

UNIVERSIDADE TIRADENTES – UNIT

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS - PEP

**DESENVOLVIMENTO DE NOVOS FOTOCATALISADORES
PARA A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DE ETANOL
USANDO LUZ SOLAR**

ARACAJU, SE - BRASIL

ABRIL DE 2016

UNIVERSIDADE TIRADENTES – UNIT
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS - PEP

**DESENVOLVIMENTO DE NOVOS FOTOCATALISADORES
PARA A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DE ETANOL
USANDO LUZ SOLAR**

Autor: Marluce Santana dos Santos

Orientadores: Prof. Renan Tavares Figueiredo Ph. D.

Prof^a. Eliane Bezerra Cavalcanti, Ph. D.

Co-orientação: Rufino Manuel Navarro Yerga, Ph. D.

ARACAJU, SE - BRASIL

ABRIL DE 2016

DESENVOLVIMENTO DE NOVOS FOTOCATALISADORES PARA A
PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DE BIOETANOL USANDO LUZ SOLAR

Marluce Santana dos Santos

TESE SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
DE PROCESSOS DA UNIVERSIDADE TIRADENTES COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A APROVAÇÃO NO EXAME DE DOUTOR EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS

Aprovada por:

Renan Tavares Figueiredo, D.Sc.

Eliane Bezerra Cavalcanti, D.Sc.

Rufino Manuel Navarrrro Yerga, Ph. D.

Marcelo José Barros de Souza, D.Sc.

Laíza Canielas Krause, D.Sc

Manuela Souza Leite, D.Sc.

Rebeca Yndira Cabrera Padilla, D.Sc.

ARACAJU, SE - BRASIL

ABRIL DE 2016

S587d Santos, Marluce Santana dos
Desenvolvimento de novos fotocatalisadores para a
produção de hidrogênio a partir de etanol usando luz
solar/ Marluce Santana dos Santos; orientação [de]
Prof. Dr. Renan Tavares Figueiredo, Prof^a. Dr. Cavalcanti
Eliane Bezerra Cavalcanti.-- Aracaju, SE : UNIT. 2016.
141 p.: il.; 30 cm

Dissertação (Doutorado em Engenharia de Processos
) - Universidade Tiradentes, 2016.
Inclui bibliografia.

1. Fotocatálise. 2. Produção de H₂. 3. Quitosana.
4. Etanol. 5. TiO₂. I.Figueiredo, Renan Tavares.
II.Cavalcanti, Eliane Bezerra. III.Universidade Tiradentes
- UNIT. IV. Título.

CDU: 66.097:547.262

Agradecimentos

A Deus, nossa vida...

Gostaria de agradecer aos meus orientadores, pelo apoio e empenho no decorrer do projeto, sem o qual não teria sido possível realizar este trabalho. Ao Prof. Dr. Renan Tavares Figueiredo pela amizade, disponibilidade e orientação. A prof^a. Eliane Bezerra Cavalcanti pelo apoio durante todos estes anos. Ao Ph. D Rufino Manuel Navarro Yerga, pelo apoio, dedicação e aprendizado durante o período em que estive laboratório do ICP/CSIC, e em especial Fernando Vaquero, por toda a ajuda disponibilizada, certamente vocês contribuíram de maneira irrefutável para o meu crescimento profissional e pessoal.

O apoio financeiro propiciado pelos órgãos de fomento CNPQ, CAPES e PROSUP/UNIT, pelo financiamento do projeto e a bolsas de estudo.

A toda equipe do ITP pelos anos de excelente convívio, em especial aos colegas do LCEM, Ana Claudia, Ingrid, Vanina... , pelo companheirismo, amizade e apoio nos momentos mais difíceis. E não poderia deixar de citar as bolsistas de iniciação científica, Maria Helena e Luma Myrele, vocês fazem parte dessa conquista.

A prof^a. Dr^a Heloysa Martins Carvalho Antrade (LABCAT/UFBA), pelas caracterizações realizadas.

A prof.^a Dr^a Luciana Almeida da Silva e Crisiane (LEP/UFBA) pelos testes fotocatalíticos realizados.

A todos os professores do PEP/UNIT, pela dedicação ao programa.

E por fim a minha família, minha base. O que seria de mim sem vocês! Mãe querida, sempre apoiando e incentivando a ir além, você não me deixou desistir.

Muito obrigada a todos!

Resumo da Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos da Universidade Tiradentes como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de doutor em Engenharia de Processos.

DESENVOLVIMENTO DE NOVOS FOTOCATALISADORES PARA A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DE BIOETANOL USANDO LUZ SOLAR

Marluce Santana dos Santos

Fotocatalisadores quitosana/TiO₂ (1-12%) foram preparados pela metodologia de precipitação e Sol-Gel e posteriormente impregnados com ZnO e NiO por impregnação incipiente com solução aquosa dos precursores metálicos. Os materiais sintetizados foram caracterizados morfológico e elementar, utilizando diferentes técnicas instrumentais, análise termogravimétrica (TG/DTA), fisissorção de N₂ (BET e BJH), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), difração de raios X (DRX), análise CHN, espectroscopia de reflectância difusa UV-visível (DRS), espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia Raman e testado na reação fotocatalítica de separação da água para a produção de H₂, utilizando etanol em solução aquosa como agente de sacrifício. A partir dos resultados obtidos na síntese e caracterizações com base nos fotocatalisadores de quitosana/TiO₂ e de tratamento térmico (inerte, oxidante ou redutor) percebeu-se que a utilização da quitosana no processo de preparação de TiO₂ não exerce influência significativa sobre as características estruturais dos fotocatalisadores. Todas as amostras quitosana/TiO₂ constitui-se de fase de anatase, o que demonstra nenhuma relevância sobre o processo de cristalização do TiO₂ após a adição da quitosana. No entanto, os padrões de DRX mostraram que a quitosana proporcionou a redução da intensidade e amplitude dos picos do difratograma característico do TiO₂ de fase de anatase após tratamento térmico a 350°C. Dentre os materiais impregnados com óxidos de níquel e de zinco, o compósitos de 6% quitosana/TiO₂ e NiO obteve a melhor resposta de atividade fotocatalítica (10Ni6QTP350 = 258,7 μmol H₂/g catalisador) indicando que a recombinação dos pares elétron-lacuna fotogerados foi retardada pelo campo elétrico interno causado pela região de junção p-n.

Palavras-chave: TiO₂, fotocatalise, produção de H₂, quitosana, etanol.

Abstract of the thesis presented to the Post-graduation Program in Process Engineering of Tiradentes University as part of the requirements for the Doctorate degree in Engineering Processes

DEVELOPMENT OF NEW PHOTOCATALYST FOR HYDROGEN PRODUCTION FROM BIOETHANOL USING SUNLIGHT

Chitosan/TiO₂ composites (1–12 wt.%) photocatalysts were prepared by the precipitation and sol–gel method and subsequently impregnated with ZnO and NiO by incipient wetness impregnation with an aqueous solution of metal precursors. The synthesized materials were characterized for their elemental and morphological behaviour using different instrumental techniques, N₂ physisorption (BET and BJH), fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), CHN analysis, UV–vis diffuse reflectance spectroscopy (DRS), Energy-dispersive x-ray spectroscopy (EDS), scanning electron microscopy (SEM), Raman spectroscopy and tested in the water splitting for the hydrogen production using a sacrificial agent, ethanol, in aqueous solution. From the results obtained in the synthesis and characterization of photocatalysts based on chitosan/TiO₂ and heat treatment (inert, oxidizing or reducing) it perceives that the use of chitosan in TiO₂ preparation process does not have significant influence on the structural characteristics of photocatalysts. All chitosan/TiO₂ samples consisted of anatase phase, which shows no relevance to the of TiO₂ crystallization process after addition of the chitosan. However, XRD patterns show that chitosan gave a reduction of the intensity and amplitude of the characteristic diffraction peaks of the anatase phase of TiO₂ after heat treatment at 350°C. Among the materials impregnated with nickel oxide and zinc, the composite of 6% chitosan/TiO₂ and NiO got the best photocatalytic activity response (10Ni6QTP350 = 258,7 μmol H₂/g catalyst), that the recombination of photogenerated electron–hole pairs was retarded by the inner electric field caused by p–n junction region.

Keywords: Photocatalysis, TiO₂, chitosan, hydrogen production, ethanol.

SUMÁRIO

| | |
|--|-----|
| LISTA DE FIGURAS..... | x |
| LISTA DE TABELAS..... | xii |
| Capítulo 1..... | 1 |
| INTRODUÇÃO..... | 1 |
| OBJETIVOS | 5 |
| Capítulo 2 | 6 |
| 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 6 |
| 2.1 Panorama Ambiental Global | 6 |
| 2.2 Hidrogênio | 7 |
| 2.3 Bioetanol | 12 |
| 2.4 Fotocatálise heterogênea..... | 14 |
| 2.4.1 Fundamentos da fotocatálise..... | 14 |
| 2.4.2 Materiais Fotocatalíticos..... | 16 |
| 2.4.2.1 Dióxido de titânio..... | 17 |
| 2.4.2.2 <i>TiO₂ P-25 da Degussa</i> | 19 |
| 2.4.2.3 <i>Impregnação com metais</i> | 20 |
| 2.4.3 Produção fotocatalítica de hidrogênio..... | 22 |
| 2.4.3.1 <i>Reforma de Etanol</i> | 25 |
| 2.5 Quitosana..... | 26 |
| 2.5.1 Aplicação da quitosana na fotocatálise..... | 27 |
| Capítulo 3..... | 30 |
| 3 MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS..... | 30 |
| 3.1 Preparação dos Fotocatalisadores..... | 30 |
| 3.1.1 Preparação da solução de quitosana em ácido acético..... | 30 |
| 3.1.2 Síntese dos fotocatalisadores pelo método de Coprecipitação..... | 30 |
| 3.1.3 Síntese de dióxido de titânio pelo método Sol-Gel | 34 |
| 3.2 Caracterização dos fotocatalisadores..... | 37 |
| 3.2.1 Análise termogravimétrica TG/DTA | 37 |
| 3.2.2 Isoterma de adsorção - dessorção de N ₂ | 37 |
| 3.2.3 Difração de raios X (DRX) | 38 |
| 3.2.4 Espectroscopia de reflectância difusa UV-visível (DRS)..... | 39 |
| 3.2.5 Espectroscopia Raman..... | 39 |
| 3.2.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)..... | 40 |
| 3.2.7 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)..... | 41 |
| 3.2.8 Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDX)..... | 42 |
| 3.2.9 Análise elementar CHNS..... | 42 |
| 3.3 Testes fotocatalíticos..... | 42 |
| 3.3.1 Condição 1: Solução aquosa 0,05 M de etanol e lâmpada de arco Xe de 150W..... | 42 |
| 3.3.2 Condição 2: Solução aquosa de etanol a 50% e lâmpada de arco Xe de 500W..... | 44 |
| Capítulo 4..... | 46 |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES..... | 46 |
| 4.1 Caracterizações..... | 46 |
| 4.1.1 Caracterização dos fotocatalisadores sintetizados pelo método de coprecipitação secos a 110°C..... | 47 |
| 4.1.1.1 <i>Análise Termogravimétrica TG/DTA</i> | 47 |
| 4.1.1.2 <i>Isoterma de adsorção - dessorção de N₂</i> | 54 |
| 4.1.1.3 <i>Difração de raios X</i> | 58 |
| 4.1.1.4 <i>Espectroscopia de reflectância difusa UV-vis (DRS)</i> | 62 |
| 4.1.1.5 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i> | 63 |
| 4.1.2 Estudo da influência da temperatura de calcinação | 65 |

