada ao butanol isolado, indicando que a eficiência do etanol como reagente sacrificial permanece determinante para sustentar o desempenho global mesmo em regime competitivo.

De modo semelhante, na mistura etanol e álcool isoamílico, observa-se domínio acentuado do etanol, com acetaldeído como principal produto (91%) e produção de H₂ $(1,0 \pm 0,06) \times 10^4 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ comparável àquela observada para etanol/propanol e próxima ao etanol individual. O cromatograma de massas confirma a oxidação preferencial do etanol, enquanto o álcool isoamílico aparece majoritariamente como reagente remanescente e com participação limitada na formação de produtos oxidativos. Esses resultados indicam que, quando o etanol está presente, ele tende a controlar o balanço oxidativo do sistema, preservando a

evolução de H₂ e restringindo a contribuição dos álcoois de maior cadeia para rotas oxidativas paralelas.

Em conjunto, os resultados das misturas binárias evidenciaram que o TiO₂ P25 favorece a conversão seletiva associada ao álcool de maior reatividade no par, e que a eficiência de produção de hidrogênio é mais bem preservada quando o reagente dominante é o etanol. Assim, as misturas evidenciam que a seletividade e a produtividade de H₂ não dependem apenas da presença de doadores de elétrons, mas do equilíbrio entre adsorção, conversão inicial e dinâmica de ocupação superficial, o que governa a competição por sítios ativos e a distribuição de produtos durante a fotoreforma.

4.4. Fotooxidação (mistura Ternária e quaternária)

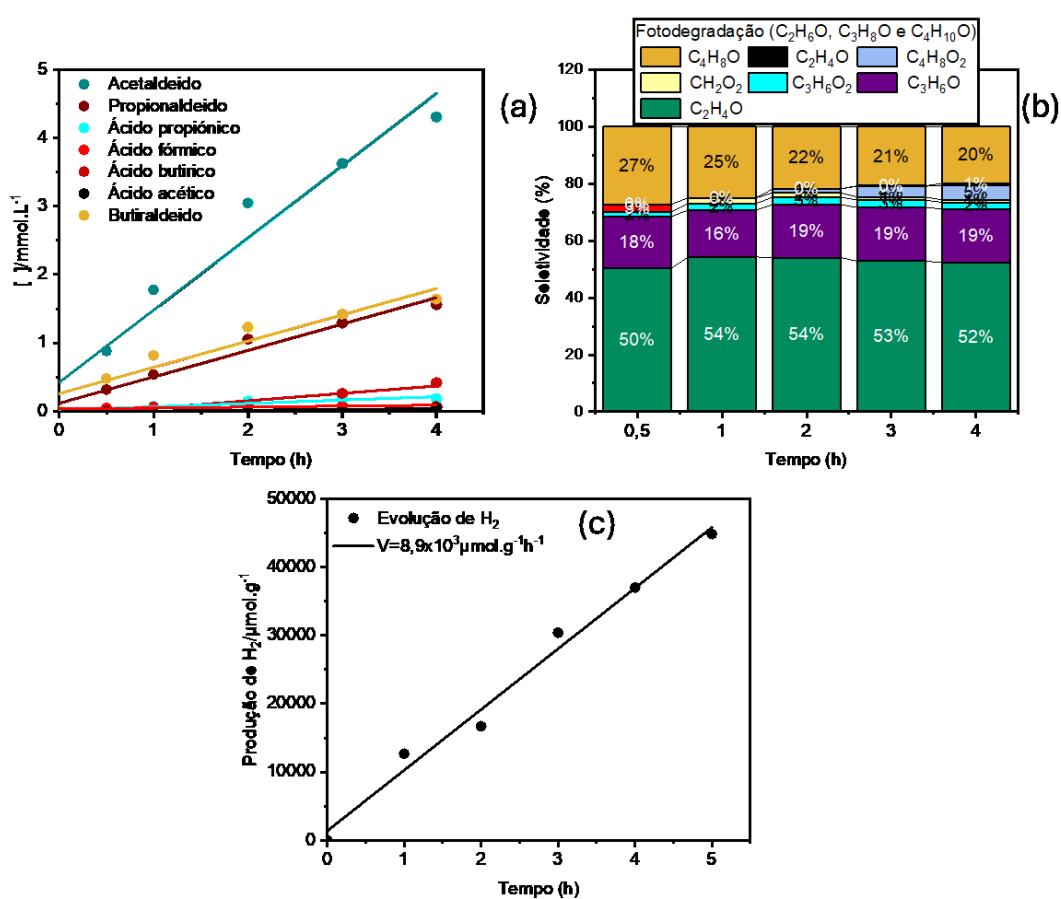
Após a avaliação das misturas binárias, esta seção expande a complexidade do sistema reacional por meio do estudo de misturas ternárias e quaternárias de álcoois, buscando reproduzir condições mais próximas de matrizes reais, nas quais múltiplos substratos coexistem e competem simultaneamente por sítios ativos na superfície do TiO₂ P25. As misturas permitem avaliar a contribuição relativa de álcoois na formação de produtos oxidativos e na evolução de hidrogênio, bem como identificar efeitos de competição e supressão reacional que não são plenamente capturados em ensaios com reagentes individuais ou binários.

4.4.1. Mistura etanol, propanol e butanol

A irradiação da mistura ternária de álcoois (etanol, propanol e butanol) na presença de TiO₂ P25 leva à formação majoritária de acetaldeído, seguida de propionaldeído e butiraldeído, enquanto ácido fórmico, ácido acético, ácido propiônico e ácido butírico são identificados como produtos minoritários, conforme apresentado na Figura 34(a). Ao final de 4 h de irradiação, a seletividade observada para o acetaldeído foi de 52%, enquanto o propionaldeído e o butiraldeído apresentaram seletividades de 20% e 19%, respectivamente, como indicado na Figura 34(b). O perfil cinético dos produtos formados apresentou comportamento linear ao longo do intervalo experimental, permitindo a determinação das velocidades de formação, conforme a Tabela 12. Nota-se que a velocidade de formação do acetaldeído é aproximadamente uma ordem de grandeza maior do que aquelas obtidas para os demais aldeídos e para os ácidos carboxílicos, evidenciando a predominância da

oxidação do etanol na mistura ternária. Adicionalmente, a evolução de hidrogênio também exibiu comportamento linear ao longo do tempo, com velocidade da ordem de $(9,6 \pm 0,5) \times 10^3 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, conforme apresentado na Figura 34(c).

Figura 34. Cinética de formação dos principais produtos da fotooxidação da mistura ternária etanol/propanol/butanol em função do tempo de irradiação sobre TiO_2 P25 (a); seletividade relativa dos produtos formados durante a fotodegradação da mistura ternária etanol/propanol/butanol ao longo do tempo (b); e evolução temporal da produção de hidrogênio molecular (H_2) durante a fotoreforma da mistura ternária etanol/propanol/butanol na presença de TiO_2 P25 (c).



