

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS**

**AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO – ANP
PROGRAMA DE FORMAÇÃO DE RECURSOS HUMANOS – PRH**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOESTRUTURAS DE TiO₂ DE
ALTA EFICIÊNCIA FOTOCATALÍTICA OBTIDAS PELO MÉTODO
DOS PERÓXIDOS OXIDANTES COMBINADO COM TRATAMENTO
SOLVOTERMAL ASSISTIDO POR MICROONDAS**

ANA PAULA GARCIA

Porto Alegre
2016

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOESTRUTURAS DE TiO₂ DE
ALTA EFICIÊNCIA FOTOCATALÍTICA OBTIDAS PELO MÉTODO
DOS PERÓXIDOS OXIDANTES COMBINADO COM TRATAMENTO
SOLVOTERMAL ASSISTIDO POR MICROONDAS**

***ANA PAULA GARCIA
Mestre em Engenharia***

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas,
Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção
do título de Doutor em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre
2016

Esta tese foi julgada para a obtenção do título de Doutor em Engenharia, na área de concentração Ciências e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final pelos Orientadores e pela Banca Examinadora.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coorientadora: Dra. Annelise Kopp Alves

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Ênio Leandro Machado

Prof. Dr. Pedro Juarez Melo

Profa. Dra. Tania Maria Hubert Ribeiro

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coordenador do PPGE3M

Dedico esse trabalho à minha mãe, ao meu pai (em memória) e à minha irmã.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus por ter me feito forte e perseverante durante esses anos de doutorado, e principalmente por ter me proporcionado a chance de desenvolver e terminar esse trabalho, mesmo com as adversidades e contratemplos.

Agradeço também à minha mãe e à minha irmã, que estiveram comigo durante todo o curso, assim como durante toda minha vida, sendo minhas amigas, minhas confidentes e meu alicerce. Sem dúvida alguma, eu não teria conseguido terminar essa etapa se vocês não estivessem comigo e por mim sempre.

Ao meu pai, que sempre se orgulhou das minhas conquistas e que de onde estiver tenho certeza de que está muito feliz por mais essa realização, meu muito obrigada.

Agradeço ao professor e orientador Carlos Pérez Bergmann, pelos ensinamentos, dedicação e incentivos a mim ofertados.

Muito obrigada à professora e coorientadora Annelise Kopp Alves, por toda ajuda no desenvolvimento do trabalho.

Um agradecimento especial para a minha grande amiga do coração Tania Maria Basegio, com quem compartilhei muito da minha vida e com quem construí uma linda amizade ao longo desses anos. Obrigada por tudo que fez por mim e ainda faz.

Agradeço imensamente à Dona Carmen Peres, Dona Eloy e Dona Maria pela amizade, por me impulsionarem nos momentos difíceis e principalmente por terem sempre acreditado em mim.

Agradeço imensamente também ao senhor Alceu Pibernat Jacques por ter sido tão bom e compreensivo comigo e, principalmente, por ter me possibilitado ter um lar em Porto Alegre.

Gratidão aos amigos de longa data, Paraná, Fer, Ju e Edson. Obrigada pela parceria e carinho. Porto Alegre ficou mais colorida depois que vocês entraram na minha vida.

Muito obrigada ao meu grande amigo Rodrigo Santos pela parceria, carinho, pensamentos positivos e orações.

Agradeço imensamente aos maravilhosos bolsistas de iniciação científica e agora amigos, com quem tive o prazer de trabalhar: Iasmin, Cassiano, Paulo e Lukas.

Agradeço aos colegas: Márcia Manique, Márcia Machado, Maurício Vaz, Aline Taís e Bruna Dias pela grande ajuda no desenvolvimento do trabalho.

Muito obrigada aos professores Marcelo Pereira e Fabiano Rodembusch pela ajuda com as medidas das propriedades ópticas das amostras.

Agradeço também à professora Rosângela Jacques pela ajuda com as análises por cromatografia e espectrometria de massa e ao professor Sérgio Teixeira pela ajuda com as reações de produção do gás hidrogênio.

Agradeço ao professor Frank Clemens pela oportunidade de desenvolver parte da minha pesquisa de doutorado em seu laboratório e principalmente pela orientação acerca da discussão dos resultados.

Aos colegas e amigos do Laboratório de Materiais Cerâmicos (Lacer), muito obrigada por toda ajuda, companheirismo, boas risadas e pela amizade.

Por último, gostaria de agradecer à UFRGS por todo suporte técnico e estrutural, ao PRH-ANP e ao CNPQ pelo apoio financeiro com as bolsas de estudos.

*“Não é preciso muita força para fazer coisas,
mas é necessária uma grande dose de força
para decidir o que fazer.”*

Elbert Hubbard.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	OBJETIVOS	5
2.1	Objetivos Específicos.....	5
3	LIMITAÇÃO DA PESQUISA	6
4	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
4.1	Dióxido de Titânio (TiO ₂).....	7
4.2	Método dos Peróxidos Oxidantes (OPM).....	11
4.3	Tratamento Hidrotermal (Solvotermal).....	18
4.4	Fotocatálise	25
4.5	Produção de Hidrogênio via <i>Water Splitting</i>	29
5	METODOLOGIA.....	32
5.1	Materiais	32
5.2	Métodos.....	33
5.2.1	Obtenção de TiO ₂ nanoestruturado	33
5.2.2	Caracterização dos pós obtidos.....	35
5.2.3	Caracterização fotocatalítica.....	37
5.2.4	Produção de hidrogênio.....	40
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
6.1	Efeito da temperatura e do tempo de reação na síntese por OPM e tratamento solvotermal.....	42
6.1.1	Atividade fotocatalítica.....	52
6.2	Efeito do pH de tratamento térmico.....	64
6.2.1	Atividade fotocatalítica.....	69
6.2.2	Produção de hidrogênio via <i>water splitting</i>	71
7	CONCLUSÕES.....	75
8	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	78
9	REFERÊNCIAS	79

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Número de publicações nos últimos anos relacionados à (a) pesquisa na área de síntese de materiais pelo método dos peróxidos oxidantes e relacionados à (b) pesquisa na área de tratamento hidrotérmal (solvotérmal) de TiO ₂	4
Figura 4.1 – Estruturas cristalinas de TiO ₂ : (a) rutilo; (b) brookita e (c) anatase.....	7
Figura 4.2 – Representação esquemática da estrutura do semicondutor.....	8
Figura 4.3 – Algumas aplicações de TiO ₂ foto-ativado.....	9
Figura 4.4 – Imagens de MEV de TiO ₂ com morfologia de: (a) esferas, (b) fibras, (c) folhas e (d) bastões.....	10
Figura 4.5 – Esquema representativo da dimensionalidade dos materiais com suas respectivas propriedades.....	11
Figura 4.6 – Imagens por MEV dos materiais puros e dopados com La calcinados a 700°C por 1 h.....	12
Figura 4.7 – Imagens por MEV dos materiais puros e dopados com Pb calcinados a 700°C por 1 h.....	13
Figura 4.8 – Imagens por MEV-FEG das amostras de TiO ₂ com diferentes morfologias sintetizadas.....	16
Figura 4.9 – Resumo gráfico (adaptado) das morfologias das amostras de TiO ₂	16
Figura 4.10 – Imagens por MEV das amostras de TiO ₂ sintetizadas no trabalho de RIBEIRO <i>et al.</i> , 2009 em (a) pH 8; (b) pH 10 e (c) pH 12.....	17
Figura 4.11 – Imagens por MEV de nanoestruturas em 1D e 2D (a) nanobastões de NiO; (b) nanoparedes de Ni(OH) ₂ ; (c) nanofolhas de Co ₃ O ₄ e (d) nanofios de Co ₃ O ₄	19
Figura 4.12 – Diferenças nas partículas processadas por técnicas convencionais e hidrotérmicas.....	20
Figura 4.13 – (a) Autoclave e (b) esquema do aparato experimental para reações hidrotérmicas.....	21
Figura 4.14 – Ilustração do perfil de aquecimento de amostras sob irradiação microondas em comparação ao perfil de aquecimento convencional.....	23
Figura 4.15 – Imagens por MET das amostras de TiO ₂ sintetizadas a partir de tratamento hidrotérmal assistido por microondas em diferentes pHs.....	23
Figura 4.16 – Imagens por MEV de TiO ₂ sintetizados via rota hidrotérmal assistido por microondas.....	24
Figura 4.17 – Esquema da partícula de um semicondutor sob irradiação de luz.....	27
Figura 4.18 – Posições das bandas de vários semicondutores e suas respectivas energias de <i>band gap</i>	29
Figura 5.1 – Etapas envolvidas no procedimento experimental referente à primeira etapa dos experimentos e às técnicas utilizadas na caracterização das amostras obtidas.....	32

Figura 5.2 – Equipamento microondas com sistema de digestão/extração utilizado para o tratamento térmico das amostras sintetizadas neste trabalho.....	33
Figura 5.3 – Etapas envolvidas no procedimento experimental referente à segunda etapa dos experimentos e as técnicas utilizadas na caracterização das amostras obtidas.....	34
Figura 5.4 – Imagem do reator fotocatalítico utilizado nos experimentos de produção de hidrogênio.....	40
Figura 6.1 – Padrões de DRX das amostras sintetizadas a 100°C durante 30 min, 60 min e 120 min.....	42
Figura 6.2 – Padrões de DRX das amostras sintetizadas a 150°C durante 30 min, 60 min e 120 min.....	43
Figura 6.3 – Padrões de DRX das amostras sintetizadas a 200°C durante 30 min, 60 min e 120 min.....	44
Figura 6.4 – Curvas termogravimétricas das amostras sintetizadas a 100°C durante 30 min, 60 min e 120 min.....	45
Figura 6.5 – Curvas termogravimétricas das amostras sintetizadas a 150°C durante 30 min, 60 min e 120 min.....	46
Figura 6.6 – Curvas termogravimétricas das amostras sintetizadas a 200°C durante 30 min, 60 min e 120 min.....	46
Figura 6.7 – Imagens por MEV e valores da área superficial específica (S_{BET}) das amostras obtidas a 150°C (a) 30 min, (b) 60 min, (c) 120 min) e a 200°C (d) 30 min, (e) 60 min, (f) 120 min.....	48
Figura 6.8 – Imagens por MET e distribuição de tamanhos de partícula primária das amostras sintetizadas a 150°C durante (a) 30 min, (b) 60 min e (c) 120 min.....	49
Figura 6.9 – Imagens por MET e distribuição de tamanhos de partícula primária das amostras sintetizadas a 200°C durante (a) 30 min, (b) 60 min e (c) 120 min.....	50
Figura 6.10 – Atividade fotocatalítica das amostras de TiO_2 sintetizadas a 150°C durante 30 min.....	53
Figura 6.11 – Atividade fotocatalítica das amostras de TiO_2 sintetizadas a 150°C durante 60 min.....	53
Figura 6.12 – Atividade fotocatalítica das amostras de TiO_2 sintetizadas a 150°C durante 120 min.....	54
Figura 6.13 – Atividade fotocatalítica das amostras de TiO_2 sintetizadas a 200°C durante 30 min.....	54
Figura 6.14 – Atividade fotocatalítica das amostras de TiO_2 sintetizadas a 200°C durante 60 min.....	55
Figura 6.15 – Atividade fotocatalítica das amostras de TiO_2 sintetizadas a 200°C durante 120 min.....	55
Figura 6.16 – Atividade fotocatalítica das amostras de TiO_2 sintetizadas a 200°C durante 30 min (TiO_2 OPM) e de TiO_2 P25.....	56
Figura 6.17 – Padrões de DRX de TiO_2 P25 empregado como parâmetro comparativo na eficiência fotocatalítica do TiO_2 sintetizado neste trabalho.....	57

Figura 6.18 – Atividade fotocatalítica das amostras de TiO ₂ sintetizadas a 200°C durante 30 min nos testes de reutilização do catalisador.	58
Figura 6.19 – Cromatograma do alaranjado de metila (a) e seu respectivo espectro de massas (b).	60
Figura 6.20 – Cromatogramas das alíquotas contendo solução de alaranjado de metila retiradas aos (a) 15 min, (b) 60 min e (c) 75 min de reação e (d) ao final do teste de degradação fotocatalítica do corante utilizando as amostras de TiO ₂ sintetizadas a 200°C durante 30 min.	61
Figura 6.21 – Espectros de massas das alíquotas contendo solução de alaranjado de metila retiradas aos (a) 15 min e (b) 75 min de reação e (c) ao final do teste de degradação fotocatalítica do corante utilizando as amostras de TiO ₂ sintetizadas a 200°C durante 30 min.	63
Figura 6.22 – Estruturas moleculares dos compostos (a) alaranjado de metila e (b) N,N dimetil-4-nitroanilina.	63
Figura 6.23 – Padrões de DRX das amostras sintetizadas a 200°C e tratadas termicamente em diferentes pHs.	64
Figura 6.24 – Imagens por MEV das amostras sintetizadas a 200°C e tratadas termicamente em diferentes pHs (a) TiO ₂ _1, (b) TiO ₂ _AD e (c) TiO ₂ _14.	65
Figura 6.25 – Imagens por MET e distribuição de tamanhos de partícula primária das amostras sintetizadas a 200°C e tratadas termicamente em diferentes pHs (a) TiO ₂ _1, (b) TiO ₂ _AD e (c) TiO ₂ _14.	67
Figura 6.26 – Espectros de fotoluminescência (300 nm) das amostras de TiO ₂ sintetizadas a 200°C e tratadas termicamente em diferentes pHs.	68
Figura 6.27 – Espectros de reflectância difusa para estimação da energia de <i>band gap</i> das amostras de TiO ₂ sintetizadas a 200°C tratadas termicamente em diferentes pHs (a) TiO ₂ _1, (b) TiO ₂ _AD e (c) TiO ₂ _14.	69
Figura 6.28 – Atividade fotocatalítica das amostras de TiO ₂ sintetizadas a 200°C e tratadas termicamente em diferentes pHs e decomposição do alaranjado de metila na ausência de catalisador.	70
Figura 6.29 – Evolução da produção de H ₂ das amostras de TiO ₂ sintetizadas a 200°C e tratadas termicamente em diferentes pHs e de TiO ₂ P25.	72
Figura 6.30 – Produção de H ₂ por grama de catalisador das amostras de TiO ₂ sintetizadas a 200°C e tratadas termicamente em diferentes pHs e de TiO ₂ P25.	73
Figura B.1 – Espectros de reflectância difusa para estimativa da energia de <i>band gap</i> das amostras de TiO ₂ sintetizadas a 150°C durante (a) 30 min, (b) 60 min e (c) 120 min.	94
Figura B.2 – Espectros de reflectância difusa para estimativa da energia de <i>band gap</i> das amostras de TiO ₂ sintetizadas a 200°C durante (a) 30 min, (b) 60 min e (c) 120 min.	95
Figura C.3 – Espectro de massas da fase móvel quando nenhuma amostra está sendo analisada.	96

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 – Propriedades físico-químicas e aplicações de amostras de TiO ₂ sintetizadas pelo método hidrotermal assistido por microondas publicadas nos últimos anos.	24
Tabela 5.1 – Resultados obtidos (C/C_0) na degradação do corante alaranjado de metila utilizando TiO ₂ P25 em seis experimentos.	39
Tabela 5.2 – Valores obtidos para C/C_0 médio, desvio padrão e desvio padrão relativo dos seis experimentos de degradação do alaranjado de metila utilizando TiO ₂ P25.....	40
Tabela 6.1 – Tamanho médio de cristalito e tamanho de partícula primária das amostras de TiO ₂ sintetizadas a 150°C e 200°C.....	51
Tabela 6.2 – Energias de <i>band gap</i> (eV) das amostras sintetizadas a 150°C e 200°C em diferentes tempos com seus respectivos comprimentos de onda (nm)	51
Tabela 6.3 – Quantidade de catalisador empregada nos testes de reutilização de TiO ₂ em pó e a eficiência fotocatalítica em cada ciclo durante 60 min de reação.	59
Tabela 6.4 – Tamanho de partícula primária e área superficial das amostras de TiO ₂ sintetizadas a 200°C em diferentes pHs reacionais.	66
Tabela A.1. Dados experimentais referentes às reações de degradação do alaranjado de metila utilizando as amostras sintetizadas a 150°C durante 30 min	86
Tabela A.2. Dados experimentais referentes às reações de degradação do alaranjado de metila utilizando as amostras sintetizadas a 150°C durante 60 min.	87
Tabela A.3. Dados experimentais referentes às reações de degradação do alaranjado de metila utilizando as amostras sintetizadas a 150°C durante 120 min	88
Tabela A.4. Dados experimentais referentes às reações de degradação do alaranjado de metila utilizando as amostras sintetizadas a 200°C durante 30 min.	88
Tabela A.5. Dados experimentais referentes às reações de degradação do alaranjado de metila utilizando as amostras sintetizadas a 200°C durante 60 min.	89
Tabela A.6. Dados experimentais referentes às reações de degradação do alaranjado de metila utilizando as amostras sintetizadas a 200°C durante 120 min.	90
Tabela A.7. Dados experimentais referentes às reações de degradação do alaranjado de metila utilizando as amostras sintetizadas a 200°C durante 30 min nos testes de reutilização do catalisador.	90
Tabela A.8. Dados experimentais referentes às reações de degradação do alaranjado de metila utilizando a amostra TiO ₂ _1.....	91
Tabela A.9. Dados experimentais referentes às reações de degradação do alaranjado de metila utilizando a amostra TiO ₂ _AD.....	91
Tabela A.10. Dados experimentais referentes às reações de degradação do alaranjado de metila utilizando a amostra TiO ₂ _14.....	91
Tabela A.11. Dados experimentais referentes às reações de produção de H ₂ utilizando a amostra TiO ₂ _1.....	92
Tabela A.12. Dados experimentais referentes às reações de produção de H ₂ utilizando a amostra TiO ₂ _AD.....	92

Tabela A.13. Dados experimentais referentes às reações de produção de H ₂ utilizando a amostra TiO ₂ _14.....	92
Tabela A.14. Dados experimentais referentes às reações de degradação do alarajado de metila utilizando TiO ₂ P25.....	93
Tabela A.15. Dados experimentais referentes às reações de produção de H ₂ utilizando TiO ₂ P25.....	93

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ATG	Análise termogravimétrica
β	Medida da meia altura do pico no difratograma
BET	Brunauer, Emmett e Teller
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
C	Concentração molar
C_0	Concentração molar inicial
CV	Coefficiente de variação ou desvio padrão relativo
Dc	Tamanho médio de cristalito
DRX	Difração de raios X
e^-	Elétron
e^-_{BC}	Elétron na banda de condução
E_g	Energia de <i>band gap</i>
$E_{Térmica}$	Energia térmica
eV	Elétron-volt (unidade de medida de energia)
h^+	Lacuna
h^+_{BV}	Lacuna na banda de valência
HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência
hv	Energia do fóton
K	Constante utilizada nos cálculos de tamanho médio de cristalito
$\frac{K}{S}$	Razão entre os coeficientes de absorção e de espalhamento da luz
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MS	Espectrometria de massa

<i>N</i>	Número de medidas realizadas
O_L^{2-}	Oxigênio do retículo do TiO ₂
P25	TiO ₂ comercial
pH	Potencial hidrogeniônico
POA	Processos oxidativos avançados
R	Reflectância no comprimento de onda
R₁	Substrato
S	Desvio padrão
TiO₂_1	Amostra tratada termicamente em pH 1
TiO₂_AD	Amostra tratada termicamente em água deionizada pura
TiO₂_14	Amostra tratada termicamente em pH 14
u.a.	Unidade arbitrária
UV	Ultravioleta
UV-vis	Ultravioleta-visível
X	Valor obtido para cada medida
\bar{X}	Valor médio das medidas

RESUMO

Dióxido de titânio com alta área superficial específica na fase anatase é considerado um material promissor para aplicações ambientais. Neste trabalho, TiO_2 com boa aplicabilidade em processos fotocatalíticos e na produção de hidrogênio foi obtido pelo método com baixo consumo de energia baseado na rota dos peróxidos oxidantes combinado com tratamento solvotermal assistido por microondas. Para preparar o material, propóxido de titânio, peróxido de hidrogênio e álcool isopropílico foram utilizados. A influência do tempo, do pH e da temperatura durante a etapa solvotermal nas propriedades como morfologia, cristalinidade, composição de fase, área superficial específica e comportamento fotocatalítico foram investigados. As amostras foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), análise termogravimétrica (ATG), teoria Brunauer-Emmett-Teller (BET), reflectância difusa e espectroscopia por emissão fluorescente. A fotoatividade foi determinada usando o método de decomposição do corante alaranjado de metila em luz UV-A e a produção de hidrogênio foi realizada em água usando etanol como agente de sacrifício. Com o aumento da temperatura durante a etapa solvotermal, as propriedades fotocatalíticas foram melhoradas. As nanoestruturas de TiO_2 sintetizadas a 200°C e 30 min a partir deste método mostraram atividade fotocatalítica comparável ao do TiO_2 P25 comercial Aeroxide[®]. Isso pode ser atribuído ao fato de que a energia associada a esta temperatura tenha sido suficiente para converter a maioria dos precursores em produtos cristalinos e pouca fase amorfa está presente. Foi possível produzir, com sucesso, nanoestruturas de TiO_2 , via método dos peróxidos oxidantes e tratamento solvotermal assistido por microondas em diferentes pHs. O material tratado em pH 1 exibiu melhor comportamento fotocatalítico na degradação da solução contendo alaranjado de metila. Aparentemente, o pH do meio não afetou significativamente a microestrutura das amostras. Foi observado uma diminuição na intensidade fotoluminescente da amostra preparada em pH ácido. Isso ocorre provavelmente porque as modificações ácidas em TiO_2 favorecem eficientemente a separação das cargas, que está também relacionada com o comportamento dessa amostra durante o processo de degradação. Em relação à produção de hidrogênio, foi possível observar que a razão aumentou com o aumento do pH da solução. Isso pode ser

atribuído ao aumento da concentração de OH^- fisisorvidos, os quais podem participar dos processos de trapeamento das lacunas e nas reações de transferência de cargas. Por último, esses resultados foram notáveis porque foi utilizado um método de preparação com baixo consumo de energia onde apenas precursores orgânicos e baixas temperaturas foram empregados. Além disso, calcinação ou dopagem não foram necessários para alcançar tal desempenho, uma vez que, os catalisadores assim preparados exibiram boa atividade fotocatalítica na remoção de poluentes da água como o alaranjado de metila e na produção de hidrogênio.

Palavras-chave: TiO_2 . Método dos peróxidos oxidantes. Tratamento solvotermal assistido por microondas.

ABSTRACT

Titanium dioxide with high specific surface area in the crystalline anatase phase is a promising material for environmental applications. In this work, TiO₂ with good applicability for photocatalytic processes and hydrogen production has been obtained using the low energy consumption synthesis based on oxidant peroxide method combined with microwave-assisted low temperature solvothermal treatment. To prepare the material, titanium propoxide, hydrogen peroxide, and isopropyl alcohol were used. The influence of time, pH and temperature during the solvothermal step on properties like, morphology, crystallinity, phase composition, specific surface area, and photocatalytic behavior were investigated. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), scanning electron transmission (TEM), thermal gravimetric analysis (TGA), Brunauer-Emmett-Teller theory (BET), UV-Vis diffuse reflectance and fluorescence emission spectroscopy. Photoactivity was determined using the methyl orange decomposition method in UV-A light and hydrogen production was performed in water using ethanol as sacrificial agent. Increasing temperature during solvothermal step, photocatalytic properties could be improved. The nanostructured TiO₂ particles synthesized at 200°C and 30 min with this method showed photocatalytic activity comparable to commercial Aeroxide[®] TiO₂ P25. This can be attributed to the fact that the energy associated with this temperature has been sufficient to convert most of precursors into crystalline products and small amount of amorphous phase is present. We successfully produced nanostructured TiO₂ via the oxidant peroxide method and microwave-assisted solvothermal treatment at different pHs. The material that we treated at pH 1 exhibited better photocatalytic performance on the degradation of methyl orange solutions. It appears that the pH of the medium does not significantly affect the microstructure of the samples. It was observed a decrease in the photoluminescence intensity of the sample prepared at acidic pH. This finding likely occurred because the acidic modification of TiO₂ favors efficiently separating the charge carriers, which is also related to the behavior of this sample during the degradation process. Related to hydrogen production, it was possible to observe that the rate increases with increasing solution pH. This has been attributed to the increased concentrations of physisorbed OH⁻ groups at basic solutions, which participate in hole trapping processes and charge transfer reactions. Lastly, these

results are remarkable because of the low energy consumption preparation method: only organic-metallic compounds and low temperatures were employed. Furthermore, calcination or doping was not necessary to achieve such performance, since the as-prepared catalysts exhibited good photocatalytic activity on removal of pollutants from water as the methyl orange and on hydrogen production.

Keywords: TiO_2 . Oxidant peroxide method. Microwave-assisted solvothermal treatment.

1 INTRODUÇÃO

A despeito dos avanços alcançados nos processos de recuperação de efluentes industriais contaminados via fotocatálise heterogênea, muitas pesquisas ainda estão sendo conduzidas com enfoque neste tema (CHANG; LIU, 2011; DA DALT; ALVES; BERGMANN, 2013; SÁNCHEZ *et al.*, 2013; NOGUEIRA *et al.*, 2014; NOGUEIRA *et al.*, 2015a; ZANGENEH *et al.*, 2015; KRIVTSOV *et al.*, 2015). O dióxido de titânio (TiO_2), um dos catalisadores mais comuns utilizados na degradação de compostos orgânicos, é bastante empregado em fotocatálise, principalmente em decorrência de suas propriedades físico-químicas únicas (NAKATA; FUJISHIMA, 2012; LIU *et al.*, 2014).

TiO_2 é, por sua vez, um material atóxico, insolúvel em água, resistente à fotocorrosão e com alto poder oxidativo a baixo custo (CHANG *et al.*, 2009; DA DALT; ALVES; BERGMANN, 2013). É um semicondutor promissor para o uso em processos envolvendo fotodegradação, pois apresenta valores para o *band gap* entre 3,0 e 3,2 eV, podendo ser ativado pela luz solar (WANG; XU; WANG, 2001; NOGUEIRA *et al.*, 2014).

De acordo com a literatura, as pesquisas envolvendo TiO_2 estão sendo direcionadas no sentido de aprimorar as propriedades do óxido através de mudanças em sua morfologia, cristalinidade, tamanho de cristalito, presença de fase, área superficial, entre outros (DAGHRIR; DROGUI; ROBERT, 2013; NESIC *et al.*, 2013; TIAN *et al.*, 2014).

Recentemente, muitos estudos têm relatado a obtenção de materiais nanoestruturados utilizando métodos mais baratos e que envolvem baixo consumo de energia (KRIVTSOV *et al.*, 2015).

Muitos métodos, especialmente aqueles que envolvem as rotas químicas por via úmida, são extensivamente utilizados na síntese de nanoestruturas de TiO_2 (CHANG *et al.*, 2009). No entanto, algumas pesquisas mostram que as rotas químicas por via úmida podem apresentar algumas desvantagens, como o aparecimento de fases secundárias, composições não estequiométricas e impurezas nos produtos primários (CHEN; JIAO, 2001).

Alguns estudos voltados para síntese de materiais com aplicação em fotocatalise têm mostrado que a rota dos peróxidos oxidantes (OPM) tem recebido grande atenção e se consolidado cada vez mais como método alternativo de síntese desse tipo de material (LIU *et al.*, 2008; CHANG *et al.*, 2009; KOBAYASHI *et al.*, 2011; MIAO; GAO, 2012; NOGUEIRA *et al.*, 2015b).

A rota OPM tornou-se um método bastante atrativo para o preparo de materiais nanoestruturados puros porque se processa através de condições reacionais relativamente simples e livre de contaminantes, tais como os íons haleto provenientes de precursores halogenados (NOGUEIRA *et al.*, 2014).

Em pesquisas recentes, TiO₂ nanocristalino foi preparado com sucesso via rota OPM, e um aumento no desempenho fotocatalítico do óxido foi observado durante os testes de degradação de corantes (LIU *et al.*, 2008; MIAO; GAO, 2012; KRIVTSOV *et al.*, 2015).

Uma das mais importantes vantagens deste método é o fato de que a cristalinidade dos pós obtidos está relacionada com a etapa de decomposição exotérmica vigorosa que ocorre durante o processo de síntese. Dessa maneira, o aumento na temperatura do sistema durante a síntese que é responsável pela queima da parte orgânica presente, incluindo os grupos peroxos remanescentes, atua também como fator determinante na conversão dos precursores em produtos cristalinos (WANG; CHEN; HU, 2000).

Outro importante aspecto da rota OPM que merece destaque é a possibilidade de preparar materiais fazendo uso de baixas temperaturas na etapa de síntese, o que representa um ganho para o meio ambiente (NOGUEIRA *et al.*, 2015a).

Quando a rota OPM é combinada com uma etapa de tratamento hidrotermal, é possível observar uma significativa melhora nas propriedades das nanoestruturas sintetizadas (AVANSI JUNIOR *et al.*, 2014). A combinação entre a rota OPM com o tratamento hidrotermal assistido por microondas figura, por sua vez, como uma excelente alternativa para método de síntese de materiais com extensa aplicação em fotocatalise, como o TiO₂.

Em relação à produção de hidrogênio (H₂) via *water splitting*, de acordo com a Agência Internacional de Energia (IEA) prevê-se um aumento da demanda por

energia de 36% até 2035, e a necessidade de redução das emissões e substituição de combustíveis fósseis. Com base nas projeções apresentadas pela IEA, pode-se esperar um agravamento do aquecimento global e escassez de recursos fósseis se outras fontes de produção de energia não forem utilizadas. Portanto, a produção e utilização de energias alternativas torna-se um dos maiores desafios da atualidade. Em vista disso, o hidrogênio mostra-se uma alternativa energética interessante, principalmente se obtido de fontes renováveis. Por exemplo, 1,0 kg de hidrogênio contém aproximadamente a energia de 2,7 kg de gasolina (SMITH; SHANTHA, 2007), além disso, sua combustão gera apenas água como subproduto.

Pesquisas recentes mostraram que é possível produzir hidrogênio em condições ambientes de temperatura e pressão a partir do uso de uma mistura de água, álcool e catalisador. O etanol tem se mostrado um dos álcoois mais atrativos para a produção de hidrogênio, pois está disponível a um baixo custo de produção, é fácil e seguro para se transportar, manusear e estocar; não é tóxico e pode ser produzido em grandes quantidades a partir de fontes renováveis. Além disso, para o Brasil, considerado um dos maiores produtores mundiais de etanol é de grande importância o desenvolvimento de processos de geração de hidrogênio a partir deste álcool.

A Figura 1.1 apresenta os resultados referentes a um levantamento realizado no banco de dados do *Science Direct* sobre o número de publicações nos últimos anos relacionados à pesquisa na área de síntese de materiais pelo método dos peróxidos oxidantes e relacionados à pesquisa na área de tratamento hidrotermal de TiO_2 .

Em geral, pode-se observar que o número de publicações referente ao tema do presente trabalho aumentou gradativamente durante os últimos dez anos, o que reforça, por sua vez, a importância das pesquisas envolvendo a rota OPM e o tratamento hidrotermal (solvotermal) de materiais.

Portanto, o desenvolvimento de um estudo visando investigar a influência de parâmetros como tempo, temperatura e pH na síntese de nanoestruturas de TiO_2 a partir da combinação dos métodos OPM e tratamento solvotermal assistido por microondas é muito importante e é neste contexto que se insere o trabalho aqui proposto. Foi investigada também neste trabalho a relação existente entre o

processo de síntese, as propriedades e o desempenho fotocatalítico dos pós obtidos na degradação do corante alaranjado de metila e na produção de gás hidrogênio via *water splitting*.

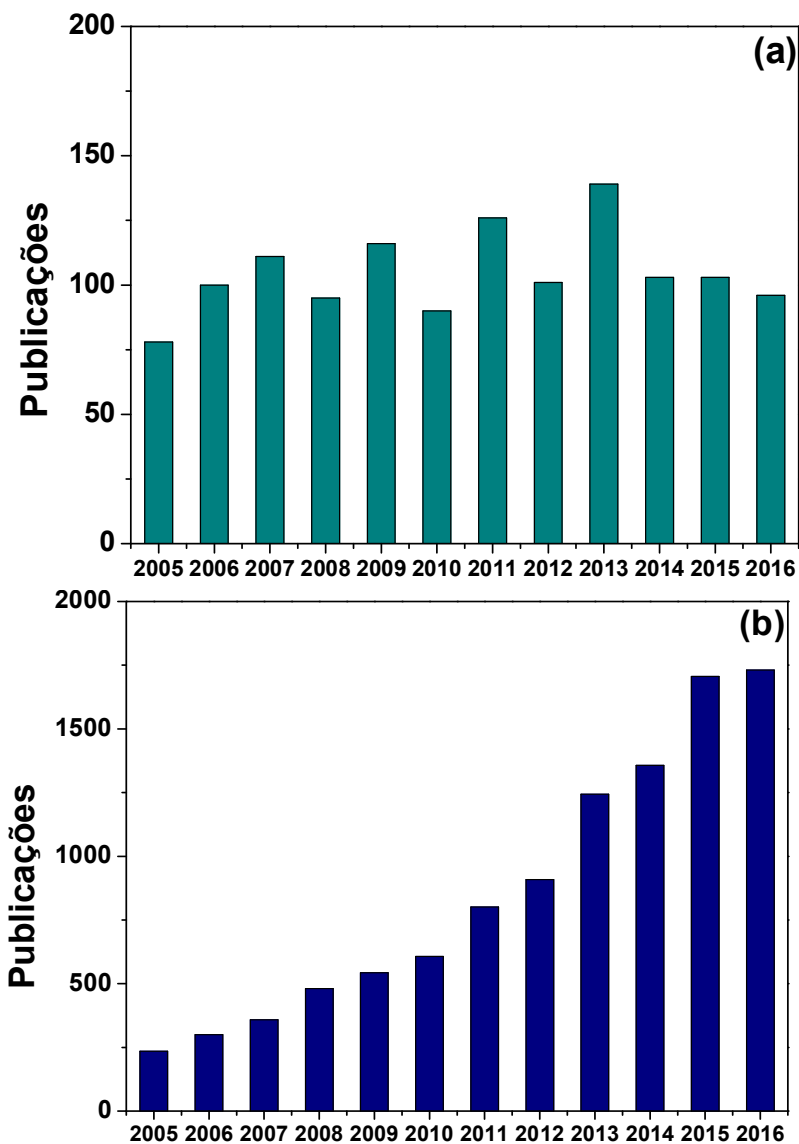


Figura 1.1 – Número de publicações nos últimos anos relacionados à (a) pesquisa na área de síntese de materiais pelo método dos peróxidos oxidantes e relacionados à (b) pesquisa na área de tratamento hidrotermal (solvotermal) de TiO₂.