| | | |
|---------------------------|--|-----|
| 4.1.2.1 | <i>Difração de Raios X</i> | 66 |
| 4.1.2.2 | <i>Espectroscopia Raman</i> | 68 |
| 4.1.3 | Caracterização dos fotocatalisadores sintetizados pelo método de coprecipitação calcinados a 350°C | 69 |
| 4.1.3.1 | <i>Análise elementar (CHNS)</i> | 69 |
| 4.1.3.2 | <i>Isoterma de adsorção- dessorção de N₂</i> | 70 |
| 4.1.3.3 | <i>Difratometria de Raios X (DRX)</i> | 74 |
| 4.1.3.4 | <i>Espectroscopia de infravermelho (FTIR)</i> | 75 |
| 4.1.3.5 | <i>Espectroscopia de Refletância Difusa UV-Vis (DRS)</i> | 76 |
| 4.1.3.6 | <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i> | 77 |
| 4.1.4 | Caracterização dos fotocatalisadores impregnados com NiO e ZnO..... | 81 |
| 4.1.4.1 | <i>Análise Termogravimétrica</i> | 81 |
| 4.1.4.2 | <i>Análise Química Elementar por Espectrometria de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX)</i> | 84 |
| 4.1.4.3 | <i>Análise textural por fisissorção de N₂ (BET e BJH)</i> | 85 |
| 4.1.4.4 | <i>Difratometria de Raios-X (DRX)</i> | 88 |
| 4.1.4.5 | <i>Espectroscopia por reflectância difusa na região do ultravioleta-visível (DRS-UV/VIS)</i> | 90 |
| 4.1.4.6 | <i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i> | 91 |
| 4.1.5 | Caracterização dos fotocatalisadores sintetizados pelo método Sol-Gel..... | 93 |
| 4.1.5.1 | <i>Difração de raios X</i> | 94 |
| 4.1.5.2 | <i>Espectroscopia de Reflectância difusa UV-vis (DRS)</i> | 97 |
| 4.1.5.3 | <i>Espectroscopia Ramam</i> | 98 |
| 4.2 | Atividade Fotocatalítica..... | 100 |
| 4.2.1 | Condição I: Solução aquosa 0,05 M de etanol e lâmpada de arco Xe de 150W..... | 100 |
| 4.2.2 | Condição II: Solução aquosa de etanol a 50% e lâmpada de arco Xe de 500W..... | 106 |
| Capítulo 5 | | 109 |
| 5.1 | CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS..... | 109 |
| 5.1.1 | Conclusões..... | 109 |
| 5.1.2 | Perspectivas..... | 110 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA | | 112 |
| APÊNDICE A | | 127 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1: Métodos de produção de hidrogênio selecionados..... | 10 |
| Figura 2: Esboço do princípio básico da separação da água em um fotocatalisador..... | 15 |
| Figura 3: <i>Band gap</i> de alguns fotocatalisadores com respeito ao potencial redox de diferentes espécies químicas..... | 17 |
| Figura 4: Mecanismo da ativação do <i>band gap</i> dos semicondutores por luz UV-Vis para a separação da água..... | 22 |
| Figura 5: Mecanismo para a produção fotocatalítica de hidrogênio em TiO ₂ através da separação da água..... | 23 |
| Figura 6: Estrutura química da quitosana..... | 27 |
| Figura 7: Mecanismo de formação do catalisador durante o processo de preparação..... | 29 |
| Figura 8: Esquemática da preparação dos fotocatalisadores: (a)Preparação da solução de quitosana e (b) Coprecipitação da quitosana e do TiO ₂ | 32 |
| Figura 9: Esquemática da preparação dos fotocatalisadores: (a) Preparação do TiO ₂ pelo método Sol-Gel e (b) impregnação da quitosana no TiO ₂ | 35 |
| Figura 10: Aparato experimental-I para realização dos testes fotocatalíticos: 1- ponto de entrada de gás Argônio, 2-ponto de coleta de amostra, 3-reator fotocatalítico, 4- agitador magnético e lâmpada arco Xe..... | 43 |
| Figura 11: Aparato experimental-II para realização dos testes fotocatalíticos: 1- reator fotocatalítico, 2- agitador magnético, 3-filtro, 4- banco óptico, 5-filtro de água 6- lâmpada arco Xe e 7-fonte..... | 44 |
| Figura 12: Termogramas da análise termica das amostras de Quitosana Industrial e da Quitosana Industrial purificada em laboratório: (a) Quitosana industrial em diferentes atmosferas, (—) de Ar Sintético, (---) de Hidrogênio e (.....) de Nitrogênio; (b) TG da Quitosana Ind e precipitada em laboratório em atmosfera de Ar Sintético..... | 48 |
| Figura 13: Termogramas de TG das amostras de Quitosana e dos fotocatalisadores preparados em laboratório (xQ/TiO ₂ ; x = 0, 1, 3, 6, 9 e 12% de Quitosana) não calcinadas realizada em diferentes atmosferas: (a) Nitrogênio, (b) Hidrogênio e (c) Ar Sintético..... | 51 |
| Figura 14: Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ a 77 K e distribuição do diâmetro médio dos poros dos fotocatalisadores Quitosana/TiO ₂ (xQ/TiO ₂ ; x = 0, 1, 3, 6, 9 e 12% de Quitosana). (a) 0Q/T-P, (b) 1Q/T-P, (c) 3Q/T-P, (d) 6Q/T-P, (e) 9Q/T-P, (f) 12Q/T-P..... | 57 |

| | |
|--|----|
| Figura 15: Difractogramas das amostras dos fotocatalisadores. Em (a) TiO_2 puro e impregnado com quitosana sintetizados pelo método de precipitação sem calcinar (secos a 110°C) e (b) quitosana industrial..... | 59 |
| Figura 16. Espectros de UV-Vis dos pós dos catalisadores TiO_2 e do compósito Quitosana/ TiO_2 | 62 |
| Figura 17: Microscopia eletrônica de varredura e histogramas das amostras dos fotocatalisadores TiO_2 puro e impregnado com quitosana sem calcinar sintetizado pelo método de coprecipitação. (a) 0Q/T-P, (b) 1Q/T-P, (c) 3Q/T-P, (d) 6Q/T-P e (f) 12Q/T-P..... | 65 |
| Figura 18: Difractogramas das amostras dos fotocatalisadores TiO_2 puro sintetizado pelo método de precipitação e calcinado em diferentes temperaturas..... | 66 |
| Figura 19: Espectros Raman dos fotocatalisadores TiO_2 sintetizados através do método de coprecipitação e submetidos a diferentes tratamentos térmicos..... | 68 |
| Figura 20: Isoterma de adsorção/dessorção de N_2 a 77K e a distribuição do diâmetro médio dos poros dos fotocatalisadores TiO_2 e compósitos Quitosana/ TiO_2 calcinados a 350°C . Onde, (a) 0Q/T-P350, (b) 1Q/T-P350, (c) 3Q/T-P350, (d)6Q/T-P350, (e)9Q/T-P350, (f)12Q/T-P350..... | 73 |
| Figura 21: Difractogramas das amostras sintetizadas de TiO_2 e Quitosana/ TiO_2 calcinadas a 350°C | 74 |
| Figura 22: Espectros de infravermelho para os fotocatalisadores Quitosana/ TiO_2 | 75 |
| Figura 23: Espectros de UV-Vis dos fotocatalisadores TiO_2 e do compósito Quitosana/ TiO_2 calcinados a 350°C | 76 |
| Figura 24: Microscopia eletrônica de varredura e histogramas das amostras dos fotocatalisadores TiO_2 puro e impregnado com quitosana calcinados a 350°C sintetizado pelo método de coprecipitação. (a) 0Q/T-P350, (b) 1Q/T-P350, (c) 3Q/T-P359, (d) 6Q/T-P350 e (f) 12Q/T-P350 | 79 |
| Figura 25: Termogramas de GT e DTA dos precursores (a) Óxido de Níquel e (b) Óxido de Zinco | 81 |
| Figura 26: Curvas de TG e DTA das amostras dos fotocatalisadores impregnados calcinadas a 350°C : (a) impregnados com NiO e (b) impregnados com ZnO..... | 83 |
| Figura 27: Isotermas de adsorção/desorção de N_2 das amostras dos fotocatalisadores quitosana/ TiO_2 impregnadas com NiO e ZnO. (a)10Ni0Q/T-P350, (b) 10Zn0Q/T- | |