A alta formação de acetaldeído sugere que o etanol foi o substrato oxidado preferencialmente, atuando como principal reagente sacrificial no sistema. Esse comportamento é consistente com a literatura, que descreve que o etanol se ativa prontamente em superfícies de TiO_2 por adsorção dissociativa e formação de espécies etóxi, favorecendo etapas iniciais de abstração do hidrogênio α e geração do aldeído correspondente como produto primário (WU *et al.*, 2021). Embora a reatividade do 1-propanol seja inferior à do etanol sob condições competitivas, a formação expressiva

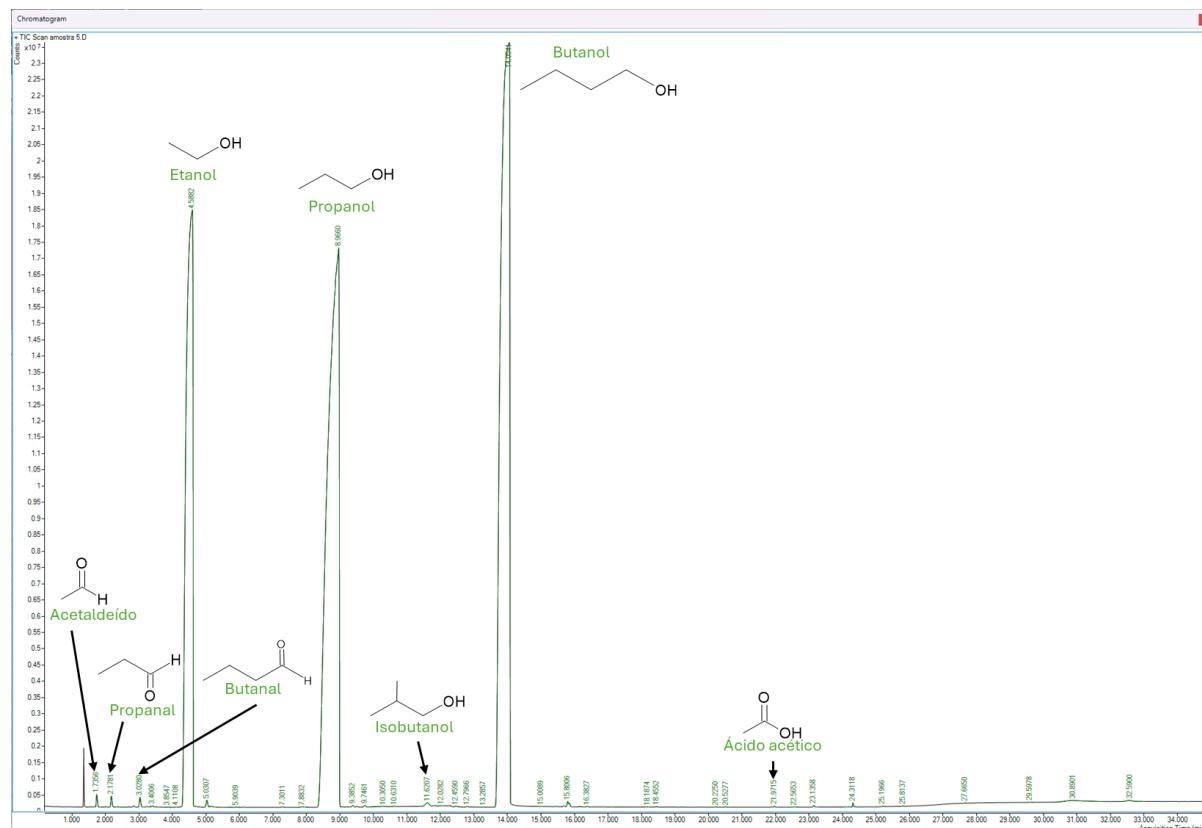
de propionaldeído indica que seu acesso aos sítios ativos não foi completamente suprimido, evidenciando participação paralela nas rotas de oxidação parcial. De modo semelhante, a detecção de butiraldeído confirma que o 1-butanol também sofreu oxidação parcial, ainda que com contribuição relativa menor, o que pode estar associado à maior estabilidade de intermediários adsorvidos e ao aumento do tempo de residência superficial em álcoois de cadeia mais longa.

A maior complexidade na distribuição de produtos não alterou substancialmente o perfil de seletividade associado aos principais caminhos de oxidação de cada álcool, indicando que o TiO₂ P25 mantém atividade fotocatalítica mesmo na presença de misturas mais complexas. A detecção simultânea dos principais aldeídos e de seus ácidos carboxílicos correspondentes sugere que rotas de oxidação parcial e sequencial ocorreram em paralelo, evidenciando a capacidade do material em operar sob condições multicomponentes. Esses resultados reforçam o potencial do TiO₂ P25 para aplicações em sistemas com múltiplos substratos, mais próximos de matrizes reais, nos quais coexistem espécies que competem por sítios ativos na superfície catalítica.

Tabela 12. Velocidades de formação dos principais produtos identificados durante a fotooxidação da mistura 10% de etanol, propanol e butanol.

Produtos	Velocidade ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	Seletividade (%)
Acetaldeido	1000 ± 80	52
Ácido fórmico	14 ± 1	1
Ácido propiónico	49 ± 4	2
Ácido acético	12 ± 0,9	1
Ácido butírico	110 ± 9	5
Propionaldeido	390 ± 30	19
Butiraldeido	380 ± 30	20

Figura 35. Cromatograma de massas obtido após 4 h de fotooxidação da mistura ternária de etanol, propanol e butanol sobre TiO₂ P25, mostrando os picos correspondentes aos álcoois remanescentes e a formação de produtos de oxidação.



Na mistura ternária resultou num perfil dominado pela formação de acetaldeído, conforme indicado pelos dados de seletividade, evidenciando novamente o papel predominante do etanol no sistema. As curvas cinéticas mostram a formação simultânea de produtos derivados dos três álcoois, porém com menores velocidades relativas para os produtos associados ao butanol. A produção de hidrogênio apresentou velocidade da ordem de $(9,6 \pm 0,5) \times 10^3 \mu\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$, valor inferior ao do etanol individual, mas superior aos observados para misturas compostas apenas por álcoois de cadeia mais longa, indicando que a presença do etanol sustenta a eficiência do processo mesmo em sistemas mais complexos. A formação limitada de ácidos carboxílicos sugere que a oxidação subsequente permanece cineticamente desfavorecida, possivelmente em função da maior competição por sítios ativos na superfície do photocatalisador.

4.4.2. Mistura etanol, propanol, butanol e álcool isoamilico

A irradiação de misturas de soluções de etanol, propanol, butanol e álcool isoamilico na presença de TiO₂ P25 leva à formação majoritária de acetaldeído com ácido fórmico e acético sendo identificados como produtos minoritários, Figura 36(a). Ao final de 4 h de irradiação a seletividade observada para o acetaldeído foi de 96%, Figura 36(b) e o perfil cinético observado para os diferentes produtos observado foi linear, permitindo a obtenção de constante de velocidade, Tabela 13. Nota-se que a constante de formação de acetaldeído é uma ordem de grandeza maior que aquela para os ácidos. A evolução de hidrogênio também exibe comportamento linear ao longo do tempo, com velocidade da ordem de $(5,9 \pm 0,4) \times 10^3 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, Figura 36(c).