Fonte: Banco de dados do *Science Direct*, acessado em 21/07/2016.

2 OBJETIVOS

O objetivo geral do presente trabalho é investigar a síntese de TiO_2 pelo método dos peróxidos oxidantes (OPM) combinado com tratamento solvotermal assistido por microondas, realizar a caracterização microestrutural dos pós obtidos e avaliar a atividade fotocatalítica do material produzido na degradação do alaranjado de metila e na produção de gás hidrogênio.

2.1 Objetivos Específicos

1. Sintetizar TiO_2 através da rota OPM e tratamento solvotermal assistido por microondas em diferentes tempos, temperaturas e pHs do meio reacional;
2. Caracterizar os produtos obtidos em função da morfologia (microscopia eletrônica de varredura - MEV), fases presentes (difração de raios X - DRX), tamanho de partícula (microscopia eletrônica de transmissão - MET) e área superficial (método BRUNAUER, EMMETT e TELLER - BET);
3. Analisar a perda de massa das amostras em função da temperatura (análise termogravimétrica - ATG);
4. Determinar a energia do *band gap* dos produtos obtidos (espectroscopia por reflectância difusa);
5. Investigar as propriedades fotoluminescentes dos pós sintetizados (espectroscopia por fotoluminescência);
6. Avaliar a influência dos parâmetros investigados na atividade fotocatalítica das amostras contendo TiO_2 durante a degradação do alaranjado de metila;
7. Avaliar a influência dos parâmetros investigados na atividade fotocatalítica das amostras contendo TiO_2 durante a produção de gás hidrogênio via *water splitting*;
8. Comparar a atividade fotocatalítica do TiO_2 sintetizado com a atividade fotocatalítica do TiO_2 comercial (P25).

3 LIMITAÇÃO DA PESQUISA

A pesquisa descrita aqui apresentou algumas limitações que podem influenciar na reprodutibilidade dos experimentos realizados, notoriamente na:

1. Etapa de síntese das amostras, pois não foram consideradas as alterações climáticas, como umidade e temperatura do ar, durante a fase inicial do procedimento, que exigiu, por sua vez, banho de gelo para controle de temperatura;
2. Etapa de secagem das amostras, pois não foram consideradas as variações no tempo de permanência das amostras na estufa;
3. Etapa de dispersão dos pós para caracterização fotocatalítica, pois não foram consideradas as alterações climáticas, como umidade e temperatura do ar, já que a dispersão aconteceu à temperatura ambiente;
4. Determinação do tamanho de cristalito por alargamento dos picos de difração de raios X, pois trata-se de um método simplificado e indireto para a determinação de uma grandeza física.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 Dióxido de Titânio (TiO₂)

Dióxido de titânio (TiO₂) é um óxido semicondutor do tipo *n* com grande *band gap* (3,0 – 3,2 eV), podendo ser encontrado sob três diferentes estruturas cristalinas (Figura 4.1): anatase (tetragonal), rutilo (tetragonal) e brookita (ortorrômbica) (WANG *et al.*, 2014). Em relação à estabilidade das estruturas cristalinas, o rutilo é considerado a fase mais estável, enquanto as fases anatase e brookita são metaestáveis (LIAO *et al.*, 2012 *apud* WANG *et al.*, 2014).

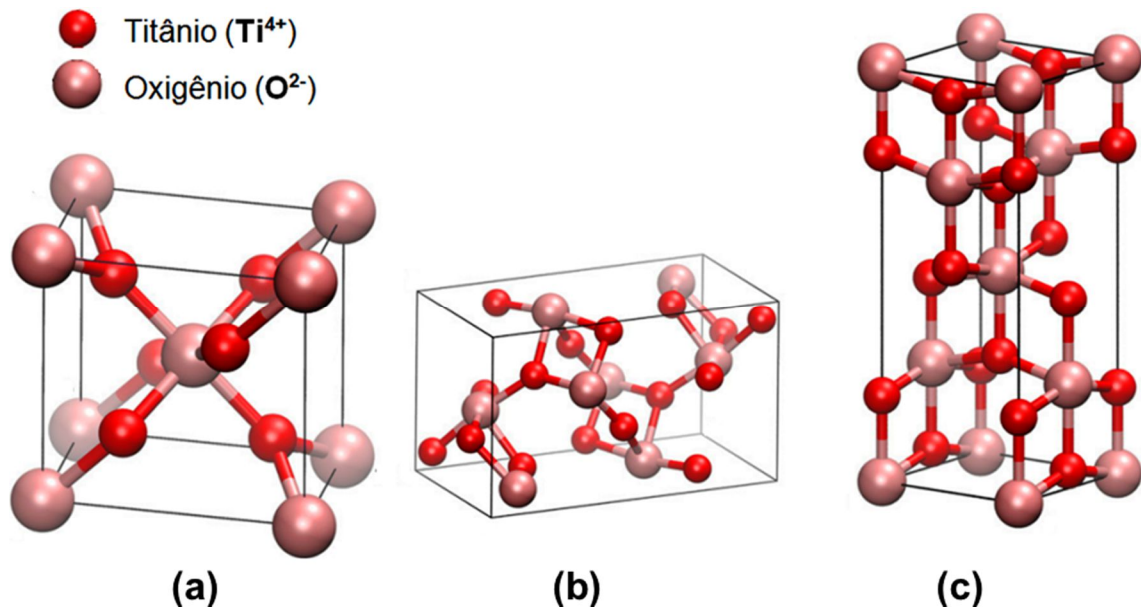


Figura 4.1 – Estruturas cristalinas de TiO₂: (a) rutilo; (b) brookita e (c) anatase.

Fonte: Adaptado de MOELLMANN *et al.*, 2012.

TiO₂ é um material de baixo custo, atóxico, insolúvel em água, quimicamente estável e resistente à fotocorrosão (SADANANDAM *et al.*, 2013). Quando TiO₂ é exposto à luz solar, somente a parcela do espectro eletromagnético referente à região do ultravioleta (UV) é absorvida pelo óxido (AVANSI JUNIOR *et al.*, 2014). A absorção da luz UV faz com que um elétron seja promovido da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), como é mostrado na Figura 4.2.

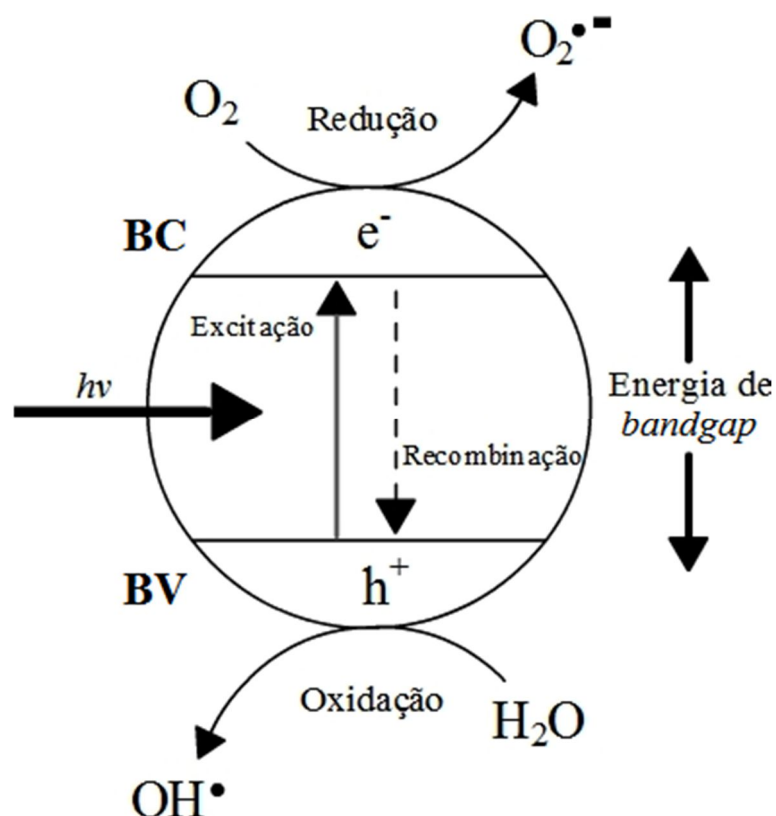


Figura 4.2 – Representação esquemática da estrutura do semicondutor.

Fonte: Adaptado de CARVALHO, 2009.

Tanto a fase anatase quanto a fase rutilo refletem a luz visível, não absorvem radiação nessa região, e apresentam coloração branca. Em decorrência dessas características, TiO_2 vem sendo empregado como pigmento desde 1916. Atualmente, o óxido pode ser encontrado como pigmento em alimentos, medicamentos, produtos de higiene, plásticos, papéis, entre outros (LAN; LU; REN, 2013).

Nanoestruturas de TiO_2 , particularmente na fase anatase, têm recebido bastante atenção em decorrência das suas propriedades físicas e químicas, algumas descritas anteriormente (AVANSI JUNIOR *et al.*, 2014). A grande área superficial desses materiais aumenta a absorção de luz pelo semicondutor e, conseqüentemente, eleva a sua fotoatividade (LAN; LU; REN, 2013). As nanoestruturas de TiO_2 podem, dessa maneira, serem utilizadas em diversas aplicações, tendo um papel importante na fotocatalise heterogênea. É importante ressaltar que, dentre vários materiais testados, TiO_2 é considerado um dos mais promissores para

aplicações relacionadas com a foto-ativação (LAN *et al.*, 2013). A Figura 4.3 mostra algumas das aplicações envolvendo TiO_2 foto-ativado.

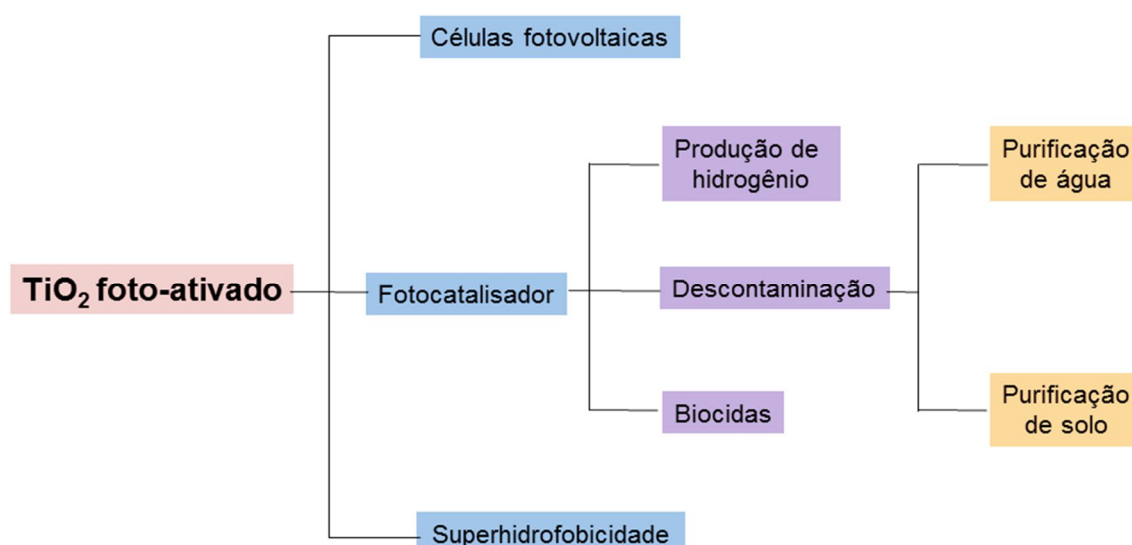


Figura 4.3 – Algumas aplicações de TiO_2 foto-ativado.

Fonte: Adaptado de LAN; LU; REN, 2013.

A formação do par elétron-lacuna nos semicondutores tem sido frequentemente explorada em aplicações que envolvem processos fotoeletroquímicos. Logo, a melhora no desempenho dos catalisadores de TiO_2 é um dos objetivos principais de diversas pesquisas.

Sabendo que as aplicações dos materiais nanoestruturados dependem diretamente da morfologia, tamanhos de partículas e fase cristalina dos produtos, a rota de síntese escolhida deverá contemplar essas características e ser capaz de produzir materiais com alta aplicabilidade (MOURÃO *et al.*, 2009). Dependendo do método de síntese escolhido, é possível controlar o tamanho, a forma e a distribuição das partículas do material. Em relação ao TiO_2 , uma variedade de nano e microestruturas podem ser obtidas (Figura 4.4), tais como: partículas, tubos, fibras, fios, flores, esferas, bastões, folhas, entre outros (NAKATA ; FUJISHIMA, 2012; WANG *et al.*, 2014).

A dimensionalidade estrutural tem significativo impacto nas propriedades de TiO_2 , como pode ser observado na Figura 4.5. Por exemplo, é possível que materiais

com morfologia esférica e, conseqüentemente, com alta área superficial tenham um elevado desempenho fotocatalítico, pois ocorrerá grande razão de decomposição dos compostos orgânicos. Fibras unidimensionais ou tubos apresentam vantagens no que se refere à recombinação do par elétron-lacuna, uma vez que nestas estruturas as distâncias para difusão das cargas (transporte) são menores. Nos casos das estruturas bidimensionais (nanofolhas), as superfícies são regulares, apresentando, na maioria das vezes, alta adesão. Como resultado da interconectividade atômica, as estruturas em três dimensões (monólitos) possuem grande mobilidade das cargas e podem ser usadas largamente em processos que envolvem descontaminação ambiental (NAKATA; FUJISHIMA, 2012). Neste contexto, a escolha apropriada da dimensionalidade do material permite o máximo de proveito das propriedades de TiO_2 .

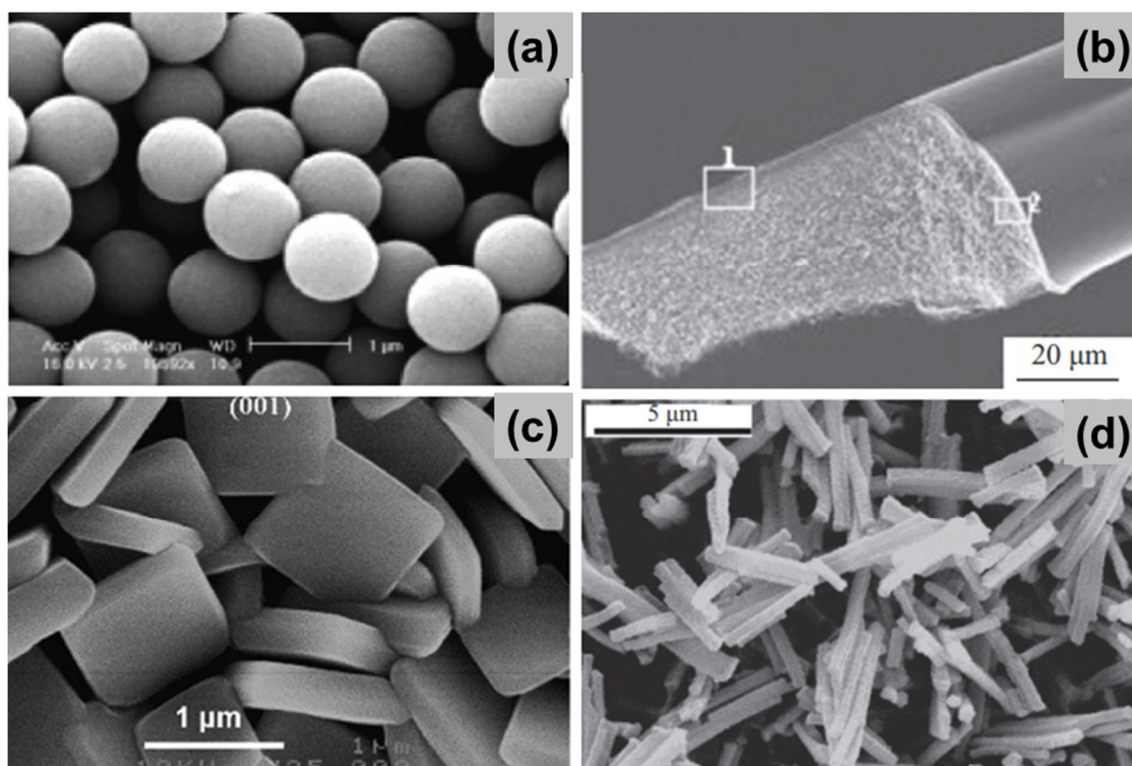


Figura 4.4 – Imagens de MEV de TiO_2 com morfologia de: (a) esferas, (b) fibras, (c) folhas e (d) bastões.

Fonte: (a) esferas (EIDEN-ASSMANN *et al.*, 2004 *apud* WANG *et al.*, 2014); (b) fibras (YOU *et al.*, 2012 *apud* WANG *et al.*, 2014); (c) folhas (YANG *et al.*, 2009 *apud* WANG *et al.*, 2014); (d) bastões (POL *et al.*, 2007 *apud* WANG *et al.*, 2014).

TiO₂ pode ser sintetizado com sucesso através de diversos métodos, tais como: sol-gel, deposição química a vapor, síntese eletroquímica, rota hidrotermal (solvotermal), precipitação, oxidação direta, eletrodeposição, evaporação térmica, síntese por combustão, entre outros (CHEN; MAO, 2007).

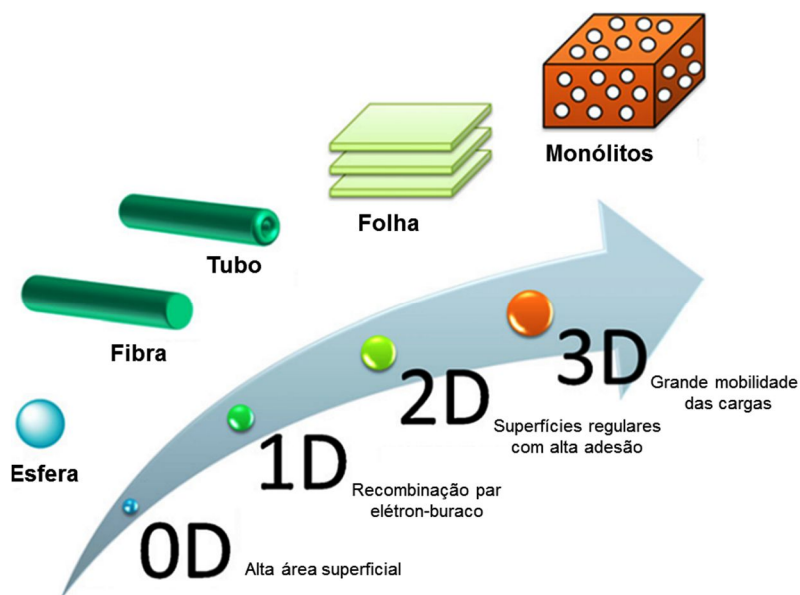


Figura 4.5 – Esquema representativo da dimensionalidade dos materiais com suas respectivas propriedades.

Fonte: Adaptado de NAKATA; FUJISHIMA, 2012.

4.2 Método dos Peróxidos Oxidantes (OPM)

Entre as rotas químicas via úmida, o método dos peróxidos oxidantes (OPM) destaca-se por produzir materiais homogêneos e com elevado grau de pureza sob condições reacionais simples. Além disso, a rota OPM é livre da adição de contaminantes halogenados presentes, por exemplo, em precursores contendo íons cloreto. Outra grande vantagem desse método de síntese é a atmosfera oxidante constante promovida pelo próprio precursor durante o processo de cristalização do produto (NOGUEIRA *et al.*, 2014).

A rota OPM é derivada da tradicional rota baseada em peróxido (PBR). Um dos primeiros trabalhos relacionados com a rota PBR foi desenvolvido por Kubo (1984), quando o autor sintetizou um novo composto da classe dos heteropoliácidos através da dissolução de carbeto de tungstênio (WC) em peróxido de hidrogênio

(H₂O₂). A rota foi depois modificada em outros trabalhos focados, por exemplo, na obtenção de filmes finos de óxido de tungstênio (WO₃) (YAMANAKA *et al.*, 1986 *apud* CAMARGO; DANCINI; KAKIHANA, 2014) e óxido de molibdênio (MoO₃) (HINOKUMA *et al.*, 1994 *apud* CAMARGO; DANCINI; KAKIHANA, 2014).

Recentemente, diversas pesquisas têm apontado a rota OPM como um excelente método de síntese de pós cerâmicos altamente reativos com grande variedade morfológica de partículas, tamanhos, composições e de grande interesse tecnológico e comercial (CAMARGO; DANCINI; KAKIHANA, 2014; NOGUEIRA *et al.*, 2014; NOGUEIRA *et al.*, 2015b).

Por exemplo, estruturas de titanato de bismuto com diferentes morfologias foram sintetizadas no trabalho de Nogueira e colaboradores (2015a), a partir da rota OPM, onde foi variada a concentração de lantânio (La) e chumbo (Pb), conforme pode ser observado nas Figuras 4.6 e 4.7.

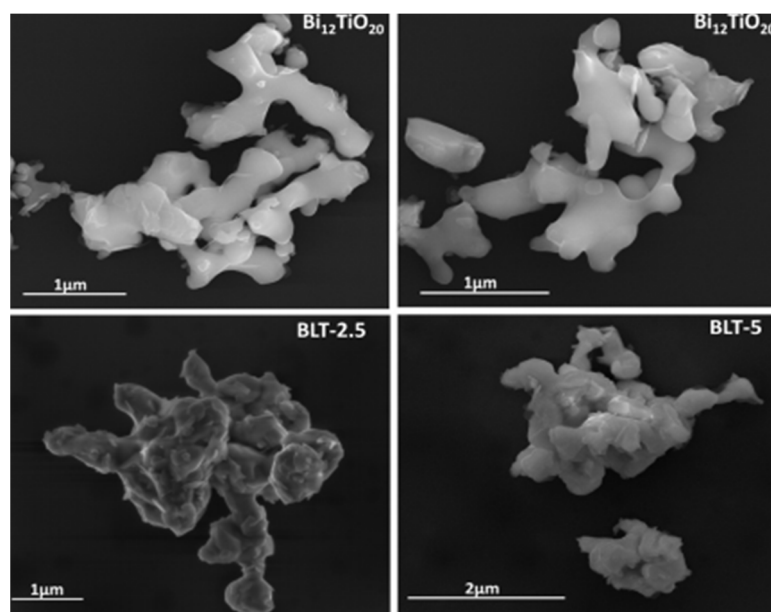


Figura 4.6 – Imagens por MEV dos materiais puros e dopados com La calcinados a 700°C por 1 h.

Fonte: Adaptado de NOGUEIRA *et al.*, 2015a.

De acordo com os autores, foi possível sintetizar titanato de bismuto na fase selenita via rota OPM sem grandes dificuldades. Em geral, os materiais apresentaram bom desempenho fotocatalítico na degradação do corante rodamina B

e o efeito do tipo e da quantidade de dopantes foram avaliados e determinados com sucesso.

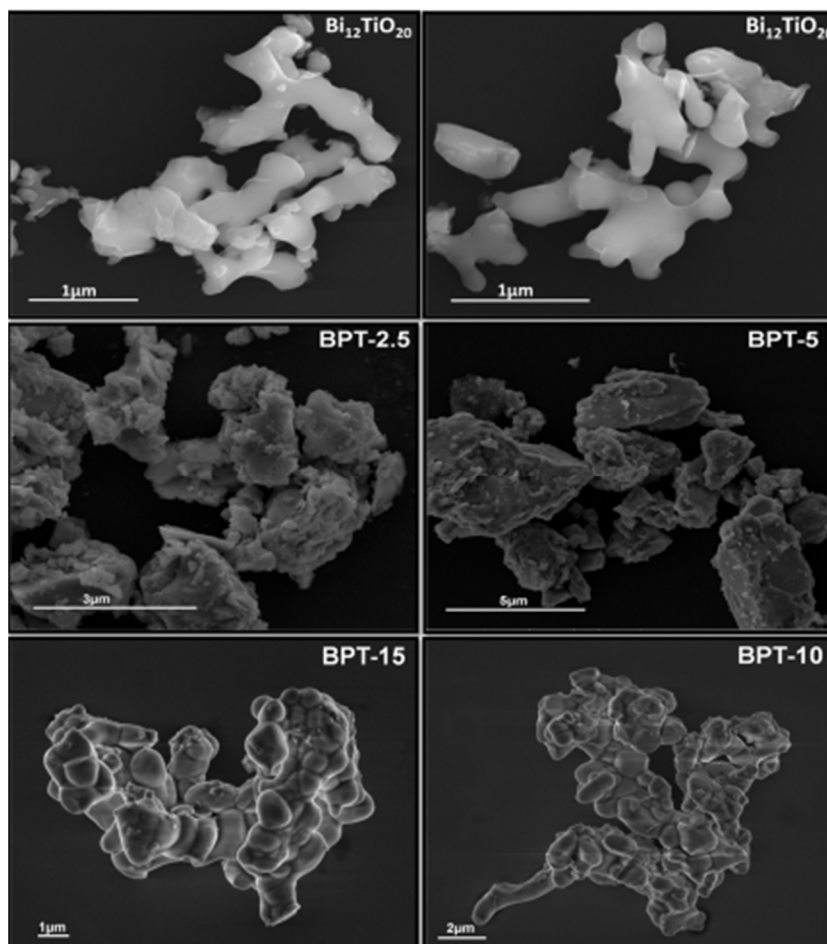
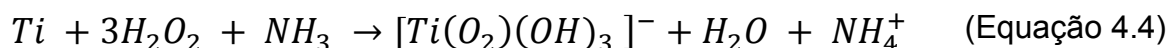
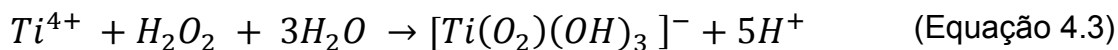
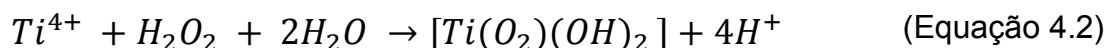
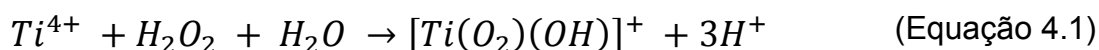


Figura 4.7 – Imagens por MEV dos materiais puros e dopados com Pb calcinados a 700°C por 1 h.

Fonte: NOGUEIRA *et al.*, 2015a.

No caso da síntese de TiO_2 por OPM, o método é bastante apropriado porque, além das vantagens citadas acima, o íon Ti é facilmente complexado pelo H_2O_2 , formando, assim, um complexo solúvel. A formação desse complexo reflete diretamente na homogeneidade do material produzido, pois é possível, a partir dessa rota de síntese, minimizar os efeitos das impurezas na obtenção do óxido (AVANSI JUNIOR *et al.*, 2014).

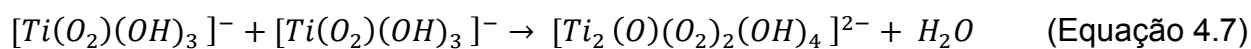
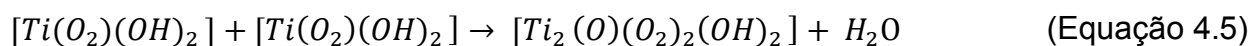
Algumas das possíveis reações de formação dos complexos entre Ti e H_2O_2 , segundo Kakihana e colaboradores (2010), são descritas a seguir:



As equações descritas acima, são representações da formação dos complexos peroxo-titanatos a partir das reações de H₂O₂ com tetracloreto de titânio (TiCl₄) em meio ácido (Equações 4.1, 4.2 e 4.3) ou titânio metálico na presença de amônia (NH₃) (Equação 4.4).

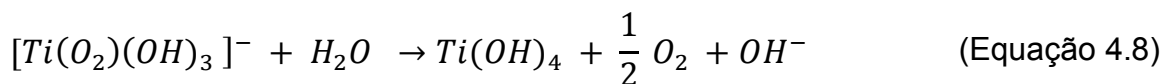
As soluções contendo os complexos peroxo-titanatos poderão apresentar coloração laranja até amarelo, de acordo com o pH do meio.

Na sequência, os complexos peroxo-titanatos passam por um processo de dimerização na qual são formados complexos diméricos, conforme pode ser visto nas Equações 4.5, 4.6 e 4.7.

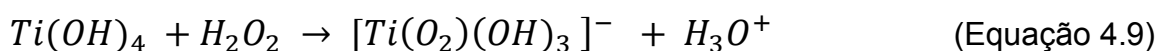


Esses complexos podem, por sua vez, seguir com a reação de condensação entre eles ou reagir com outros dímeros ou monômeros para formar estruturas maiores, também conhecidas como oligômeros. Como resultado de sucessivas reações de condensação, o precipitado polinuclear [Ti(O)(O₂)₂(OH)₂]_n é obtido.

É importante mencionar que por serem instáveis, os complexos peroxo-titanatos se decompõem por hidrólise para produzir hidróxido de titânio ($Ti(OH)_4$) como apresentado pela Equação 4.8.



Na presença de excesso de H_2O_2 , $Ti(OH)_4$, pode se redissolver de acordo com a Equação 4.9. Já a combinação do excesso de H_2O_2 e NH_3 pode dissolver ainda uma variedade de formas de compostos contendo Ti. Um grande excesso de H_2O_2 por sua vez mantém a solubilidade de $[Ti(O_2)(OH)_3]^-$ e retarda as sucessivas reações de condensação, preservando a transparência da solução e evitando a precipitação dos compostos.



Em relação aos trabalhos publicados referentes à preparação de TiO_2 pelo método descrito aqui, é possível encontrar na literatura diversos trabalhos relatando a síntese de TiO_2 por OPM com diferentes morfologias aplicadas, por exemplo, à área de fotocatalise (MIAO; GAO, 2012; CASTRO *et al.*, 2014; BAKAR; RIBEIRO, 2016). A Figura 4.8 mostra algumas imagens por microscopia eletrônica de emissão de campo (MEV-FEG) de amostras contendo TiO_2 obtidas pela rota OPM apresentadas como resultados em algumas publicações encontradas sobre o tema.

Como pode ser observado na Figura 4.8, diferentes microestruturas de TiO_2 foram preparadas a partir de variações, por exemplo, nas quantidades e tipos de precursores empregados ou no pH do meio reacional.

Ribeiro e colaboradores (2009) estudaram a transformação de fases que ocorre em TiO_2 e a correlação com o mecanismo de crescimento dos nanocristais durante a síntese do óxido por rota OPM combinado com tratamento hidrotermal em autoclave e em diferentes pHs.

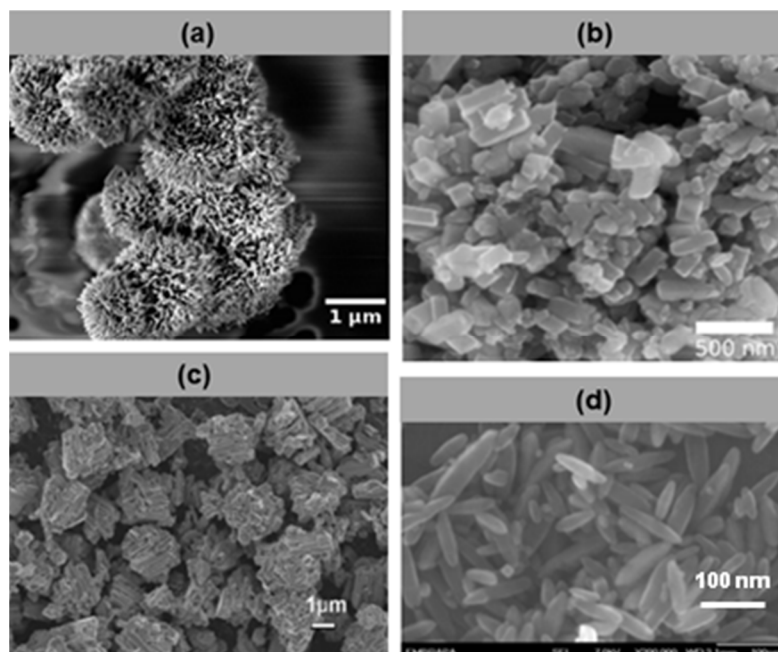


Figura 4.8 – Imagens por MEV-FEG das amostras de TiO_2 com diferentes morfologias sintetizadas.

Fonte: (a) e (b) MIAO; GAO, 2012; (c) CASTRO; AVANSI JUNIOR; RIBEIRO, 2014 e (d) BAKAR; RIBEIRO, 2016.

A Figura 4.9 mostra um resumo gráfico das morfologias das amostras preparadas no trabalho de Ribeiro e colaboradores (2009). Segundo os autores, foi possível sintetizar diferentes morfologias de partículas simplesmente pelo ajuste do pH do meio reacional durante o tratamento térmico realizado em autoclave.

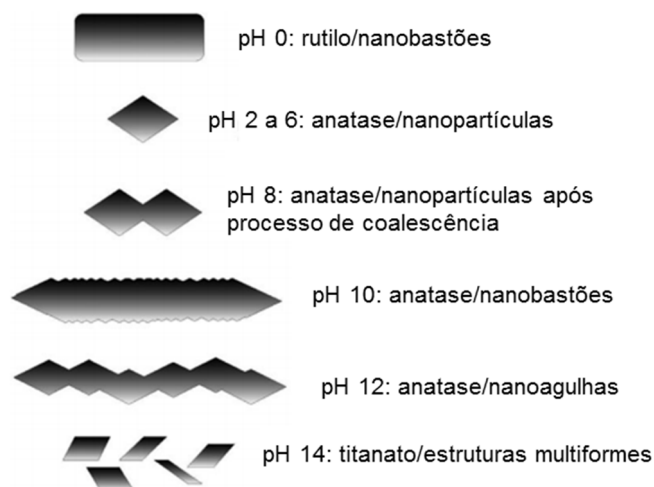


Figura 4.9 – Resumo gráfico (adaptado) das morfologias das amostras de TiO_2 .

Fonte: RIBEIRO *et al.*, 2009.