| | |
|--|-----|
| P350, (c) 10Ni6Q/T-P350, (d) 10Zn6Q/T-P350, (e) 10Ni12Q/T-P350, (f) 10Zn12Q/T-P350 | 87 |
| Figura 28: Difractogramas dos fotocatalisadores impregnados. (a) impregnados com NiO e (b) impregnados com ZnO | 88 |
| Figura 29: Espectros de UV-Vis dos fotocatalisadores impregnados: (a) impregnados com NiO e (b) impregnados com ZnO | 90 |
| Figura 30: Microscopia eletrônica de varredura e seus respectivos histogramas das amostras dos fotocatalisadores impregnados. (a) 10Ni0Q/T-P350, (b) 10Ni6Q/T-P350, (c) 10Ni12Q/T-P359 | 92 |
| Figura 31: Difractogramas de Raios-X do TiO ₂ puro e do compósito 3% Quitosana/TiO ₂ | 94 |
| Figura 32: Difractogramas de Raios-X do TiO ₂ puro preparados por distintos métodos. P = método de precipitação e SG = método Sol-Gel..... | 97 |
| Figura 33: Espectros de UV-Vis dos pós dos fotocatalisadores TiO ₂ e do compósito Quitosana/TiO ₂ sintetizados pelo método sol-gel..... | 98 |
| Figura 34: Espectros de Raman das amostras dos fotocatalisadores TiO ₂ submetidos a diferentes tratamentos térmicos. T300-SG (300 °C) e T400-SG (400 °C)..... | 99 |
| Figura 35: Produção fotocatalítica de H ₂ dos fotocatalisadores TiO ₂ puro por diferentes métodos e submetido a diferentes tratamentos térmicos | 101 |
| Figura 36: Produção fotocatalítica de H ₂ dos fotocatalisadores preparados pelo método de precipitação e secos a 110°C..... | 102 |
| Figura 37: Produção fotocatalítica de H ₂ dos fotocatalisadores sintetizado pelo método de precipitação e calcinados a 350°C..... | 104 |
| Figura 38: Produção fotocatalítica de H ₂ fotocatalisador sintetizado pelo método Sol-Gel..... | 105 |
| Figura 39: Produção fotocatalítica de H ₂ dos fotocatalisadores Quitosana/TiO ₂ (xQ/T; x = 0, 6 e 12% de Quitosana) calcinados a 350°C, impregnado com óxido de níquel ou óxido de zinco (10Ni= 10% de NiO e 10Zn= 10% de ZnO)..... | 108 |

LISTA DE TABELA

| | |
|--|----|
| Tabela 1: Características físico-químicas do gás hidrogênio..... | 8 |
| Tabela 2: Volume da solução de 0,5% (m/v) em Acido acético 0,1 mol L ⁻¹ correspondente ao percentual de massa de quitosana para o preparo de 3 g do fotocatalisador quitosana/TiO ₂ | 31 |
| Tabela 3: Parâmetros do método cromatográfico para quantificação de hidrogênio | 43 |
| Tabela 4: Parâmetros das análises cromatográficas para determinação de H ₂ na condição experimental II..... | 44 |
| Tabela 5: Resumo de atividades experimentais | 45 |
| Tabela 6: Resumo do percentual de perda de massas das amostras por termogravimetria TG em diferentes atmosferas. | 53 |
| Tabela 7: Dados textural da adsorção de N ₂ dos precursores do Quitosana/TiO ₂ | 54 |
| Tabela 8: Valores do diâmetro médio do cristalito e energia de <i>band gap</i> dos precursores do TiO ₂ puro e impregnados com Quitosana. | 61 |
| Tabela 9: Valores do diâmetro médio do cristalito dos fotocatalisadores TiO ₂ submetido a diferentes temperatura de calcinação. | 67 |
| Tabela 10: Análise elementar (CHNS) das amostras dos fotocatalisadores Quitosana/TiO ₂ calcinados a 350°C. | 67 |
| Tabela 11: Dados textural da adsorção de N ₂ dos fotocatalisadores do Quitosana/TiO ₂ calcinados a 350°C..... | 70 |
| Tabela 12: Valores do diâmetro médio do cristalito, o tamanho médio dos aglomerados e a energia de <i>band gap</i> dos fotocatalisadores do TiO ₂ puro e sintetizados na presença da Quitosana e calcinados a 350°C..... | 80 |
| Tabela 13: Resumo da variação de perda de massa e temperatura obtidos por analise simultânea de GT/DTA. | 84 |
| Tabela 14: Composição estimada dos fotocatalisadores quitosana/TiO ₂ dopados com ZnO e NiO pela análise de EDX (% massa). | 85 |
| Tabela 15: Dados textural da adsorção de N ₂ dos fotocatalisadores Quitosana/TiO ₂ impregnado com ZnO e NiO. | 86 |
| Tabela 16: Valores do diâmetro médio do cristalito e energia de <i>band gap</i> dos fotocatalisadores impregnados com ZnO e NiO. | 92 |

Tabela 17: Valores do diâmetro médio do cristalito e energia de *band gap* dos fotocatalisadores TiO₂ puro preparados pelo método Sol-Gel e impregnados com quitosana.95

INTRODUÇÃO

O agravamento da poluição ambiental e a escassez de energias limpas vêm a cada dia preocupando a sociedade com uma potencial crise global. Visando o desenvolvimento sustentável, a criação de tecnologias livres de poluição para a remediação ambiental e fontes alternativas de energia limpa é uma tarefa urgente. O desenvolvimento de projetos em energia renováveis é considerado uma grande oportunidade não somente a partir de pontos de vista estratégicos e financeiro, mas também, tecnológicos e ambientais (ROMO-FERNÁNDEZ *et al.*, 2012; ABDMOULEH *et al.*, 2015).

No século 20 a economia mundial estava baseada completamente no uso do petróleo e do gás natural. Combustíveis à base de petróleo tornou-se a principal fonte de energia empregada nos sistemas de transporte. Isto permaneceu no início do século 21, com quase todos os veículos rodando com gasolina, diesel ou gás natural. O uso continuado de combustíveis fósseis para atender a demanda de energia do mundo está ameaçado pelo aumento da concentração de dióxido de carbono (CO₂) na atmosfera e há receio em intensificar a problemática do aquecimento global (OFFER *et al.*; 2010, BALAT e KIRTAY, 2010).

De acordo com RODRIGUE e COMTOIS (2016), a partir da década de 1950 o contínuo crescimento da demanda de petróleo está atrelado principalmente ao crescimento da demanda de transporte, com dependência de 95% dos produtos petrolíferos. O transporte é responsável por aproximadamente 25% da demanda mundial de energia e por cerca de 61,5% de todo o óleo usado a cada ano. Como uma resposta às pesquisas da comunidade científica mundial em consequência ao panorama de desastre ambiental iminente, decorrente da diminuição dos recursos naturais dos combustíveis fósseis e a crise energética mundial, em meados da década de 1970 modelos energéticos com base no hidrogênio surgiu como uma concepção de um sistema de energia ecologicamente limpo (NGOH e NJOMO, 2012).

Como combustível alternativo o hidrogênio possui o maior teor de energia específica de todos os combustíveis convencionais e é o elemento mais abundante no universo. O hidrogênio terá uma contribuição fundamental para o desenvolvimento sustentável, pois no futuro, poderá ser produzido em quantidades praticamente ilimitadas utilizando fontes de energia renováveis. Os principais mercados futuros para o hidrogênio dependem fundamentalmente de quatro fatores: (1) o custo, (2) a taxa de avanços das tecnologias que o

utilizam, (3) possíveis restrições em longo prazo em gases do efeito estufa, e (4) o custo competitivo dos sistemas energéticos (NAWI *et al.*, 2011; CIPRIANI *et al.* 2014).

Apesar da produção de H₂ por meio de separação de água ser uma rota extremamente promissora e ambientalmente benigna para a conversão direta da energia solar em combustíveis, sua aplicabilidade industrial não é satisfatória, devido i) a necessidade de sintetizar um material fotoativa capaz de absorver de forma eficiente a luz solar e catalisar a reação de decomposição da água e ii) a reação inversa é muito rápida e volta a regenerar água, que ocorre facilmente nos mesmos sítios catalíticos ativos para a sua dissociação. Contrariamente, a adição de compostos orgânicos ao meio reacional, mesmo em pequenas concentrações (mM), pode dar origem a produção de H₂ mais eficiente (AMPELLI *et al.*, 2014).

A produção de hidrogênio a partir da biomassa está recebendo cada vez mais atenção como uma potencial fonte de energias renováveis com respeito as questões globais de sustentabilidade. Neste contexto, o etanol pode representar uma fonte interessante para a produção de hidrogênio por: (i) sua baixa toxicidade, (ii) seu conteúdo relativamente elevado em hidrogênio, e (iii) a sua disponibilidade e facilidade de manuseio. A produção solar de hidrogênio a partir do etanol, envolvendo processos fotocatalíticos usando materiais semicondutores, está sendo progressivamente investigada como uma forma promissora de geração de hidrogênio de forma sustentável (NAVARRO *et al.*, 2013). Para ISMAIL e BAHNEMANN (2014) um material fotocatalítico ideal deve combinar alta atividade em relação ao processo relevante de interesse com elevada eficiência de conversão de energia solar. Este também deve ser não tóxico, biologicamente e quimicamente inerte, estável em longo período de tempo, prontamente disponível e facilmente processável. No entanto, nenhum material ou sistema existente atualmente satisfaz todos estes requisitos. Entre os semicondutores ativos relatados para este processo, aqueles com base em TiO₂ são candidatos atrativos devido a sua estabilidade fotoquímica e baixo custo. No entanto, a atividade fotocatalítica do TiO₂ para esta reação está limitada, como consequência da sua energia de *band gap* relativamente elevada (3,2 eV), que limita a sua capacidade de absorver a luz visível, absorvendo apenas 3-4% da energia do espectro solar e restringe suas aplicações a fonte de excitação UV. Como também, em sua aplicação em forma de suspensão, requer um pós-tratamento para recuperação do fotocatalisador. Devido a esta limitação, o desenvolvimento de fotocatalisadores que podem ser excitados por luz na gama do visível é de grande interesse a fim de melhorar ainda mais os processos fotocatalíticos que utilizam a

radiação solar para a degradação de contaminantes orgânicos. Enquanto isso, a recombinação significativa dos elétrons/lacunas foto-gerados é também um importante obstáculo inibidor no aumento da atividade fotocatalítica do TiO_2 (NAWI *et al.*, 2011; LIU *et al.*, 2014).