Figura 36. Cinética de formação dos principais produtos da fotooxidação da mistura quaternária etanol/propanol/butanol/álcool isoamílico em função do tempo de irradiação sobre TiO₂ P25 (a); seletividade relativa dos produtos formados durante a fotodegradação da mistura quaternária ao longo do tempo (b); e evolução temporal da produção de hidrogênio molecular (H_2) durante a fotoreforma da mistura etanol/propanol/butanol/álcool isoamílico na presença de TiO₂ P25 (c).

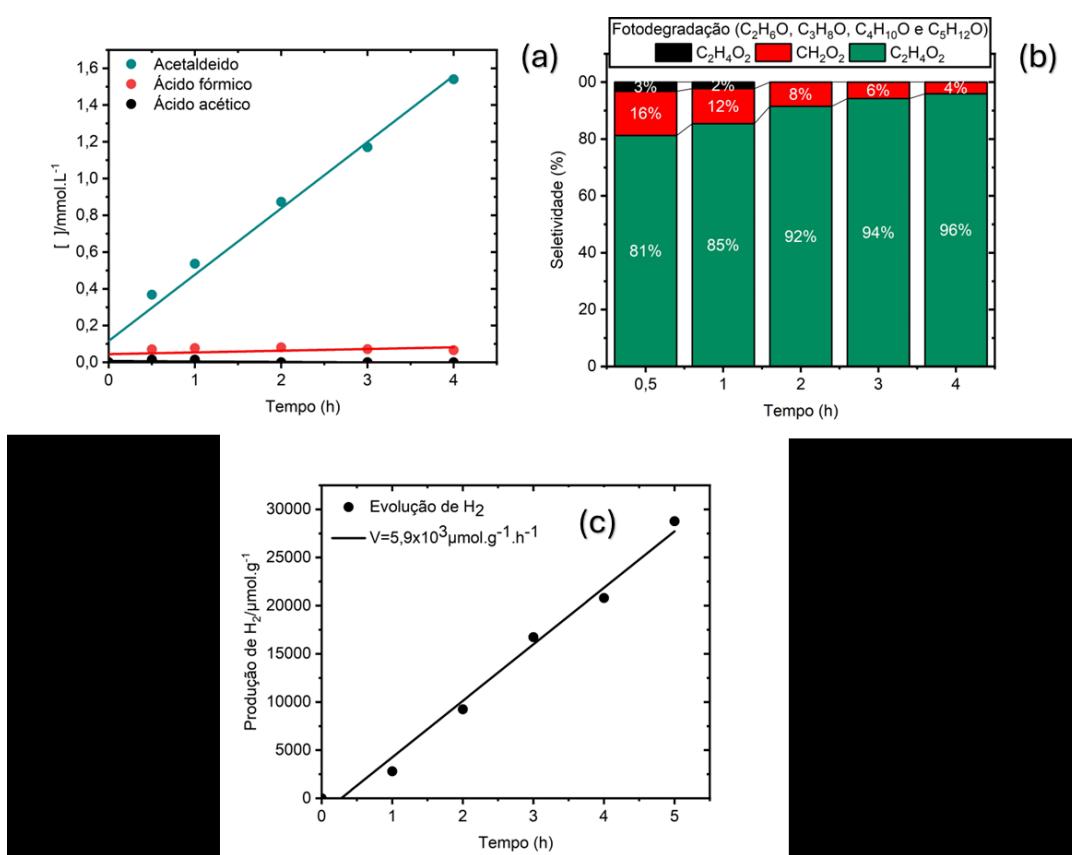


Tabela 13. Velocidades de formação dos principais produtos identificados durante a fotooxidação da mistura 10% de etanol, propanol, butanol e álcool isoamílico.

Produtos	Velocidade ($\mu\text{mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$)	Seletividade (%)
Acetaldeido	360 ± 28	96
Ácido acético	$2,4 \pm 0,2$	<1
Ácido fórmico	$9,3 \pm 0,7$	4

Na mistura quaternária etanol, propanol, butanol e álcool isoamílico, observou-se uma redução adicional da eficiência fotocatalítica, com acetaldeído mantendo-se como o produto majoritário ao longo de todo o tempo de irradiação. A produção de hidrogênio apresentou velocidade da ordem de $(5,9 \pm 0,4) \times 10^3 \mu\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$, significativamente inferior à observada para as misturas binárias e ternárias, evidenciando o efeito cumulativo da maior complexidade do sistema e da presença de álcoois de cadeia mais longa. Os dados de CG-MS corroboram esse comportamento, revelando a presença simultânea de todos os álcoois iniciais, bem como de aldeídos correspondentes e espécies oxigenadas em baixa intensidade relativa, sem evidências de produtos de oxidação profunda, Figura 37. A detecção persistente do álcool isoamílico no cromatograma reforça sua menor reatividade no sistema, enquanto a predominância de produtos derivados do etanol confirma que este continua a atuar como principal reagente sacrificial. Em conjunto, esses resultados indicam que o aumento do número de componentes intensifica a competição por sítios ativos e limita a eficiência global da fotooxidação e da fotoreforma sobre TiO_2 P25.

Figura 37. Cromatograma de massas obtido após 4 h de fotooxidação da mistura quaternária, mostrando os picos correspondentes aos álcoois remanescentes e a formação de produtos de oxidação.