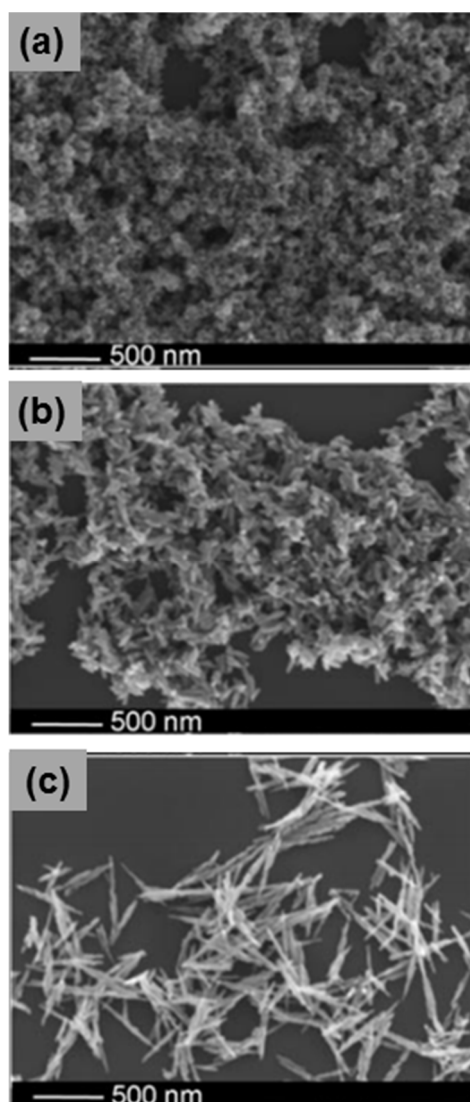


Figura 4.10 – Imagens por MEV das amostras de TiO_2 sintetizadas no trabalho de RIBEIRO *et al.*, 2009 em (a) pH 8; (b) pH 10 e (c) pH 12.

Fonte: RIBEIRO *et al.*, 2009.

Pode-se observar que o aumento de pH do meio modifica a estrutura (morfologia) das partículas de maneira que o acréscimo da alcalinidade promove o alongamento das estruturas, formando partículas com formato em agulhas (Figura 4.10). Os resultados do trabalho revelaram também que a evolução da morfologia do cristal tem forte dependência com as condições da superfície e a fase rutilo só foi estabilizada e determinada nos experimentos conduzidos em pH igual a 0.

Diante das inúmeras vantagens relacionadas à utilização da rota OPM destacadas nesta seção da revisão bibliográfica, o estudo da síntese de TiO_2 por esse método combinado com tratamento hidrotérmal (solvotérmal), nesse caso, realizado em microondas, figura como uma alternativa interessante a ser explorada. Isso porque as propriedades deste material podem ser bastante melhoradas a partir da combinação desses dois métodos, principalmente para o uso em fotocatalise, que foi a aplicação escolhida para serem empregados os pós sintetizados neste trabalho.

4.3 Tratamento Hidrotérmal (Solvotérmal)

O tratamento ou síntese hidrotérmal aplicado ao processamento de materiais avançados é considerado uma das ferramentas mais importantes para o preparo, por exemplo, de materiais nanoestruturados, principalmente porque apresenta grandes vantagens quando comparado a outras técnicas de preparação (BYRAPPA; ADSCHIRI, 2007).

O tratamento hidrotérmal pode ser definido como uma reação heterogênea que ocorre na presença de solvente aquoso ou mineralizantes sob condições de altas temperatura e pressão. Tais condições tão extremas geralmente são capazes de dissolver e recristalizar materiais que, em condições normais, são relativamente insolúveis (BYRAPPA; ADSCHIRI, 2007).

A despeito da evolução da definição do conceito do termo hidrotérmal que, por sua vez, tem origem geológica, muitos trabalhos adotam esse termo para referirem-se às reações químicas que acontecem no interior de um sistema fechado na presença de solvente, que poderá ser aquoso ou não. É importante ressaltar que a maioria dos autores fixa um limite mínimo de 100°C e 1 atm para que se considere uma síntese como hidrotérmal. A síntese hidrotérmal também poderá ser chamada de solvotérmal se outro solvente diferente de água for utilizado (SOUZA FILHO; SERRA, 2015).

Uma das grandes vantagens da síntese hidrotérmal é o grande controle das condições reacionais que é, por sua vez, considerado como o elemento chave para o sucesso da preparação de nanoestruturas inorgânicas com alta qualidade (YANG *et al.*, 2013). Com o uso da rota hidrotérmal, é possível ter controle maior dos processos de nucleação e, conseqüentemente, do tamanho das partículas do

material preparado. Verifica-se elevada dispersão do meio reacional e, com isso, altas taxas de reação (BYRAPPA; ADSCHIRI, 2007).

Yang e colaboradores (2013) relataram a obtenção de diferentes tipos de organizações estruturais a partir da síntese hidrotermal para vários materiais como: óxidos e hidróxidos metálicos e óxidos metálicos mistos, conforme pode ser visto na Figura 4.11.

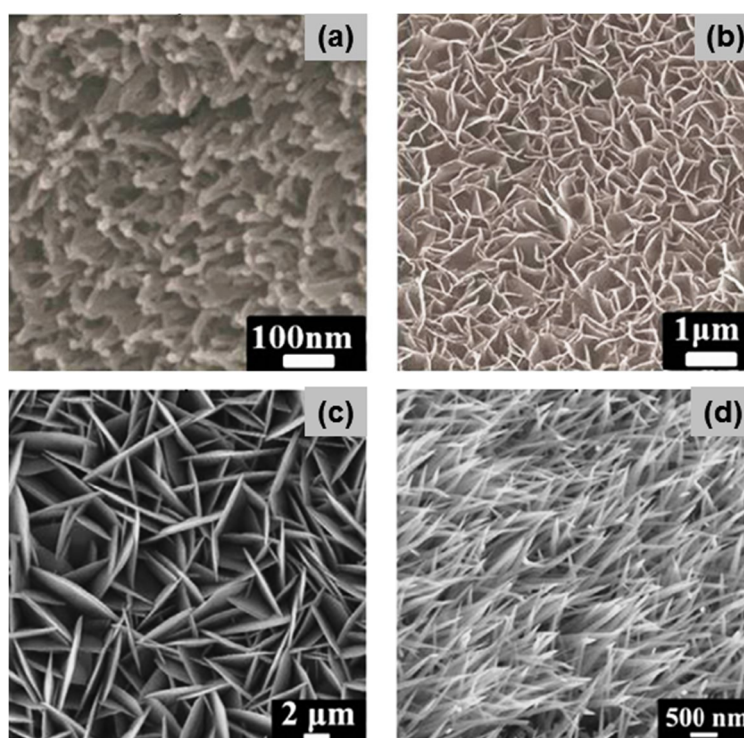


Figura 4.11 – Imagens por MEV de nanoestruturas em 1D e 2D (a) nanobastões de NiO; (b) nanoparedes de Ni(OH)₂; (c) nanofolhas de Co₃O₄ e (d) nanofios de Co₃O₄.

Fonte: Adaptado de YANG *et al.*, 2013.

Entre os vários métodos de síntese de TiO₂, a rota hidrotermal tem recebido muita atenção porque é um procedimento relativamente simples e com baixo custo de produção (LI *et al.*, 2014). Além do fato de que, com a utilização da técnica, consegue-se diminuir parte da poluição inerente a um processo de preparo, o que, de modo geral, implica em economia de energia e favorece o meio ambiente (BYRAPPA; ADSCHIRI, 2007).

Em relação aos parâmetros de síntese em um processo hidrotermal, pequenas variações, por exemplo, no pH, na concentração do precursor, na

temperatura do meio reacional, entre outros, podem causar mudanças significativas na morfologia, tamanho de cristalito, constituição química e em várias outras propriedades dos materiais sintetizados (MOURÃO *et al.*, 2009).

A Figura 4.12 mostra uma representação da morfologia das partículas processadas por métodos convencionais, como a sinterização e por tratamento hidrotermal. Uma das principais diferenças entre as partículas preparadas (tratadas) pelos métodos evidenciada na figura é a maior homogeneidade nos tamanhos das partículas quando a matéria-prima é submetida a um processo hidrotermal.

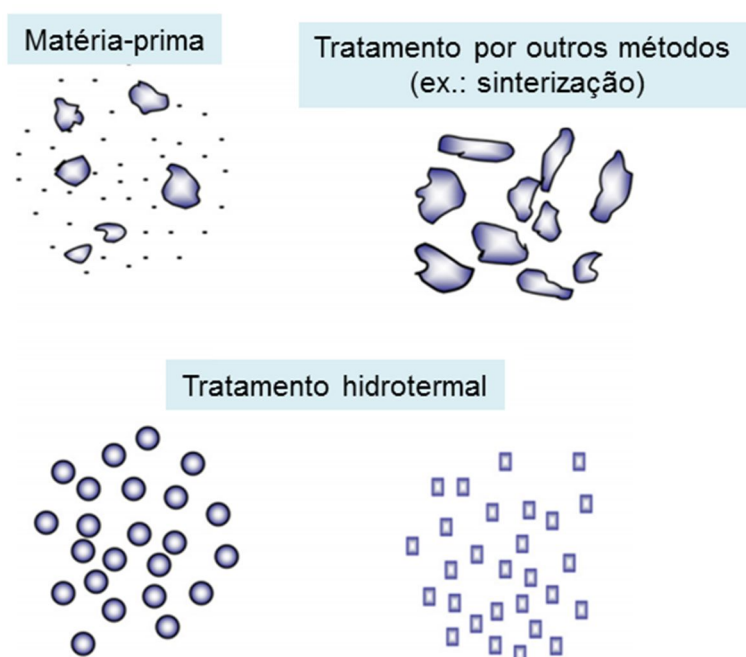


Figura 4.12 – Diferenças nas partículas processadas por técnicas convencionais e hidrotermais.

Fonte: Adaptado de BYRAPPA; ADSCHIRI, 2007.

Em relação à pressão do sistema nos processos hidrotermais, essa é, na maioria dos experimentos, resultado da volatilização do solvente e da eventual formação de gases, ou seja, é autógena. Por isso, a pressão final do sistema é determinada pela temperatura do processo e pelo grau de preenchimento do recipiente (SOUZA FILHO; SERRA, 2015).

Ao contrário de outros processos de preparação de materiais como a coprecipitação, as sínteses hidrotermais podem produzir materiais com alta

crystalinity and that, in general, they do not need to be subjected to a thermal treatment posterior, such as calcination. This is because the hydrothermal conditions are quite energetic (SOUZA FILHO; SERRA, 2015).

Figure 4.13 presents an example of an autoclave and a schematic of the apparatus that is normally used with frequency in hydrothermal tests. Generally, autoclaves or hydrothermal reactors are constituted by stainless steel coated with polytetrafluorethylene (PTFE). Temperature and pressure sensors maintain the control of the system, which will operate at constant temperature for long periods of time.

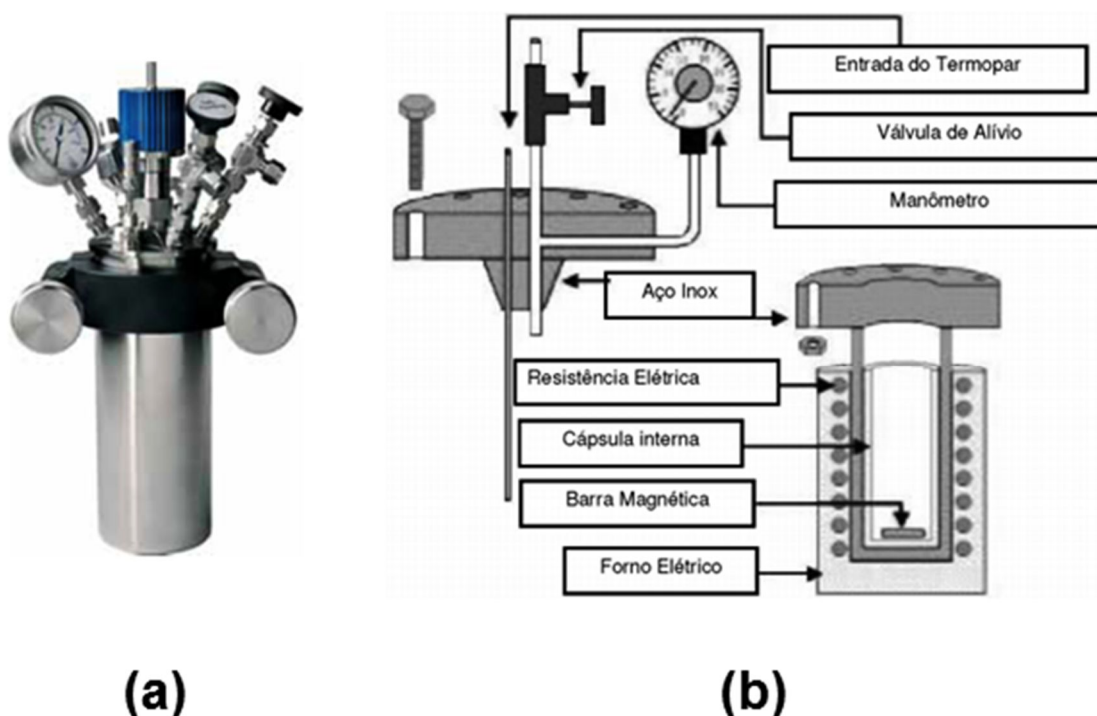


Figura 4.13 – (a) Autoclave e (b) esquema do aparato experimental para reações hidrotermais.

Fonte: MOURÃO *et al.*, 2009.

Microwave radiation allows rapid heating and in a shorter processing time for the hydrothermal treatment of raw materials or precursors. In accordance with this, reactions can be processed at a higher velocity and, thus, the costs inherent to the experiments and the energy costs can be reduced.

Na presença de radiação microondas, as moléculas polares ou íons presentes em um solvente ou em um sólido tendem a se orientar ou se movimentar de acordo com o campo eletromagnético. As moléculas se orientam com o campo alternante em solventes polares e os íons movem-se em solução em função da flutuação do campo elétrico (SOUZA FILHO; SERRA, 2015).

O mecanismo correspondente ao movimento das moléculas é chamado de rotação de dipolo ou polarização dipolar. Nele, o movimento das moléculas excitadas perturba as outras moléculas não excitadas e, assim, o conjunto é aquecido através das rotações, fricções e colisões geradas. No segundo mecanismo (movimento dos íons), chamado de condução iônica, o calor é resultado das perdas por fricção e colisões que acontecem por causa do movimento dos íons dissolvidos quando estão sob ação de um campo eletromagnético (BRAGA *et al.*, 2012). Vale ressaltar que o perfil de aquecimento que ocorre num processo hidrotermal convencional é do tipo condução e convecção (SOUZA FILHO; SERRA, 2015).

O segundo mecanismo também pode ser observado para as situações em que o tratamento com microondas é realizado em amostras semicondutoras e condutoras, cujos elétrons constituintes formam uma corrente elétrica que dissipa energia na forma de calor.

O aquecimento por microondas aumenta a taxa de colisões efetivas, tornando a nucleação mais rápida e homogênea, além de aumentar a cristalinidade do material, porque esse tipo de irradiação leva a um aquecimento uniforme e energeticamente eficiente do sistema. A Figura 4.14 mostra as diferenças nos perfis de aquecimento das amostras tratadas por método convencional e por microondas (SOUZA FILHO; SERRA, 2015).

Suprabha e colaboradores (2009) sintetizaram nanoestruturas de TiO_2 com morfologias de cubos, esferas e bastões a partir da técnica de tratamento térmico com irradiação microondas em diferentes pHs (Figura 4.15). De acordo com os autores, as amostras que apresentaram morfologia de cubos tiveram o melhor desempenho fotocatalítico quando comparada com as outras amostras, incluindo o TiO_2 P25. Isso provavelmente porque essas amostras apresentaram maior área superficial.

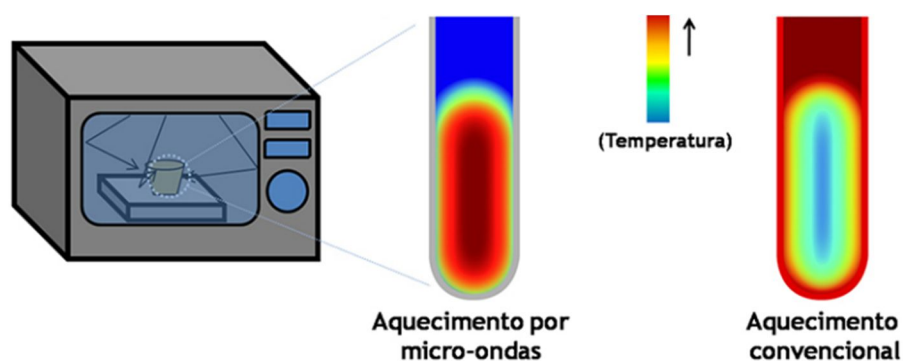


Figura 4.14 – Ilustração do perfil de aquecimento de amostras sob irradiação microondas em comparação ao perfil de aquecimento convencional.

Fonte: Adaptado de SOUZA FILHO; SERRA, 2015.

Nanotubos de TiO_2 na fase anatase crescidos em substratos de níquel (Ni) foram sintetizados com sucesso a partir do tratamento hidrotérmal assistido por microondas de nanocristais de TiO_2 - Ni em solução alcalina (CUI *et al.*, 2012). Os autores relataram que a concentração de NaOH, o tempo de reação e a temperatura do tratamento hidrotérmal influenciaram consideravelmente a morfologia e a estrutura dos cristais produzidos. Esses resultados estão em concordância com o descrito acima sobre a técnica.

Chen e colaboradores (2013) sintetizaram, também por tratamento hidrotérmal assistido por microondas, esferas de TiO_2 em tamanhos micrométricos para aplicação em células solares. Em geral, algumas das amostras sintetizadas apresentaram eficiência muito próxima a do material comercial utilizado nos dispositivos das células solares.

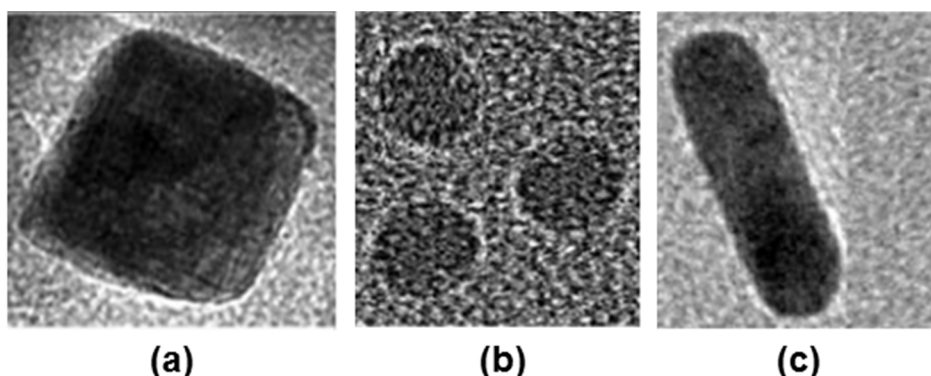


Figura 4.15 – Imagens por MET das amostras de TiO_2 sintetizadas a partir de tratamento hidrotérmal assistido por microondas em diferentes pHs.

Fonte: Adaptado de SUPRABHA *et al.*, 2009.

A Figura 4.16 apresenta exemplos de microestruturas que podem ser obtidas para TiO₂ a partir da síntese hidrotérmal assistida por microondas.

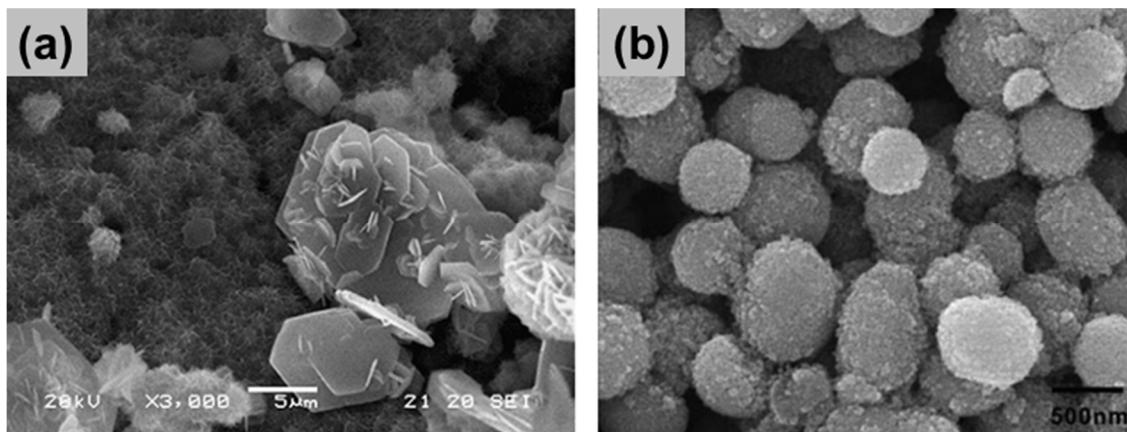


Figura 4.16 – Imagens por MEV de TiO₂ sintetizados via rota hidrotérmal assistido por microondas.

Fonte: (a) CUI *et al.*, 2012; (b) CHEN *et al.*, 2013.

A Tabela 4.1 apresenta algumas propriedades físico-químicas e aplicações de amostras de TiO₂ sintetizadas pelo método hidrotérmal assistido por microondas publicadas nos últimos anos.

Tabela 4.1 – Propriedades físico-químicas e aplicações de amostras de TiO₂ sintetizadas pelo método hidrotérmal assistido por microondas publicadas nos últimos anos.

Morfologia de TiO ₂	Tamanho de partícula	Fase	Área superficial específica (m ² /g)	Aplicação
Nanopartículas ¹	5 nm	Anatase	210	Decomposição de Acetaldeído
Microfolhas ²	2 μm	Anatase	0,5	Degradação de 4-Clorofenol
Filmes ³	9-16 nm	Anatase	-	Degradação de Ácido esteárico
Esferas dopadas c/	500 nm	Anatase	105-130	Degradação de

Ag ⁴				Rodamina B
Nanofios dopados c/ Au ⁵	7,5 nm	Rutilo	16	Oxidação de NO
Nanopartículas dopadas c/ N ⁶	10-20 nm	Anatase/Rutilo	110-170	Degradação de fenol

Notas: ¹ ZHANG *et al.*, 2009b *apud* WANG *et al.*, 2014.
² ZHANG *et al.*, 2009a *apud* WANG *et al.*, 2014.
³ SIMONSEN *et al.*, 2009 *apud* WANG *et al.*, 2014.
⁴ XIANG *et al.*, 2010 *apud* WANG *et al.*, 2014.
⁵ ZHANG *et al.*, 2010a *apud* WANG *et al.*, 2014.
⁶ OU *et al.*, 2011 *apud* WANG *et al.*, 2014.

Fonte: Adaptada de WANG *et al.*, 2014.

4.4 Fotocatálise

O crescente desenvolvimento industrial está intimamente relacionado com a produção de grande quantidade de poluentes tóxicos, que são, por sua vez prejudiciais para o meio ambiente, perigosos para saúde humana e difíceis de serem degradados através de meios naturais (ZHAO *et al.*, 1998 *apud* ZANGENEH *et al.*, 2015).

O descarte de efluentes coloridos em corpos d'água merece atenção especial porque a presença de corantes, mesmo que em pequenas quantidades (<1 ppm), afeta consideravelmente o ambiente aquático (DANESHVAR; SALARI; KHATAEE, 2003).

A produção mundial de corantes atinge anualmente marcas exorbitantes. De acordo com a literatura, cerca de 7×10^5 toneladas de corantes são produzidas por ano e, dessa quantidade, mais da metade é do tipo azo, que são compostos onde verifica-se a presença de uma ou mais ligações N=N. É importante mencionar que pelo menos 15% da produção de corantes é descartado como águas residuais durante as etapas de síntese e de processamento (ZANGENEH *et al.*, 2015).

Os subprodutos formados a partir das reações que acontecem com os corantes no meio aquático podem ser extremamente tóxicos para esses ecossistemas (BAHNEMANN; MUNNER; HAQUE, 2007). Além do fato, é claro, de que a coloração dessas soluções interfere significativamente nesses ambientes, pois atua diminuindo a entrada de luz nos corpos d'água e, conseqüentemente, um impacto negativo é observado.

Vários métodos podem ser utilizados para o tratamento dos resíduos contendo corantes, porém, em decorrência de algumas limitações, nem todos são tão eficientes e, principalmente, econômicos do ponto de vista financeiro. Entre eles, têm-se os processos oxidativos biológicos, químicos e físicos. Os processos biológicos podem ser bastante sensíveis a diversos fatores ambientais. Os processos químicos, além de onerosos, consomem muitos reagentes e, conseqüentemente, geram grande quantidade de lodo. Por fim, os métodos físicos, que não são considerados destrutivos, porque geralmente promovem uma simples transferência do contaminante para outra fase ou local (ZANGENEH *et al.*, 2015).

Sendo assim, os processos oxidativos avançados (POAs) figuram como uma promissora alternativa para o tratamento de resíduos contendo contaminantes como os corantes, porque a maioria dos poluentes tratados a partir da utilização de um POA pode ser mineralizada até gás carbônico e água.

De maneira geral, nos processos oxidativos avançados, os compostos são degradados a partir de sucessivas reações com os radicais hidroxilas gerados *in situ*. São exemplos de POA, as reações fenton, os processos baseados em radiação UV, os processos baseados na utilização de ozônio e os processos fotocatalíticos (ZANGENEH *et al.*, 2015).

A fotocatalise é um dos processos oxidativos avançados mais efetivo e eficiente no tratamento de efluentes aquosos industriais. Basicamente, esse processo ocorre a partir da fotoindução de reações na presença de um fotocatalisador (GERVEN *et al.*, 2007).

As reações fotoinduzidas são ativadas pela absorção de um fóton com energia suficiente, ou seja, igual ou superior à energia de *band gap* do catalisador (CARP *et al.*, 2004 *apud* GERVEN *et al.*, 2007). Com a absorção do fóton, ocorre a separação de cargas, resultado da promoção de um elétron (e^-) da banda de valência (BV) do semicondutor para a banda de condução (BC), dando origem a uma lacuna (h^+) na banda de valência (GERVEN *et al.*, 2007).

A Figura 4.17 mostra a superfície de um semicondutor, como TiO_2 , durante a irradiação de luz em um processo de fotocatalise, onde a carga negativa é a representação do elétron e a positiva, a representação da lacuna.

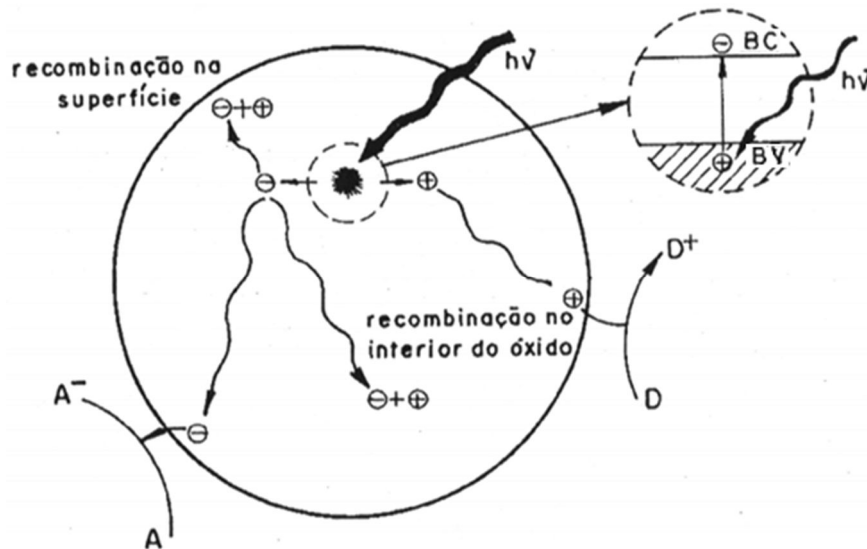
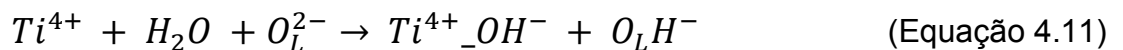


Figura 4.17 – Esquema da partícula de um semicondutor sob irradiação de luz.

Fonte: Adaptado de ZIOLLI; JARDIM, 1998.

De acordo com a literatura, quando o semicondutor é irradiado com energia suficiente para promover um elétron da BV para a BC, algumas reações podem acontecer. A seguir, são apresentadas algumas das possíveis reações (Equações 4.10 a 4.20) que acontecem quando TiO_2 é irradiado com energia no mínimo igual a 3,2 eV, que é o *band gap* característico desse óxido (ZIOLLI; JARDIM, 1998).

Adsorção na partícula do catalisador:

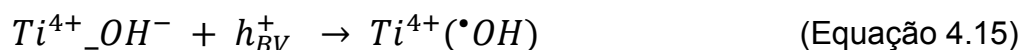
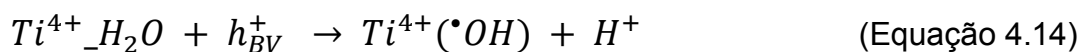


onde R_1 é um substrato.

Excitação no semicondutor:



Manutenção das cargas:



Recombinação de cargas:



onde: O_L^{2-} = oxigênio do retículo do TiO_2 .

Diversos sólidos semicondutores, tais como ZnO , CeO_2 , ZrO_2 , WO_3 , V_2O_5 , Fe_2O_3 , entre outros, são extensivamente utilizados em fotocatalise no tratamento de resíduos aquosos (JUNWU *et al.*, 2006 *apud* ZANGENEH *et al.*, 2015; TAYADE *et al.*, 2009 *apud* ZANGENEH *et al.*, 2015). A Figura 4.18 apresenta as posições das bandas de alguns semicondutores empregados em processos fotocatalíticos e suas respectivas energias de *band gap* (MELO; SILVA, 2011).

A eficiência fotocatalítica de TiO_2 , como relatado na literatura, é dependente da superfície e das propriedades estruturais do semicondutor, tais como a composição do cristal, área superficial, tamanho de partícula, porosidade, *band gap*, etc.

Fatores não relacionados com o catalisador também afetam a fotocatalise e, por isso, muitas pesquisas têm focado no estudo da influência desses parâmetros na eficiência fotocatalítica do sistema. São eles: a intensidade da luz, o oxigênio dissolvido, a razão do fluxo de ar, a temperatura, entre outros (ZANGENEH *et al.*, 2015).

Diante do exposto até aqui, onde foi possível ver os princípios básicos da fotocatalise e a importância de TiO_2 enquanto catalisador de diversos processos, o presente trabalho que será descrito na sequência irá apresentar, como mencionado

anteriormente, os resultados da aplicação do óxido na degradação do alaranjado e também na produção de gás hidrogênio

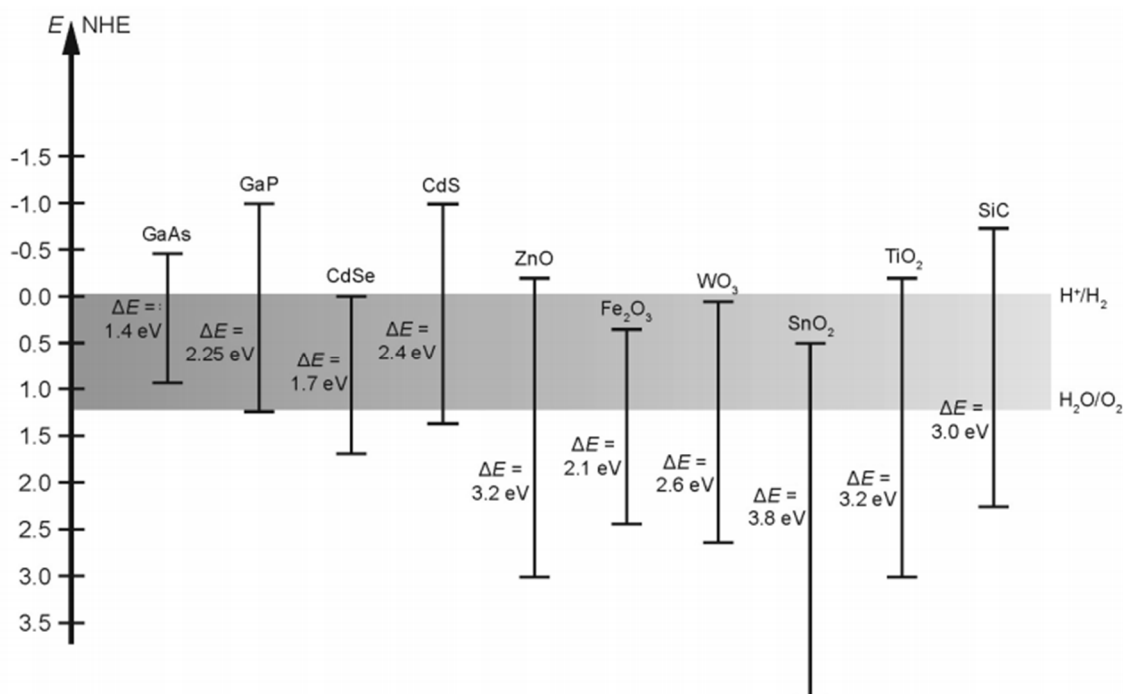


Figura 4.18 – Posições das bandas de vários semicondutores e suas respectivas energias de *band gap*.

Fonte: MELO; SILVA, 2011.

Sendo assim, uma breve revisão sobre produção de hidrogênio via *water splitting* será feita primeiro, a fim de contextualizar o tema.

4.5 Produção de Hidrogênio via *Water Splitting*

O gás hidrogênio (H₂) é considerado como um tipo de fonte ideal de energia limpa que tem atraído atenção de muitos pesquisadores que buscam, por sua vez, dentre outros objetivos, minimizar a depleção dos recursos fósseis (LEE *et al.*, 2012).

Nesse contexto, a produção fotocatalítica de H₂ via *water splitting* figura como uma das promissoras maneiras de tentar sanar o problema da utilização dos combustíveis de origem fóssil (KUDO; MISEKI, 2009; CHEN *et al.*, 2010). Porém,

para ser uma alternativa econômica e sustentável, o gás H₂ precisa ser produzido a partir de uma fonte renovável, como por exemplo, a energia solar (JING *et al.*, 2010).

A produção de H₂ via *water splitting* usando energia da luz tem sido estudada há muitos anos desde que Honda e Fujishima reportaram na literatura em 1972 a produção do gás a partir de água e eletrodos semicondutores (FUJISHIMA; HONDA, 1972).

Mesmo com a evolução dos processos de produção de H₂ desde o relato de Honda e Fujishima (1972), sabe-se que, a produção fotocatalítica de H₂ a partir da molécula de água é comprometida pelo fato de que a recombinação de elétrons e lacunas na superfície do catalisador é rápida e existe uma grande possibilidade da reação inversa acontecer (GUPTA *et al.*, 2016).

Dessa maneira, o rendimento em termos de gás gerado é consideravelmente menor em virtude desses problemas e, como resultado, a técnica pode se tornar inviável para produção de gás em grande escala.