Pesquisa recente tem demonstrado que para reduzir a recombinação dos pares elétrons/lacunas, a junção de duas nanopartículas de semicondutores com diferentes níveis de energia é uma das maneiras mais eficazes, promovendo uma maior atividade fotocatalítica, o aumento do tempo de vida de portadores de carga e a taxa de transferência interfacial constante de elétrons, melhorando assim, a eficiência da foto-conversão na fotocatalise (DHATSHANAMURTHI *et al.*, 2015). Como também, a modificação da superfície de TiO_2 pode ser alcançada com presença de metais nobres (NAVARRO *et al.*, 2013; LIU *et al.*, 2014).

Nos últimos anos o biopolímero quitosana tem exibido desempenho multifuncional na fotocatalise heterogênea com TiO_2 , incluindo o seu uso como um estabilizador, agente de recuperação e melhorando o processo de adsorção fotocatalítico das espécies de corantes (NAWI *et al.*, 2011; ZHANG *et al.*, 2011).

A quitosana é um biopolímero que pode ser formulado em miçangas e filmes e se comporta como um hidrogel em soluções aquosas não-ácidas. Esta característica facilita a sua remoção do sistema na etapa de pós- tratamento. Além disso, a quitosana oferece a vantagem adicional de ser barata, não tóxica, renovável, e biodegradável; sendo encontrada em abundancia como subproduto da indústria de processamento de frutos do mar (MILLER e ZIMMERMAN, 2010).

Assim, vários métodos têm sido estudados, a fim de ampliar a sensibilidade espectral do TiO_2 em direção à região da luz visível. Por conseguinte, o aumento da eficiência do fotocatalisador de TiO_2 é um grande desafio para o desenvolvimento de fotocatalisadores para a produção de hidrogênio a partir do etanol, utilizando energia solar. Uma estratégia comum para aumentar a eficiência na utilização das cargas ativas foto-geradas consiste na deposição de metais nobres ou óxidos metálicos sobre a superfície do fotocatalisador (NAWI *et al.*, 2011).

Este trabalho está dividido em 5 capítulos. No presente capítulo encontram-se a introdução, o objetivo geral do trabalho e os específicos. No Capítulo 2 encontra-se a revisão bibliográfica. Onde foram abordados: um breve panorama global da problemática ambiental, introdução sobre o hidrogênio e seus processos de produção; os princípios da fotocatalise

heterogênea, a produção de hidrogênio por fotocatalise e parâmetros que influenciam nestes processos.

No Capítulo 3 consta a metodologia experimental utilizada neste trabalho. Nele está apresentado a descrição dos materiais, reagentes, fotocatalisadores e equipamentos aplicados no desenvolvimento do trabalho de pesquisa, como também a descrição da preparação dos ensaios experimental, metodologia de preparo dos fotocatalisadores e metodologia analítica utilizada para caracterização dos fotocatalisadores e identificação dos produtos de interesse.

A discussão dos resultados das análises de caracterização e avaliação da atividade fotocatalítica dos fotocatalisadores sintetizados, assim como, dos ensaios para a produção de hidrogênio estão apresentados no Capítulo 4. Por fim, no Capítulo 5 são apresentadas as principais conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

OBJETIVOS

- **Objetivo Geral**

Desenvolver fotocatalisadores baseados em TiO_2 ativados por radiação solar aplicados ao estudo da produção fotocatalítica de hidrogênio na reação de separação da água utilizando etanol como agente de sacrifício.

- **Objetivos específicos**

Para atingir o objetivo principal foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

1. Sintetizar fotocatalisadores Quitosana/ TiO_2 com diferente carga (0-12% quitosana) por diferentes metodologias, método de Precipitação e Sol-Gel.
2. Avaliar o efeito da presença da quitosana nas características estruturais, morfológicas e superficiais dos precursores do Quitosana/ TiO_2 .
3. Estudar a influencia do quitosana sobre os precursores do Quitosana/ TiO_2 através da atividade fotocatalítica.
4. Investigar a ação do ambiente químico (N_2 , Ar sintético, H_2/Ar) no processo de calcinação dos precursores do Quitosana/ TiO_2 através da análise termogravimétrica.
5. Avaliar o efeito da presença da quitosana nas características estruturais, morfológicas e superficiais dos fotocatalisadores Quitosana/ TiO_2 calcinados.
6. Estudar a influencia de diferentes temperaturas no processo de calcinação dos fotocatalisadores TiO_2 .
7. Impregnar óxido de níquel ou óxido de zinco como promotores nos fotocatalisadores Quitosana/ TiO_2 e estudar a sua ação nas características estruturais, morfológicas e superficiais nos compósitos formados.
8. Estudar a ação da presença da quitosana nos fotocatalisadores calcinados Quitosana/ TiO_2 através da atividade fotocatalítica.
9. Estudar a influência dos óxidos de níquel ou zinco como promotores na reação de produção de H_2 dos fotocatalisadores Quitosana/ TiO_2 em solução de etanol.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Panorama Ambiental Global

A energia desempenha um papel vital nas esferas econômicas, sociopolíticas e ambiental de cada nação e sua importância pode ser vista em todas as facetas da vida. O cenário mundial está se transformando rapidamente, devido a três das grandes preocupações da humanidade nesse início de século: energia, meio ambiente e economia global. Apesar de aparentemente possam parecer distintas, estas três áreas estão, na realidade, completamente interligadas.

As evidências de que o uso de combustíveis fósseis tem causado danos ambientais devido ao aquecimento global são irrefutáveis. A finitude dos recursos fósseis, aliada a danos ambientais, tem levado a humanidade a uma busca cada vez mais intensa por fontes de energia limpas e renováveis. O debate interminável sobre o fornecimento de energia para um ambiente mais limpo, recentemente associado ao esforço mundial para reduzir a emissão global de CO₂, foi revivida pelo forte aumento dos preços do petróleo e a controvérsia paralela sobre o potencial da energia nuclear.

Segundo JONES (2015) medidas urgentes em atividades de mitigação são necessárias para combater as emissões globais de gases de efeito estufa e a temperatura global mantida dentro das metas propostas. O Protocolo de Kyoto, em 1997, representou o primeiro passo no caminho para a redução das emissões de gás de efeito estufa (GEE), principal agente da mudança climática e poluição do ar. Com o objetivo de fazer com que os países desenvolvidos assumissem o compromisso de reduzir a emissão de gases que agravam o efeito estufa e assim, aliviar os impactos causados pelo aquecimento global.

Para SUZUKI (2015), apesar da negociação internacional sobre as alterações climáticas não ter obtido muito progresso na concepção do regime pós-Quito, o desenvolvimento de tecnologias de energia limpa tornou-se uma questão central na negociação. Principalmente em relação a inovação de novas tecnologias limpas e da transferência de tecnologias dos países desenvolvidos para os países em desenvolvimento, como foi tema da negociação da Conferência das Nações Unidas sobre as Mudanças Climáticas de 2010 realizada em Cancun.

Na União Europeia (EU), a energia é responsável por 80% de todo o GEE. No entanto, medidas contínuas vêm sendo empenhada para contornar a situação através da redução da emissão de GEE em condição global para um nível que limite o aumento da temperatura global a 2°C em relação aos níveis pré-industriais (RANDERS, 2012). Até 2020, a UE pretende reduzir as emissões de gases de efeito estufa em, no mínimo, 20% comparativamente aos níveis de 1990, aumentar a percentagem de fontes de energia renováveis no consumo final de energia em 20% e reduzir o consumo de energia em 20% relativamente aos níveis projetados para 2020 (CEDEFOP, 2016).

Em relação a produção de energias renováveis, o Brasil se destaca dos demais países por um motivo bem simples: de acordo com os dados apresentados no Balanço Energético Nacional 2015, com base em 2014 a participação de energia renovável da matriz brasileira manteve-se em patamar muito elevado, de 39,4%, significativamente acima da média mundial, calculada em 13,2% pela Agência Internacional de Energia. Estes resultados se conservaram entre os mais elevados do mundo, com pequena redução devido à menor oferta de energia hidráulica e de etanol (EPE, 2016).

Os perigos e a fragilidade da energia nuclear testemunhado em Chernobyl (na Ucrânia em 1986) e em Fukushima (no Japão em 2011) demonstram a necessidade de se intensificar esforços em pesquisa e investimentos que priorizem fontes alternativas de energias renováveis. Para BALAT (2008), um combustível alternativo deveria ser tecnicamente viável, economicamente competitivo, ambientalmente aceitável e facilmente disponível. Potenciais combustíveis alternativos foram propostos, incluindo biodiesel, metanol, etanol, hidrogênio, boro, gás natural, gás liquefeito de petróleo (GLP), combustíveis Fischer-Tropsch, eletricidade e combustíveis solares. Nesse cenário o hidrogênio se apresenta como um combustível com maior conteúdo específico de energia de todos e rendimento teórico de energia elevado, 2,5 vezes maior do que os combustíveis convencionais com 122 kJ.g⁻¹ e a sua produção apontada como uma das mais promissoras tecnologias de energia alternativa (HONG *et al.*, 2012; CHRISTOPHER e DIMITRIOS, 2012).