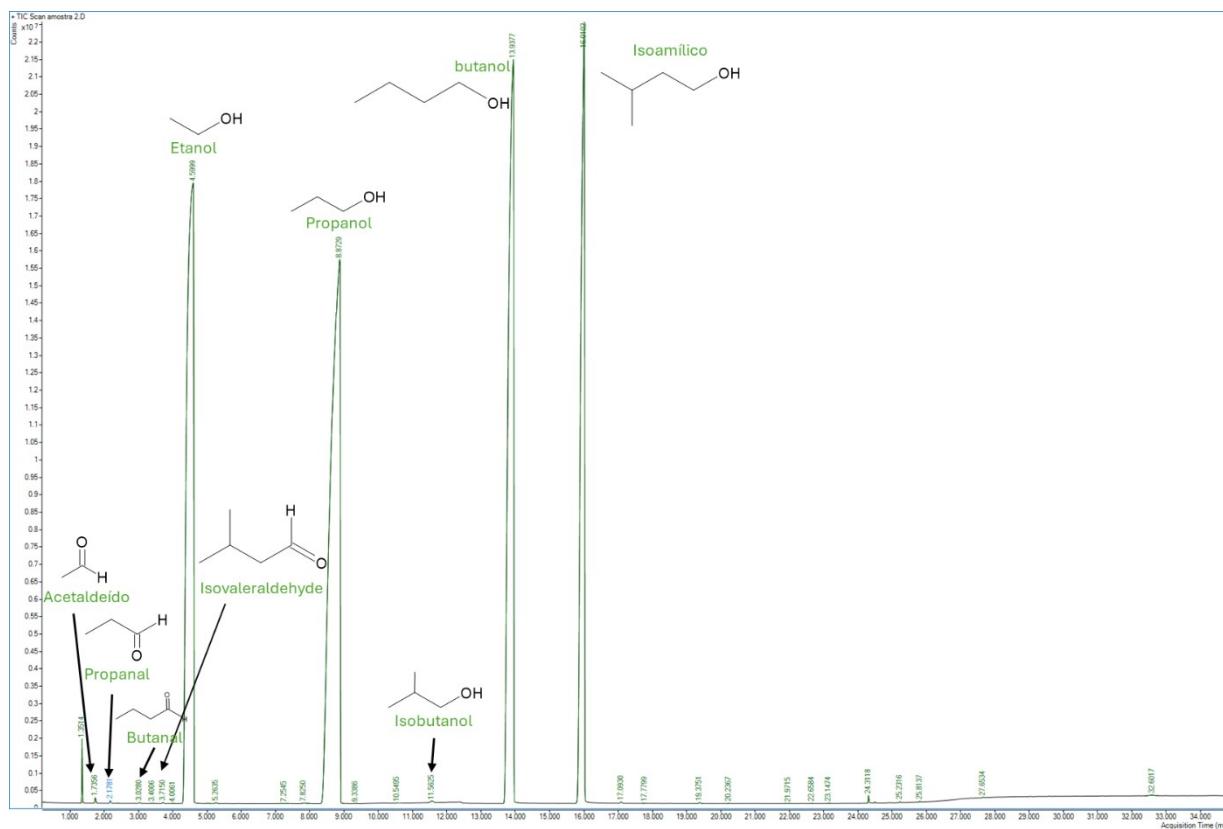


Tabela 14. Resumo de velocidades de formação dos produtos, seletividade (4h) e velocidade de produção de H₂ na fotoreforma de álcoois (C1-C5) e as misturas sobre TiO₂ P25.

Álcool	Produto(s) detectado(s)	Velocidade de formação ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)	Seletividade em 4 h (%)	Velocidade de H ₂ ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)
Metanol (C1)	Metanal	—	100	(1,7±0,2)x10 ⁴
	Acetaldeído	650 ± 60	90	(1,3 ± 0,07)x10 ⁴
	Ácido acético	6,3 ± 8	9	
	Ácido fórmico	3,4 ± 0,4	1	
Etanol (C2)	Acetaldeído	84 ± 10	9	
	Propionaldeído	920 ± 50	90	
Propanol (C3)				

	Ácido propiônico	20 ± 1	1	$(8,7 \pm 0,5) \times 10^3$
Butanol (C4)	Butiraldeído	570 ± 40	45	$(4,1 \pm 0,2) \times 10^3$
	Ácido butírico	710 ± 50	55	
Álcool isoamílico (C5)	Isovaleraldeido	-	-	$(4,9 \pm 0,4) \times 10^3$
	Acetona	-	-	
	Etanol	-	-	
	Ácido butanóico	-	-	
Misturas binárias				
Etanol + Propanol	Acetaldeído	940 ± 50	71	$(1,0 \pm 0,06) \times 10^4$
	Ácido acético	30 ± 2	2	
	Ácido fórmico	42 ± 3	4	
	Propionaldeído	$0,4 \pm 0,02$	<1	
	Ácido propiônico	300 ± 20	23	
Butanol + Propanol	Acetaldeído	80 ± 4	9	$(4,7 \pm 0,2) \times 10^3$
	Ácido butírico	50 ± 3	3	
	Ácido fórmico	27 ± 2	1	
	Propionaldeído	780 ± 40	81	
	Ácido propiônico	$6,8 \pm 0,4$	5	
Butanol + Etanol	Acetaldeído	1200 ± 70	88	$(8,2 \pm 0,4) \times 10^3$
	Ácido fórmico	$4,2 \pm 0,2$	<1	
	Ácido propiônico	$(7,4 \pm 0,04) \times 10^{-2}$	<1	
	Ácido acético	180 ± 10	12	
Etanol + Álcool isoamílico	Acetaldeído	860 ± 50	91	$(1,0 \pm 0,06) \times 10^4$
	Ácido fórmico	81 ± 5	1	
	Ácido acético	$4,7 \pm 0,2$	8	
Misturas terciárias e quaternárias				
	Acetaldeído	1000 ± 80	52	

Etanol + Propanol+Butanol	Ácido fórmico	14 ± 1	1	$(9,6 \pm 0,5) \times 10^3$
	Ácido propiónico	49 ± 4	2	
	Ácido acético	$12 \pm 0,9$	1	
	Ácido butírico	110 ± 9	5	
	Propionaldeido	390 ± 30	19	
	Butiraldeido	380 ± 30	20	
Etanol+ Butanol + Propanol+ Álcool isoamilico	Acetaldeído	360 ± 28	96	$(5,9 \pm 0,4) \times 10^3$
	Ácido acético	$2,4 \pm 0,2$	<1	
	Ácido fórmico	$9,3 \pm 0,7$	4	

5. Conclusões

Os resultados obtidos neste trabalho permitem estabelecer relações consistentes entre propriedades estruturais do TiO₂, natureza molecular dos álcoois e comportamento reacional em sistemas simples e multicomponentes, atendendo aos objetivos propostos.

A comparação entre o TiO₂ P25 e o TiO₂ obtido em condições supercríticas evidenciou que o tratamento térmico exerce papel determinante na atividade photocatalítica do material sintetizado em CO₂ supercrítico. Tratamentos rápidos a 700 °C promoveram reorganização estrutural e morfológica, refletindo em melhoria da atividade na fotooxidação do metanol. Entretanto, o desempenho do TiO₂ - SC mostrou-se fortemente dependente das condições de tratamento térmico, evidenciando que área superficial isoladamente não é o único fator controlador, mas sim a combinação entre cristalinidade e propriedades eletrônicas.

No estudo sistemático dos álcoois C1–C5 sobre TiO₂ P25, confirmou-se experimentalmente que o aumento do tamanho da cadeia carbônica impõe limitações cinéticas à fotoreforma, resultando em redução progressiva da produção de H₂. Essa tendência está associada a diferenças na adsorção superficial, estabilidade dos intermediários formados e maior complexidade mecanística para álcoois de cadeia mais longa. A formação predominante dos aldeídos correspondentes indica que a oxidação parcial é etapa dominante sob as condições empregadas, enquanto a formação de ácidos carboxílicos ocorre como rota subsequente menos favorecida.

Assim, observou-se que o comprimento da cadeia carbônica não influencia apenas a velocidade global, mas também a distribuição de produtos e o equilíbrio entre oxidação e evolução de hidrogênio.