Em decorrência disso, diversos trabalhos relatam a utilização de compostos orgânicos e sais inorgânicos na tentativa de minimizar este inconveniente (LEE *et al.*, 2001 *apud* ESPINDOLA, 2010; LI *et al.*, 2003 *apud* ESPINDOLA, 2010). Outras pesquisas têm seu foco voltado para as modificações que podem ser feitas no catalisador a fim de retardar o tempo de recombinação do par elétron - lacuna (CHOI *et al.*, 2004 *apud* ESPINDOLA, 2010; SAKTHIVEL, 2005 *apud* ESPINDOLA, 2010).

A utilização da mistura água-etanol em fotocatalise tem apresentado resultados bastante promissores para a produção de hidrogênio (MIZUKOSHI *et al.*, 2007; ZHU *et al.*, 2012). O etanol tem recebido atenção de grupos de pesquisas relacionadas à produção de hidrogênio através de fotocatalise porque possui baixo custo, tem transporte seguro e acessível, o manuseio e estoque requerem cuidado, porém, são simples de executar. No caso do Brasil, o álcool recebe considerável destaque por que é um produto bastante produzido no país.

Por último, de acordo com a literatura, o TiO₂ é de fato o semicondutor mais utilizado na produção fotocatalítica de H₂. Dentre todas as possibilidades existentes, a produção de H₂ via *water splitting* utilizando TiO₂ e energia solar é considerado um dos métodos mais limpo, de baixo custo e ambientalmente amigável (NI *et al.*, 2007; GUPTA *et al.*, 2016).

Dessa maneira, o estudo da produção de H₂ via *water splitting*, utilizando TiO₂ corresponde a uma estratégia interessante, visto que, conseguindo-se melhorar as características do óxido através de pequenas alterações no método de síntese, mudanças significativas na produção de H₂ poderão ser observadas.

5 METODOLOGIA

O fluxograma apresentado na Figura 5.1 descreve de maneira sucinta as etapas desenvolvidas no procedimento experimental referente à primeira parte do trabalho e às técnicas utilizadas na caracterização das amostras obtidas.

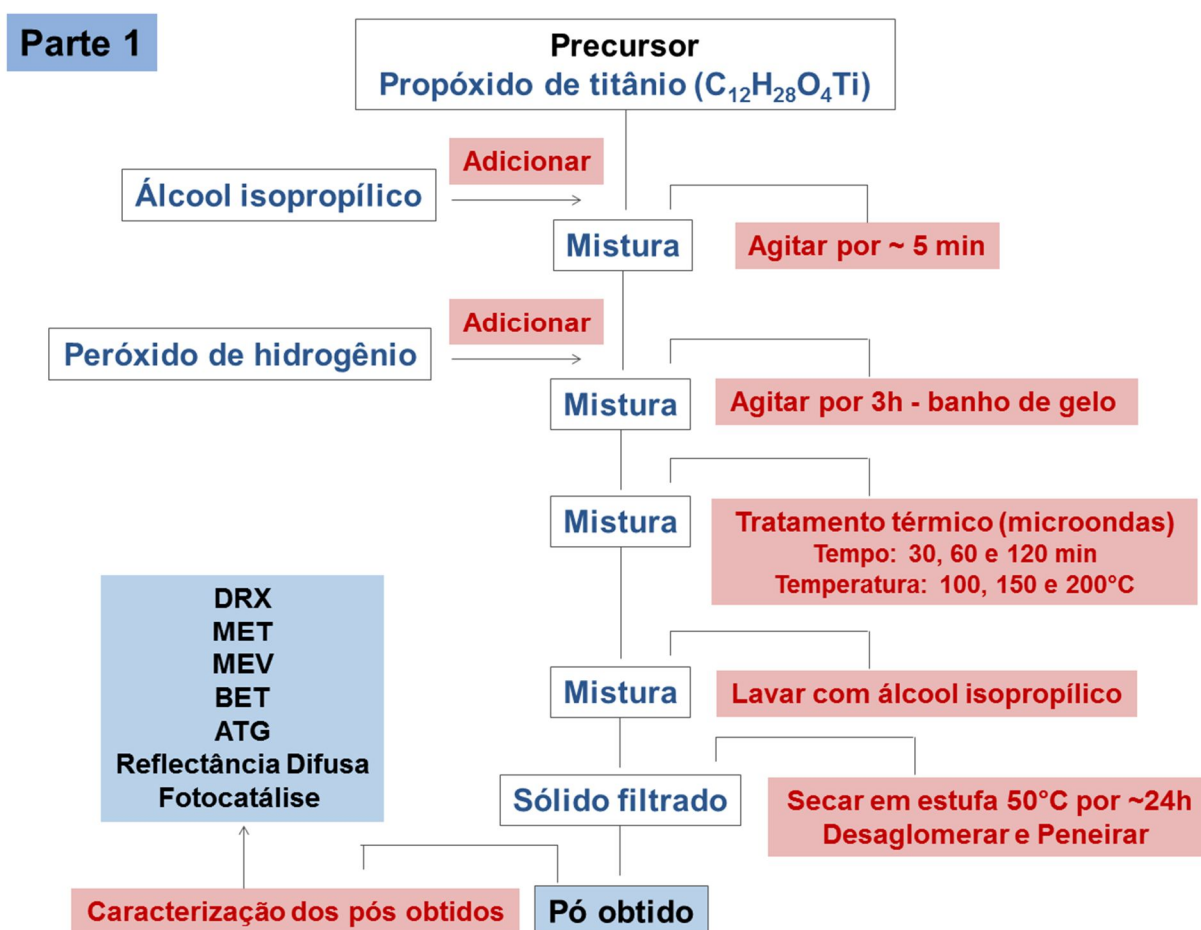


Figura 5.1 – Etapas envolvidas no procedimento experimental referente à primeira etapa dos experimentos e às técnicas utilizadas na caracterização das amostras obtidas.

5.1 Materiais

Como reagentes foram utilizados propóxido de titânio (98%, Sigma Aldrich), álcool isopropílico (99,5%, Nuclear), peróxido de hidrogênio (35%, solução aquosa, Dinâmica), ácido clorídrico (37%, Moderna), hidróxido de sódio (97%, Dinâmica), alaranjado de metila (grau analítico, Sigma Aldrich) e etanol (99,5%, Dinâmica). Os reagentes foram utilizados sem purificação adicional.

5.2 Métodos

5.2.1 Obtenção de TiO₂ nanoestruturado

Nanoestruturas de TiO₂ foram sintetizadas seguindo uma adaptação da rota descrita no trabalho de Chang e colaboradores (2009). No presente trabalho, o reagente propóxido de titânio foi utilizado como precursor e fonte de titânio. Em um experimento típico, 3 mL de propóxido de titânio foi adicionado a 15 mL de álcool isopropílico. A mistura foi homogeneizada por agitação magnética durante aproximadamente 5 min e 10 mL de peróxido de hidrogênio foi adicionado lentamente à mistura.

A solução resultante foi colocada em banho de gelo por três horas sob agitação magnética e, posteriormente, acomodada em frasco revestido de teflon. O frasco foi então conectado ao equipamento microondas da marca Sineo (Figura 5.2) com sistema de digestão/extração (modelo MDS-8G) e o tratamento térmico foi conduzido em diferentes tempos (30, 60 e 120 min) e temperaturas (100, 150 e 200°C). As reações de síntese foram feitas em triplicatas.



Figura 5.2 – Equipamento microondas com sistema de digestão/extração utilizado para o tratamento térmico das amostras sintetizadas neste trabalho.

Fonte: Manual do Equipamento.

Os sólidos obtidos foram lavados com álcool isopropílico (150 mL), filtrados e secos a 50°C por 24 h em uma estufa.

Após a caracterização das amostras preparadas nesta parte do trabalho, a amostra contendo TiO_2 obtida à temperatura de 200°C durante 30 min de tratamento térmico foi escolhida para ser submetida a um tratamento térmico no microondas em diferentes pHs do meio reacional.

Para investigar a influência do pH nessas amostras, 30 mL de solução aquosa ácida (pH 1) ou básica (pH 14) foram adicionados ao sólido filtrado, e a mistura foi mantida sob agitação por aproximadamente 5 min.

Para preparar a solução ácida ou a solução básica, foi utilizado 30 mL de água deionizada e adição de ácido clorídrico até pH 1 ou, adição de hidróxido de sódio até pH 14, respectivamente.

Foram adicionados também, em outro teste, 30 mL de água deionizada pura à amostra escolhida. A Figura 5.3 mostra o fluxograma referente às etapas do procedimento experimental adotado nesta segunda parte do trabalho.

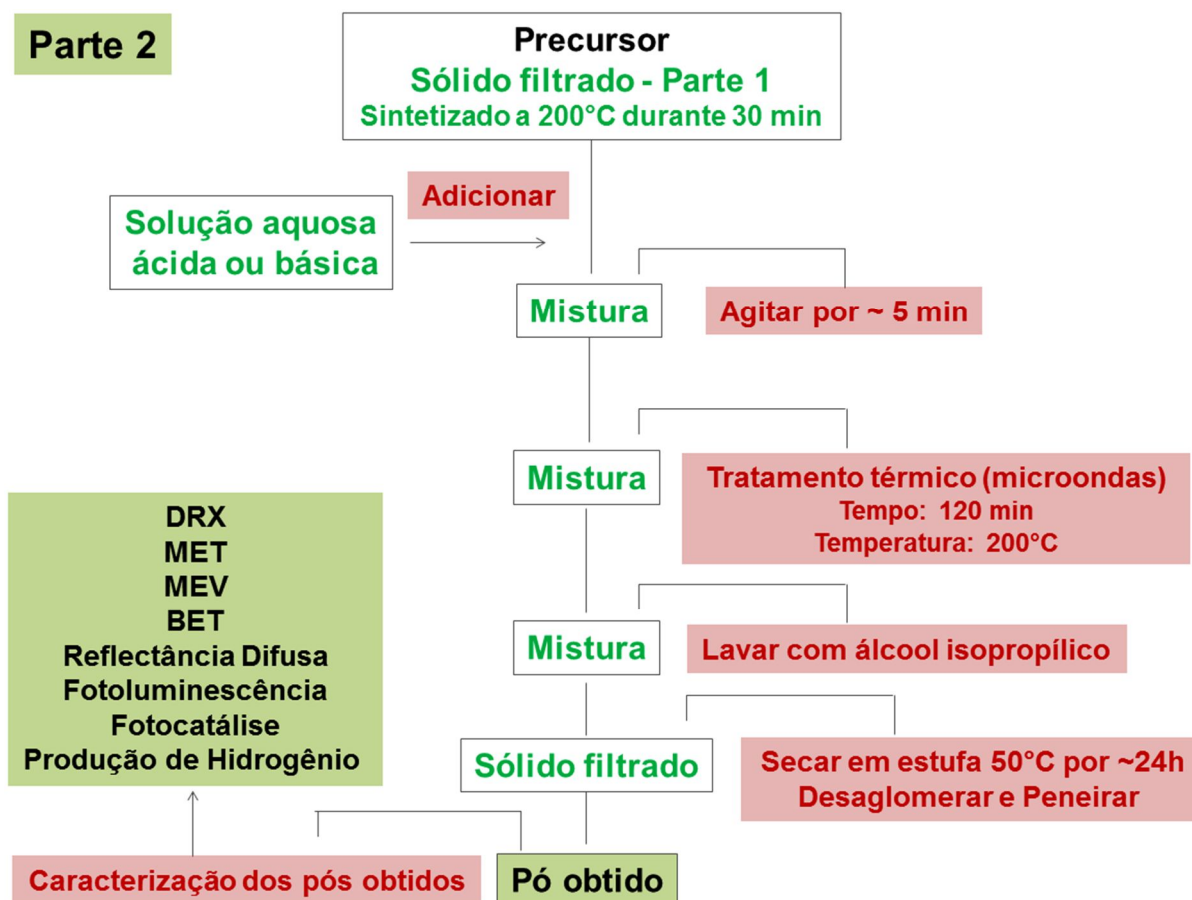


Figura 5.3 – Etapas envolvidas no procedimento experimental referente à segunda etapa dos experimentos e as técnicas utilizadas na caracterização das amostras obtidas.

A mistura obtida em cada experimento foi acomodada no frasco revestido de teflon e este conectado ao equipamento microondas. O segundo tratamento térmico foi conduzido a 200°C durante 120 min.

Por último, as amostras foram lavadas com álcool isopropílico (150 mL), filtradas e secas a 50°C por 24 h em uma estufa. Os pós obtidos foram chamados de TiO₂_1 (tratamento solvotermal feito em pH 1), TiO₂_AD (tratamento solvotermal feito em água deionizada pura), TiO₂_14 (tratamento solvotermal feito em pH 14).

5.2.2 Caracterização dos pós obtidos

5.2.2.1 Difração de raios X (DRX)

Para determinar as fases cristalinas e os tamanhos de cristalitos das amostras obtidas, foi utilizado um difratômetro da marca Philips, modelo X'pert MPD, com radiação de CuK α ($\lambda = 0,1541$ nm), operando a 40 kV e 40 mA. As medidas de DRX foram realizadas a um passo de 0,025°/2s na faixa de 2 θ de 20 a 80°.

A determinação do tamanho médio de cristalito (D_c) das amostras foi estimada para o pico mais intenso da fase anatase, que representa o plano (101) localizado no ângulo aproximado de 25,28° (θ), aplicando-se a equação de Scherrer (Equação 5.1). A medida da meia altura do pico (β) foi feita com auxílio do *software* Origin[®]. O valor da constante (K) utilizado nos cálculos foi 0,94.

$$D_c = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (\text{Equação 5.1})$$

5.2.2.2 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Para determinar os tamanhos das partículas primárias das amostras obtidas, foi utilizado um microscópio eletrônico de transmissão da marca JEOL, modelo JEM 2010 e o *software* *Image Tool*[®]. As partículas da amostra foram dispersas em acetona com auxílio de ultrassom e depositadas sobre um *grid* de cobre com filme de carbono.

5.2.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia das amostras foi investigada utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL, modelo JSM-6060, operando a 20 kV. A amostra foi depositada sobre um porta amostra que continha uma fita dupla face de carbono. Uma fina camada de ouro foi depositada sobre a amostra para torná-la condutora.

5.2.2.4 Análise termogravimétrica (ATG)

A avaliação da perda de massa como função da temperatura através de análise termogravimétrica foi realizada em um equipamento da marca TA Instruments, modelo SDT Q600. As análises foram feitas em atmosfera de ar sintético e com uma taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹ até a temperatura de 1000°C.

5.2.2.5 Método Brunauer-Emmet-Teller (BET)

Para determinar a área superficial específica (S_{BET}) pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET) foi utilizado um equipamento da marca Quantachrome, modelo NOVA 1000e. No pré-tratamento das amostras, os produtos obtidos foram mantidos a 100°C durante 24 h. Posteriormente, as amostras foram mantidas a 300°C por aproximadamente 2 h, sob vácuo.

5.2.2.6 Espectroscopia por Reflectância difusa

As medidas de reflectância difusa foram realizadas utilizando um espectrofotômetro da marca Agilent, modelo Cary 5000, equipado com uma esfera integradora modelo DRA-1800. As energias do *band gap* foram calculadas usando a função de Kubelka-Munk (Equação 5.2) (KUBELKA; MUNK, 1931).

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (\text{Equação 5.2})$$

Onde K e S representam, respectivamente, os coeficientes de absorção e de espalhamento da luz por unidade de comprimento e R representa a reflectância da amostra.

5.2.2.7 *Espectroscopia por fotoluminescência*

As medidas de fotoluminescência foram realizadas utilizando um espectrofluorímetro da marca Shimadzu, modelo RF5301. Todas as amostras analisadas como obtidas (em forma de pó).

5.2.3 Caracterização fotocatalítica

Os ensaios fotocatalíticos foram baseados nos experimentos de Alves (2008), utilizando-se o equipamento desenvolvido naquele trabalho. O corante alaranjado de metila foi usado como composto modelo nas medidas fotocatalíticas. Nos ensaios, 100 mg de catalisador foi adicionado a 100 mL da solução aquosa do corante com concentração 20 mg L^{-1} .

A mistura foi dispersa com auxílio de uma sonda ultrassônica, no escuro, por 15 min. Posteriormente, a mistura foi transferida para um reator de vidro e, então, mantida sob agitação magnética e temperatura constante (30°C). A mistura foi exposta a iluminação de um conjunto de 12 lâmpadas negras de 8 W, modelo Fluor BLB T5 da marca Sadokin.

Todo o processo de degradação aconteceu com borbulhamento de ar e, para acompanhar a diminuição da concentração da solução em função do tempo, alíquotas de aproximadamente 5 mL da mistura (catalisador + solução do corante) foram coletadas e filtradas através de um filtro de membrana poliestersulfona com poro de $0,22 \mu\text{m}$.

A primeira alíquota foi retirada imediatamente após a etapa de dispersão no escuro e um pouco antes do sistema de luz, de circulação de água e de borbulhamento de ar serem ligados.

O desaparecimento da coloração da solução contendo alaranjado de metila foi monitorado utilizando um espectrofotômetro da marca Agilent, modelo Cary 7000 em $\lambda=465 \text{ nm}$ e um cromatógrafo HPLC da marca Shimadzu acoplado a um

espectrômetro de massas (MS) da marca Bruker Daltonics, modelo Esquire 6000, com ionização por eletrospray.

Nas análises por HPLC-MS, as amostras foram analisadas em uma coluna C18 Kinetex da marca Phenomenex (250 mm x 4,6 mm x 5 μ m) em temperatura igual a 30°C, usando como fase móvel água (solvente A) e acetonitrila (solvente B). O programa gradiente utilizado foi: 0 min 5% de B, 15 min 95% de B, 25 min 95% de B, 45 min 5% de B e mantém 5% de B até 50 min, sendo o fluxo igual a 0,4 mLmin⁻¹. A análise por espectrometria de massa foi feita em modo negativo e a varredura realizada de 50 m/z até 450 m/z.

Testes de reutilização dos catalisadores na degradação do alaranjado de metila foram realizados com o material sintetizado a 200°C durante 30 min, pois, como será visto a seguir mais detalhadamente, essa amostra corresponde a uma das amostras investigadas com um desempenho fotocatalítico satisfatório.

Para realizar esses testes, foram utilizadas as mesmas condições reacionais de um experimento de degradação do corante empregadas neste trabalho. Os pós, ao final de cada reação de fotocátalise, foram lavados com álcool isopropílico, filtrados e secos em estufa a 50°C por no mínimo 12 h.

É importante destacar que durante o processo de recuperação do pó, após a fotocátalise, parte do material foi perdida nas etapas de lavagem e filtragem, o que foi um fator limitante para a continuação dos testes. Mesmo com a diminuição de material de um experimento para outro, a proporção entre a quantidade de catalisador e a quantidade de corante foi mantida.

A fim de comparação, foram utilizadas as mesmas condições gerais do ensaio fotocatalítico em um teste de adsorção de corante nas amostras, porém sem a presença da iluminação UV e, um ensaio de fotólise do corante sem a presença do catalisador.

Para comparação, testes envolvendo o TiO₂ comercial P25 (Evonik) foram realizados seguindo o mesmo método experimental proposto.

Os experimentos envolvendo as amostras obtidas na primeira parte do trabalho foram realizados em triplicata e os testes que utilizaram as amostras obtidas na segunda parte foram feitos em duplicata.

Os valores para o desvio padrão (S) e para o desvio padrão relativo, também conhecido como coeficiente de variação (CV) (Equações 5.3 e 5.4) referente às reações fotocatalíticas realizadas no reator de vidro foram determinados através da comparação entre os resultados obtidos (Tabela 5.1), a partir seis experimentos utilizando TiO_2 P25 e as mesmas condições reacionais descritas nessa seção.

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2}{(n - 1)}} \quad (\text{Equação 5.3})$$

$$CV = \frac{S}{\bar{X}} \times 100 \quad (\text{Equação 5.4})$$

onde N é o número de medidas realizadas, X é valor obtido para cada medida, \bar{X} é o valor médio das medidas.

Tabela 5.1 – Resultados obtidos (C/C_0) na degradação do corante alaranjado de metila utilizando TiO_2 P25 em seis experimentos.

Tempo (min)	Exp. 1 C/C_0	Exp.2 C/C_0	Exp. 3 C/C_0	Exp. 4 C/C_0	Exp. 5 C/C_0	Exp. 6 C/C_0
0	1	1	1	1	1	1
15	0,88	0,80	0,82	0,82	0,82	0,90
30	0,70	0,72	0,64	0,68	0,69	0,67
45	0,60	0,59	0,53	0,56	0,57	0,54
60	0,48	0,43	0,48	0,43	0,46	0,45
75	0,38	0,38	0,34	0,34	0,38	0,34

A Tabela 5.2 apresenta os valores obtidos para C/C_0 médio, desvio padrão e desvio padrão relativo dos seis experimentos de degradação do alaranjado de metila utilizando TiO_2 P25. A partir dos resultados apresentados na Tabela 5.2, pode-se observar que os valores para o desvio padrão e para o desvio padrão relativo foram de no máximo 0,03 e 5,46%, respectivamente, para o tempo reacional de 75 min. Esses resultados mostram de forma satisfatória que os experimentos de fotocatalise

realizados no reator de vidro descrito anteriormente são reprodutíveis, podendo este ser, então, utilizado com confiabilidade nos testes fotocatalíticos do presente trabalho.

Tabela 5.2 – Valores obtidos para C/C_0 médio, desvio padrão e desvio padrão relativo dos seis experimentos de degradação do alaranjado de metila utilizando TiO_2 P25.

Tempo (min)	C/C_0 (médio)	Desvio Padrão	Desvio Padrão Relativo (%)
0	1	0	0
15	0,84	0,04	4,28
30	0,68	0,02	3,56
45	0,55	0,03	4,37
60	0,45	0,03	4,41
75	0,34	0,03	5,46

5.2.4 Produção de hidrogênio

A produção de hidrogênio a partir da fotólise da água (*water splitting*) em presença das amostras sintetizadas ou do TiO_2 P25 foi realizada utilizando um reator fotocatalítico de quartzo (Figura 5.4) composto por paredes duplas por onde circula água com temperatura constante.



Figura 5.4 – Imagem do reator fotocatalítico utilizado nos experimentos de produção de hidrogênio.

Fonte: GONÇALVES, 2012.

A atividade fotocatalítica via *water splitting* de TiO_2 foi realizada a partir de uma solução preparada com 7,5 mL de água deionizada, 2,5 mL de etanol e 10 mg do catalisador.

A mistura foi dispersa em ultrassom por 20 min à temperatura ambiente, posteriormente, borbulhada com argônio analítico (Ar 5.0) por 20 min para remover os gases dissolvidos e desairada numa linha vácuo/Ar. O reator foi então iluminado por uma lâmpada de xenônio de 200 W para simular a luz solar.

Os gases produzidos foram coletados com uma seringa própria para gases da marca Hamilton e quantificado utilizando um cromatógrafo da Shimadzu, modelo GC-2014.

A quantidade total de amostra injetada no cromatógrafo foi de 1000 μL e para a quantificação do gás hidrogênio foi utilizado o padrão *Standart Agilent part number* 5184-3541.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Efeito da temperatura e do tempo de reação na síntese por OPM e tratamento solvotermal

Os padrões de DRX das amostras sintetizadas a 100°C são apresentados na Figura 6.1. De acordo com os resultados, pode-se verificar uma linha de base com bastante ruído em cada difratograma, indicando possivelmente, a presença de fases amorfas. A fase anatase (PDF 00-001-0562) foi identificada de maneira mais evidente nos padrões de DRX das amostras preparadas nesta temperatura usando no mínimo 60 min de tratamento solvotermal.

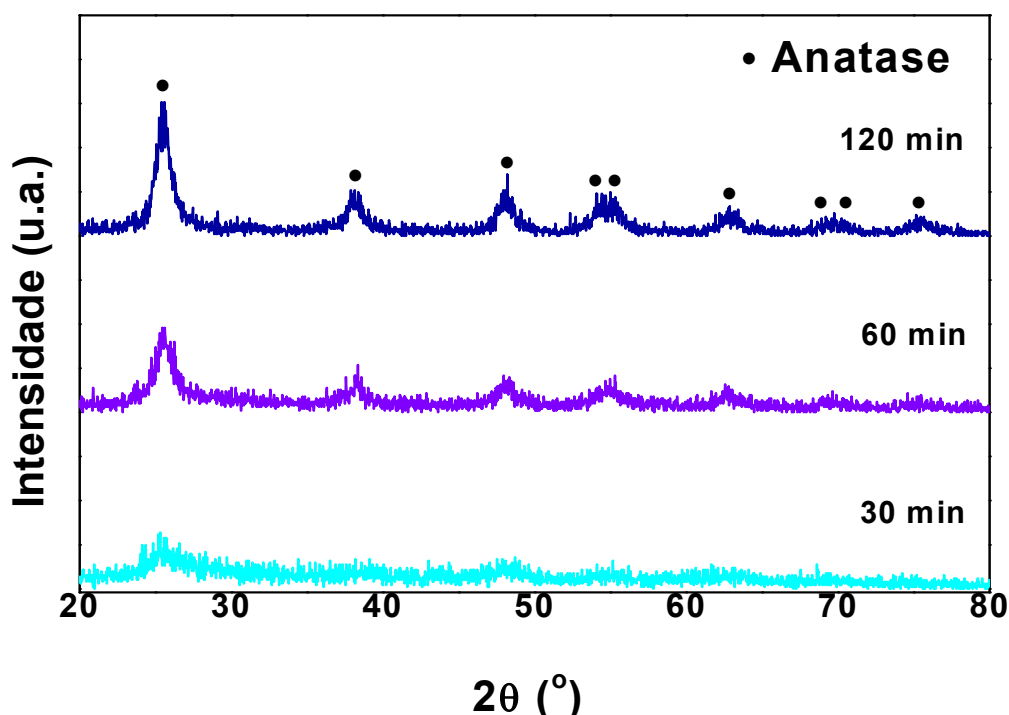


Figura 6.1 – Padrões de DRX das amostras sintetizadas a 100°C durante 30 min, 60 min e 120 min.

Como alguns produtos obtidos pela rota OPM requerem baixas temperaturas de calcinação para se transformarem em materiais constituídos por fases puras (sem material amorfo) (NOGUEIRA *et al.*, 2014), os pós amorfos podem ser facilmente convertidos em produtos cristalinos sem o uso de grandes quantidades de energia. Baseado nisso, a evidência de um pico no difratograma da amostra preparada a

100°C durante 30 min de tratamento térmico no ângulo 2θ em aproximadamente $25,3^\circ$ pode ser estrategicamente utilizada como precursora na produção de materiais cristalinos com baixo consumo de energia.

Picos da fase anatase (PDF 00-001-0562) também foram encontrados nos padrões de DRX das amostras preparadas a 150°C e a 200°C, como pode ser observado nas Figuras 6.2 e 6.3, respectivamente. Para as amostras preparadas a 150 °C, a quantidade de fase amorfa é aparentemente maior, quando comparada com as amostras preparadas a 200 °C. Assim, assumiu-se que a cristalinidade das amostras aumentou como consequência da elevação da temperatura de síntese.

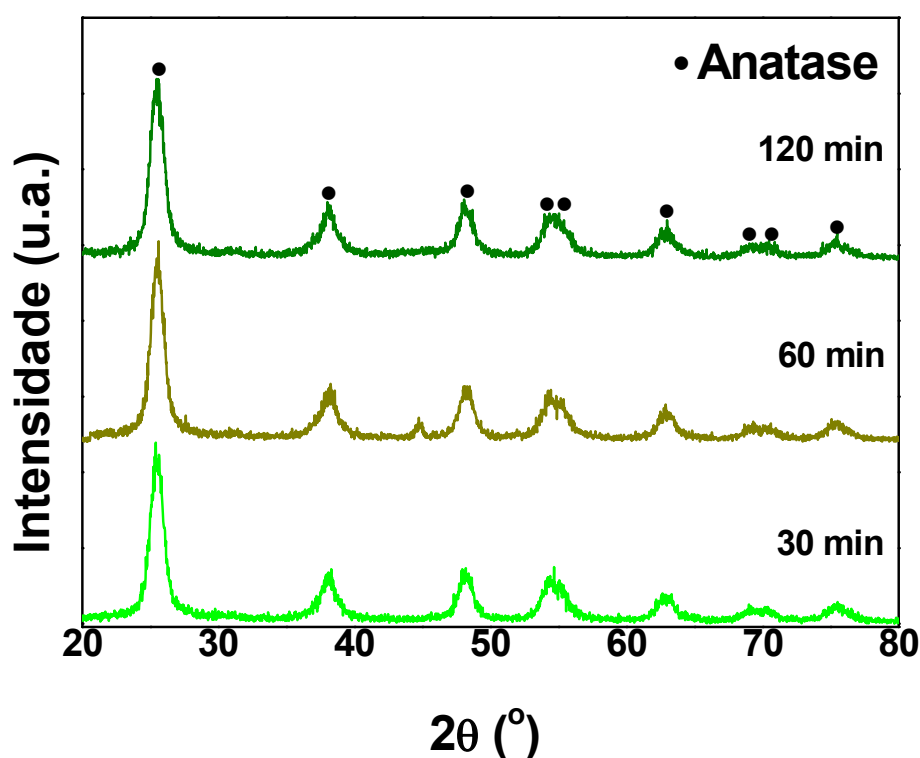


Figura 6.2 – Padrões de DRX das amostras sintetizadas a 150°C durante 30 min, 60 min e 120 min.

TiO₂ na fase anatase com bom grau de cristalinidade foi sintetizado utilizando radiação microondas a 200°C até mesmo no menor tempo experimentado, 30 min de tratamento solvotermal. A cristalinidade das amostras sintetizadas no presente trabalho aparentemente é muito maior do que, por exemplo, a cristalinidade observada no trabalho de Chang e colaboradores (2009), onde a rota OPM foi

empregada, porém, sem a combinação com o tratamento térmico assistido por microondas. Neste caso, o tempo reacional foi muito maior do que o tempo máximo empregado aqui, onde os autores investigaram a síntese de TiO_2 em sistemas operando entre 12 e 24 h de reação.

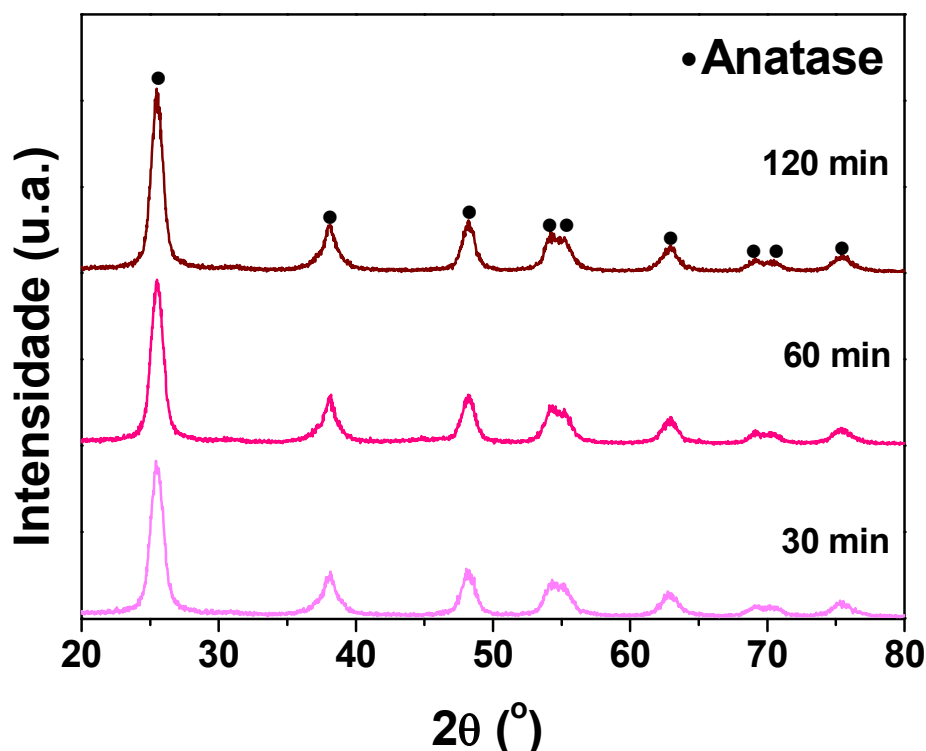


Figura 6.3 – Padrões de DRX das amostras sintetizadas a 200°C durante 30 min, 60 min e 120 min.

No tocante à etapa do tratamento solvotermal das amostras e à produção de TiO_2 na fase anatase fazendo uso da radiação microondas, Jiang e colaboradores (2015) concluíram que, em termos de síntese hidrotérmica, o preparo de material puro e homogêneo é factível simplesmente pelo ajuste da temperatura e do tempo no microondas. Eles observaram que as intensidades dos picos nos padrões de DRX das amostras aumentaram gradualmente com o aumento do tempo ou da temperatura durante o tratamento solvotermal, o que está em concordância com os resultados obtidos no presente trabalho.

Os resultados das análises termogravimétricas estão apresentados nas Figuras 6.4, 6.5 e 6.6. De acordo com estes resultados, a máxima perda de massa

(~30%) foi observada para a amostra obtida no tempo de 30 min de tratamento solvotermal a 100°C.

De acordo com a literatura, a perda de massa observada até a temperatura de 400°C (linha tracejada nos gráficos) pode ser atribuída à remoção da água de hidratação e dos grupos hidroxilas (OH) aderidos à superfície de TiO₂. Essa diminuição de massa também pode estar correlacionada com a eliminação dos grupos alcóxidos que não foram consumidos no processo de síntese (ALEMANY *et al.*, 2000), uma vez que os precursores orgânicos propóxido de titânio e álcool isopropílico foram utilizados nas reações de obtenção de TiO₂.