2.2 Hidrogênio

O hidrogênio (H₂) é o mais leve, mais simples e abundante de todos os elementos químicos no universo e terceiro elemento químico mais abundante na crosta terrestre, ele está invariavelmente presente em compostos químicos ligados a outros elementos. Torna-se promissor na sucessão de evolução dos combustíveis, com vários benefícios técnicos e

ambientais ao seu favor. Não é uma energia primária existente livremente na natureza e sim, uma forma secundária de energia que tem de ser fabricado assim como a eletricidade. Ele é um portador de energia, um combustível limpo, sem emissões de CO₂ e pode ser facilmente usado em células de combustível para geração de energia elétrica (BALAT e KIRTAY, 2010, ACAR e DINCER, 2014; CHU *et al.*, 2015). Algumas das propriedades físico-químicas do H₂ estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Características físico-químicas do gás hidrogênio. Adaptado de NGOH e NJOMO (2012).

| Propriedades | Os valores numéricos |
|---------------------------------|---|
| PCI (poder calorífico inferior) | 10.800 kJ/Nm ³ ou 33,33 kWh/kg |
| PCS (poder calorífico superior) | 12.770 kJ/Nm ³ ou 39,41 kWh/kg |
| Densidade gasosa 20,3 K e 273 K | 1,34 kg/m ³ /0.08988 kg/m ³ |
| Densidade líquida 20,3 K | 70,79 kg/m ³ |
| Calores específicos C_p / C_v | 14.266/10.300 J/kg K |
| Calor latente de vaporização | 445,4 kJ/kg |

O gás H₂ é universalmente aceito como fonte renovável de energia e uma alternativa ideal para combustíveis fósseis por não contribuir com aumento do efeito estufa e comparado com o gás liquefeito de petróleo (GLP), utilizado para uso doméstico, apresenta maior segurança no manuseio. O uso do H₂ produzido a partir de fontes renováveis de energia é muitas vezes relatado como uma estratégia atrativa para lidar com a questão da sustentabilidade ambiental urbana no setor automotivo, e uma alternativa em potencial aos veículos alimentados com combustíveis fósseis. Ele pode tornar-se um portador de energia limpa se for produzido com o uso de sistema de energia renovável o que levará a uma produção H₂ com formação de CO₂ muito pequena (KRISTOFFERSEN *et al.*, 2011; CHRISTOPHER e DIMITRIOS, 2012; BARTOLOZZI *et al.*, 2013).

O hidrogênio pode ser utilizado na geração de sistemas de energia de alta eficiência, incluindo células de combustível, tanto para o transporte de veículos e geração de energia elétrica. As células de combustível convertem o hidrogênio ou um combustível rico em hidrogênio e um oxidante (oxigênio geralmente puro ou o oxigênio do ar), diretamente em eletricidade usando processo eletroquímico de baixa temperatura (CIPRIANI *et al.* 2014). Elas estão emergindo como uma tecnologia alternativa para os motores de combustão interna em veículos mais poluentes e em aplicações estacionárias de energia distribuída. De acordo

com informações da *European Commission*, (2016) a demanda futura para o abastecimento de energia elétrica portátil deverá ultrapassar a capacidade da tecnologia atual da bateria.

A aplicabilidade do H₂ como vetor energético já está comprovada como uma solução tecnicamente viável ao uso dos combustíveis fósseis. Estudos de caso realizado por KRAJAČIĆ *et al.*, (2008) em ilha como Mljet-Croácia, Porto Santo-Madeira, Terceira-Açores e Malta, suprimindo a demanda nos setores de fornecimento de eletricidade e transporte com o uso de até 100% em energia renováveis ou a redução significativa do uso de combustíveis fósseis, especialmente quando utilizado como combustível no setor de transporte.

O hidrogênio pode ser produzido a partir de diversos recursos, tanto renovável (hídrica, eólica, solar, biomassa, geotérmica) como não renovável (carvão, gás natural, nuclear). Atualmente, 95% da demanda de hidrogênio é suprida por fontes não renováveis. A reforma a vapor do metano é um dos principais métodos para produzi-lo. 40% do gás H₂ é produzido a partir de gás natural, 30% a partir de óleos pesados e nafta, 18% a partir de carvão, 4% a partir de eletrólise e cerca 1% é produzido a partir de biomassa (NGOH e NJOMO, 2012). A Figura 1 apresenta alguns métodos de produção e suas respectivas fontes de energia primária empregados na produção de hidrogênio. Formas alternativas poderiam ser usadas para geração de H₂, como a eletrólise da água, a fotossíntese biológica ou a fotocatalise. Para este último, o uso potencial da energia solar pode ser um estudo promissor para produzir hidrogênio limpo, principalmente, se a água for usada como a fonte de hidrogênio. No momento, os álcoois são utilizados principalmente como modelo de matéria-prima com ou sem água, para produzir hidrogênio via reação de reforma ou reação de desidrogenação. Metanol, etanol e 2-propanol são mencionados frequentemente como os melhores reagentes para produzir hidrogênio via fotocatalise (RODRIGUEZ *et al.*, 2013).

A reforma a vapor do gás natural é atualmente o método menos dispendioso e mais comum para produzir hidrogênio. No processo, o gás natural primeiro é limpo de impurezas, misturado com vapor, e passa a um reator aquecido externamente, onde o CO e H₂ são gerados. Após este passo, uma reação de deslocamento de gás-água (ou reação de *shift*) ocorre a convenção catalítica de CO e água em H₂ e CO₂. O gás H₂ é então purificado. Com esta tecnologia, é possível atingir rendimentos superiores a 80% em grandes reformadores (ACAR e DINCER, 2014). A produção de hidrogênio derivado desse processo não é considerada sustentável do ponto de vista ambiental, devido às emissões de CO₂ inerentes do processo contribuindo para o efeito de estufa. Tipicamente, 5kgCO₂/kgH₂, isto significa que a indústria

de H₂ descarrega para a atmosfera anualmente cerca de 240 mega toneladas de CO₂ (NAVARRO *et al.*, 2010).

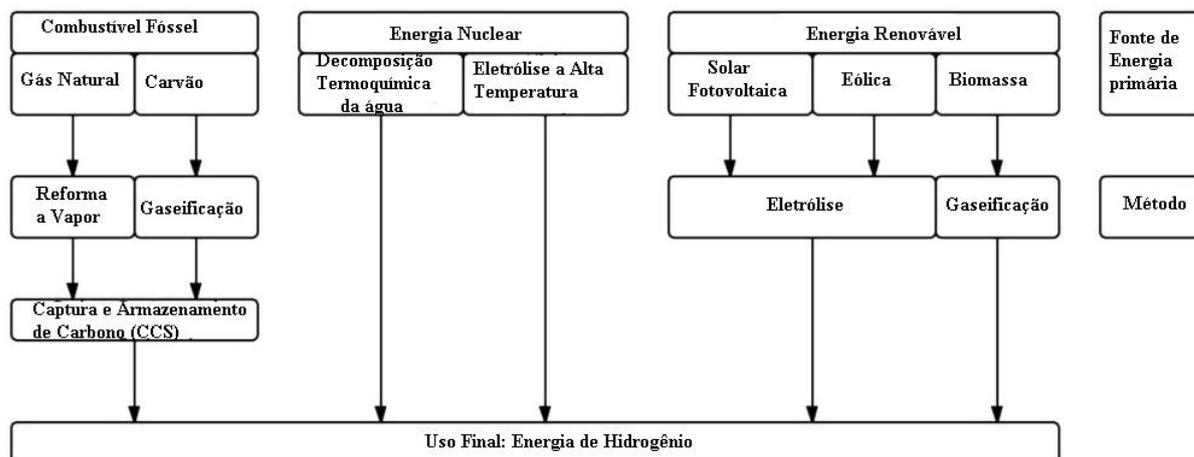


Figura 1: Métodos de produção de hidrogênio selecionados. Fonte: Adaptado de ACAR e DINCER, 2014.

A versatilidade das tecnologias renováveis permite que sejam adaptadas para satisfazer diferentes necessidades de energia. Embora os custos de algumas tecnologias renováveis sejam maiores do que as gerados por fontes tradicionais, o avanço tecnológico e o aumento da demanda no mercado energético leva à redução de preços. Além disso, os benefícios ambientais contribuem para compensar o aumento nos custos. A energia solar é, potencialmente, a mais abundante fonte de energia renovável disponível e a produção de hidrogênio a partir de energia solar é considerada a melhor solução como energia sustentável (NGOH e NJOMO, 2012).

As técnicas envolvidas na produção de H₂ utilizando energia solar tem atingido um estado de eficácia e credibilidade, graças ao surgimento de novos conceitos tecnológicos e da criação de novas estações termodinâmicas solares. Os processos de produção de H₂ com energia solar estão baseados em três rotas distintas e as combinações entre elas: termoquímica, eletroquímica e fotoquímica. A aplicação da energia solar nos processos termoquímicos está baseada na utilização da concentração da radiação solar como fonte de calor em processos de altas temperaturas para a condução de uma transformação química endotérmica. Essa concentração em larga escala da energia solar é obtida principalmente pelo uso de refletores parabólicos. Como a reforma a vapor de hidrocarbonetos, craqueamento de hidrocarbonetos, transformação termoquímica de biomassa e separação termoquímica da água (HONG *et al.*, 2012; NGOH e NJOMO, 2012),

De todos os processos termoquímicos, a gaseificação a vapor oferece o maior rendimento estequiométrico de hidrogênio. Há vários fatores que influenciam a produção de hidrogênio na gaseificação a vapor. Alguns dos fatores importantes são: o tipo de biomassa, o tamanho de partícula de substrato da biomassa, a temperatura de reação, proporção de vapor para biomassa, a adição de catalisador (PARTHASARATHY e NARAYANAN, 2014). Mas o armazenamento energia do fluxo solar descontínuo é uma questão crítica para a produção contínua de hidrogênio solar (XIAO *et al.*, 2013).

A reforma térmica solar do gás natural é considerada uma tecnologia de transição promissora para produzir hidrogênio com menor intensidade de carbono. Além de reduzir a intensidade de carbono na produção do hidrogênio, o processo fornece um meio viável para o armazenamento de energia solar nas ligações químicas de um produto transportável, superando muitas das limitações da energia solar. Em princípio, a possibilidade real de reduzir o custo para a introdução de tecnologias de produção de hidrogênio renovável para o mercado através de uma combinação de combustíveis fósseis e de energia solar (AGRAFIOTIS *et al.*, 2014).

O uso de biomassa renovável como uma das principais matérias-primas para a produção de hidrogênio tem recebido atenção considerável nos últimos anos. Esta produção já é economicamente competitiva. Porém, não há demonstração de tecnologia concluída, no futuro a biomassa pode tornar-se uma importante fonte sustentável de hidrogênio (BALAT e KIRTAY, 2010; UDOMSIRICHAKORN e SALAM, 2014).