Nos sistemas multicomponentes, verificou-se que a coexistência de álcoois altera significativamente a dinâmica superficial do processo photocatalítico. Observou-se ainda o efeito claro de competição por sítios ativos, com impacto direto na seletividade e na produção de H₂. O etanol apresentou comportamento dominante nas misturas, influenciando a seletividade global e mantendo o acetaldeído como produto majoritário mesmo na presença de álcoois de maior cadeia. Esse resultado evidencia que, em matrizes mais complexas, a reatividade relativa e a afinidade de adsorção passam a desempenhar papel decisivo na determinação do desempenho global do sistema.

De forma integrada, os dados cromatográficos e as medidas de evolução de hidrogênio permitiram correlacionar formação de intermediários orgânicos com eficiência redutiva, fornecendo uma interpretação mais completa do processo de fotoreforma. O estudo mostra que a avaliação exclusiva da produção de H₂ é insuficiente para descrever o comportamento do sistema, sendo essencial considerar simultaneamente seletividade e rotas de oxidação.

Assim, esta dissertação contribui para a compreensão experimental de sistemas photocatalíticos mais próximos de correntes orgânicas reais, evidenciando que tanto a estrutura do photocatalisador quanto a composição do meio reacional são fatores determinantes na eficiência e seletividade da fotoreforma. Os resultados estabelecem bases para futuros estudos envolvendo matrizes residuais complexas e estratégias de modificação do TiO₂ voltadas à otimização simultânea da produção de hidrogênio e da valorização de produtos oxigenados.

6. Referências bibliográficas

ADNAN, M. M.; TVETEN, E. G.; GLAUM, J.; ESE, M. H. G. *et al.* Epoxy-based nanocomposites for high-voltage insulation: a review. 5, n. 2, p. 1800505, 2019. <https://doi.org/10.1002/aelm.201800505>

AGUSTIN, A. R.; TAMURA, K. J. S.; INTERFACES. Supercritical CO₂-assisted surface modification of TiO₂ nanoparticles by para-aminobenzoic acid. p. 108201, 2025. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2025.108201>

ALOTHMAN, Z. A. J. M. A review: fundamental aspects of silicate mesoporous materials. 5, n. 12, p. 2874-2902, 2012. <https://doi.org/10.3390/ma5122874>

ANDERSON, P. W. J. P. r. Absence of diffusion in certain random lattices. 109, n. 5, p. 1492-1505, 1958. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.109.1492>

ANDRADE, Ó. R.; CAMARILLO, R.; MARTÍNEZ, F.; JIMÉNEZ, C. *et al.* Impact of the precursor on the physicochemical properties and photoactivity of TiO₂ nanoparticles produced in supercritical CO₂. 13, n. 16, p. 2328, 2023. <https://doi.org/10.3390/nano13162328>

ASHCROFT, N. W., & MERMIN, N. D. *Solid State Physics*: Holt, Rinehart and Winston. 1976. ISBN 9780030839931.

AUGUGLIARO, V.; PALMISANO, G.; PALMISANO, L.; SORIA, J. J. H. p. Heterogeneous photocatalysis and catalysis: An overview of their distinctive features. p. 1-24, 2019. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64015-4.00001-8>

BAHNEMANN, D. J. S. e. Photocatalytic water treatment: solar energy applications. 77, n. 5, p. 445-459, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2004.03.031>

BANFIELD, J. F.; VEBLEN, D. R. J. A. M. Conversion of perovskite to anatase and TiO₂ (B): A TEM study and the use of fundamental building blocks for understanding relationships among the TiO₂ minerals. 77, n. 5-6, p. 545-557, 1992. ISSN 0003-004X

BARBA-NIETO, I.; CAUDILLO-FLORES, U.; GÓMEZ-CEREZO, M. N.; KUBACKA, A. *et al.* Boosting Pt/TiO₂ hydrogen photoproduction through Zr doping of the anatase structure: A spectroscopic and mechanistic study. Chemical Engineering Journal, 398, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125665>

BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDIA, P. P. J. J. o. t. A. C. s. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. 73, n. 1, p. 373-380, 1951. <https://doi.org/10.1021/ja01145a126>

BEHJATMANESH-ARDAKANI, R.; MORADZADEH, A. J. P. C. R. Band Gap Engineering of TiO₂ Anatase through Cobalt and Nitrogen Co-doping: A Periodic Hybrid-DFT Study. 12, n. 3, p. 763-770, 2024.
<https://doi.org/10.22036/pcr.2024.424372.2447>

BENOIT-MARQUIÉ, F.; WILKENHÖNER, U.; SIMON, V.; BRAUN, A. M. et al. VOC photodegradation at the gas-solid interface of a TiO₂ photocatalyst: Part I: 1-butanol and 1-butylamine. 132, n. 3, p. 225-232, 2000. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(00\)00196-9](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(00)00196-9)

BLAKE, N.; GRIFFIN, G. J. T. J. o. P. C. Selectivity control during the photoassisted oxidation of 1-butanol on titanium dioxide. 92, n. 20, p. 5697-5701, 1988.
<https://doi.org/10.1021/j100331a030>

BOWKER, M.; JAMES, D.; STONE, P.; BENNETT, R. et al. Catalysis at the metal-support interface: exemplified by the photocatalytic reforming of methanol on Pd/TiO₂. 217, n. 2, p. 427-433, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(03\)00074-5](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(03)00074-5)

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. J. J. o. t. A. c. s. Adsorption of gases in multimolecular layers. 60, n. 2, p. 309-319, 1938.
<https://doi.org/10.1021/ja01269a023>

CALLISTER JR, W. D.; RETHWISCH, D. G. Materials science and engineering: an introduction. John wiley & sons, 2020. 1119721776. ISBN 9781119721772

CARP, O.; HUISMAN, C. L.; RELLER, A. J. P. i. s. s. c. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. 32, n. 1-2, p. 33-177, 2004.
<https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2004.08.001>

CHEN, W.-T.; CHAN, A.; AL-AZRI, Z. H.; DOSADO, A. G. et al. Effect of TiO₂ polymorph and alcohol sacrificial agent on the activity of Au/TiO₂ photocatalysts for H₂ production in alcohol-water mixtures. 329, p. 499-513, 2015.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.06.014>

CHEN, W.-T.; DONG, Y.; YADAV, P.; AUGHTERSON, R. D. et al. Effect of alcohol sacrificial agent on the performance of Cu/TiO₂ photocatalysts for UV-driven hydrogen production. 602, p. 117703, 2020.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117703>

CHEN, Y.; SOLER, L.; CAZORLA, C.; OLIVERAS, J. et al. Facet-engineered TiO₂ drives photocatalytic activity and stability of supported noble metal clusters during H₂ evolution. 14, n. 1, p. 6165, 2023. <https://doi.org/10.1038/s41467-023-41976-2>

CHIARELLO, G. L.; BERNAREGGI, M.; SELLI, E. Redox Dynamics of Pt and Cu Nanoparticles on TiO₂ during the Photocatalytic Oxidation of Methanol under Aerobic and Anaerobic Conditions Studied by In Situ Modulated Excitation X-ray Absorption Spectroscopy. ACS Catalysis, 12, n. 20, p. 12879-12889, 2022.