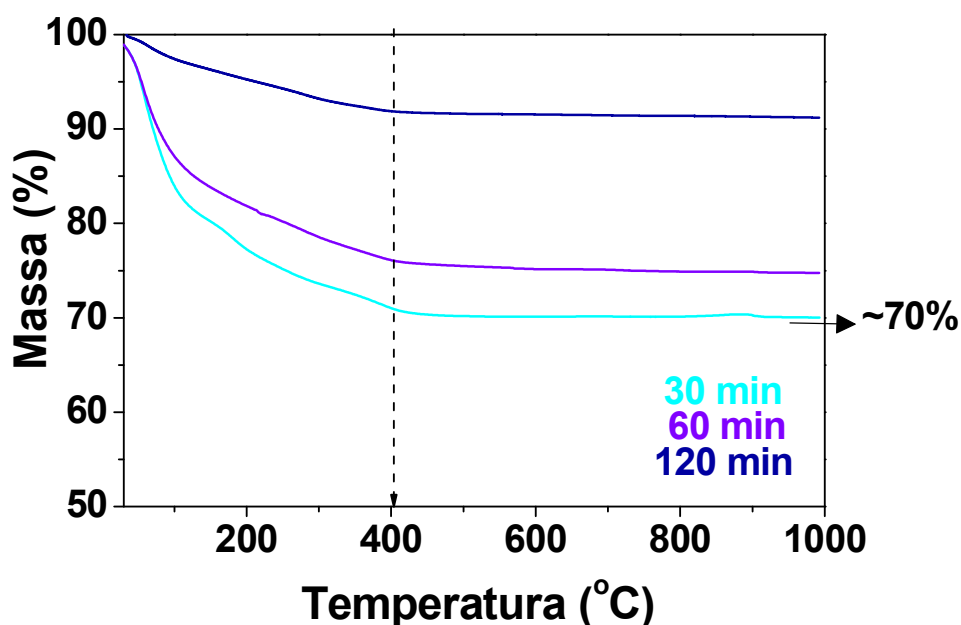


Figura 6.4 – Curvas termogravimétricas das amostras sintetizadas a 100°C durante 30 min, 60 min e 120 min

Dessa maneira, a perda de massa nessa faixa de temperatura pode ser então explicada pela queima desses compostos orgânicos e também dos grupos peroxos remanescentes não totalmente decompostos na etapa exotérmica da reação que é a etapa responsável pela formação do complexo entre o peróxido de hidrogênio e o titânio, também conhecido como complexo peroxo-titanato (WANG; CHEN; HU, 2000). De fato, os pós preparados durante 30 e 60 min a 100°C apresentaram

coloração amarelo intensa que é característica do complexo peroxo-titanato (BAKAR; RIBEIRO, 2016)..

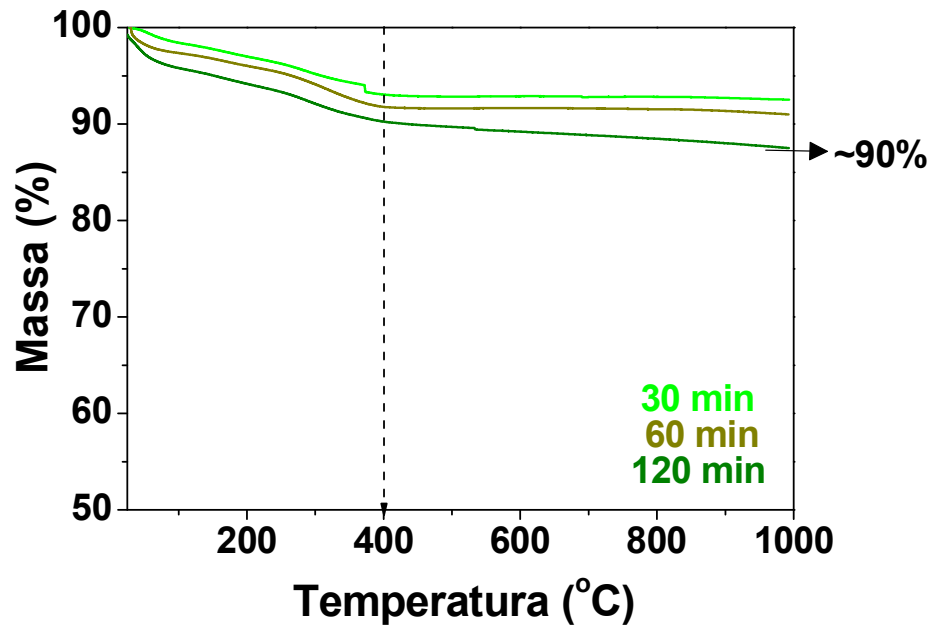


Figura 6.5 – Curvas termogravimétricas das amostras sintetizadas a 150°C durante 30 min, 60 min e 120 min.

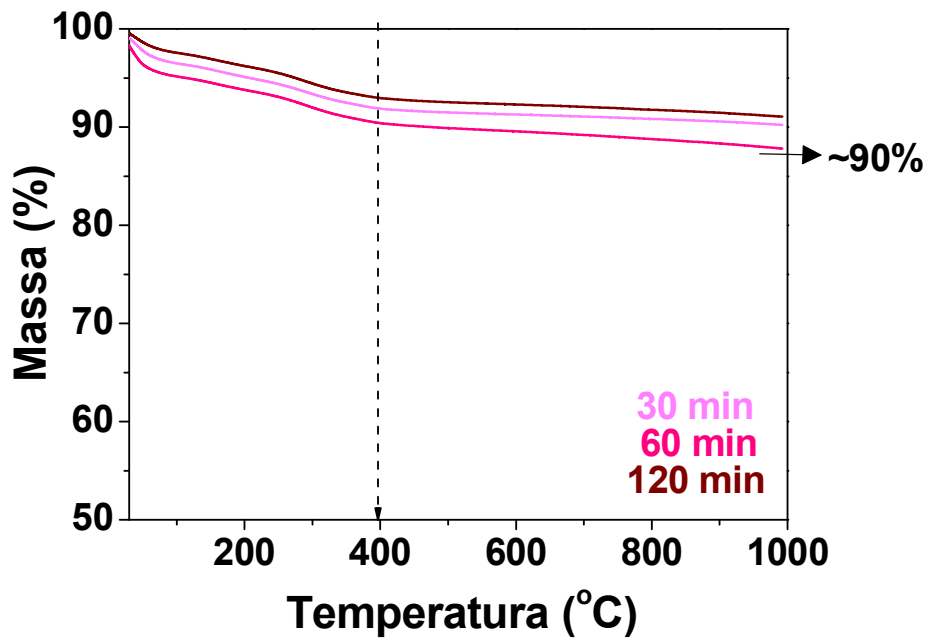


Figura 6.6 – Curvas termogravimétricas das amostras sintetizadas a 200°C durante 30 min, 60 min e 120 min.

A perda de massa das amostras preparadas a 150°C e a 200°C (Figuras 6.5 e 6.6) foi relativamente baixa e em ambas as temperaturas, próximo de 10%, o que está provavelmente associado à evaporação de água e a uma menor quantidade de compostos orgânicos (NOGUEIRA *et al.*, 2015b). No caso das amostras preparadas a 150°C, ainda verificou-se uma coloração amarela, porém, bem menos intensa.

Wang, Che e Hu (2000) propuseram que a cristalização de TiO₂ produzido pela rota OPM está relacionada com a decomposição exotérmica que ocorre durante a etapa de síntese, pois, com a rota OPM, os compostos orgânicos utilizados como precursores são provavelmente degradados nesse processo de aquecimento. Consequentemente, a etapa de cristalização pode ocorrer em baixas temperaturas, sem maiores dificuldades.

É importante ressaltar que as demais caracterizações microestruturais e os testes fotocatalíticos foram realizados apenas com o material obtido quando foram empregadas temperaturas superiores a 100°C. Isso porque as amostras preparadas a 100°C apresentaram quantidades de fases amorfas e material orgânico remanescente superiores as quantidades observadas para as amostras preparadas a 150°C e 200°C, inviabilizando por isso, sua aplicação em processos fotocatalíticos.

A morfologia das amostras e suas respectivas áreas superficiais estão apresentadas na Figura 6.7. É possível observar que as amostras possuem grande similaridade na morfologia da estrutura dos seus agregados. Aparentemente, o tempo do tratamento solvotermal não afetou significativamente os valores das áreas superficiais em qualquer uma das temperaturas investigadas.

É importante ressaltar que os valores de área superficial para as amostras preparadas a 200°C são levemente menores do que os valores para as amostras obtidas a 150°C.

As imagens por MET das amostras preparadas a 150°C e a 200°C apresentadas nas Figuras 6.8 e 6.9, respectivamente, mostram que a maioria das partículas obtidas em ambas as temperaturas, independente do tempo de síntese, apresentou formato esférico com tamanho na faixa entre 5 e 15 nm.

O tamanho médio da partícula primária, de acordo com os histogramas apresentados nas Figuras 6.8 e 6.9 para as amostras preparadas nessas

temperaturas, é aproximadamente 10 nm. A formação de aglomerados de partículas, independente da temperatura de síntese, também foi observada.

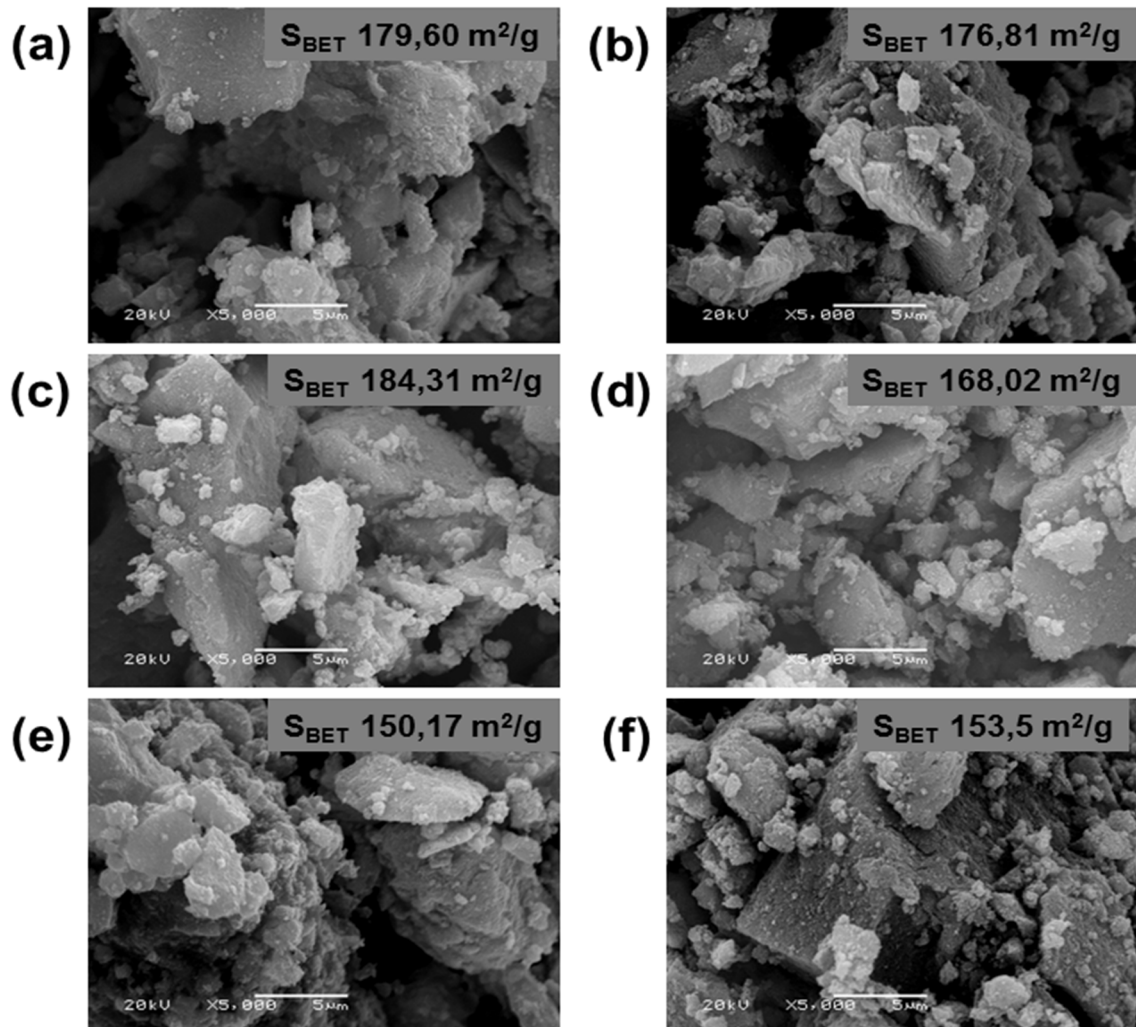


Figura 6.7 – Imagens por MEV e valores da área superficial específica (S_{BET}) das amostras obtidas a 150°C (a) 30 min, (b) 60 min, (c) 120 min) e a 200°C (d) 30 min, (e) 60 min, (f) 120 min.

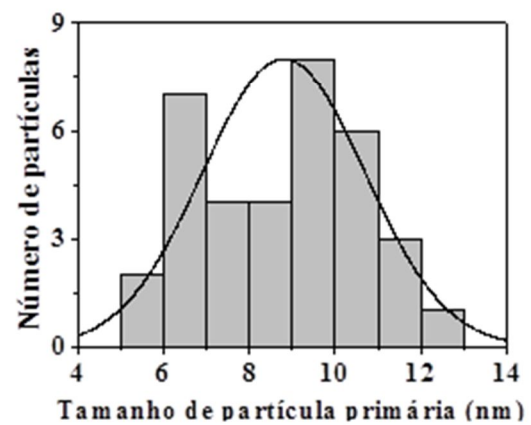
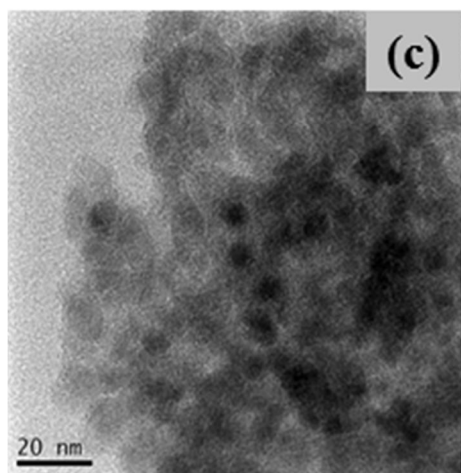
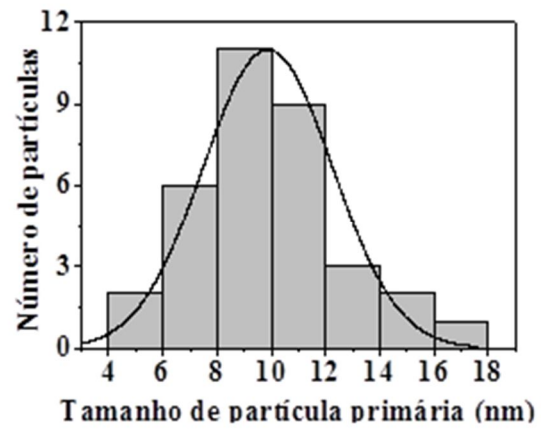
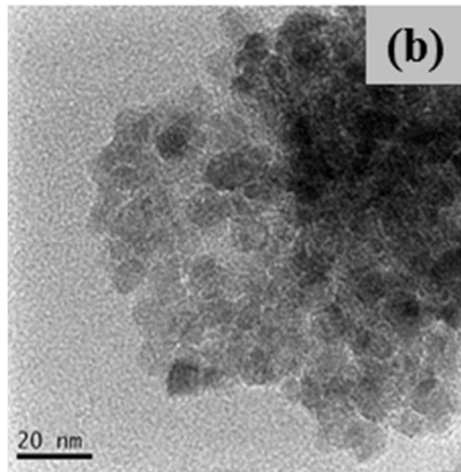
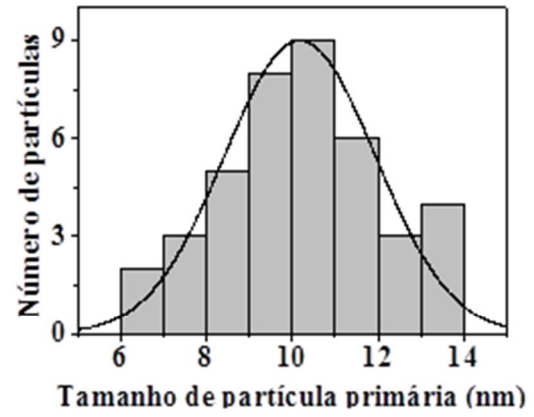
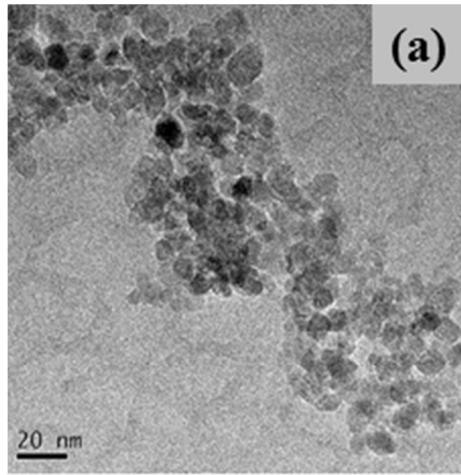


Figura 6.8 – Imagens por MET e distribuição de tamanhos de partícula primária das amostras sintetizadas a 150°C durante (a) 30 min, (b) 60 min e (c) 120 min.

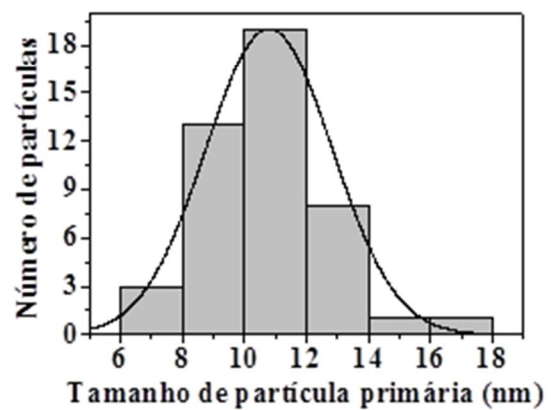
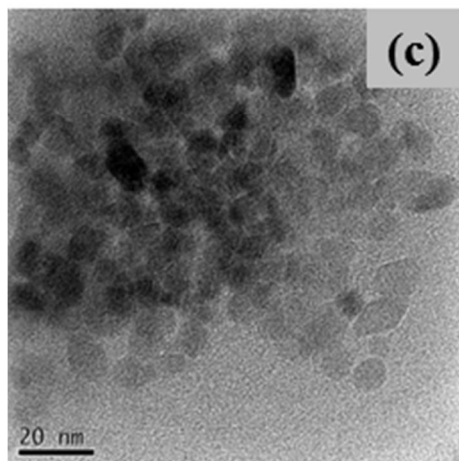
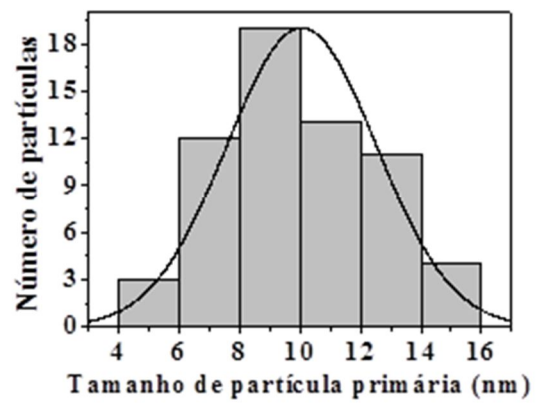
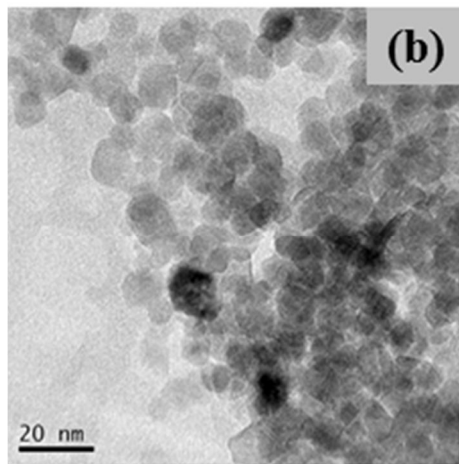
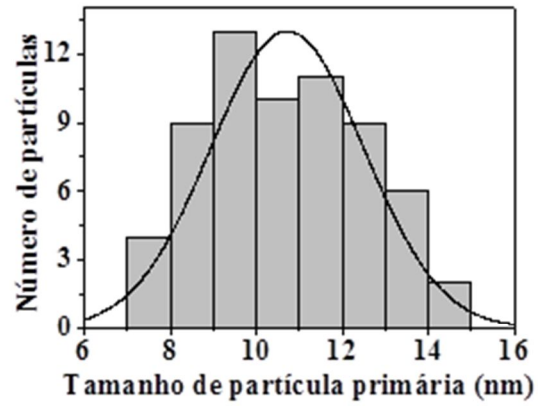
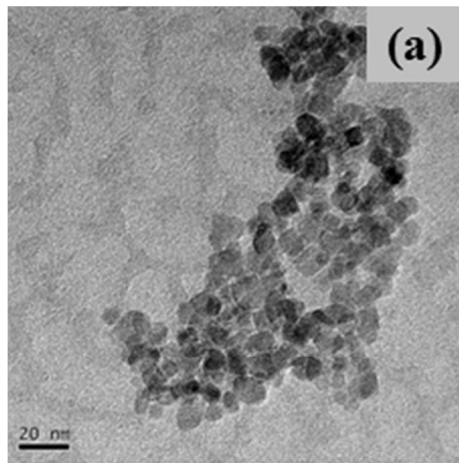


Figura 6.9 – Imagens por MET e distribuição de tamanhos de partícula primária das amostras sintetizadas a 200°C durante (a) 30 min, (b) 60 min e (c) 120 min.

O tamanho médio de cristalito e tamanho de partícula primária das amostras sintetizadas a 150°C e a 200°C são apresentados na Tabela 6.1.

Tabela 6.1 – Tamanho médio de cristalito e tamanho de partícula primária das amostras de TiO₂ sintetizadas a 150°C e 200°C

Parâmetros de síntese	Tamanho de cristalito (nm)	Tamanho de partícula primária (nm)
	[Equação de Scherrer]	[MET]
150°C	30 min	5,7
	60 min	6,0
	120 min	5,9
200°C	30 min	6,3
	60 min	6,4
	120 min	6,9

As energias do *band gap* (E_g) das amostras sintetizadas a 150°C e a 200°C e seus respectivos comprimentos de onda de absorção (nm) são mostrados na Tabela 6.2. A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que a temperatura ou o tempo de exposição não influenciaram o valor do *band gap* das nanoestruturas de TiO₂ preparadas.

Tabela 6.2 – Energias de *band gap* (eV) das amostras sintetizadas a 150°C e 200°C em diferentes tempos com seus respectivos comprimentos de onda (nm)

Parâmetros de síntese	λ (nm)	E_g (eV)
150°C	30 min	3,3 ± 0,1
	60 min	3,3 ± 0,1
	120 min	3,4 ± 0,1
200°C	30 min	3,4 ± 0,1
	60 min	3,4 ± 0,1
	120 min	3,4 ± 0,1

Os valores obtidos são consistentes com os resultados apresentados por Yu e colaboradores (2006). Os autores concluíram que as diferenças na microestrutura e na composição de fase, dentre outras características dos pós de TiO₂, estão provavelmente relacionadas com as diferenças nos seus valores de energias para o *band gap*.

No entanto, neste trabalho verificou-se grande similaridade na morfologia da superfície das amostras, presença de única fase (anatase) e valores para os tamanhos de cristalitos muito próximos. Assim, é de se esperar que os valores para o *band gap* dos pós sintetizados fossem similares. É importante mencionar que o *band gap* dos produtos da síntese praticada neste trabalho é próximo de 3,2 eV, valor característico do *band gap* para TiO₂ (WANG; XU; WANG, 2001).

6.1.1 Atividade fotocatalítica

Na ausência de fotocatalisador e de luz UV, a concentração de alaranjado de metila depois de 120 min de experimento diminuiu 5 e 15%, respectivamente. Todavia, o fenômeno predominante responsável pelo desaparecimento da cor da solução é de fato o processo de degradação fotocatalítica, como mostrado nas Figuras 6.10 a 6.15.

Como observado nos gráficos, a decomposição do corante alaranjado de metila é afetada pela temperatura de síntese dos catalisadores. Para os pós sintetizados a 150°C, verificou-se grande variação da atividade fotocatalítica entre as repetições obtidas para uma mesma amostra, como pode ser observado nas Figuras 6.10, 6.11 e 6.12.

Isso pode ser atribuído ao fato de que a energia associada a esta temperatura pode não ter sido suficiente para converter todos os precursores em produtos cristalinos e, por fim, alguma fase amorfa ainda esteja presente no produto obtido.

Uma vez que o óxido de titânio amorfo tem baixa ou insignificante atividade fotocatalítica, a presença mesmo de pequenas quantidades de fase amorfa em um material pode afetar negativamente o desempenho do catalisador. Nesse caso, a recombinação do par elétron/lacuna é facilitada pelos defeitos localizados na superfície e na estrutura de materiais não cristalinos (OHTANI; OGAWA; NISHIMOTO, 1997).

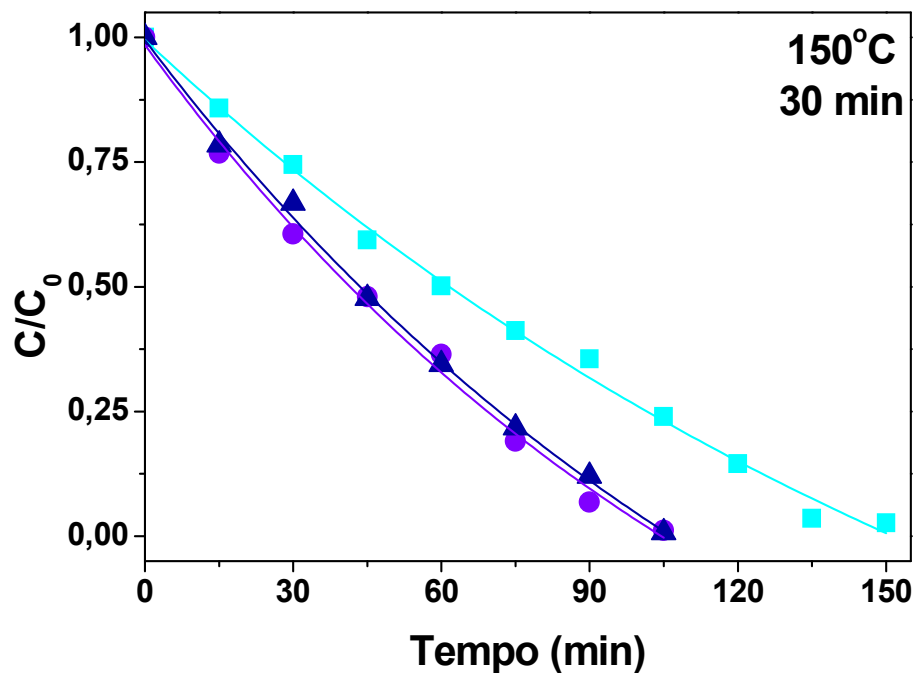


Figura 6.10 – Atividade fotocatalítica das amostras de TiO₂ sintetizadas a 150°C durante 30 min.

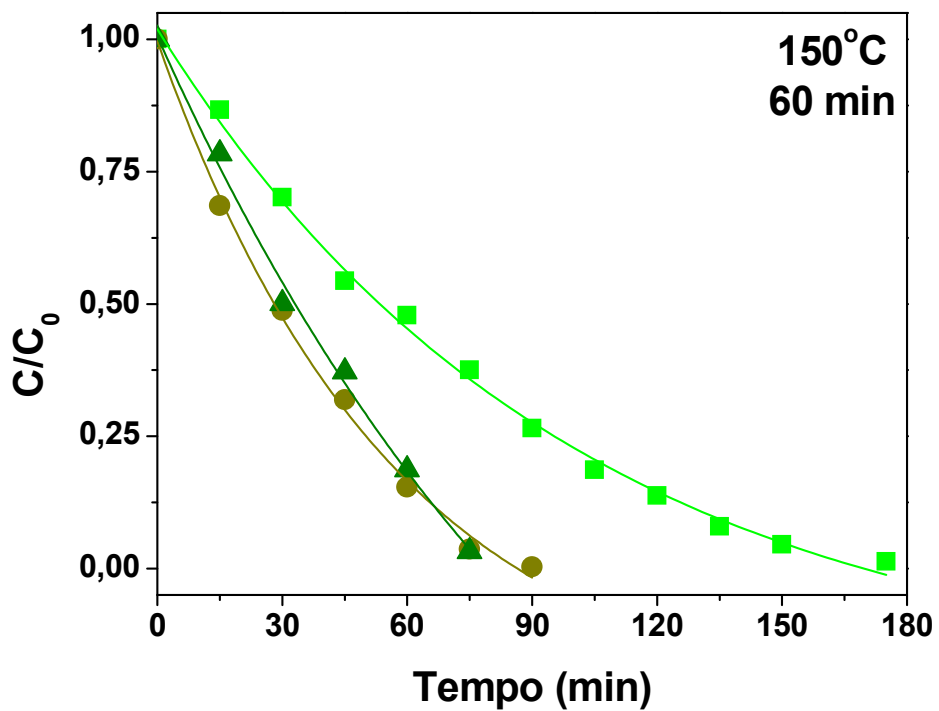


Figura 6.11 – Atividade fotocatalítica das amostras de TiO₂ sintetizadas a 150°C durante 60 min.

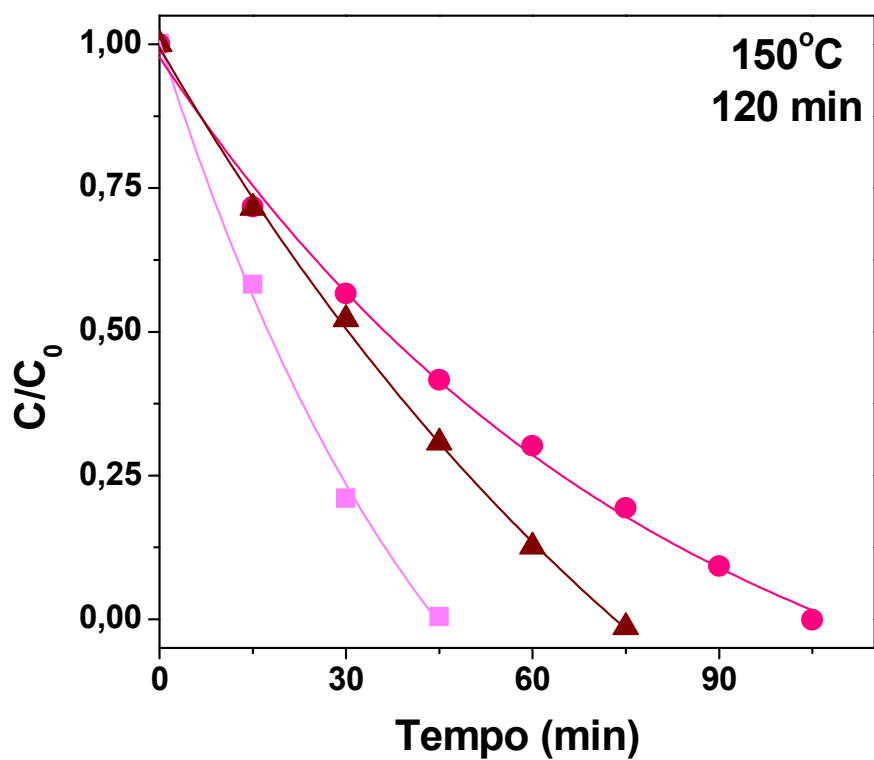


Figura 6.12 – Atividade fotocatalítica das amostras de TiO₂ sintetizadas a 150°C durante 120 min.

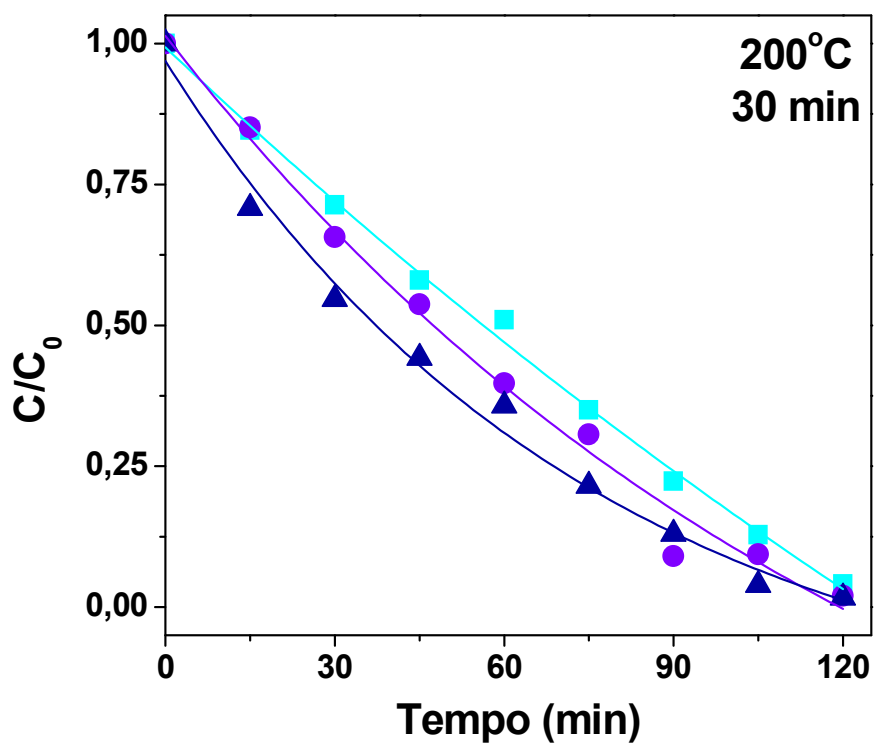


Figura 6.13 – Atividade fotocatalítica das amostras de TiO₂ sintetizadas a 200°C durante 30 min.

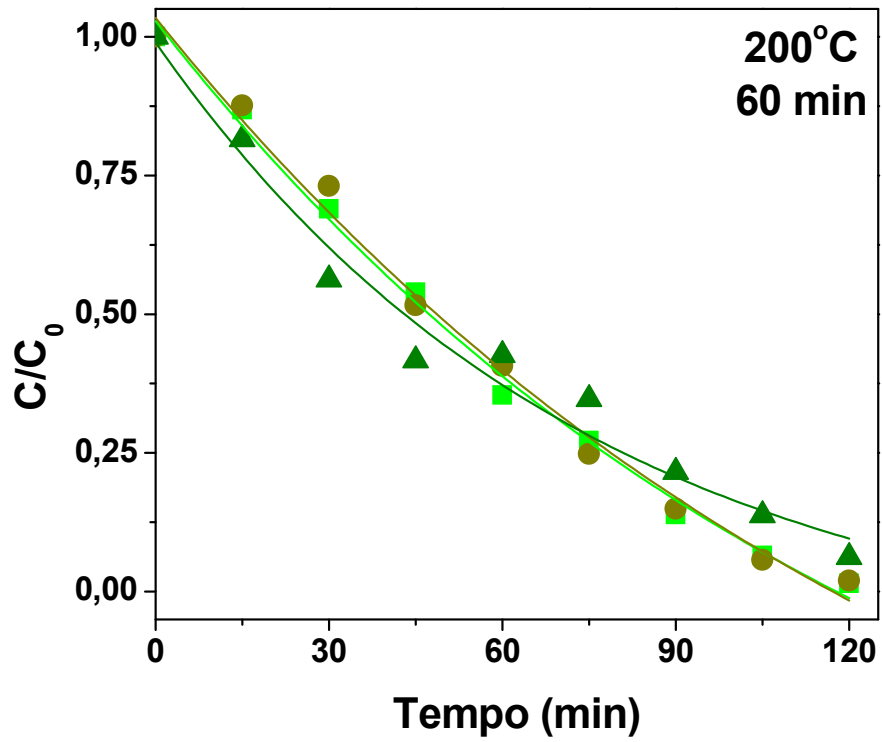


Figura 6.14 – Atividade fotocatalítica das amostras de TiO₂ sintetizadas a 200°C durante 60 min.