A eletrólise da água apresenta uma tecnologia relativamente simples, ecologicamente limpa e gera gases de alta pureza (hidrogênio e oxigênio), tornando-se a mais almejada forma de produção em massa de hidrogênio. No entanto, as suas aplicações são muitas vezes limitadas devido ao alto consumo de energia. A partir de FUJISHIMA e HONDA (1972) com o informe sobre a separação fotoeletroquímica da água utilizando foto eletrodos de dióxido de titânio (TiO₂), muitos estudos têm se dedicado ao desenvolvimento de materiais fotocatalíticos para a conversão de energia solar em energia de hidrogênio (WALTER *et al.*, 2010; HE *et al.*, 2013; WANG *et al.*, 2013).

A dissociação da água nos processos fotoeletroquímicos consiste na conversão da energia do fóton em energia elétrica dentro de uma célula com dois eletrodos imersos em um eletrólito aquoso irradiada com a luz solar, onde, ao menos um dos eletrodos é um semicondutor capaz de absorver a luz e decompor a água em hidrogênio e oxigênio. Esses semicondutores podem ser aplicados também em sistemas de partículas catalíticas, com

princípios de produção de H₂ semelhantes. A principal diferença entre as duas abordagens reside na localização das reações redox. Nos sistemas catalíticos, os semicondutores estão na forma de partículas ou pó suspenso em solução aquosa onde cada partícula age como um micro fotoelétrodo que executa em sua superfície, tanto a oxidação como a redução da água (CHEN *et al.*, 2010; NAVARRO *et al.*, 2010).

De acordo com NAVARRO *et al.*, (2010) as partículas dos sistemas fotocatalíticos têm a desvantagens quando comparadas com as células fotoeletroquímicas, na separação de carga dos portadores, que não é tão eficiente como no sistema de fotoelétrodo, como também, dificuldades associadas a separação eficaz da mistura estequiométrica de O₂ e H₂, para evitar a reação inversa. No entanto, o sistema fotocatalítico particulado tem a vantagem de ser muito mais simples e menos dispendioso para desenvolver e usar do que as células fotoeletroquímicas.

A produção fotocatalítica de hidrogênio a partir da água sob irradiação de luz visível representa um processo importante na conversão de energia solar sustentável para o futuro. A utilização de semicondutores como fotocatalisadores fornece um caminho potencial para obter hidrogênio de forma eficiente, por ser um processo de produção limpo, de baixo custo, ambientalmente seguro e por permitir o aproveitamento da energia solar disponível (em média 700 W m⁻² em regiões tropicais) e da água na Terra (ZHANG, *et al.*, 2011; ZHANG *et al.*, 2012).

2.3 Etanol

Os biocombustíveis são combustíveis renováveis derivados de matéria-prima biológica e compreendem o biodiesel, o bioetanol e o biogás. Eles produzem menos emissões de CO₂, sendo assim, são mais favoráveis na redução do aquecimento global. Esses combustíveis são considerados uma alternativa mais ecológica do que os combustíveis fósseis.

No momento, os combustíveis fósseis ainda representam 80% da procura total de energia, dos quais 20% são utilizados pelo setor dos transportes. Enquanto a demanda por energia está crescendo, a contribuição dos biocombustíveis para o setor é de apenas 1%. O biocombustível mais utilizado é o bioetanol, e o Brasil é o primeiro exportador e o segundo maior produtor de bioetanol (AZADI *et al.*, 2012).

O bioetanol, também chamado de etanol de primeira geração pode ser produzido a partir de vários insumos, cana-de-açúcar, milho, açúcar de beterraba. Contudo, somente a produção a partir da cana-de-açúcar como no Brasil e do milho nos EUA, são consideradas

economicamente viáveis, com destaque para o procedimento a partir da cana, por não necessitar da etapa de conversão do amido em açúcares. Sendo assim, o bioetanol produzido no Brasil tem menor custo de produção, com potencial para redução de custos, à medida que as técnicas de produção são aprimoradas e que novas variedades de cana, mais ricas em açúcar, são introduzidas (HERNÁNDEZ e KAFAROV, 2009; CASAS *et al.*, 2011).

De acordo com RODRIGUES (2011), a *Environmental Protection Agency* (EPA), dos Estados Unidos, qualificou o etanol de cana-de-açúcar como biocombustível avançado, capaz de reduzir em pelo menos 61% as emissões de gases do efeito estufa (GEE) em relação a gasolina.

Entretanto, vários questionamentos têm ocorrido quanto aos possíveis danos ambientais. O aumento na produção de biocombustíveis poderá levar a grandes alterações nos padrões de uso do solo, com a conversão de áreas não plantadas, como florestas e cerrados, em área de cultivo, e questões de perfil político que incluem, por exemplo, o apoio interno, subsídios, exclusão social e, os chamados “alimentos para a crise de combustível” (AZADI *et al.*, 2012; VIGNE *et al.*, 2012).

Diante desse panorama, o desenvolvimento de novas tecnologias que venham a aprimorar o desempenho da produção no setor agroenergético é de importância fundamental no país. Na perspectiva do processamento industrial, esse avanço na produção é possível de duas formas: por aperfeiçoamentos das tecnologias para produção de etanol de primeira geração, com base na sacarose da cana; ou pelo desenvolvimento científico e tecnológico de produção do etanol lignocelulósico (chamado de segunda geração), produzido a partir da celulose e hemicelulose (MAEDA *et al.*, 2013; AGOSTINHO e ORTEGA, 2013).

O hidrogênio é apontado como um portador ideal de energia no apoiar ao desenvolvimento de energia sustentável. Entre as várias matérias-primas, o Bioetanol é promissor devido ao seu teor relativamente elevado de hidrogênio, disponibilidade, não toxicidade, e segura forma de armazenagem e manuseio. Os alcoóis representam uma fonte emergente, uma vez que pode ser produzido a partir de biomassa renovável. Entre eles, o bioetanol constitui uma fonte importante que parece ser particularmente adequado devido à sua fácil produção e amplamente aplicado a partir de uma variedade de plantas (TABOADA *et al.*, 2014).

A dissociação fotocatalítica heterogênea da água (*water-splitting*) em hidrogênio e oxigênio é geralmente difícil de ser atingida, pois a formação de O₂ concorre com a água pelos elétrons gerados na banda de condução, levando a recombinação com hidrogênio e a

formação de água. Reagentes de sacrifício podem ser utilizados, incluindo os doadores de elétrons, evitando a recombinação elétron/lacuna. Compostos orgânicos, tais como alcoóis (metanol, etanol, isopropanol, etc.), ácidos orgânicos (ácido fórmico, ácido acético, etc.) têm sido utilizados como agente de sacrifício para a geração fotocatalítica de hidrogênio (WANG *et al.*, 2013). Neste trabalho, o etanol é empregado como doador de elétrons de sacrifício para testar a reação fotocatalítica de formação de H₂.

2.4 Fotocatálise Heterogênea

2.4.1 Fundamentos da fotocatalise heterogênea

A fotocatalise heterogênea, também chamada de tecnologia "verde", representa um dos principais desafios no domínio do tratamento e descontaminação da água e do ar, porque é capaz de trabalhar à temperatura ambiente e pressão atmosférica. O seu princípio de funcionamento é baseado na ação simultânea da fonte de luz (tal como a luz solar) e um catalisador (semicondutor), o qual permite a degradação de contaminantes orgânicos, sem danificar o meio ambiente circundante (BERNARDINI *et al.*, 2010). Por muitos anos fotocatalisadores baseados em titânio (TiO₂) têm recebido atenção intensa como materiais fotocatalíticos promissores (HOFFMANN *et al.*, 1995; LETTMANN *et al.*, 2001; CHIARELLO *et al.*, 2009; ATITAR *et al.*, 2015;).

Na fotocatalise heterogênea o semicondutor fotocatalítico, geralmente o dióxido de titânio (TiO₂), é ativado por luz solar ou artificial. Este semicondutor é caracterizado por bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC), sendo a região entre elas chamada de *band gap* (Figura 2). A absorção de fótons com energia superior à energia do *band gap* (E_{BG}) resulta na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução, com geração concomitante de uma lacuna (h⁺) na banda de valência (Eq. 1). Estas lacunas mostram potenciais bastante positivos, na faixa de +2,0 a 3,5 eV, medidos contra um eletrodo de referência de calomelano saturado, dependendo do semicondutor e do pH. Este potencial é suficientemente positivo para gerar radicais hidroxil [•]OH, a partir das moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor, os quais podem subsequentemente oxidar o contaminante orgânico (GAYA e ABDULLAH, 2008, NAVARRO *et al.*, 2010; JOVIC *et al.*, 2013).

Quando ocorre a absorção de fótons com energia menor do que E_{BG} ou com comprimento de onda mais longo geralmente a energia é dissipada na forma de calor. A eficiência da fotocatalise depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semiconductor e o processo de recombinação do par elétron/lacuna o qual resulta na liberação de calor (PATTANAIAK e SAHOO, 2014).

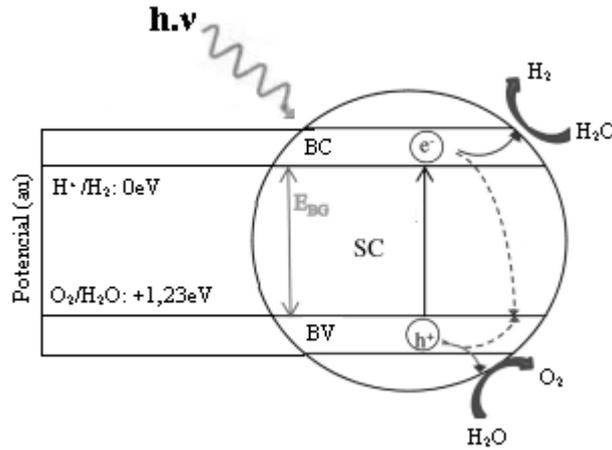
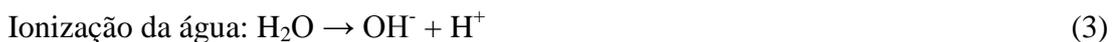
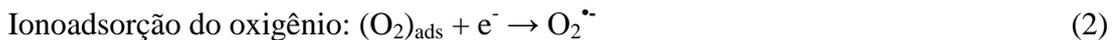


Figura 2: Esboço do princípio básico da separação da água em um fotocatalisador. Irradiação com uma energia maior do que o *band gap* do fotocatalisador. Os elétrons (e^-) da banda de valência (BV) são excitados para a banda de condução (BC), enquanto que lacunas (h^+) são deixadas na BV. Adaptado de NAVARRO *et al.*, (2010).