<https://doi.org/10.1021/acscatal.2c03025>

CHONG, M. N.; JIN, B.; CHOW, C. W.; SAINT, C. J. W. r. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. 44, n. 10, p. 2997-3027, 2010.

<https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.039>

COLMENARES, J. C.; LUQUE, R.; CAMPELO, J. M.; COLMENARES, F. et al. Nanostructured photocatalysts and their applications in the photocatalytic transformation of lignocellulosic biomass: an overview. 2, n. 4, p. 2228-2258, 2009.

<https://doi.org/10.3390/ma2042228>

CORONADO, J. M.; KATAOKA, S.; TEJEDOR-TEJEDOR, I.; ANDERSON, M. A. J. J. o. C. Dynamic phenomena during the photocatalytic oxidation of ethanol and acetone over nanocrystalline TiO₂: simultaneous FTIR analysis of gas and surface species. 219, n. 1, p. 219-230, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(03\)00199-4](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(03)00199-4)

COURTOIS, C.; WALENTA, C. A.; TSCHURL, M.; HEIZ, U. et al. Regulating Photochemical Selectivity with Temperature: Isobutanol on TiO₂(110). J Am Chem Soc, 142, n. 30, p. 13072-13080, Jul 29 2020. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c04411>

DA SILVA, E. P.; GUILHERME, M. R.; TENÓRIO-NETO, E. T.; RUBIRA, A. F. et al. scCO₂-based synthesis of semi-crystalline TiO₂ nanoparticles: A rapid and direct strategy. Materials Letters, 136, p. 133-137, 2014.

<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.07.156>

DA SILVA, E. P.; WINKLER, M. E.; GIUFRIDA, W. M.; CARDOZO-FILHO, L. et al. Effect of phase composition on the photocatalytic activity of titanium dioxide obtained from supercritical antisolvent. 535, p. 245-254, 2019.

<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.09.098>

DA SILVA, E. P.; WINKLER, M. E. G.; GIUFRIDA, W. M.; CARDOZO-FILHO, L. et al. Effect of phase composition on the photocatalytic activity of titanium dioxide obtained from supercritical antisolvent. J Colloid Interface Sci, 535, p. 245-254, Feb 1 2019.

<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.09.098>

DARR, J. A.; ZHANG, J.; MAKWANA, N. M.; WENG, X. J. C. r. Continuous hydrothermal synthesis of inorganic nanoparticles: applications and future directions. 117, n. 17, p. 11125-11238, 2017. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00417>

DIEBOLD, U. J. S. s. r. The surface science of titanium dioxide. 48, n. 5-8, p. 53-229, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0167-5729\(02\)00100-0](https://doi.org/10.1016/S0167-5729(02)00100-0)

DOMEN, K.; KUDO, A.; ONISHI, T. J. J. o. C. Mechanism of photocatalytic decomposition of water into H₂ and O₂ over NiO:SrTiO₃. 102, n. 1, p. 92-98, 1986. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(86\)90143-0](https://doi.org/10.1016/0021-9517(86)90143-0)

DU, Y.-e.; NIU, X.; HE, X.; HOU, K. et al. Synthesis and photocatalytic activity of TiO₂/CdS nanocomposites with co-exposed anatase highly reactive facets. 26, n. 19, p. 6031, 2021. <https://doi.org/10.3390/molecules26196031>

DUNNE, P. W.; MUNN, A. S.; STARKEY, C. L.; HUDDLE, T. A. et al. Continuous-flow hydrothermal synthesis for the production of inorganic nanomaterials. 373, n. 2057, p. 20150015, 2015. <https://doi.org/10.1098/rsta.2015.0015>

EDER, M.; COURTOIS, C.; PETZOLDT, P.; MACKEWICZ, S. et al. Size and Coverage Effects of Ni and Pt Co-Catalysts in the Photocatalytic Hydrogen Evolution from Methanol on TiO₂(110). ACS Catalysis, 12, n. 15, p. 9579-9588, 2022. <https://doi.org/10.1021/acscatal.2c02230>

EL HAKIM, S.; BATHIAS, M.; CHAVE, T.; NIKITENKO, S. I. J. C. Influence of Butanol Isomerization on Photothermal Hydrogen Production over Ti@ TiO₂ Core-Shell Nanoparticles. 12, n. 12, p. 1662, 2022. <https://doi.org/10.3390/catal12121662>

ELLIOTT, S. The physics and chemistry of solids. John Wiley & Sons, 1998. ISBN 0471981958.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. J. n. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. 238, n. 5358, p. 37-38, 1972. <https://doi.org/10.1038/238037a0>

FUJISHIMA, A.; ZHANG, X.; TRYK, D. A. J. S. s. r. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. 63, n. 12, p. 515-582, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.surrep.2008.10.001>

GARCIA-MUÑOZ, P.; FRESNO, F. J. C. O. i. C. E. Oxidation of alcohols in photocatalytic hydrogen production: from sacrifice to valorization. 49, p. 101146, 2025. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2025.101146>

GRÄTZEL, M. J. n. Photoelectrochemical cells. 414, n. 6861, p. 338-344, 2001. <https://doi.org/10.1038/35104607>

HAYASHI, H.; HAKUTA, Y. J. M. Hydrothermal synthesis of metal oxide nanoparticles in supercritical water. 3, n. 7, p. 3794-3817, 2010. <https://doi.org/10.3390/ma3073794>

HEJAZI, S. M. H.; SHAHREZAEI, M.; BŁOŃSKI, P.; ALLIETA, M. et al. Defect engineering over anisotropic brookite toward substrate-specific photo-oxidation of

alcohols. Chem Catalysis, 2, n. 5, p. 1177-1190, 2022.
<https://doi.org/10.1016/j.checat.2022.03.015>

HENDERSON, M. A. J. S. S. R. A surface science perspective on TiO₂ photocatalysis. 66, n. 6-7, p. 185-297, 2011.
<https://doi.org/10.1016/j.surrep.2011.01.001>

HENRICH, V. E.; COX, P. A. The surface science of metal oxides. Cambridge university press, 1994. ISBN 0521566878.