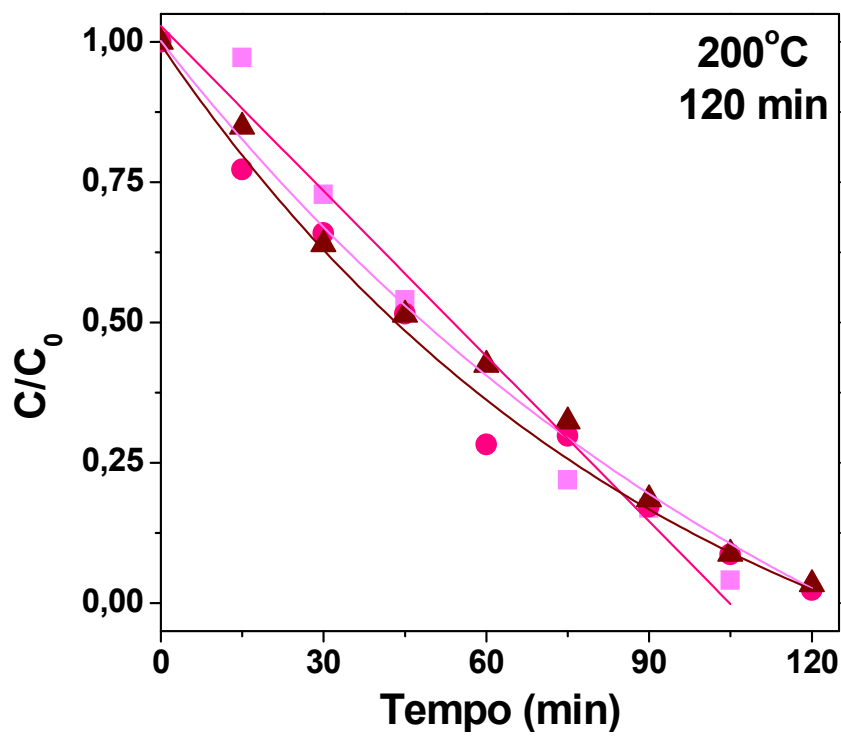


Figura 6.15 – Atividade fotocatalítica das amostras de TiO₂ sintetizadas a 200°C durante 120 min.

Por outro lado, a variação do comportamento fotocatalítico das amostras sintetizadas a 200°C é muito menor, como observado nas Figuras 6.13, 6.14 e 6.15. De acordo com esses resultados, pode-se concluir que o tempo de tratamento solvotermal não teve influência significativa na atividade fotocatalítica das amostras sintetizadas a 200°C.

Um critério importante do presente estudo foi o baixo consumo de energia para a obtenção de TiO₂ fotocatalítico tão eficiente quanto o óxido comercial P25. Assim, a atividade fotocatalítica do pó sintetizado a 200°C durante 30 min foi comparada com a atividade fotocatalítica do TiO₂ P25 (Figura 6.16).

Como observado na Figura 6.16, as atividades fotocatalíticas do óxido sintetizado no presente trabalho e do material comercial na degradação do alaranjado de metila são comparáveis, ambos os catalisadores degradaram aproximadamente 100% do corante após 120 min de experimento.

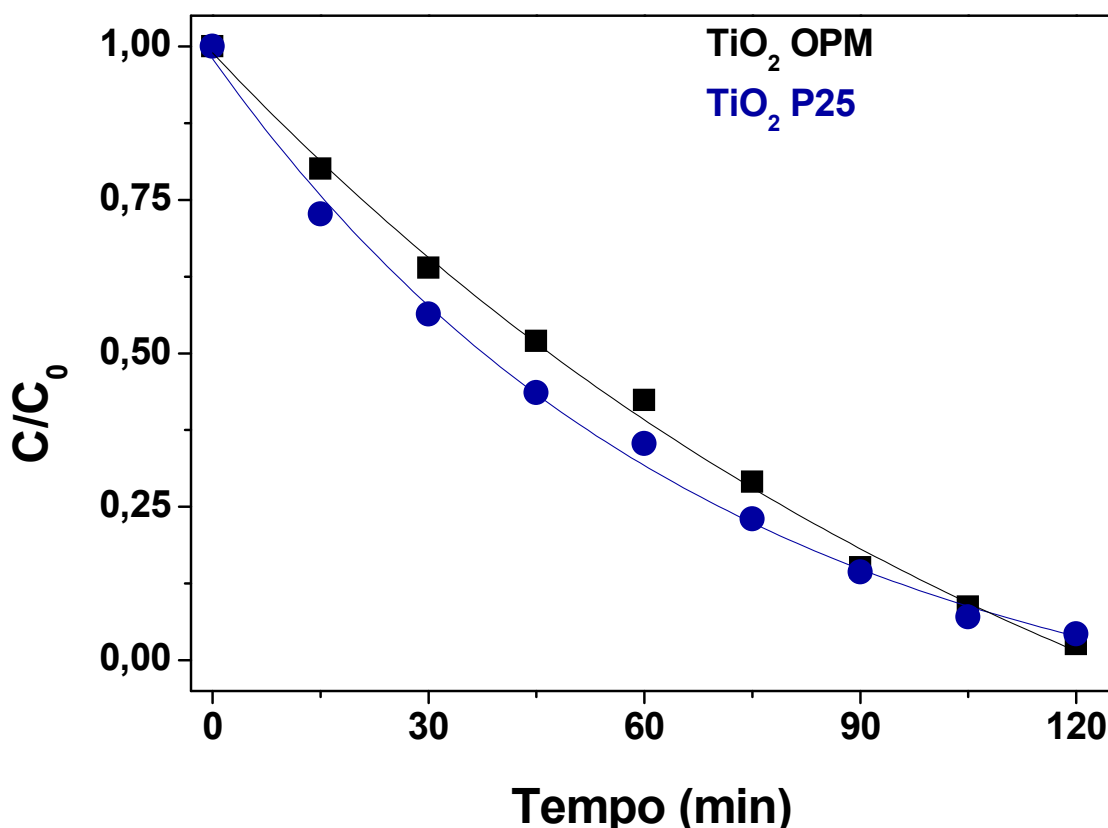


Figura 6.16 – Atividade fotocatalítica das amostras de TiO₂ sintetizadas a 200°C durante 30 min (TiO₂ OPM) e de TiO₂ P25.

Picos das fases anatase (PDF 01-073-1764) e rutilo (PDF 01-088-1172) foram observados nos padrões de DRX de TiO₂ P25 como mostrado na Figura 6.17.

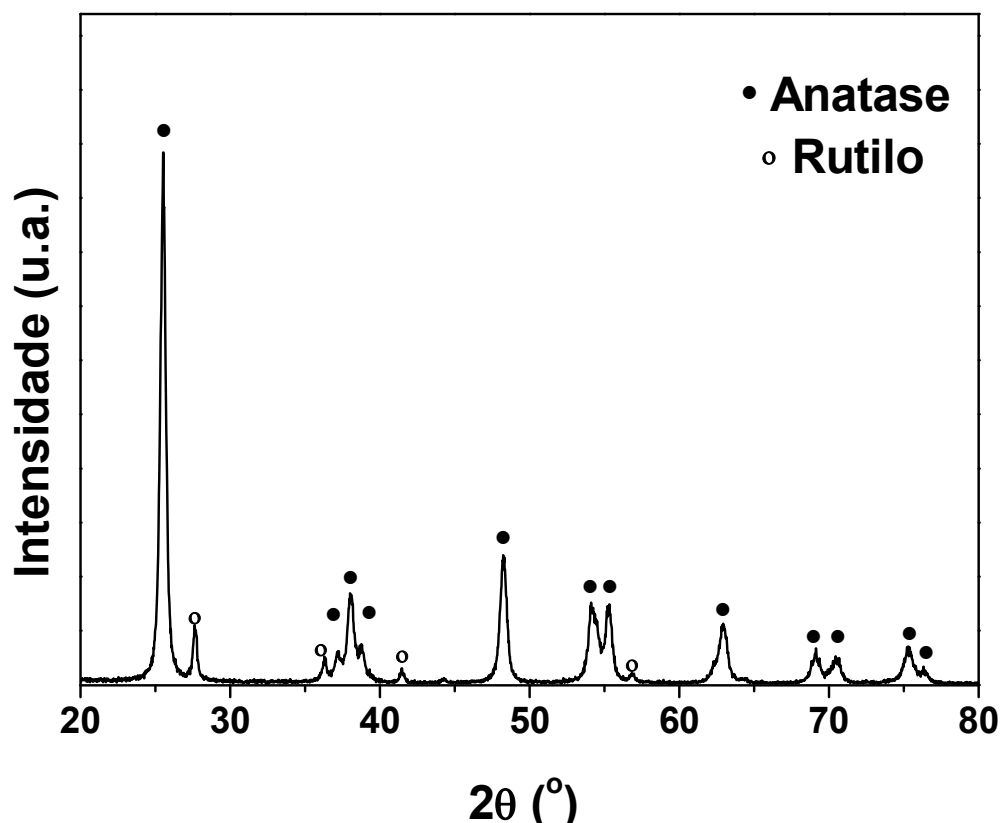


Figura 6.17 – Padrões de DRX de TiO₂ P25 empregado como parâmetro comparativo na eficiência fotocatalítica do TiO₂ sintetizado neste trabalho.

Apesar do fato de estudos anteriores indicarem que uma mistura das fases de TiO₂ (anatase e rutilo) é uma boa combinação para aplicações fotocatalíticas (JHO *et al.*, 2008; LI *et al.*, 2015), foi possível alcançar neste trabalho um desempenho equivalente ao P25 no processo de degradação do alaranjado de metila, utilizando TiO₂ na fase anatase como catalisador.

Esses resultados estão, por sua vez, em concordância com os resultados obtidos em outros estudos que relataram a fase anatase como a desejável ou adequada para os sistemas fotocatalíticos em decorrência das suas características peculiares e únicas (PARK; VAN DE LAGEMAAT; FRANK, 2000; HSU *et al.*, 2014).

Sendo assim, os resultados obtidos nesta parte do trabalho foram notáveis e merecem destaque porque tal desempenho fotocatalítico verificado para as

amostras sintetizadas a 200°C em tempos de reação relativamente baixos é decorrente do uso de um método de preparação com baixo consumo de energia, em que apenas compostos orgânicos foram empregados e nenhum tratamento térmico adicional como etapa de calcinação ou dopagem com metais foram utilizados.

Desta maneira, avaliou-se a possibilidade de utilizar novamente o catalisador após um ensaio fotocatalítico. Neste ensaio, foi empregado o pó sintetizado a 200°C por 30 minutos que após cada ciclo, foi lavado, seco e reutilizado. O estudo de reutilização do catalisador em pó nos processos de degradação do alaranjado de metila foi limitado pela recuperação do material após cada teste.

A degradação do corante foi avaliada durante um ensaio com duração de 60 min de reação. Como pode ser observado na Figura 6.18, não houve perda significativa na eficiência fotocatalítica do catalisador durante os três ciclos avaliados.

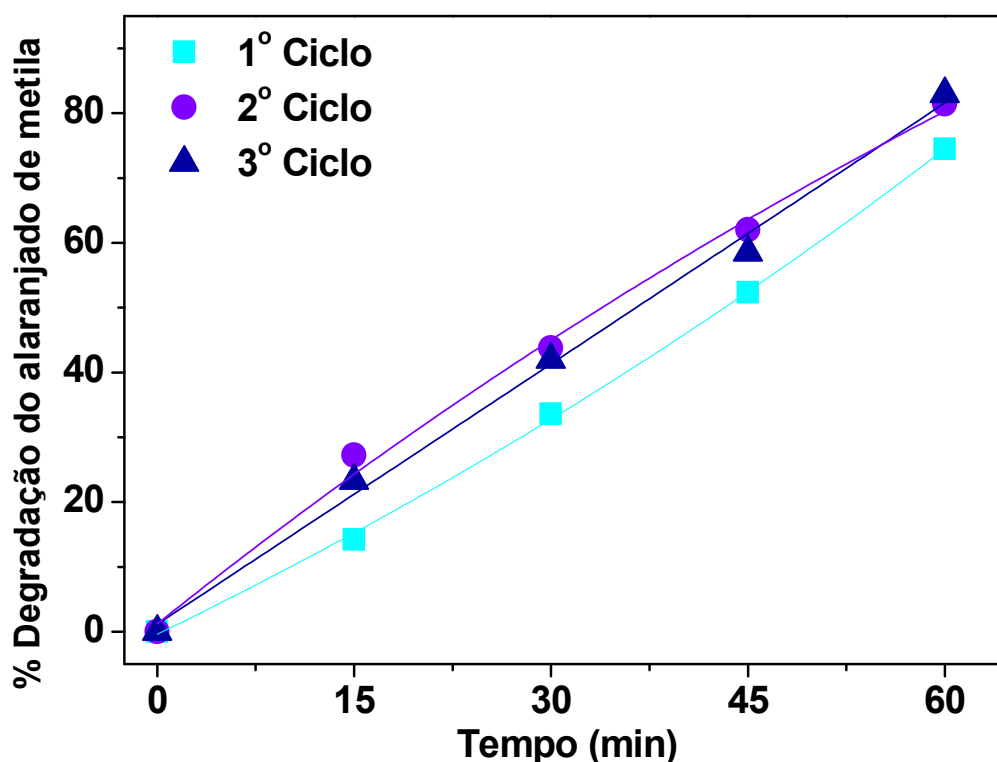


Figura 6.18 – Atividade fotocatalítica das amostras de TiO₂ sintetizadas a 200°C durante 30 min nos testes de reutilização do catalisador.

A Tabela 6.3 apresenta a quantidade de catalisador empregada em cada experimento e a degradação atingida após 60 minutos de ensaio.

Tabela 6.3 – Quantidade de catalisador empregada nos testes de reutilização de TiO₂ em pó e a eficiência fotocatalítica em cada ciclo durante 60 min de reação.

Experimento	Massa (g)	Decomposição após 60 min. (%)
1	0,0999	74,5
2	0,0486	81,4
3	0,0205	82,9

De acordo com a literatura, as etapas de recuperação e o envenenamento do catalisador podem ser algumas das causas da desativação do material (DUTTA *et al.*, 2009; SILVA, 2011). Mas, ao contrário do que é reportado em outros trabalhos, a eficiência do catalisador durante os ciclos de reuso até o tempo de reação investigado não foi reduzida. Esse aparente aumento de eficiência pode estar associado basicamente a dois fatores: i) após a lavagem com álcool isopropílico podem-se ter sido adicionado à superfície do catalisador grupos hidroxilas que com a excitação UV formam radicais livres que contribuem para a decomposição do corante; e ii) com a lavagem e remoção do corante adsorvido podem-se ter sido expostos novos sítios para a reação catalítica ocorrer, através de um aumento da área superficial, por exemplo.

No entanto, é importante destacar que a perda de massa entre os experimentos foi relativamente grande, em torno de 50% e, por isso, ciclos adicionais de reuso do catalisador não foram realizados. Dessa maneira, é possível apenas afirmar que durante os três primeiros ciclos de utilização do catalisador o material sintetizado neste trabalho a 200°C durante 30 min teve bom desempenho fotocatalítico.

A Figura 6.19 apresenta o cromatograma e o espectro de massa da solução contendo alaranjado de metila ($m/z = 304$) antes do processo de degradação via fotocatalise para comparação com os resultados obtidos a partir das alíquotas da solução retiradas durante a reação de degradação.

Os resultados referentes a esta parte do trabalho mostram que a descoloração da solução contendo alaranjado de metila durante e após a reação de fotocatalise utilizando TiO_2 preparado a 200°C por 30 min está de fato relacionada ao processo de transformação da molécula do corante em no mínimo outra estrutura menor e não com algum processo de adsorção, como pode ser observado nas Figuras 6.20 e 6.21.

De acordo com a Figura 6.20, é possível observar o aparecimento de outro pico no cromatograma após o início da reação de degradação. Esse pico é referente a uma estrutura, denominada neste momento por composto *b*, com tempo de retenção menor do que o tempo de retenção do alaranjado de metila (composto *a*).

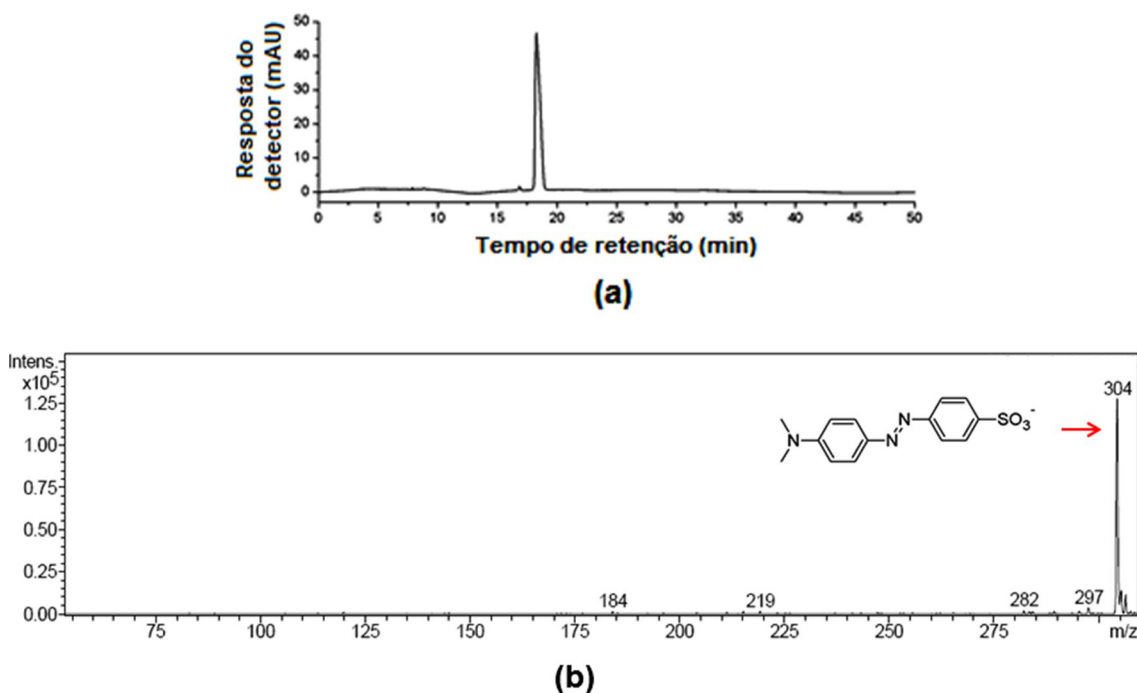


Figura 6.19 – Cromatograma do alaranjado de metila (a) e seu respectivo espectro de massas (b).

Pode-se observar também, a partir da Figura 6.20b-d, que as intensidades dos picos dos compostos *a* e *b* diminuem significativamente com o decorrer da reação de fotocatalise ao ponto de não serem detectadas pelo cromatógrafo ao final do processo.

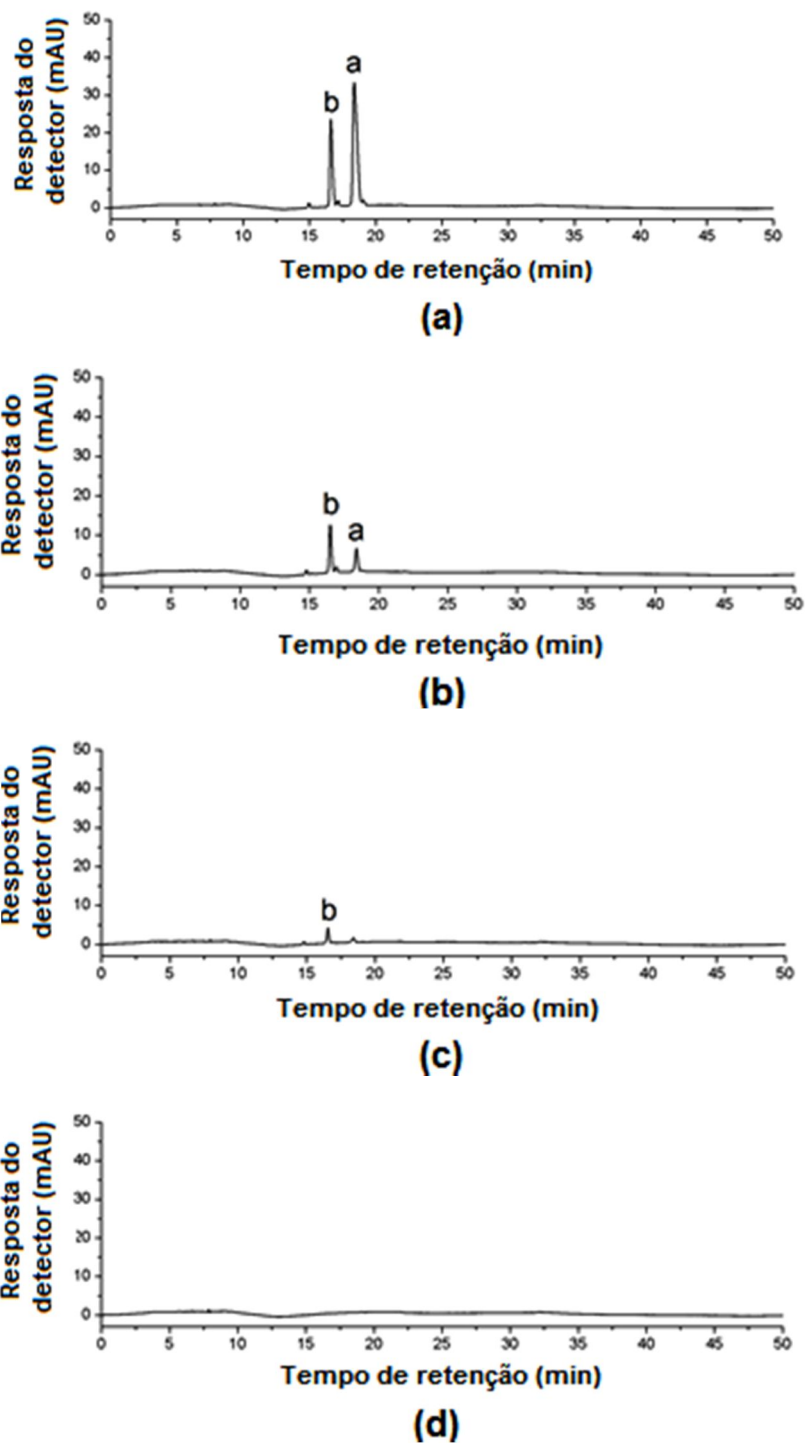
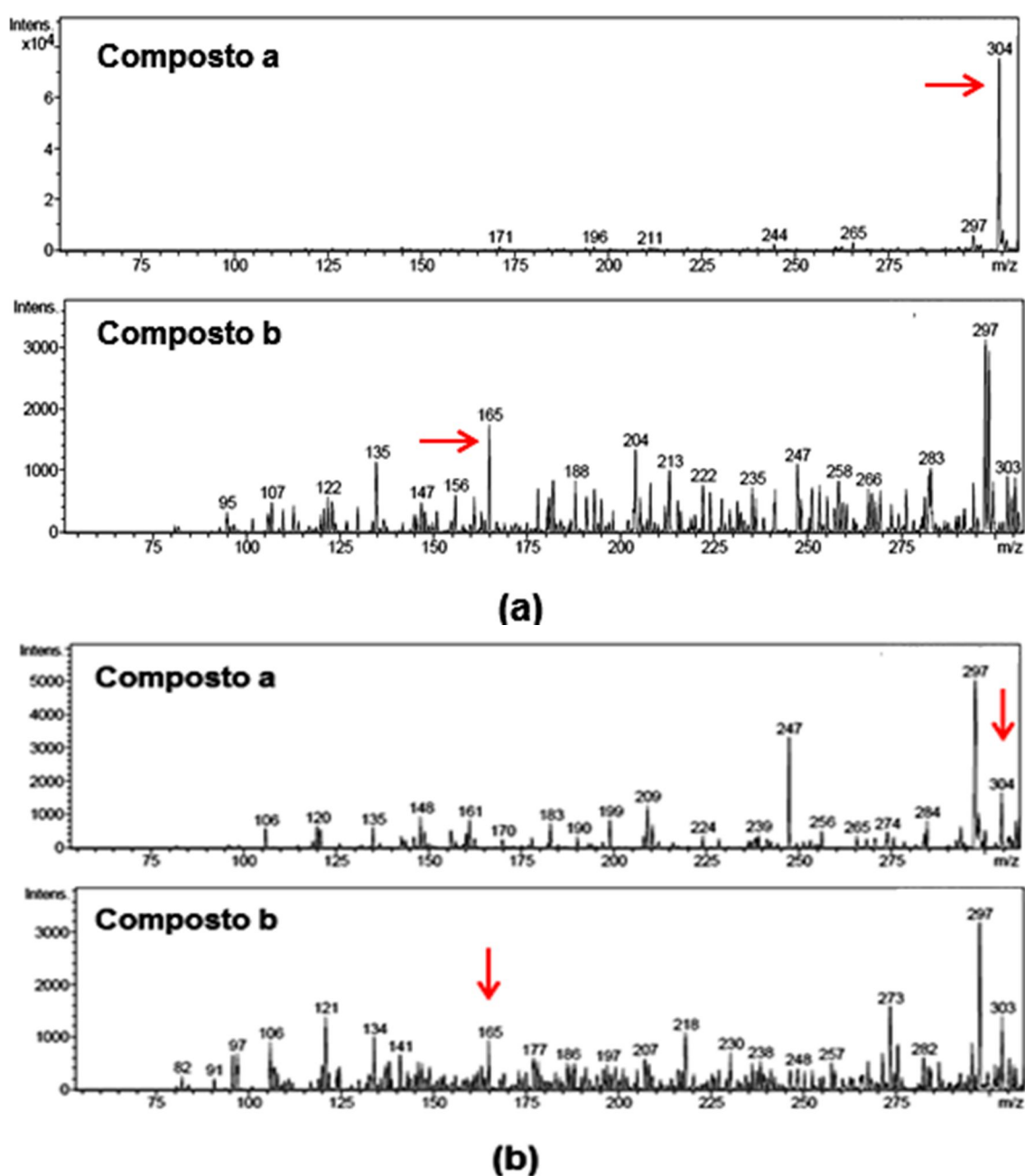


Figura 6.20 – Cromatogramas das alíquotas contendo solução de alaranjado de metila retiradas aos (a) 15 min, (b) 60 min e (c) 75 min de reação e (d) ao final do teste de degradação fotocatalítica do corante utilizando as amostras de TiO_2 sintetizadas a 200°C durante 30 min.

Sendo assim, pode-se assumir que o processo de degradação do alaranjado de metila utilizando TiO_2 produzido no presente trabalho foi efetivo, pois as

quantidades dos compostos *a* e *b* após o término da reação foram inferiores ao limite de detecção do aparelho, que é definido, por sua vez, como três vezes o ruído da sua linha de base (LEMOS; SANTOS; SANTOS, 2010).

A Figura 6.21 apresenta os espectros de massas das alíquotas retiradas da solução contendo alaranjado de metila durante o processo de fotocatalise. Como pode ser observado, o íon molecular com m/z igual a 165, correspondente ao composto *b*, refere-se ao subproduto de reação conhecido como N,N dimetil-4-nitroanilina.



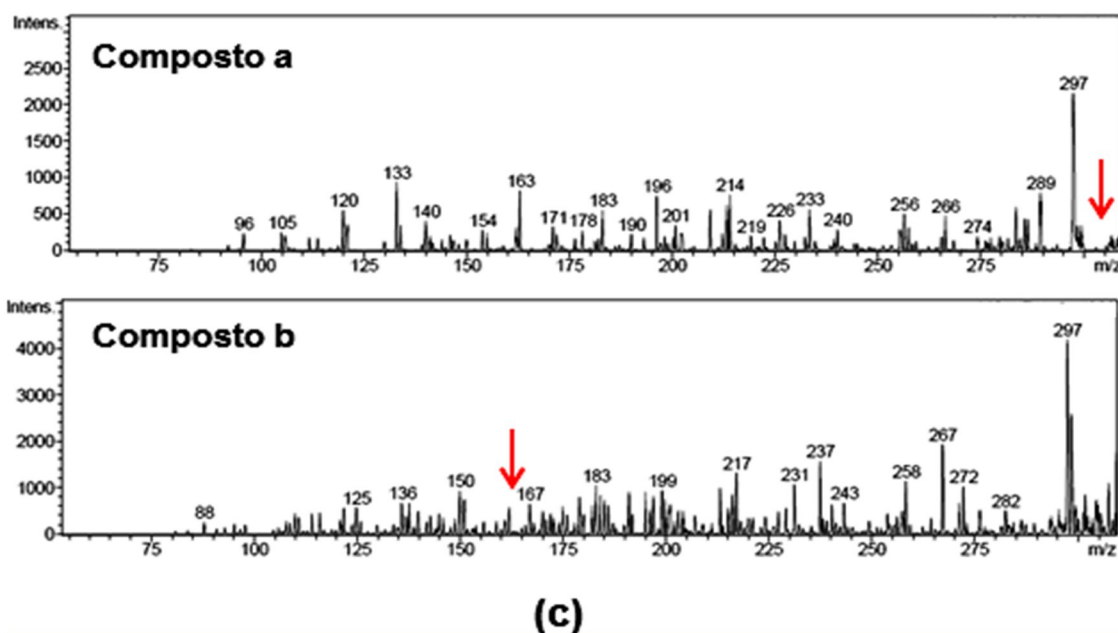


Figura 6.21 – Espectros de massas das alíquotas contendo solução de alaranjado de metila retiradas aos (a) 15 min e (b) 75 min de reação e (c) ao final do teste de degradação fotocatalítica do corante utilizando as amostras de TiO_2 sintetizadas a 200°C durante 30 min.

Os demais íons presentes observados na Figura 6.21 são provavelmente decorrentes dos compostos constituintes da coluna empregada durante a análise e de impurezas presentes na fase móvel, conforme pode ser visto na Figura C.3 (Apêndice C). A Figura C.3 apresenta o perfil de espectro de massas dos compostos presentes quando nenhuma amostra está sendo analisada, apenas a fase móvel.

A Figura 6.22 apresenta as estruturas moleculares do (a) alaranjado de metila e do (b) N,N dimetil-4-nitroanilina.

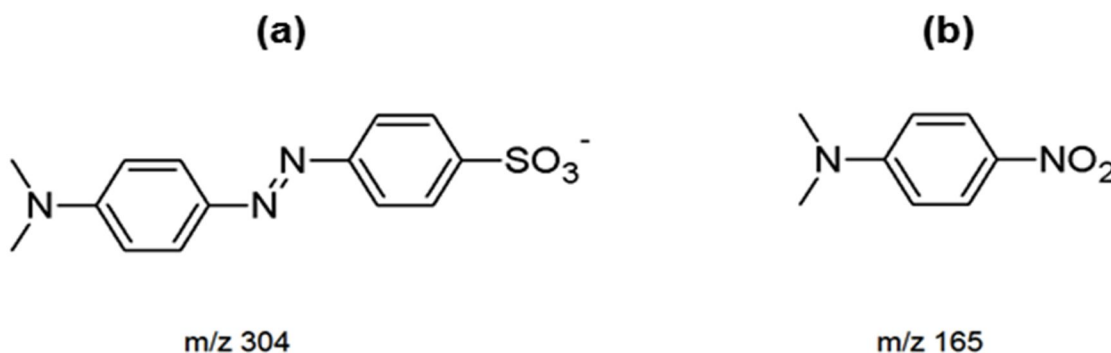


Figura 6.22 – Estruturas moleculares dos compostos (a) alaranjado de metila e (b) N,N dimetil-4-nitroanilina.

De maneira geral, esses resultados ajudam a compreender melhor porque a eficiência fotocatalítica da amostra de TiO_2 , avaliada em três ciclos de reuso, não foi reduzida, por exemplo, por envenenamento do catalisador que, dentre várias razões, pode ser causado pela adsorção de moléculas produzidas em alguma etapa reacional da fotocatalise. Isso porque, a princípio, os compostos presentes durante a catálise encontram-se em quantidades negligenciáveis ao final da reação como resultado de um processo efetivo de degradação do corante.

6.2 Efeito do pH de tratamento térmico

A Figura 6.23 apresenta os padrões de DRX das amostras sintetizadas a 200°C e tratadas termicamente em diferentes pHs (1, AD e 14). É possível observar picos da fase anatase (PDF 00-001-0562) para todas as amostras sem nenhum traço de outra fase de TiO_2 .

Os resultados revelam que TiO_2 na fase anatase pura e cristalina foi preparado com sucesso a partir da combinação da rota OPM com tratamento solvotermal assistido por microondas independente do pH das soluções.

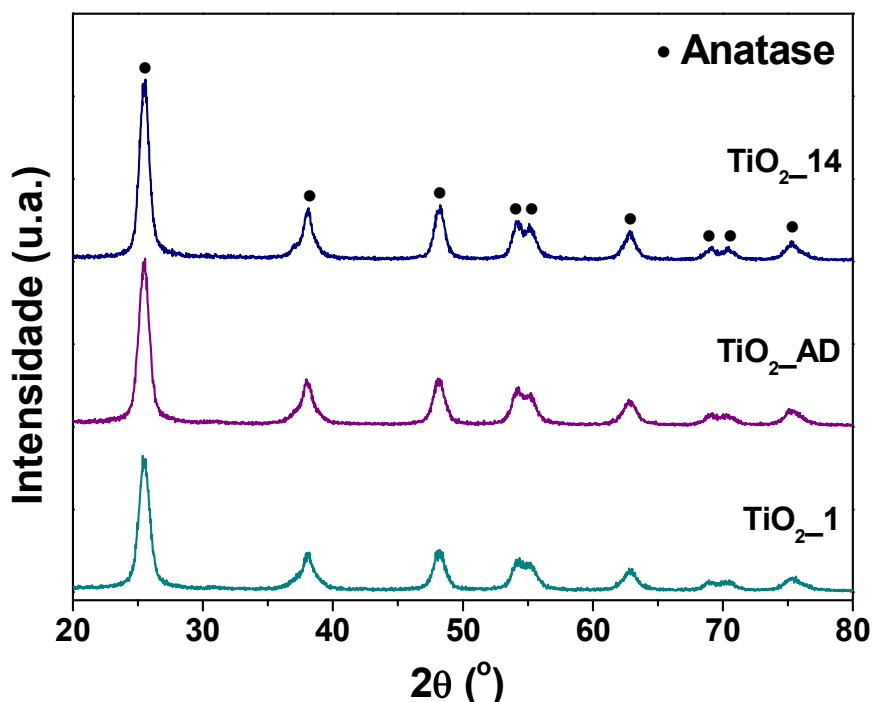


Figura 6.23 – Padrões de DRX das amostras sintetizadas a 200°C e tratadas termicamente em diferentes pHs.