A seguinte reação em cadeia tem estado amplamente postulada:



O radical hidroperóxil (HO_2^{\bullet}) formado em (4) tem também propriedades como O_2 e assim pode prolongar a existência da foto lacuna.



Tanto a oxidação como a redução pode ocorrer na superfície do semiconductor fotocatalítico foto excitado. A recombinação entre o elétron (e^-) e a lacuna (h^+) não irá ocorrer caso o oxigênio esteja com elétrons disponíveis para formar superóxidos ($\text{O}_2^{\bullet -}$), seu próton pode formar o radical hidroperóxil (HO_2^{\bullet}) e subsequientemente H_2O_2 , conforme reações (2)-(6) (GAYA e ABDULLAH, 2008).

De acordo com LIU *et al.* (2014) uma maneira possível para corrigir esses problemas é a composição do TiO₂ com outros materiais semicondutores com um menor valor de *band gap* que pode responder melhor a luz visível. Semicondutores de recombinação também podem aumentar o tempo de vida de portadores de carga e a taxa de transferência interfacial constante de elétrons, melhorando a eficiência de foto-conversão na fotocatalise.

2.4.2 Materiais Fotocatalíticos

Para GAYA e ABDULLAH, (2008) e PATTANAIK e SAHOO, (2014) um fotocatalisador ideal para a oxidação fotocatalítica é caracterizado por os seguintes atributos:

- Fotoestabilidade (isto é, não propenso a fotocorrosão);
- Fotoatividade e foto-adequação para a luz visível ou UV próximo;
- Química e biologicamente inerte;
- Disponibilidade e baixo custo;
- Não toxicidade; e
- Capacidade de adsorver reagentes sob ativação fotônica eficiente ($h\nu \geq E_g$).

Os sólidos podem ser classificados como condutores, semicondutores ou isolantes de acordo com a disponibilidade dos elétrons de condução nas suas estruturas. Teoria de banda dá uma explicação para essas diferenças em propriedades elétricas e a disponibilidade, ou não, desses elétrons de condução.

O *band gap* de alguns dos semicondutores mais utilizados como fotocatalisadores estão apresentados na Figura 3. Embora alguns destes fotocatalisadores tais como hematita (Fe₂O₃) tenham baixo custo e energia de *band gap* adequada à absorção de luz visível, eles sofrem de diferentes limitações. Semicondutores calcogênios, por exemplo, CdS, PbS, CdSe etc., têm sido relatados como sendo suscetíveis a foto corrosão e baixa estabilidade, especialmente em meios aquosos. Estes semicondutores também são considerados tóxicos. Os semicondutores como WO₃, Fe₂O₃ e SnO₂ possuem valores de borda de banda de condução inferior ao potencial de hidrogênio e utiliza uma polarização elétrica externa como uma exigência necessária para alcançar a libertação de hidrogênio durante a separação da água. Fe₂O₃, tem mostrado fotoatividade inferior em comparação com TiO₂ e ZnO devido a corrosão ou a formação de ligante de curta duração. A formação de Zn(OH)₂ sobre a superfície do semicondutor ZnO observada a partir da sua dissolução em água tem sido relatada como causa de instabilidade e desativação ao longo do tempo (OLA e MAROTO-VALER, 2015).

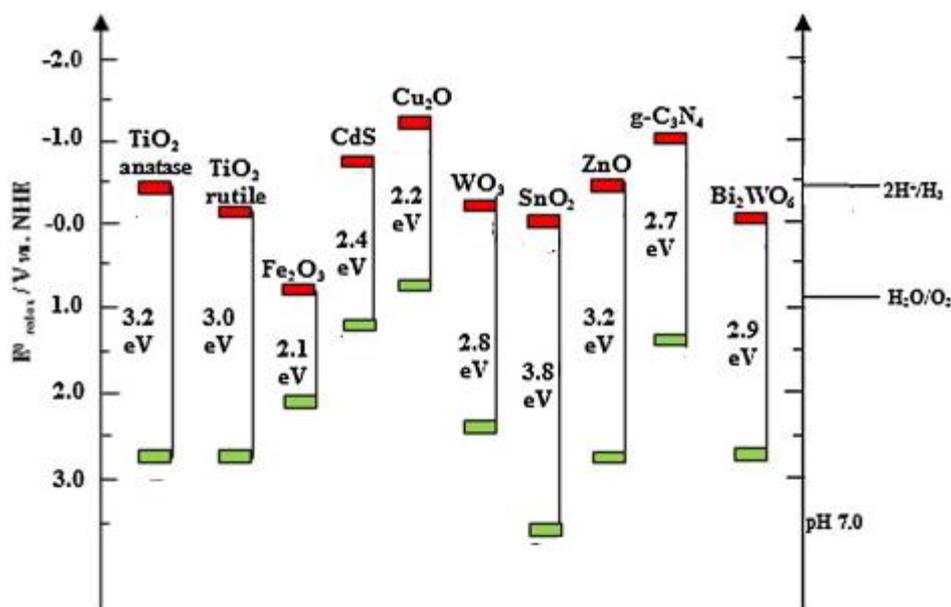


Figura 3: Band gap de alguns fotocatalisadores com respeito ao potencial redox de diferentes espécies químicas medidas a um pH 7. Adaptado de OLA e MAROTO-VALER (2015).

2.4.2.1 Dióxido de titânio

O TiO₂ é o semiconductor mais utilizado como fotocatalisador nas reações de conversão fotocatalítica de poluentes orgânicos em substâncias inofensivas. Ele é relativamente inerte, resistente a corrosão, e menos tóxico e mais barato quando comparado com outros fotocatalisadores como ZnS, WO₃, e outros (SHAN *et al.*, 2010).

O TiO₂ em pó foi utilizado como pigmento branco desde os tempos antigos. Este apresenta uma cor branca por não absorver na região do visível, e é ativo sob irradiação de luz UV, sendo capaz de induzir várias reações químicas. De acordo com HASHIMOTO *et al.*, (2009), encontram-se relatos de estudos científicos da fotoatividade do TiO₂ desde o início do século 20, como a fotodegradação de corantes por TiO₂ no vácuo e na presença de oxigênio em 1938 e a auto-oxidação por TiO₂ como fotocatalisador em 1956.

O TiO₂ apresenta-se em três formas cristalinas conhecidas, isto é, rutilo, anatase e bruquita. A fase rutilo é estável a altas temperaturas e a anatase pode ser sintetizada a temperaturas relativamente baixas. A transformação do rutilo a partir da anatase é irreversível, e em geral, ocorre em temperaturas próximas a 800°C. O TiO₂ anatase apresenta melhor atividade fotocatalítica do que o rutilo, e sua eficiência fotocatalítica poder ser otimizada com

o aumento da sua área específica. E a fase bruquita só é estável a temperaturas muito baixas (SHAN *et al.*, 2010).

É amplamente aceito, que as formas cristalinas anatase e a mistura anatase/rutilo são as composições mais ativos do TiO_2 , em comparação com as suas demais fases puras. A atividade fotocatalítica de óxido de titânio também é fortemente depende dessas fases cristalina, além de outros fatores consequentes das condições de preparo do material tamanho das partículas, como o grau de cristalinidade e da relação superfície/volume (CHIARELLO *et al.*, 2009, MAHDJOUB *et al.*, 2010; ISMAIL e BAHNEMANN, 2014).

A característica física e química esperada na composição de um catalisador influenciam diretamente nos resultados de desempenho fotocatalítico, e estas características estão diretamente relacionadas primordialmente ao método de preparação, do suporte utilizado e da deposição da fase ativa. A preparação de qualquer catalisador envolve uma sequência de diversos passos complexos, uma pequena variação no desenvolvimento da metodologia pode resultar numa drástica alteração das propriedades finais do catalisador. Uma vez que as reações fotocatalíticas ocorrem geralmente sobre a superfície dos cristais anatase, acredita-se que os catalisadores que compreendem pós ultrafinos de anatase com tamanho de partículas em nanômetro, deve apresentar uma atividade superior, como resultado das grandes áreas específicas.

Para JIANG *et al.* (2014) alguns problemas dificultam a sua aplicação prática, tal como a baixa atividade do TiO_2 sob irradiação de luz visível. Entretanto, atividade fotocatalítica do TiO_2 pode ser melhorada com a redução do tamanho do cristal de TiO_2 , a impregnação com íons metálicos de transição ou ânions como N, F e C, capaz de modificar a estrutura da banda de energia do TiO_2 , conduzindo a absorção de luz visível e de melhorar a distribuição dos sítios ativos sobre a superfície de TiO_2 .

Segundo SILVA *et al.* (2010) uma estratégia que vem sendo utilizada para maximizar a eficiência do processo fotocatalítico promovendo a melhor separação de cargas é a obtenção de nanocompósitos do tipo metal/ TiO_2 e semiconductor/ TiO_2 . A eficiência fotocatalítica pode ser aumentada pela junção do ZnO com TiO_2 . A junção de dois semicondutores oferece uma nova abordagem para a valorização da atividade fotocatalítica. Estudos têm demonstrado que os óxidos binários podem favorecer uma separação de carga mais eficiente, aumentar a vida útil dos transportadores de cargas e reforçar a transferência de carga interfacial para absorver substratos.