HERRMANN, J.-M. J. A. c. B. e. Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions. 99, n. 3-4, p. 461-468, 2010.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.05.012>

HERRMANN, J.-M. J. C. t. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. 53, n. 1, p. 115-129, 1999. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00107-8](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00107-8)

HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D. W. J. C. r. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. 95, n. 1, p. 69-96, 1995.
<https://doi.org/10.1021/cr00033a004>

IDRISS, H. J. P. m. r. Ethanol reactions over the surfaces of noble metal/cerium oxide catalysts. 48, n. 3, p. 105-115, 2004. <https://doi.org/10.1595/003214004X483105115>

ILLANA, A.; DOÑA-RODRÍGUEZ, J. M.; ROBLES, A.; GONZÁLEZ-DÍAZ, Ó. M. et al. In-situ FT-IR study of alcohols degradation in the gas phase using different TiO₂ composites. 432, p. 114603, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2024.114603>

IMADA, M.; FUJIMORI, A.; TOKURA, Y. J. R. o. m. p. Metal-insulator transitions. 70, n. 4, p. 1039, 1998. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.70.1039>

KAMAT, P. V. J. T. J. o. P. C. C. Meeting the clean energy demand: nanostructure architectures for solar energy conversion. 111, n. 7, p. 2834-2860, 2007.
<https://doi.org/10.1021/jp066952u>

KENNEDY, J.; HAYWARD, J.; DAVIES, P. R.; BOWKER, M. J. J. o. P. E. Hydrogen production by the photoreforming of methanol and the photocatalytic water-gas shift reaction. 3, n. 2, p. 024007, 2021. <https://doi.org/10.1088/2515-7655/abdd82>

KERSHIS, M. D.; WHITE, M. G. J. P. C. C. P. Photooxidation of ethanol and 2-propanol on TiO₂ (110): evidence for methyl radical ejection. 15, n. 41, p. 17976-17982, 2013. <https://doi.org/10.1039/c3cp53027b>

KHAN, R.; RAHMAN, N.; PRASANNAN, A.; GANIYEVA, K. et al. Phase transition and bandgap modulation in TiO₂ nanostructures for enhanced visible-light activity and environmental applications. 15, n. 1, p. 20309, 2025.
<https://doi.org/10.1038/s41598-025-07000-x>

KITTEL, C.; MCEUEN, P. Introduction to solid state physics. John Wiley & Sons, 2018. ISBN 1119454166.

KLOSEK, S.; RAFTERY, D. J. T. J. o. P. C. B. Visible light driven V-doped TiO₂ photocatalyst and its photooxidation of ethanol. 105, n. 14, p. 2815-2819, 2001.
<https://doi.org/10.1021/jp004295e>

KUMARAVEL, V.; IMAM, M. D.; BADRELDIN, A.; CHAVA, R. K. et al. Photocatalytic hydrogen production: role of sacrificial reagents on the activity of oxide, carbon, and sulfide catalysts. 9, n. 3, p. 276, 2019. <https://doi.org/10.3390/catal9030276>

LAGOPATI, N.; EVANGELOU, K.; FALARAS, P.; TSILIBARY, E.-P. C. et al. Nanomedicine: Photo-activated nanostructured titanium dioxide, as a promising anticancer agent. 222, p. 107795, 2021.
<https://doi.org/10.1016/j.pharmthera.2020.107795>

LI, S.; JIANG, C.; ZHANG, Y.; TIAN, J. et al. Synergistic effect of N doping and oxygen vacancies over TiO₂ nanosheets with enhanced photocatalytic removal of tetracycline. 440, p. 114830, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2024.114830>

LINSEBIGLER, A. L.; LU, G.; YATES JR, J. T. J. C. r. Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results. 95, n. 3, p. 735-758, 1995.
<https://doi.org/10.1021/cr00035a013>

LIU, H.; WANG, S.; YANG, J.; ZHUO, R. et al. The application of supercritical fluid technology in the synthesis of metal and metal oxide nanoparticles. 26, n. 40, p. 5675-5693, 2024. <https://doi.org/10.1039/D4CE00614C>

LIU, Y.; ZOU, X.; LI, L.; SHEN, Z. et al. Engineering of anatase/rutile TiO₂ heterophase junction via in-situ phase transformation for enhanced photocatalytic hydrogen evolution. 599, p. 795-804, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.04.127>

LÓPEZ-TENLLADO, F.; HIDALGO-CARRILLO, J.; MONTES, V.; MARINAS, A. et al. A comparative study of hydrogen photocatalytic production from glycerol and propan-2-ol on M/TiO₂ systems (M= Au, Pt, Pd). 280, p. 58-64, 2017.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.05.009>

LÓPEZ-TENLLADO, F. J.; HIDALGO-CARRILLO, J.; MONTES-JIMÉNEZ, V.; SÁNCHEZ-LÓPEZ, E. et al. Photocatalytic production of hydrogen from binary mixtures of C-3 alcohols on Pt/TiO₂: Influence of alcohol structure. 328, p. 2-7, 2019.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.10.001>

LYONS, J. L.; WICKRAMARATNE, D.; VAN DE WALLE, C. G. J. J. o. A. P. A first-principles understanding of point defects and impurities in GaN. 129, n. 11, 2021. <https://doi.org/10.1063/5.0041506>

MASSA, T. B.; RASPE, D. T.; FEITEN, M. C.; CARDOZO-FILHO, L. et al. Fusel oil: chemical composition and an overview of its potential application. 34, n. 02, p. 153-166, 2023. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20220145>

MBOUOPDA, A. P.; ACAYANKA, E.; NZALI, S.; KAMGANG, G. Y. et al. Comparative study of plasma-synthesized and commercial-P25 TiO₂ for photocatalytic discoloration of Reactive Red 120 dye in aqueous solution. 136, p. 413-421, 2018. <https://doi.org/10.5004/dwt.2018.23118>

MILLS, A.; LE HUNTE, S. J. J. o. p.; CHEMISTRY, p. A. An overview of semiconductor photocatalysis. 108, n. 1, p. 1-35, 1997. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(97\)00118-4](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(97)00118-4)

MORRISON, S. R. The chemical physics of surfaces. Springer Science & Business Media, 2013. ISBN 1489924981.

MOTT, N. Metal-insulator transitions. CRC Press, 2004. 1466576456. <https://doi.org/10.1201/b12795>

NASH, T. J. B. j. The colorimetric estimation of formaldehyde by means of the Hantzsch reaction. 55, n. 3, p. 416, 1953. <https://doi.org/10.1042/bj0550416>

NEAGU, M.; CURSARU, D.-L.; MISSYURIN, A.; GOIAN, O. J. A. S. Efficient separation of isoamyl alcohol from fusel oil using non-polar solvent and hybrid decanter-distillation process. 15, n. 18, p. 9954, 2025. <https://doi.org/10.3390/app15189954>

NOSAKA, Y.; NOSAKA, A. Y. J. C. r. Generation and detection of reactive oxygen species in photocatalysis. 117, n. 17, p. 11302-11336, 2017. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00161>

OHTANI, B. J. J. o. P.; REVIEWS, P. C. P. Photocatalysis A to Z-What we know and what we do not know in a scientific sense. 11, n. 4, p. 157-178, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2011.02.001>

OLLIS, D. F.; PELIZZETTI, E.; SERPONE, N. J. E. s.; TECHNOLOGY. Photocatalyzed destruction of water contaminants. 25, n. 9, p. 1522-1529, 1991. <https://doi.org/10.1021/es00021a001>

OLVERA-VARGAS, H.; PAZOS, M.; BUSTOS, E.; DENG, F. et al. Recent developments in (photo) electrocatalytic materials for wastewater treatment and resource recovery. p. 207033, 2025. <https://doi.org/10.1016/j.apcato.2025.207033>