A Figura 6.24 apresenta as imagens por MEV das amostras tratadas termicamente em diferentes pHs. Como pode ser observado nas imagens, todos os pós, independente do pH do tratamento solvotermal, apresentam microestruturas similares com grandes aglomerados de tamanhos irregulares e com formas complexas.

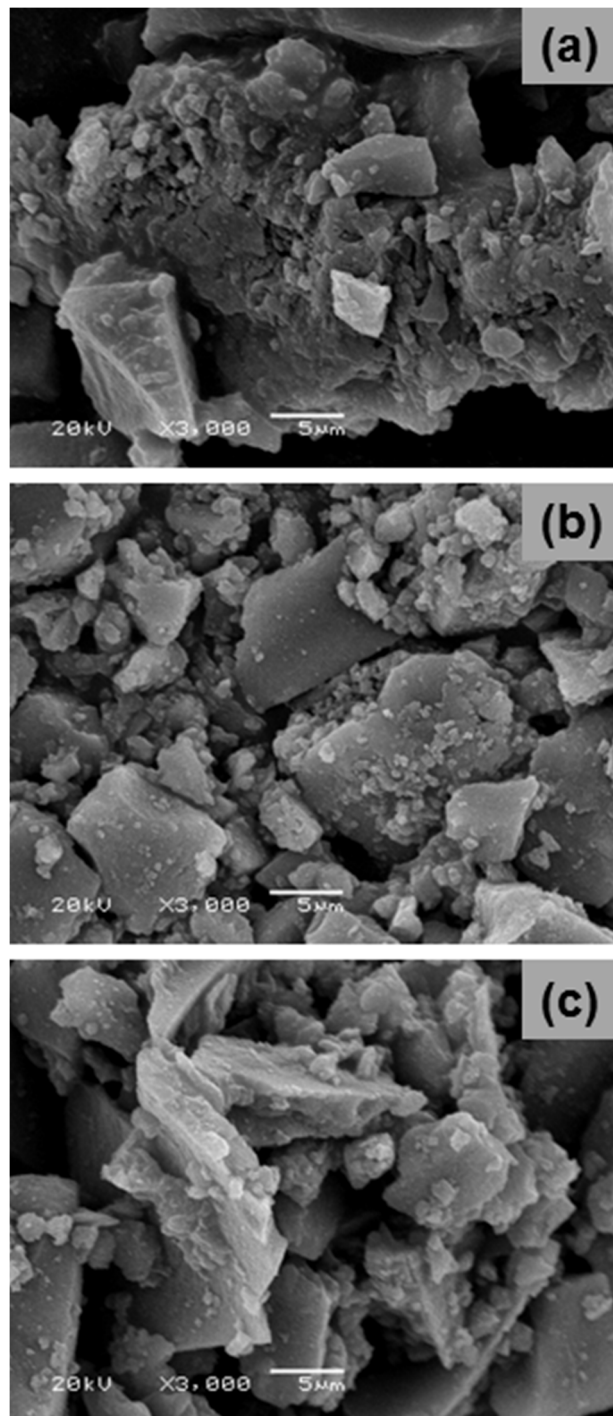


Figura 6.24 – Imagens por MEV das amostras sintetizadas a 200°C e tratadas termicamente em diferentes pHs (a) TiO_2 _1, (b) TiO_2 _AD e (c) TiO_2 _14.

Em relação ao efeito do pH do tratamento térmico na área superficial das amostras preparadas, pode-se inferir que o aumento do pH atuou diminuindo a área superficial do pó preparado (Tabela 6.4).

Tabela 6.4 – Tamanho de partícula primária e área superficial das amostras de TiO₂ sintetizadas a 200°C em diferentes pHs reacionais.

Amostra	Tamanho de partícula primária (nm)	Área superficial específica (m²/g)
TiO ₂ _1	10,9	157,8
TiO ₂ _AD	11,3	144,6
TiO ₂ _14	14,2	117,5

Uma das possíveis explicações para a diminuição da área superficial da amostra tratada termicamente em pH 14 é a presença dos íons Na⁺ nos poros do material (MANIQUE, 2015).

Os valores expressos na Tabela 6.4 indicam que quando há aumento da área superficial específica do material, há uma diminuição do tamanho de cristalito, em concordância com o reportado na literatura (TSHABALALA *et al.*, 2016). De acordo com Zhang e colaboradores (2007), o tamanho de partícula aumenta com o aumento do valor do pH, pois a média do número de íons H⁺ em solução ao redor das estruturas contendo titânio é maior em meios reacionais com pH baixo. Sendo assim, as estruturas contendo titânio estarão mais afastadas umas das outras, em decorrência da repulsão ocasionada pela presença dos íons H⁺. Logo, essas estruturas têm seus processos de nucleação e crescimento de cristais suprimidos, o que leva à formação de cristalitos menores. Em valores altos de pH, as estruturas contendo titânio não se encontram tão distantes entre si, pois existiria menos força repulsiva no meio. Consequentemente, o processo de crescimento dos cristais não é fortemente inibido e cristalitos maiores são formados.

As imagens por MET apresentadas na Figura 6.25 revelam que as partículas primárias das amostras encontram-se formando agregados, possuem geometria esférica e tamanho médio entre 10,9 a 14,2 nm (Tabela 6.4).

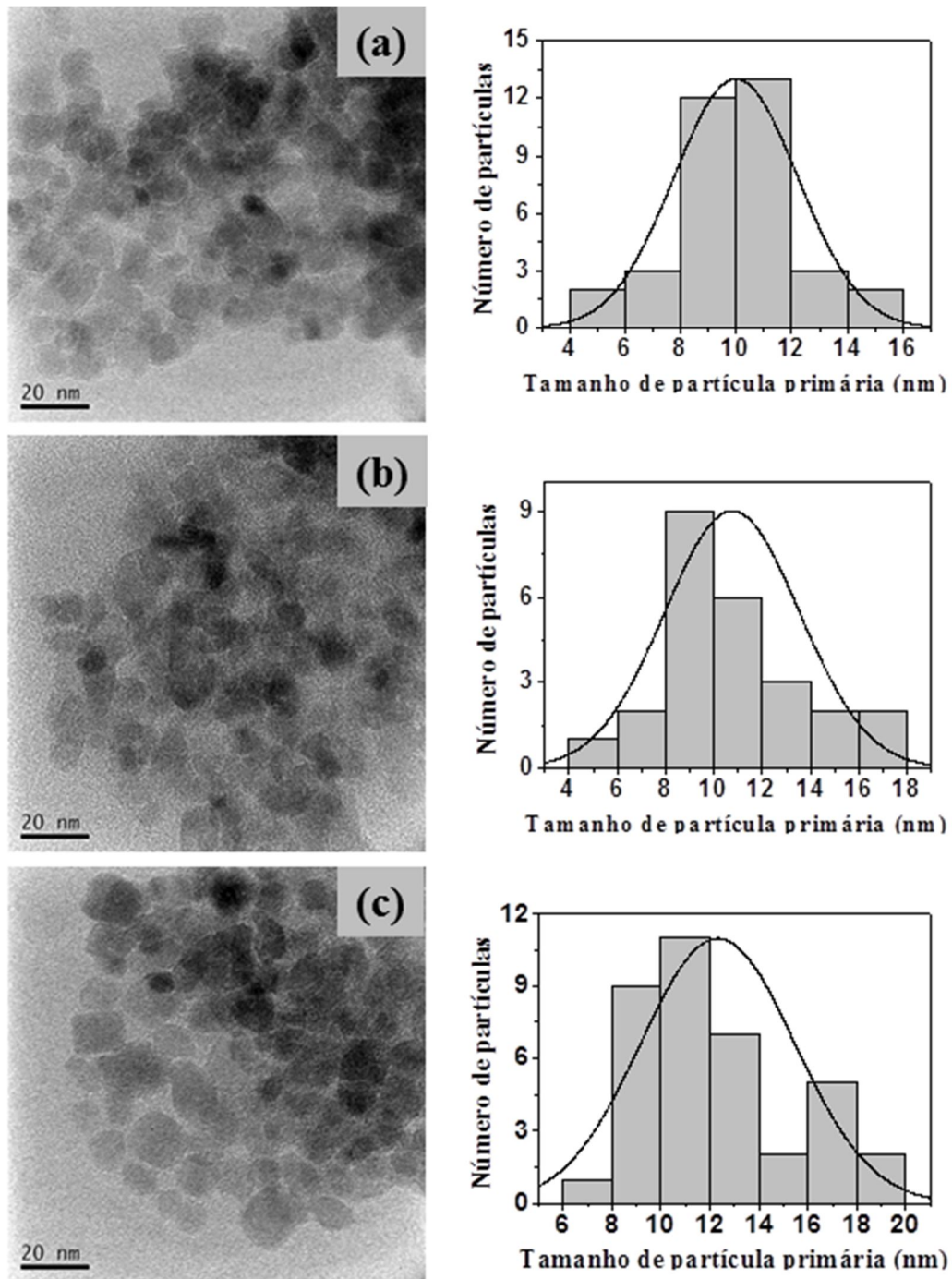


Figura 6.25 – Imagens por MET e distribuição de tamanhos de partícula primária das amostras sintetizadas a 200°C e tratadas termicamente em diferentes pHs (a) TiO₂_1, (b) TiO₂_AD e (c) TiO₂_14.

A Figura 6.26 mostra o espectro de fotoluminescência das amostras de TiO₂ tratadas termicamente em diferentes pHs. Como pode ser observado, as

nanoestruturas tratadas termicamente em pH ácido (TiO₂_1) exibiram menores intensidades fotoluminescentes quando comparada com as demais amostras.

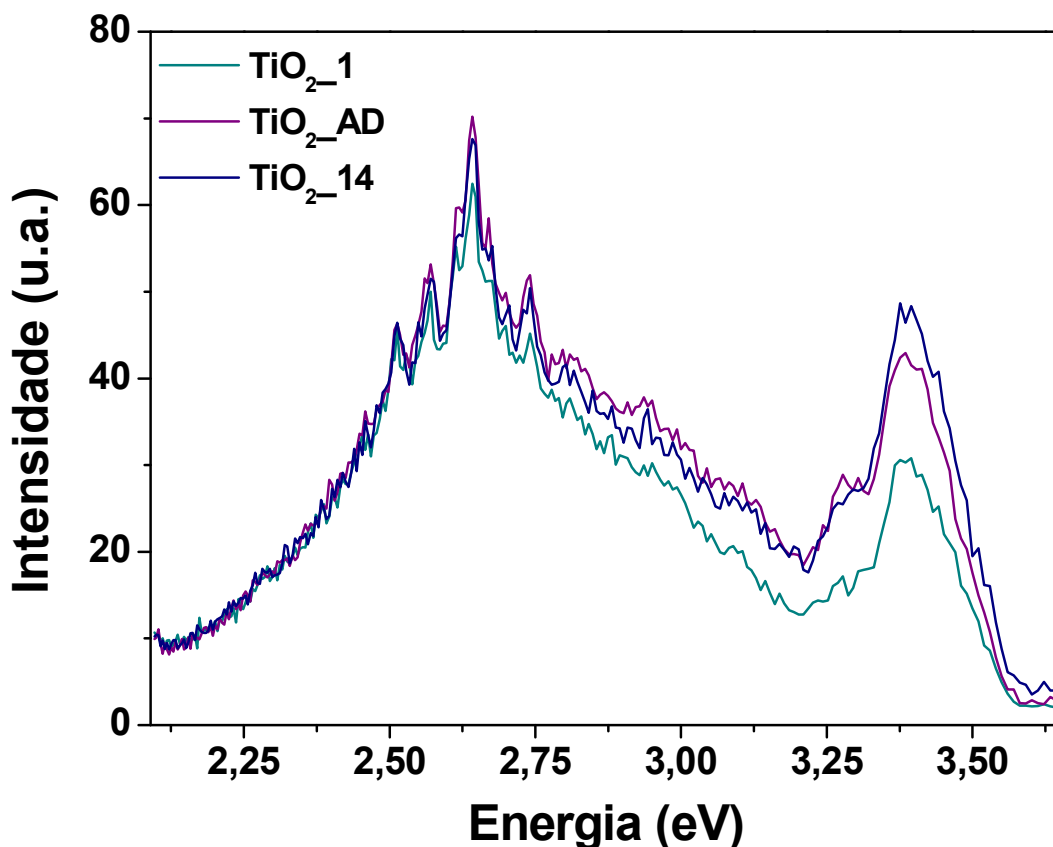


Figura 6.26 – Espectros de fotoluminescência (300 nm) das amostras de TiO₂ sintetizadas a 200°C e tratadas termicamente em diferentes pHs.

De acordo com a literatura, o espectro de fotoluminescência torna-se menos intenso com o aumento da concentração de íons H⁺ no processo de síntese (WANG *et al.*, 2012; HE *et al.*, 2016) provavelmente porque as modificações ácidas em TiO₂ favorecem a separação mais eficiente dos portadores de cargas.

Esse efeito pode ser explicado pelo fato de que a protonação da superfície do TiO₂ diminui a recombinação do par elétron-lacuna como resultado da interação eletrostática entre o elétron e os prótons presentes na superfície do óxido (WANG; ZHOU, 2009).

Os espectros de reflectância difusa das amostras tratadas termicamente em diferentes pHs são mostrados na Figura 6.27. Os resultados para as energias de

band gap dessas amostras mostram que, para a amostra TiO₂_1, o *band gap* é igual 3,1 e, por isso, esse pó pode absorver luz na região visível do espectro eletromagnético (400 nm).

As demais amostras apresentam *band gap* igual a 3,2, não se diferenciando, portanto, do valor esperado para o óxido na fase anatase.

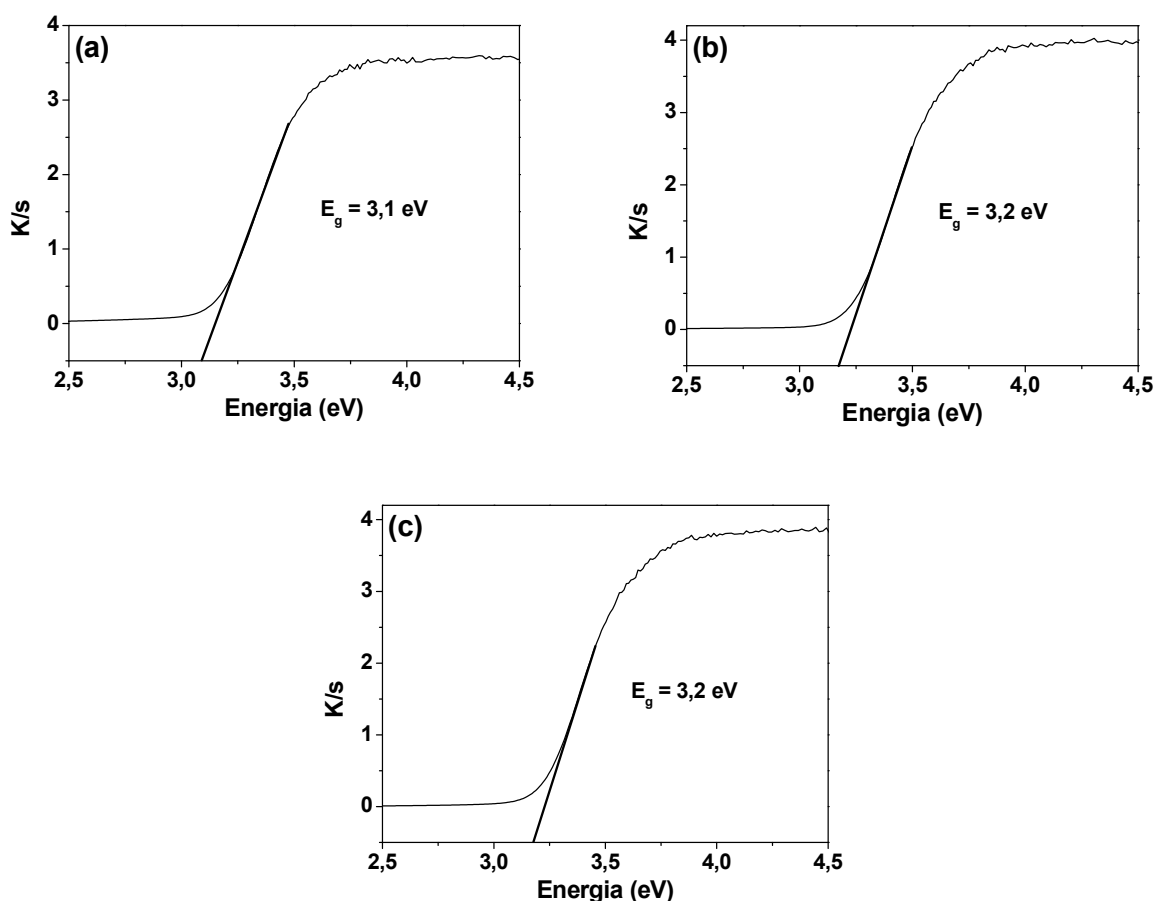


Figura 6.27 – Espectros de reflectância difusa para estimação da energia de *band gap* das amostras de TiO₂ sintetizadas a 200°C tratadas termicamente em diferentes pHs (a) TiO₂_1, (b) TiO₂_AD e (c) TiO₂_14.

6.2.1 Atividade fotocatalítica

A Figura 6.28 apresenta a degradação fotocatalítica do alaranjado de metila sob luz UV, utilizando as amostras tratadas termicamente em diferentes pHs e o TiO₂ P25. A fotodegradação do corante sem a presença de catalisador também é mostrada na Figura 6.28.

A partir das curvas de degradação do alaranjado de metila, pode-se concluir primeiramente que, após 120 min de reação sem catalisador, a diminuição da concentração do corante é negligenciável (aproximadamente 5%).

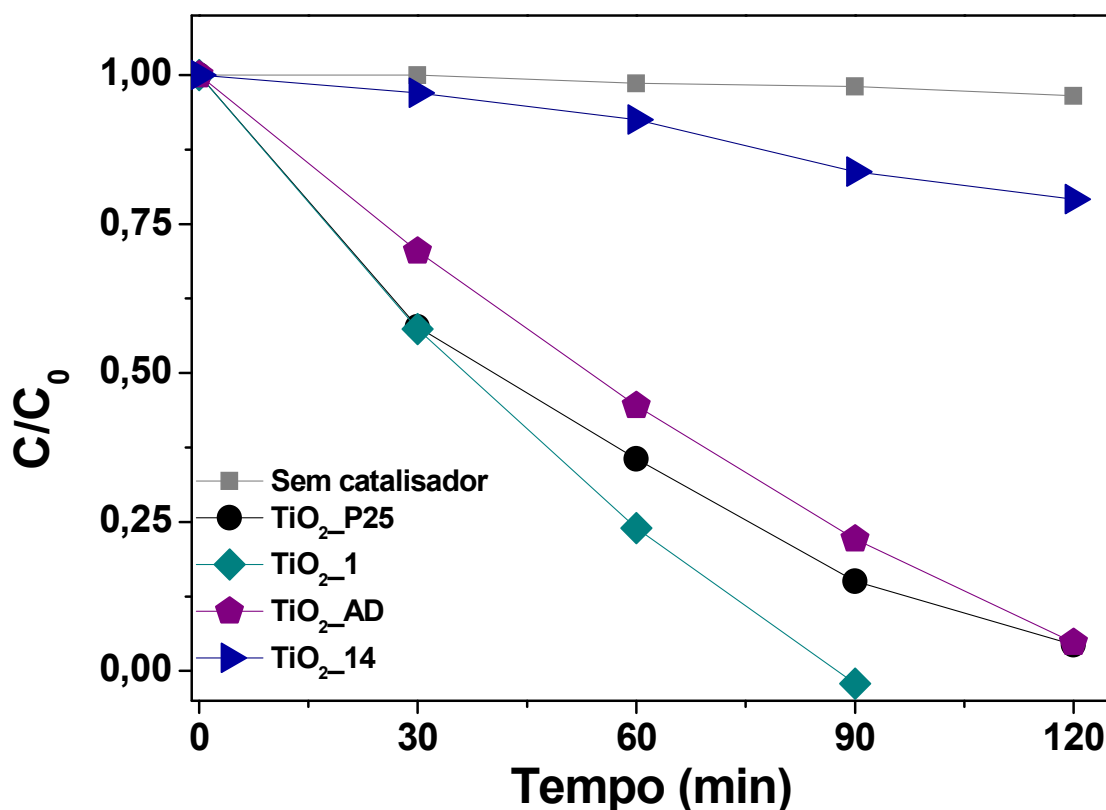


Figura 6.28 – Atividade fotocatalítica das amostras de TiO₂ sintetizadas a 200°C e tratadas termicamente em diferentes pHs e decomposição do alaranjado de metila na ausência de catalisador.

A amostra tratada termicamente em condição ácida apresentou melhor desempenho fotocatalítico quando comparada com as demais amostras, incluindo o TiO₂ P25. Esses resultados são interessantes porque nenhum tratamento térmico posterior foi necessário para atingir tal eficiência fotocatalítica, que nesse caso foi superior à do óxido comercial.

Basicamente, o desempenho fotocatalítico da amostra TiO₂_1 está relacionado com a acidez da superfície do catalisador. Em geral, a protonação da superfície como resultado da diminuição do pH do sistema possui um importante

papel na atividade fotocatalítica porque favorece a adsorção de compostos orgânicos e algumas espécies reativas (PRABHU *et al.*, 2014).

Uma vez que o corante alaranjado de metila é um composto aniônico, sua afinidade pela superfície do catalisador é aumentada com o aumento das cargas positivas no óxido. No experimento utilizando a amostra TiO₂_1, a concentração do corante foi reduzida 100% após 90 min de reação.

O desempenho fotocatalítico da amostra TiO₂_AD é comparável ao do TiO₂ P25, ambos os materiais reduziram quase que completamente a concentração do corante em 120 min de reação.

Por outro lado, as nanoestruturas TiO₂_14 exibiram o pior desempenho fotocatalítico, pois a concentração do alaranjado de metila foi reduzida em aproximadamente 20% após 120 min de reação.

Sabendo que o processo fotocatalítico é fortemente dependente do contato entre o composto a ser degradado e a superfície do catalisador, a baixa atividade fotocatalítica da amostra TiO₂_14 pode ser atribuída ao aumento das cargas negativas ligadas à sua superfície em função do aumento do pH (PRABHU *et al.*, 2014). As cargas negativas presentes na superfície do óxido repelem, por sua vez, as moléculas do corante, diminuindo, assim, o contato entre moléculas e, conseqüentemente, a atividade fotocatalítica do catalisador.

É também importante ressaltar que materiais com maiores áreas superficiais exibem melhores comportamentos fotocatalíticos, e essa amostra, em particular, apresentou o menor valor para essa característica física quando comparada com as demais amostras avaliadas nesta parte do trabalho.

6.2.2 Produção de hidrogênio via *water splitting*

De acordo com a Figura 6.29, é possível observar a evolução da produção de gás H₂ utilizando as amostras de TiO₂ sintetizadas a 200°C e tratadas termicamente em diferentes pHs. Esses resultados mostram que a amostra tratada termicamente em água deionizada pura (TiO₂_AD) apresentou o melhor desempenho fotocatalítico para produção de H₂.

Em um trabalho sobre utilização de etanol e TiO_2 dopado com platina na produção de H_2 , Patsoura, Kondarides e Verykios (2007) constataram que o pH da solução tem influência na quantidade de gás produzido. Segundo os autores, os resultados obtidos mostraram que meios reacionais neutros ou básicos favorecem melhor a produção de H_2 , isso porque o aumento da concentração de grupos OH^- fisorvidos na superfície do catalisador pode colaborar positivamente para a produção do gás.

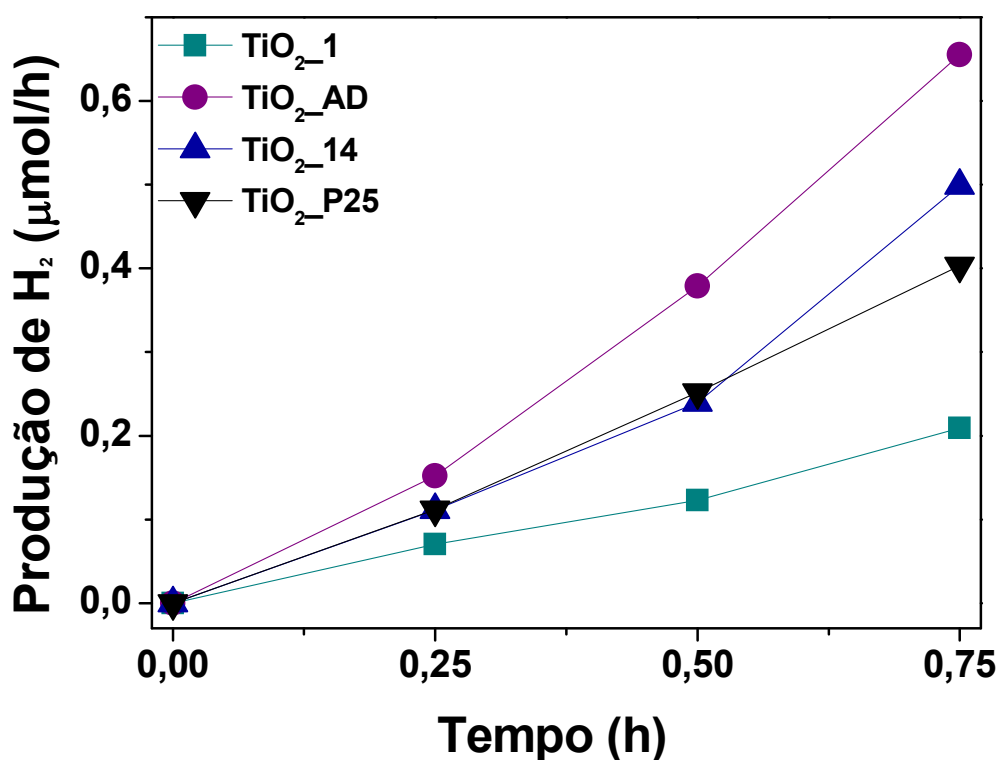


Figura 6.29 – Evolução da produção de H_2 das amostras de TiO_2 sintetizadas a 200°C e tratadas termicamente em diferentes pHs e de TiO_2 P25.

De acordo com a literatura, os grupos OH^- presentes na superfície do catalisador podem participar dos processos de trapeamento das lacunas e das reações de transferência das cargas entre o semicondutor e a solução do eletrólito, o que, conseqüentemente, leva à diminuição da taxa de recombinação entre o par elétron-lacuna (PATSOURA; KONDARIDES; VERYKIOS, 2006, 2007).

Baseado nisso, pode-se assumir que, neste trabalho, o aumento do pH do tratamento térmico das amostras pode ter contribuído para o aumento dos grupos OH^- na superfície do catalisador e, por isso, os pós tratados no pH da água deionizada e no pH 14 produziram as maiores quantidades de H_2 quando comparados com os demais materiais investigados.

A produção de H_2 por quantidade de catalisador pode ser observada na Figura 6.30. A diminuição na produção de H_2 observada para a amostra TiO_2_{14} , quando comparada com amostra TiO_2_{AD} , está provavelmente relacionada com a diminuição da área superficial da amostra, que, como mencionado anteriormente, pode ser explicada pela presença de íons Na^+ nos poros do material.

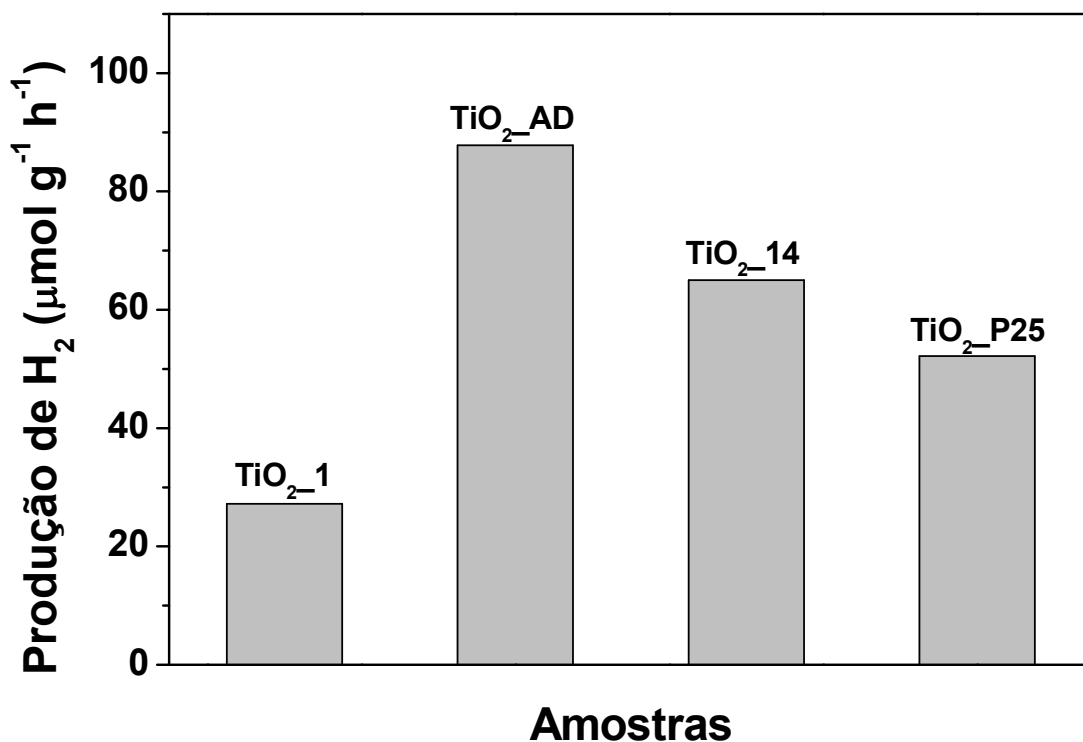


Figura 6.30 – Produção de H_2 por grama de catalisador das amostras de TiO_2 sintetizadas a 200°C e tratadas termicamente em diferentes pHs e de TiO_2 P25.

É importante mencionar que as amostras TiO_2_{AD} e TiO_2_{14} apresentaram melhores desempenhos fotocatalíticos para produção de H_2 quando comparadas à atividade fotocatalítica de TiO_2 P25. Esses resultados podem ser considerados bons

porque não foi necessário tratar termicamente os pós ou dopá-los com algum metal para torná-los mais ativos do que o óxido comercial disponível e bastante utilizado com sucesso nos processos de catálise.

7 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, pode-se inferir as seguintes conclusões:

- Foi possível sintetizar nanoestruturas de TiO_2 na fase anatase a partir da combinação entre a rota OPM e o tratamento solvotermal assistido por microondas nas temperaturas 150°C e 200°C independente do tempo utilizado.
- As amostras sintetizadas a 100°C apresentaram maior quantidade de fase amorfa (análise de DRX) e de material orgânico oriundo dos precursores empregados (ATG).
- Os pós sintetizados em 150°C e 200°C tiveram perda de massa máxima em torno de 10%, independente do tempo investigado.
- Não houve variação significativa da morfologia dos pós sintetizados a 150°C e a 200°C em função da variação da temperatura e do tempo de processo.
- Todas as amostras sintetizadas a 150°C e a 200°C apresentaram atividade fotocatalítica na degradação do corante alaranjado de metila. As partículas preparadas a 200°C apresentaram, por sua vez, atividades fotocatalíticas mais homogêneas nos testes de reprodutibilidade.
- Os pós preparados a 200°C apresentaram atividade fotocatalítica comparável à atividade fotocatalítica do TiO_2 P25.
- As amostras sintetizadas a 200°C e tratadas termicamente em diferentes pHs apresentaram apenas a fase anatase, independente do pH da solução do tratamento térmico.
- Apesar do pH do tratamento térmico não ter influenciado significativamente na morfologia das amostras preparadas, os resultados referentes à determinação das áreas superficiais das mesmas mostraram que a amostra preparada em pH 14 apresentou uma área superficial menor. A presença dos íons Na^+ nos poros do material preparado em meio básico provavelmente seja a causa da diminuição da área superficial.

- A amostra sintetizada em meio ácido apresentou menor intensidade fotoluminescente quando comparada com as intensidades das demais amostras. De acordo com a literatura, isso pode estar relacionado com o fato de que os prótons presentes na superfície da amostra preparada em pH 1 atuam diminuindo a recombinação do par elétron-lacuna e, por consequência, aumentam o tempo de vida dos portadores de cargas.
- Os pós tratados termicamente em diferentes pHs apresentaram atividade fotocatalítica para degradação do corante, sendo a amostra tratada em pH 1 a com melhor desempenho fotocatalítico. A amostra TiO₂_AD e o TiO₂ P25 degradaram quase que completamente a solução contendo o corante em 120 min de reação. Resultado não observado quando a amostra TiO₂_14 foi utilizada, uma vez que apenas 20% da concentração do corante foi reduzida após 120 min de experimento.
- As amostras sintetizadas nas duas etapas do trabalho apresentaram valores para o *band gap* próximos ao valor característico do *band gap* para o TiO₂, 3,2 eV.
- Os resultados referentes às análises por cromatografia e por espectrometria de massa mostraram que a degradação do corante utilizando amostra sintetizada a 200°C por 30 min foi efetiva, pois, ao final da reação, não foi possível detectar as intensidades dos picos referentes aos compostos observados durante a reação de fotocatalise.
- As amostras tratadas termicamente em diferentes pHs apresentaram atividade fotocatalítica para produção de gás H₂ via *water splitting*. Nesse caso, as amostras preparadas em meio neutro e básico produziram as maiores quantidades do gás, superando a produção de H₂ quando o óxido comercial foi utilizado.
- Diante desses resultados, a combinação entre a rota OPM e o tratamento solvotermal assistido por microondas figura como uma alternativa viável para a síntese de nanoestruturas de TiO₂ com alta eficiência fotocatalítica para degradação do alaranjado de metila e para a produção de gás hidrogênio. Algumas amostras sintetizadas neste trabalho obtiveram desempenho fotocatalítico comparável e algumas vezes superior ao do TiO₂ P25, e esses

resultados podem ser considerados satisfatórios visto que as amostras não foram submetidas a alguma etapa de calcinação ou dopagem com metais.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados apresentados nesta tese, pode-se propor como trabalhos futuros:

- Síntese de nanoestruturas de TiO_2 via rota OPM combinada com tratamento solvotermal assistido por microondas em temperaturas intermediárias entre 150°C e 200°C ;
- Investigação aprofundada de métodos de recuperação do catalisador em pó a fim de melhorar a taxa de perda do material entre os experimentos de fotocatalise;
- Utilização de outros compostos orgânicos nos processos de degradação;
- Síntese de nanoestruturas com morfologias diferentes a partir da variação da concentração de base ou ácido presente no meio reacional.