ONG, W. J.; TAN, L. L.; CHAI, S. P.; YONG, S. T. et al. Facet-dependent photocatalytic properties of TiO₂ -based composites for energy conversion and environmental remediation. ChemSusChem, 7, n. 3, p. 690-719, Mar 2014. <https://doi.org/10.1002/cssc.201300924>

PAMPARARO, G. Nanostructured catalysts for the bio-ethanol conversion to acetaldehyde: development and optimization. 2022. <https://doi.org/10.2478/ACS-2021-0009>

PATROCINIO, A. O. T.; SCHNEIDER, J.; FRANÇA, M.; SANTOS, L. M. et al. Charge carrier dynamics and photocatalytic behavior of TiO₂ nanopowders submitted to hydrothermal or conventional heat treatment. 5, n. 86, p. 70536-70545, 2015. <https://doi.org/10.1039/C5RA13291F>

PELAEZ, M.; NOLAN, N. T.; PILLAI, S. C.; SEERY, M. K. et al. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. 125, p. 331-349, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.05.036>

PIRILÄ, M.; LENKKERI, R.; GOLDMANN, W. M.; KORDÁS, K. et al. Photocatalytic degradation of butanol in aqueous solutions by TiO₂ nanofibers. 56, n. 9, p. 630-636, 2013. <https://doi.org/10.1007/s11244-013-0046-x>

RAFIQUE, M.; HAJRA, S.; IRSHAD, M.; USMAN, M. et al. Hydrogen production using TiO₂-based photocatalysts: a comprehensive review. 8, n. 29, p. 25640-25648, 2023. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c00963>

RODRIGUES REIS, C. E.; HU, B. J. F. i. E. R. Vinasse from sugarcane ethanol production: better treatment or better utilization? 5, p. 7, 2017. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2017.00007>

SAVATEEV, O. J. A. E. M. Photocharging of semiconductor materials: database, quantitative data analysis, and application in organic synthesis. 12, n. 21, p. 2200352, 2022. <https://doi.org/10.1002/aenm.202200352>

SCHNEIDER, J.; MATSUOKA, M.; TAKEUCHI, M.; ZHANG, J. et al. Understanding TiO₂ photocatalysis: mechanisms and materials. 114, n. 19, p. 9919-9986, 2014. <https://doi.org/10.1021/cr5001892>

SEADIRA, T.; NELUSHI, T.; SADANANDAM, G.; SCURRELL, M. J. A. C. O. O. Photocatalytic hydrogen production from butanol reforming using Ag₂O/TiO₂ composite catalysts. 190, p. 206927, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.apcato.2024.206927>

SILVERIO, M. S.; CALEGARI, R. P.; LEITE, G. M. F. L.; PRADO, L. M. L. M. et al. Vinasse from the Brazilian lignocellulosic ethanol process: chemical composition and potential for bioprocesses. 15, n. 1, p. 42-68, 2021.
<https://doi.org/10.18011/bioeng2021v15n1p42-68>

SUHAIMI, N. H. S.; AZHAR, R.; ADZIS, N. S.; ISHAK, M. A. M. et al. Recent updates on TiO₂-based materials for various photocatalytic applications in environmental remediation and energy production. 321, p. 100976, 2025.
<https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100976>

TASISA, Y. E.; SARMA, T. K.; KRISHNARAJ, R.; SARMA, S. J. R. i. C. Band gap engineering of titanium dioxide (TiO₂) nanoparticles prepared via green route and its visible light driven for environmental remediation. 11, p. 101850, 2024.
<https://doi.org/10.1016/j.rechem.2024.101850>

THOMPSON, T. L.; YATES, J. T. J. C. r. Surface science studies of the photoactivation of TiO₂ new photochemical processes. 106, n. 10, p. 4428-4453, 2006. <https://doi.org/10.1021/cr050172k>

WANG, K.; WEI, Z.; COLBEAU-JUSTIN, C.; NITTA, A. et al. P25 and its components - Electronic properties and photocatalytic activities. Surfaces and Interfaces, 31, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2022.102057>

WANG, M.; ZHOU, H.; WANG, F. J. J. Photocatalytic biomass conversion for hydrogen and renewable carbon-based chemicals. 8, n. 3, p. 604-621, 2024.
<https://doi.org/10.1016/j.joule.2023.12.017>

WANG, W.-K.; CHEN, J.-J.; ZHANG, X.; HUANG, Y.-X. et al. Self-induced synthesis of phase-junction TiO₂ with a tailored rutile to anatase ratio below phase transition temperature. 6, n. 1, p. 20491, 2016. <https://doi.org/10.1038/srep20491>

WU, S.; ISHISONE, K.; SHENG, Y.; MANUPUTTY, M. Y. et al. TiO₂ with controllable oxygen vacancies for efficient isopropanol degradation: photoactivity and reaction mechanism. 11, n. 12, p. 4060-4071, 2021. <https://doi.org/10.1039/D1CY00417D>

XU, W.; RAFTERY, D. J. T. J. o. P. C. B. Photocatalytic oxidation of 2-propanol on TiO₂ powder and TiO₂ monolayer catalysts studied by solid-state NMR. 105, n. 19, p. 4343-4349, 2001. <https://doi.org/10.1021/jp004381e>

YAMAZAKI, Y.; TOYONAGA, T.; DOSHITA, N.; MORI, K. et al. Crystal Facet Engineering and Hydrogen Spillover-Assisted Synthesis of Defective Pt/TiO_(2-x) Nanorods with Enhanced Visible Light-Driven Photocatalytic Activity. ACS Appl Mater Interfaces, 14, n. 1, p. 2291-2300, Jan 12 2022.
<https://doi.org/10.1021/acsami.1c20148>

YEUNG, K. L.; YAU, S. T.; MAIRA, A. J.; CORONADO, J. M. et al. The influence of surface properties on the photocatalytic activity of nanostructured TiO₂. 219, n. 1, p. 107-116, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(03\)00187-8](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(03)00187-8)

ZHANG, H.; BANFIELD, J. F. J. T. J. o. P. C. B. Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: insights from TiO₂. 104, n. 15, p. 3481-3487, 2000. <https://doi.org/10.1021/jp000499j>

ZHANG, J.; NOSAKA, Y. J. T. J. o. P. C. C. Mechanism of the OH radical generation in photocatalysis with TiO₂ of different crystalline types. 118, n. 20, p. 10824-10832, 2014. <https://doi.org/10.1021/jp501214m>

ZHANG, J.; TOE, C. Y.; KUMAR, P.; SCOTT, J. et al. Engineering defects in TiO₂ for the simultaneous production of hydrogen and organic products. Applied Catalysis B: Environmental, 333, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.122765>

ZHANG, W.; WANG, S.; ZHAO, J.; LIU, H. et al. Study on the hydrolysis and crystallization mechanism of nano-titanium dioxide based on supercritical hydrothermal synthesis. 36, n. 45, p. 455601, 2025. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ae17d4>