9 REFERÊNCIAS

ALEMANY, L. J. *et al.* Morphological and structural characterization of a titanium dioxide system. **Materials Characterization**, v. 44, p. 271-275, 2000.

ALVES, A. K. **Obtenção de micro e nanofibras de TiO₂ por *electrospinning*: caracterização de propriedades e atividade fotocatalítica.** Porto Alegre: UFRGS, 2008. 118 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2008.

BAHNEMANN, W.; MUNEEER, M.; HAQUE, M. M. Titanium dioxide-mediated photocatalysed degradation of few selected organic pollutants in aqueous suspensions. **Catalysis Today**, v. 124, p. 133-148, 2007.

AVANSI JUNIOR, W. *et al.* Vanadium-doped TiO₂ anatase nanostructures: the role of V in solid solution formation and its effect on the optical properties. **CrystEngComm**, v. 16, p. 5021-5027, 2014.

BAKAR, S. A.; RIBEIRO, C. An insight toward the photocatalytic activity of S doped 1-D TiO₂ nanorods prepared via novel route: as promising platform for environmental leap. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 412, p. 78-92, 2016.

BENSTAALI, B. *et al.* Plasma-chemical and photo-catalytic degradation of methyl orange. **Internacional Journal of Environment and Waste Management**, v. 11, p. 158-177, 2013.

BRAGA, A. N. S. *et al.* Síntese de zeólitas pelo método hidrotérmico assistido por microondas: Uma revisão da literatura. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.7, n. 3, p. 215-220, 2012.

BYRAPPA, K.; ADSCHIRI, T. Hydrothermal technology for nanotechnology. **Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials**, v. 53, p. 117-166, 2007.

CAMARGO, E. R.; DANCINI, M. G.; KAKIHANA, M. The oxidant peroxo method (OPM) as a new alternative for the synthesis of lead-based and bismuth-based oxides. **Journal of Materials Research**, v. 29, p. 131-138, 2014.

CARVALHO, K. T. G. **Síntese e modificação de óxidos de nióbio para o uso como catalisadores em reações de oxidação: estudos por cálculos teóricos e evidências experimentais.** 2009. 87 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2009.

CASTRO, I. A.; AVANSI JUNIOR, W.; RIBEIRO, C. WO₃/TiO₂ heterostructures tailored by the oriented attachment mechanism: insights from their photocatalytic properties. **CrystEngComm**, v. 16, p. 1514-1524, 2014.

CHANG, S. M.; LIU, W. S. Surface doping is more beneficial than bulk doping to the photocatalytic activity of vanadium-doped TiO₂. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 101, p. 333-342, 2011.

CHANG, J. A. *et al.* Morphological and phase evolution of TiO₂ nanocrystals prepared from peroxotitanate complex aqueous solution: influence of acetic acid. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 182, p. 749-756, 2009.

CHEN, D.; JIAO, X. Hydrothermal synthesis and characterization of Bi₄Ti₃O₁₂ powders from different precursors. **Materials Research Bulletin**, v. 36, p. 355-363, 2001.

CHEN, P. *et al.* Microwave-assisted hydrothermal synthesis of TiO₂ spheres with efficient photovoltaic performance for dye-sensitized solar cells. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 15, p. 1-11, 2013.

CHEN, X.; MAO, S. S. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. **Chemical Reviews**, v. 107, p. 2891-2959, 2007.

CHEN X. *et al.* Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation. **Chemical Reviews**, v 110, p. 6503-6570, 2010.

CUI, L. *et al.* Facile microwave-assisted hydrothermal synthesis of TiO₂ nanotubes. **Materials Letters**, v. 75 p. 175-178, 2012.

DAGHRIR, R.; DROGUI, P.; ROBERT, D. Modified TiO₂ for environmental photocatalytic applications: a review. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, p. 3581-3599, 2013.

DA DALT, S.; ALVES, A. K.; BERGMANN, C. P. Photocatalytic degradation of methyl orange dye in water solutions in the presence of MWCNT/TiO₂ composites. **Materials Research Bulletin**, v. 48, p. 1845-1650, 2013.

DANESHVAR, N.; SALARI, D.; KHATAEE, A. R. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 157, p. 111-116, 2003.

DUTTA, S. *et al.* Kinetic study of adsorption and photo-decolorization of Reactive Red 198 on TiO₂ surface. **Chemical Engineering Journal**, v. 155, p. 674-679, 2009.

ESPINDOLA, J. S. **Produção fotocatalítica de hidrogênio a partir de soluções de etanol e água**. 2010. 114 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, v. 238, p. 37-38, 1972.

GERVEN, T. V. *et al.* A review of intensification of photocatalytic processes. **Chemical Engineering and Processing**, v. 46, p. 781-789, 2007.

GONÇALVES, R. V. **Síntese e aplicação de nanotubos de óxido de tântalo fabricados por anodização: um promissor fotocatalisador para fotogeração de hidrogênio** 2012 137 f. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

GUPTA, B. *et al.* TiO₂ modification by gold (Au) for photocatalytic hydrogen (H₂) production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.58, p. 1366-1375, 2016.

HE, Z. *et al.* Enhancement of photocatalytic reduction of CO₂ to CH₄ over TiO₂ nanosheets by modifying with sulfuric acid. **Applied Surface Science**, v. 364, p. 416-427, 2016.

HSU, C. *et al.* Anatase TiO₂ nanobelts with plasmonic Au decoration exhibiting efficient charge separation and enhanced activity. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 613, p. 117–121, 2014.

JIANG, H. *et al.* Microwave-assisted hydrothermal synthesis of Nd, N, and P tri-doped TiO₂ from TiCl₄ hydrolysis and synergetic mechanism for enhanced photoactivity under simulated sunlight irradiation. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 40, p. 822-831, 2015.

JING, D. *et al.* Efficient solar hydrogen production by photocatalytic water splitting: From fundamental study to pilot demonstration. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 7087–7097, 2010.

JHO, J. H. *et al.* Synthesis and photocatalytic property of a mixture of anatase and rutile TiO₂ doped with Fe by mechanical alloying process. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 459, p. 386–389, 2008.

KAKIHANA, M. *et al.* Application of water-soluble titanium complexes as precursors for synthesis of titanium-containing oxides via aqueous solution process. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 83, p. 1285-1308, 2010.

KOBAYASHI, M. *et al.* Hydrothermal synthesis of brookite-type titanium dioxide with snowflake-like nanostructures using a water-soluble citratoperoxotitanate complex. **Journal of Crystal Growth**, v. 337, p. 30-37, 2011.

KRIVTSOV, I. *et al.* A hydrothermal peroxo method for preparation of highly crystalline silica-titania photocatalysts. **Journal of Colloid Interface Science**, v. 444, p. 87-96, 2015.

KUBELKA, P.; MUNK. F. Tech Phys, Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche Z. **Technical Physics**, v. 12, p. 593–601, 1931.

KUBO, T. A new heteropolyacid with carbon as a heteroatom in a Keggin-like structure. **Nature**, v. 312, p. 537-538, 1984.

KUDO, A.; MISEKI Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. **Chemical Society Reviews**, v. 38, p. 253-278, 2009.

LAN, Y.; LU, Y.; REN, Z. Mini review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar applications. **Nano Energy**, v. 2, p. 1031-1045, 2013.

LEE, S. S. *et al.* Electrospun TiO₂/SnO₂ nanofibers with innovative structure and chemical properties for highly efficient photocatalytic H₂ generation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 10575-10584, 2012.

LEMOS, G. S.; SANTOS, J. S.; SANTOS, M. L. P. Validação do método para a determinação de 5-hidroximetilfurfural em mel por cromatografia líquida e sua influência na qualidade do produto. **Química Nova**, v. 33, p. 1682-1685, 2010.

LI, H. *et al.* Facile phase control for hydrothermal synthesis of anatase-rutile TiO₂ with enhanced photocatalytic activity. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 646, p. 380-386, 2015.

LI, Q. *et al.* Effects of hydrothermal conditions on the morphology and phase composition of synthesized TiO₂ nanostructures. **Physica B**, v. 445, p. 42-47, 2014.

LIU, Y. J. *et al.* Comparative examination of titania nanocrystals synthesized by peroxo titanate approach from different precursors. **Journal of Colloid Interface Science**, v. 322, p. 497-504, 2008.

LIU, N. *et al.* A review on TiO₂-based nanotubes synthesized via hydrothermal method: Formation mechanism, structure modification, and photocatalytic applications. **Catalysis Today**, v. 225, p. 34-51, 2014.

MANIQUE, M. **Síntese pelo método hidrotérmico de nanotubos de TiO₂ e sua caracterização microestrutural e como fotocatalisador na etapa de esterificação de ácidos graxos para a produção de biodiesel.** 2015. 85 f. Tese (Doutorado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

MELO, M. O.; SILVA, L. A. Photocatalytic Production of Hydrogen: an innovative use for biomass derivatives. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, p. 1399-1406, 2011.

MIAO, Y.; GAO, J. Preparation of {0 1 0}-faceted anatase TiO₂ nanocuboids from peroxotitanium complex solution. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 196, p. 372-378. 2012.

MIZUKOSHI, Y. *et al.* Immobilization of noble metal nanoparticles on the surface of TiO₂ by the sonochemical method: photocatalytic production of hydrogen from an aqueous solution of ethanol. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 14, p. 387-392, 2007.

MOELLMANN, J. *et al.* A DFT-D study of structural and energetic properties of TiO₂ modifications. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 24, p. 1-8, 2012.

MOURÃO, H. A. J. L. *et al.* Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala manométrica. **Química Nova**, v. 32, p. 2181-2190, 2009.

NAKATA, K.; FUJISHIMA, A. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 13, p. 169-189, 2012.

NESIC, J. *et al.* Preparation, characterization and photocatalytic of lanthanum and vanadium co-doped mesoporous TiO₂ for azo-dye degradation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 378, p. 67-75, 2013.

NI, M. *et al.* A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production. *Renew. Sustain Energy Review*, v. 11, p. 401-425, 2007.

NOGUEIRA, A. E. *et al.* Effect of lanthanum and lead doping on the microstructure and visible light photocatalysis of bismuth titanate prepared by the oxidant peroxide method (OPM). **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemical**, 312, p. 55-63, 2015a.

NOGUEIRA, A. E. *et al.* Synthesis and photocatalytic properties of bismuth titanate with different structures via oxidant peroxo method (OPM). **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 415, p. 89-94, 2014.

NOGUEIRA, A. E. *et al.* Visible-light photocatalysis with bismuth titanate (B₁₂TiO₂₀) particles synthesized by the oxidant peroxide method (OPM). **Ceramics International**, v. 41, p. 12073-12080, 2015b.

OHTANI, B.; OGAWA, Y.; NISHIMOTO, S.-I. Photocatalytic activity of amorphous-anatase mixture of titanium(IV) oxide particles suspended in aqueous solutions. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 101 p. 3746-3752, 1997.

PARK, N.-G.; VAN DE LAGEMAAT, J.; FRANK A. J., Comparison of dye-sensitized rutile and anatase-based TiO₂ solar cells. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, p. 8989-8994, 2000.

PATSOURA, A.; KONDARIDES, D. I.; VERYKIOS, X. E. Enhancement of photoinduced hydrogen production from irradiated Pt/TiO₂ suspensions with simultaneous degradation of azo-dyes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 64, p. 171-179, 2006.

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

PRABHU, S. *et al.* Synthesis, surface acidity and photocatalytic activity of WO₃/TiO₂ nanocomposites: an overview. **Materials Science Forum**, v. 781, p. 63-78, 2014.

RIBEIRO, C. *et al.* Phase transformation in titania nanocrystals by the oriented attachment mechanism: the role of the pH value. **Chemistry European Journal**, v. 15, p. 2217-2222, 2009.

SADANANDAM, G. *et al.* Cobalt doped TiO₂: a stable and efficient photocatalyst for continuous hydrogen production from glycerol: Water mixtures under solar light irradiation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, p. 9655-9664, 2013.

SÁNCHEZ, F. A. L. *et al.* Photocatalytic activity of nanoneedles, nanospheres, and polyhedral shaped ZnO powders in organic dye degradation processes. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 572, p. 68-73, 2013.

SILVA, V. F. **Tratamento fotocatalítico de efluente têxtil empregando TiO₂ em pó e suportado**. 2011. 211 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2011.

SMITH, B.; SHANTHA, M. S. Membrane reactor based hydrogen separation from biomass gas - A review of technical advancements and prospects. **International Journal of Chemical Reactor Engineering**, v. 5 p. 1-10, 2007.

SOUZA FILHO, P. C.; SERRA, O. A. Metodologias de síntese em fase líquida para a obtenção de nanomateriais inorgânicos à base de terras raras. **Química Nova**, v. 38, p. 679-696, 2015.

SUPRABHA, T. *et al.* Microwave-assisted synthesis of titania nanocubes, nanospheres and nanorods for photocatalytic dye degradation. **Nanoscale Research Letter**, v. 4, p. 144-152, 2009.

TIAN, J. *et al.* Recent progress in design, synthesis, and applications of one-dimensional TiO₂ nanostructured surface heterostructures: a review. **Chemistry Society Review**, v. 43, p. 6920-6937, 2014.

TSHABALALA, Z. P. *et al.* Facile synthesis of improved room temperature gas sensing properties of TiO₂ nanostructures: effect of acid treatment. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 224, p. 841-856, 2016.

YANG, Q. *et al.* Metal oxide and hydroxide nanoarrays: hydrothermal synthesis and applications as supercapacitors and nanocatalysts. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 23, p. 351-366, 2013.

YU, J. *et al.* Enhanced photocatalytic activity of TiO₂ powder (P25) by hydrothermal treatment. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 253, p. 112-118, 2006.

WANG, H.; XU, P.; WANG, T. Doping of Nb₂O₅ in photocatalytic nanocrystalline/nanoporous WO₃ films. **Thin Solid Films**, v. 388, p. 68-72, 2001.

WANG, Y. *et al.* Review of the progress in preparing nano TiO₂: an important environmental engineering material. **Journal of Environmental Sciences**, v. 26, p. 2139-2177, 2014.

WANG, W. *et al.* Enhanced visible-light photoactivity of {001} facets dominated TiO₂ nanosheets with even distributed bulk oxygen vacancy and Ti³⁺. **Catalysis Communications**, v. 22, p. 19-23, 2012.

WANG, Z. S.; ZHOU, G. Effect of surface protonation of TiO₂ on charge recombination and conduction band edge movement in dye-sensitized solar cells. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, p. 15417-15421, 2009.

WANG, Z.-C.; CHEN, J.-F.; HU, X.-F. Preparation of nanocrystalline TiO₂ powders at near room temperature from peroxy-polytitanic acid gel. **Materials Letters**, v. 43, p. 87-90, 2000.

ZANGENEH, H. *et al.* Photocatalytic oxidation of organic dyes and pollutants in wastewater using different modified titanium dioxides: a comparative review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 26, p. 1-36, 2015.

ZHANG, W. *et al.* Experimental and theoretical investigation of the pH effect on the titania phase transformation during the sol-gel process. **Journal of Crystal Growth**, v. 308, p. 122-129, 2007.

ZHU, N. *et al.* Toward highly-effective and sustainable hydrogen production: bio-ethanol oxidative steam reforming coupled with water splitting in a thin tubular membrane reactor. **Chemistry Communication**, v. 48, p. 7137-7139, 2012.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. **Química Nova**, v. 21, p. 319-325, 1998.

APÊNDICE A – Dados experimentais

Tabela A.1. Dados experimentais referentes às reações de degradação do alaranjado de metila utilizando as amostras sintetizadas a 150°C durante 30 min

Tempo*	Experimento 1		Experimento 2		Experimento 3	
	Abs**	C/C ₀	Abs**	C/C ₀	Abs**	C/C ₀
0	1,19	1	1,00	1	0,99	1
15	1,02	0,86	0,77	0,77	0,78	0,78
30	0,89	0,74	0,61	0,60	0,66	0,67
45	0,71	0,59	0,48	0,48	0,47	0,48
60	0,60	0,50	0,36	0,36	0,34	0,34
75	0,49	0,41	0,19	0,19	0,22	0,22
90	0,42	0,36	0,07	0,07	0,12	0,12
105	0,28	0,24	0,01	0,01	0,00	0,00
120	0,17	0,14	-----	-----	-----	-----
135	0,04	0,04	-----	-----	-----	-----
150	0,03	0,03	-----	-----	-----	-----

** Absorbância medida em $\lambda=465$ nm.

Tabela A.2. Dados experimentais referentes às reações de degradação do alaranjado de metila utilizando as amostras sintetizadas a 150°C durante 60 min.

Experimento 1			Experimento 2		Experimento 3	
Tempo*	Abs**	C/C ₀	Abs**	C/C ₀	Abs**	C/C ₀
0	1,22	1	1,06	1	0,93	1
15	1,06	0,87	0,73	0,69	0,73	0,78
30	0,86	0,70	0,52	0,49	0,47	0,50
45	0,66	0,54	0,34	0,32	0,35	0,37
60	0,59	0,48	0,16	0,15	0,17	0,19
75	0,46	0,37	0,04	0,04	0,03	0,03
90	0,32	0,26	0,00	0,00	-----	-----
105	0,23	0,19	-----	-----	-----	-----
120	0,17	0,14	-----	-----	-----	-----
135	0,10	0,08	-----	-----	-----	-----
150	0,06	0,04	-----	-----	-----	-----
175	0,02	0,01	-----	-----	-----	-----

** Absorbância medida em $\lambda=465$ nm.

Tabela A.3. Dados experimentais referentes às reações de degradação do alaranjado de metila utilizando as amostras sintetizadas a 150°C durante 120 min

Tempo*	Experimento 1		Experimento 2		Experimento 3	
	Abs**	C/C ₀	Abs**	C/C ₀	Abs**	C/C ₀
0	0,83	1	0,91	1	0,84	1
15	0,48	0,58	0,65	0,72	0,60	0,72
30	0,17	0,21	0,52	0,57	0,44	0,52
45	0,00	0,00	0,38	0,42	0,26	0,31
60	-----	-----	0,27	0,30	0,11	0,13
75	-----	-----	0,18	0,19	0,01	0,01
90	-----	-----	0,08	0,09	-----	-----
105	-----	-----	0,00	0,00	-----	-----

** Absorbância medida em $\lambda=465$ nm.

Tabela A.4. Dados experimentais referentes às reações de degradação do alaranjado de metila utilizando as amostras sintetizadas a 200°C durante 30 min.

Tempo (min)	Experimento 1		Experimento 2		Experimento 3	
	Abs**	C/C ₀	Abs**	C/C ₀	Abs**	C/C ₀
0	1,30	1	1,11	1	1,25	1
15	1,10	0,85	0,94	0,85	0,89	0,71
30	0,93	0,71	0,73	0,66	0,68	0,55
45	0,75	0,58	0,60	0,54	0,55	0,44
60	0,66	0,51	0,44	0,40	0,45	0,36
75	0,45	0,35	0,34	0,31	0,27	0,21
90	0,29	0,22	0,10	0,09	0,16	0,13
105	0,17	0,13	0,10	0,09	0,05	0,04
120	0,05	0,04	0,02	0,02	0,02	0,02

** Absorbância medida em $\lambda=465$ nm.

Tabela A.5. Dados experimentais referentes às reações de degradação do alaranjado de metila utilizando as amostras sintetizadas a 200°C durante 60 min.

Tempo (min)	Experimento 1		Experimento 2		Experimento 3	
	Abs**	C/C ₀	Abs**	C/C ₀	Abs**	C/C ₀
0	1,09	1	1,10	1	1,20	1
15	0,95	0,87	0,96	0,88	0,97	0,81
30	0,75	0,69	0,80	0,73	0,67	0,56
45	0,59	0,54	0,57	0,52	0,50	0,42
60	0,39	0,35	0,45	0,41	0,51	0,42
75	0,30	0,27	0,27	0,25	0,41	0,35
90	0,15	0,14	0,16	0,15	0,26	0,22
105	0,07	0,06	0,06	0,06	0,16	0,14
120	0,01	0,02	0,02	0,02	0,07	0,06

** Absorbância medida em $\lambda=465$ nm.

Tabela A.6. Dados experimentais referentes às reações de degradação do alaranjado de metila utilizando as amostras sintetizadas a 200°C durante 120 min.

Tempo (min)	Experimento 1		Experimento 2		Experimento 3	
	Abs**	C/C ₀	Abs**	C/C ₀	Abs**	C/C ₀
0	1,01	1	1,29	1	1,18	1
15	0,98	0,97	1,00	0,77	1,00	0,85
30	0,74	0,73	0,85	0,66	0,75	0,64
45	0,54	0,54	0,66	0,52	0,61	0,51
60	0,22	0,22	0,36	0,28	0,50	0,42
75	0,17	0,17	0,38	0,30	0,38	0,32
90	-----	-----	0,22	0,17	0,22	0,18
105	0,04	0,04	0,11	0,09	0,10	0,09
120	-----	-----	0,03	0,02	0,04	0,03

** Absorbância medida em $\lambda=465$ nm.

Tabela A.7. Dados experimentais referentes às reações de degradação do alaranjado de metila utilizando as amostras sintetizadas a 200°C durante 30 min nos testes de reutilização do catalisador.

Tempo (min)	Experimento 1		Experimento 2		Experimento 3	
	Abs**	Degradação (%)	Abs**	Degradação (%)	Abs**	Degradação (%)
0	1,09	0	1,45	0	1,39	0
15	0,94	14,21	1,06	27,22	1,06	23,29
30	0,72	33,61	0,82	43,75	0,81	41,97
45	0,52	52,34	0,55	62,00	0,58	58,49
60	0,28	74,47	0,27	81,40	0,24	82,95

** Absorbância medida em $\lambda=465$ nm.

Tabela A.8. Dados experimentais referentes às reações de degradação do alaranjado de metila utilizando a amostra TiO₂_1.

Tempo (min)	Experimento 1	Experimento 2	Média	
	Abs**	Abs**	Abs**	C/C ₀
0	0,89	0,82	0,86	1
30	0,51	0,47	0,49	0,57
60	0,16	0,25	0,20	0,24
90	0	0	0	0

** Absorbância medida em $\lambda=465$ nm.

Tabela A.9. Dados experimentais referentes às reações de degradação do alaranjado de metila utilizando a amostra TiO₂_AD.

Tempo (min)	Experimento 1	Experimento 2	Média	
	Abs**	Abs**	Abs**	C/C ₀
0	1,09	1,09	1,09	1
30	0,79	0,74	0,77	0,70
60	0,50	0,47	0,48	0,44
90	0,26	0,22	0,24	0,22
120	0,06	0,04	0,05	0,05

** Absorbância medida em $\lambda=465$ nm.

Tabela A.10. Dados experimentais referentes às reações de degradação do alaranjado de metila utilizando a amostra TiO₂_14.

Tempo (min)	Experimento 1	Experimento 2	Média	
	Abs**	Abs**	Abs**	C/C ₀
0	1,20	1,16	1,18	1
30	1,10	1,19	1,14	0,97
60	0,96	1,22	1,09	0,92
90	0,83	1,15	0,99	0,84
120	0,74	1,12	0,93	0,79

** Absorbância medida em $\lambda=465$ nm.

Tabela A.11. Dados experimentais referentes às reações de produção de H₂ utilizando a amostra TiO₂_1.

Tempo (min)	Experimento 1 H₂ (mol/h)	Experimento 2 H₂ (mol/h)	Média H₂ (mol/h)
0	0	0	0
15	7,16 E-08	6,94 E-08	7,05 E-08
30	1,11 E-07	1,35 E-07	1,23 E-07
45	2,42 E-07	1,76 E-07	2,09 E-07
Produção de H₂ (mol/h)	3,06 E-07	2,38 E-07	2,72 E-07
Produção de H₂ (mol/h*g)	3,06 E-05	2,38 E-05	2,72 E-05

Tabela A.12. Dados experimentais referentes às reações de produção de H₂ utilizando a amostra TiO₂_AD.

Tempo (min)	Experimento 1 H₂ (mol/h)	Experimento 2 H₂ (mol/h)	Média H₂ (mol/h)
0	0	0	0
15	2,33 E-07	7,04 E-08	1,52 E-07
30	5,11 E-07	2,46 E-07	3,79 E-07
45	7,55 E-07	5,55 E-07	6,55 E-07
Produção de H₂ (mol/h)	1,02 E-06	7,36 E-07	8,78 E-07
Produção de H₂ (mol/h*g)	1,02 E-04	7,36 E-05	8,78 E-05

Tabela A.13. Dados experimentais referentes às reações de produção de H₂ utilizando a amostra TiO₂_14.

Tempo (min)	Experimento 1 H₂ (mol/h)	Experimento 2 H₂ (mol/h)	Média H₂ (mol/h)
0	0	0	0
15	8,51 E-08	1,37 E-07	1,11 E-07
30	2,47 E-07	2,32 E-07	2,39 E-07
45	4,78 E-07	5,19 E-07	4,99 E-07
Produção de H₂ (mol/h)	6,39 E-07	6,61 E-07	6,50 E-07
Produção de H₂ (mol/h*g)	6,39 E-05	6,61 E-05	6,50 E-05

Tabela A.14. Dados experimentais referentes às reações de degradação do alaranjado de metila utilizando TiO₂ P25.

Tempo (min)	Experimento 1		Experimento 2		Experimento 3	
	Abs**	C/C ₀	Abs**	C/C ₀	Abs**	C/C ₀
0	1,46	1,37	1,37	1,40	1	1,46
15	1,05	1,03	0,98	1,02	0,73	1,05
30	0,82	0,81	0,74	0,79	0,56	0,82
45	0,68	0,57	0,57	0,61	0,44	0,68
60	0,52	0,48	0,46	0,49	0,35	0,52
75	0,36	0,31	0,30	0,32	0,23	0,36
90	0,22	0,20	0,18	0,20	0,14	0,22
105	0,10	0,11	0,08	0,010	0,07	0,10
120	0,05	0,08	0,05	0,06	0,04	0,05

** Absorbância medida em $\lambda=465$ nm.

Tabela A.15. Dados experimentais referentes às reações de produção de H₂ utilizando TiO₂ P25.

Tempo (min)	Experimento 1	Experimento 2	Média
	H ₂ (mol/h)	H ₂ (mol/h)	H ₂ (mol/h)
0	0	0	0
15	1,54 E-07	6,94 E-08	1,12 E-07
30	3,69 E-07	1,35 E-07	2,52 E-07
45	6,30 E-07	1,76 E-07	4,03 E-07
Produção de H₂ (mol/h)	7,95 E-07	2,48 E-07	5,21 E-07
Produção de H₂ (mol/h*g)	7,95 E-05	2,48 E-05	5,21 E-05

APÊNDICE B – Espectros de reflectância difusa

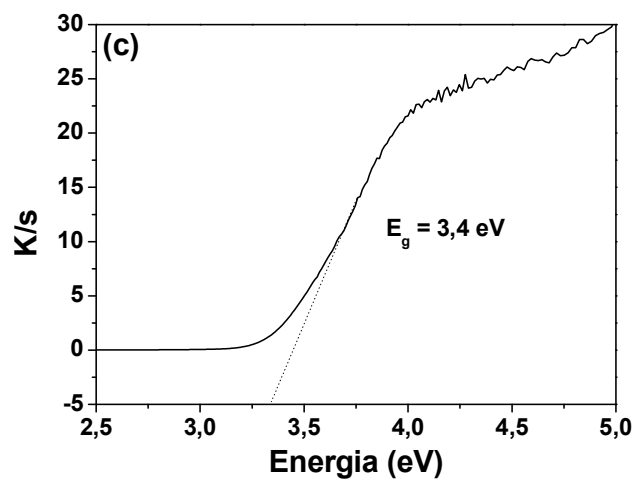
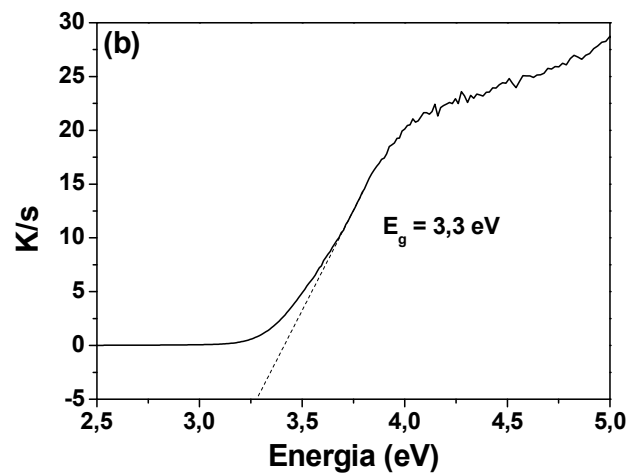
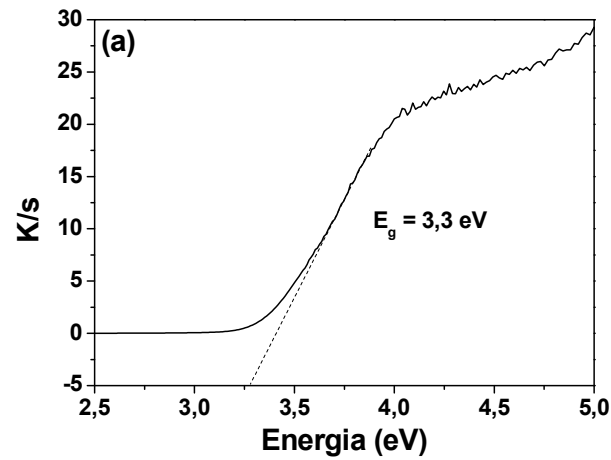


Figura B.1 – Espectros de reflectância difusa para estimativa da energia de *band gap* das amostras de TiO_2 sintetizadas a 150°C durante (a) 30 min, (b) 60 min e (c) 120 min.

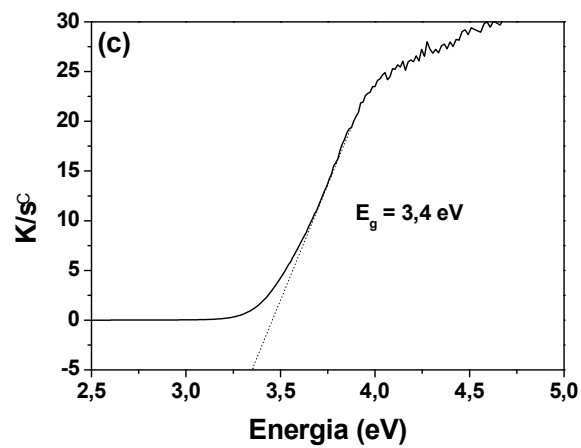
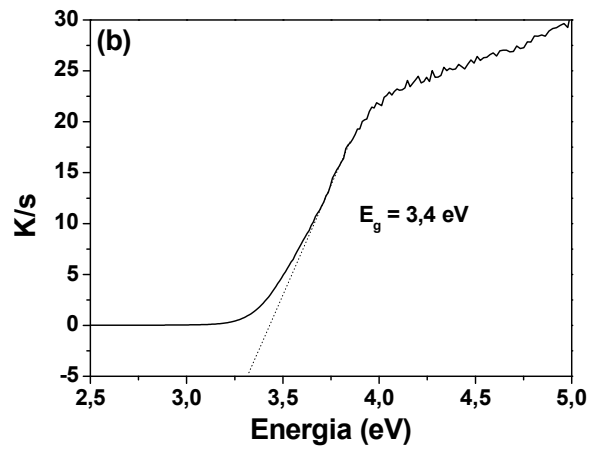
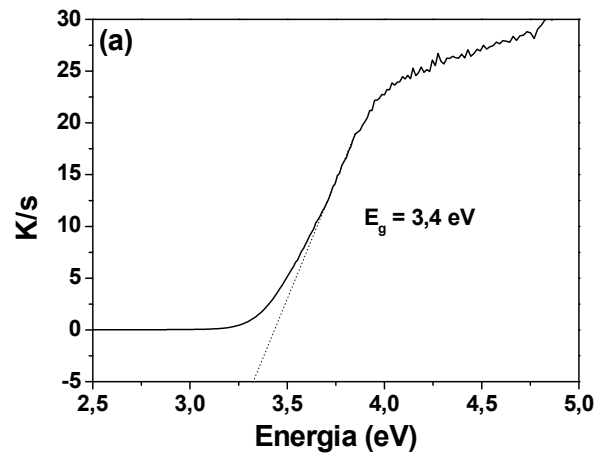


Figura B.2 – Espectros de reflectância difusa para estimativa da energia de *band gap* das amostras de TiO_2 sintetizadas a 200°C durante (a) 30 min, (b) 60 min e (c) 120 min.

APÊNDICE C – Espectro de massas sem amostra

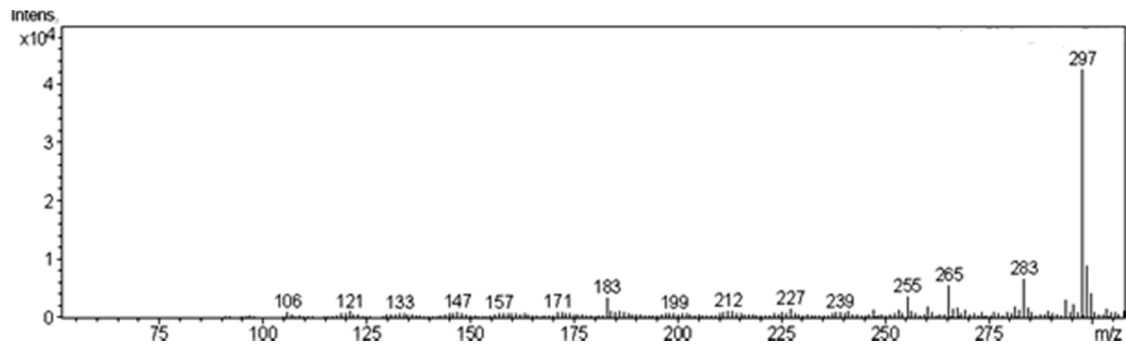


Figura C.3 – Espectro de massas da fase móvel quando nenhuma amostra está sendo analisada.