O TiO_2 em composição com outros materiais semicondutores com *band gap* mais baixos que podem responder a luz visível é uma maneira possível para corrigir esses problemas. Semicondutores de recombinação também pode aumentar o tempo de vida de portadores de carga e a taxa constante de transferência interfacial de elétrons, o que pode melhorar a eficiência da foto conversão na fotocatalise. Óxido de cobre (Cu_2O), é um importante semicondutor do tipo p com um *band gap* de 2,0 eV. Ele tem atraído grande atenção por suas aplicações na conversão de energia solar, sensores de gás, eletrônica, armazenamento magnético, etc. O Cu_2O tem sido usado como um fotocatalisador de comando de luz visível para a separação da água e contaminantes orgânicos. No entanto, o Cu_2O puro tem relativamente baixa atividade catalítica devido à sua taxa de recombinação mais rápida entre o par elétron/lacuna. Assim, fotocatalisadores feitos de compósitos TiO_2 e Cu_2O têm muitas aplicações potencializadas. Quando nanopartículas de Cu_2O e TiO_2 são acoplados em conjunto para produzir óxidos de nanocompósito, a eficiente transferência de elétrons Cu_2O para o TiO_2 no nanocompósito ocorre sob a irradiação de luz visível (LIU *et al.*, 2014).

LIU *et al.* (2014) também relata que a modificação de TiO_2 com platina, é uma forma promissora para prevenir a recombinação dos pares elétron-lacuna, levando a melhores taxas de fotodegradação para vários compostos orgânicos sob irradiação de luz visível.

2.4.2.2 TiO_2 P-25 da Degussa

O óxido de titânio comercial mais usado entre os diferentes grupos de pesquisadores é o TiO_2 P-25 fabricado pela Degussa, por apresentar alta fotoatividade quando comparado com o de outras marcas. É composto por uma mistura de fases com uma composição aproximada de 85% anatase e 15% rutilo e tem uma área superficial BET de cerca de $50 \text{ m}^2/\text{g}$. O dióxido de titânio possui propriedade dielétrica, alta absorção UV e alta estabilidade que permite ser usado em aplicações especiais (JOVIC *et al.*, 2013).

Buscando alcançar alta eficiência nas reações fotocatalíticas, muitos tipos de compostos de TiO_2 têm sido examinados. Em relação às reações foto-catalisadas pelo TiO_2 , o pó chamado de P-25 fabricado pela Degussa, constituído por fases anatase e rutilo numa taxa de aproximadamente 3:1, é considerado um material de referência em muitas estudos, pois tem apresentado alta atividade para muitos tipos de reações fotocatalíticas. Para esclarecer a sinergia entre as fases anatase e rutilo, OHNO *et al.* (2001) estudaram a morfologia das fases anatase e rutilo do P-25 em pó e observaram que as partículas anatase e rutilo existem separadamente na P-25 (Degussa) em pó. Observaram pela microscopia eletrônica de

transmissão (TEM) os aglomerados feitos de partículas de anatase ou rutilo. No entanto, sob condições práticas operacionais das reações fotocatalíticas, os aglomerados são decompostos, e partículas anatase e rutilo ficam em contato. Eles concluíram que esta estrutura mista de anatase e rutilo deve ser a chave para a alta atividade do P-25.

A desvantagem para a utilização prática da fotocatalise para a purificação de efluentes aquosos é a dificuldade para realizar o processo de separação sólido - líquido devido à formação de dispersões leitosas após a mistura do catalisador na água, que geralmente acarreta em um processo muito caro. Segundo LODDO *et al.* (1999) a maioria dos TiO_2 comerciais ou mesmo sintetizados em laboratório preparados em pó consistem em pequenas partículas microcristalinas que podem desagregar em diversos graus, e, conseqüentemente, dificultar a sua decantação. Quando os fotocatalisadores são aplicados como suspensão pode ocorrer muitos problemas associados com a lixiviação do catalisador, de sedimentação, flutuação e a separação do catalisador durante o pós-tratamento, dificultando a sua utilização em escala industrial. Portanto, a investigação relacionada com a imobilização de catalisadores em um suporte tem atraído a atenção de muitos pesquisadores.

2.4.2.3 Impregnação com metais.

O efeito da utilização de nanopartículas de metais nobres depositadas sobre a superfície do TiO_2 em promover o aumento da taxa de produção de hidrogênio já se encontra bem estabelecido na literatura (NAVARRO *et al.*, 2013; WEI *et al.*, 2013; TABOADA *et al.*, 2014). Há uma forte ênfase na pesquisa relacionada ao desenvolvimento de fotocatalisadores semicondutores estáveis e eficazes para a geração de H_2 , com fotocatalisadores M/TiO_2 ($\text{M} = \text{M} = \text{metal nobre ou de transição}$) dominando este espaço de investigação devido à sua alta atividade e resistência à foto-corrosão (CHEN *et al.*, 2015; AL-AZRI *et al.*, 2015). Estudos tem demonstrado que os metais nobres podem inibir a recombinação das cargas dos pares de elétrons/lacunas foto-gerados, aumentando assim a densidade de portadores de carga atingir a interface TiO_2 /líquido e alterar a função de trabalho na superfície do catalisador (NAVARRO *et al.*, 2013; LIU *et al.*, 2014).

JOVIC *et al.* (2013) observaram que a deposição de nanopartículas de Au sobre a superfície do TiO_2 corroborou num aumento considerável da produção de hidrogênio a partir da mistura de etanol-água sob excitação de luz UV por inibir a recombinação elétron-lacuna no TiO_2 , facilitando a transferência de elétrons e a redução dos sobrepotenciais para a geração de H_2 . No entanto, o alto custo dos co-catalisadores de Pd, Pt e Au, e a baixa disponibilidade

na natureza, representam um significativo obstáculo para a futura aplicação dos fotocatalisadores M/TiO₂ (M = Pd, Pt ou Au) na produção de H₂ em grande escala, motivando a procurar de co-catalisadores alternativo e de baixo custo de metal de transição ou de óxido metálicos (CHEN *et al.*, 2015).

- **NÍQUEL**

Óxido de níquel (NiO) com diferentes graus de cristalinidade, tamanhos de partículas morfologias e áreas específicas é fortemente depende do método preparativo. ESTELLÉ *et al.* (2003) realizaram um estudo comparativo da morfologia e propriedades superficiais do óxido de níquel preparado a partir de diferentes precursores. E os resultados mostraram que a decomposição cuidadosa de nitrato de níquel hexa-hidrato levou a formação de partículas de NiO homogêneas de morfologia octaédrica, e que o tamanho das partículas pode ser controlado através da temperatura de calcinação.

O NiO é bastante utilizado com co-catalisador em diversas reações fotocatalítica, em substituição aos metais nobres como o Au, Pt, Pd e a Ag. Nanopartículas magnéticas de TiO₂-Ni têm sido investigadas para diversas aplicações. MAHESH e KUO (2015) realizaram a síntese de nanopartículas magnética de Ni depositadas em esferas compostas de SiO₂/TiO₂ (casca-núcleo) com tamanho e forma uniformes. Obtidas pela redução de 0,1g de níquel cloretos e 0,5g das esferas de SiO₂/TiO₂ e na degradação do corante AB 1 sob iluminação de luz UV. PANG *et al.* (2011) sintetizaram TiO₂ revestido de nanoestruturas Ni unidimensionais pelo método hidrotermal e seus resultados fotocatalíticos e biocompatibilidade mostram que o composto tem excelentes atividades fotocatalíticos para a decomposição de poluentes orgânicos e grande biocompatibilidade.

O trabalho realizado por CHEN *et al.* (2015) demonstra o desempenho de fotocatalisadores Ni/TiO₂ (com cargas de Ni de 0-5 m/m.%) na produção de H₂ a partir de misturas de etanol-água sob excitação UV, com Ni (II) depositado em TiO₂ P25 pelo método de precipitação de complexo. Os resultados exibiram excelente atividade fotocatalítica na produção de H₂ a partir de misturas de etanol-água, com carga ideal de 0,5.% de Ni, demonstrando que os fotocatalisadores Ni/TiO₂ são alternativas viáveis de baixo custo para fotocatalisadores à base de metais nobres para a produção de H₂ solar a partir de biocombustíveis.

- **ZINCO**

O óxido de zinco (ZnO) está bem estabelecidos em sua aplicação como semicondutor fotocatalítico. Assim como o TiO_2 , o crescimento considerável do ZnO na fotocatalise deve principalmente por causa da sua estabilidade física e química, a capacidade oxidativa elevada, baixo custo e fácil disponibilidade (GEORGEKUTTY *et al.*, 2008).

As propriedades fotocatalíticas de TiO_2 podem ser grandemente aumentada por acoplamento com óxido de zinco. KANJWAL *et al.* (2010) preparou nanoestrutura hierárquica de ZnO e TiO_2 através do processo hidrotérmico para utilização como um fotocatalisador na degradação dos corantes vermelho de metila e rodamina B. E demonstraram que a nanoestrutura hierárquica ZnO- TiO_2 eliminou todo o corante vermelho de metila dentro de 90 min e o corante rodamina B em 105 min. No entanto, as estruturas individuais dos fotocatalisadores TiO_2 e ZnO não foi capaz eliminar totalmente qualquer um dos corantes, mesmo após 3 horas de tratamento. O resultado da maior atividade fotocatalítica foi atribuída principalmente ao efeito de acoplamento do TiO_2 e ZnO. As propriedades fotocatalíticas aumentam, porque a possibilidade de recombinação entre os pares e-/h+ fotogerados são reduzidos, facilitando a separação das cargas.

PÉREZ-LARIOS *et al.* (2012) preparam fotocatalisadores de óxido misto TiO_2 -ZnO (1-10%p/p) pelo método de Sol-Gel e testaram na reação de separação da água para a produção de hidrogênio, utilizando o etanol como agente de sacrifício, em meio aquoso. Os resultados dos óxidos mistos TiO_2 -ZnO mostraram uma atividade seis vezes maior do que a obtida com o semicondutor TiO_2 puro. Esse rendimento foi atribuído ao efeito dos elétrons excitados do ZnO transferidos para TiO_2 e o aprisionamento de elétrons gerados durante a formação do par e^-/h^+ , como ilustrado na Figura 4.

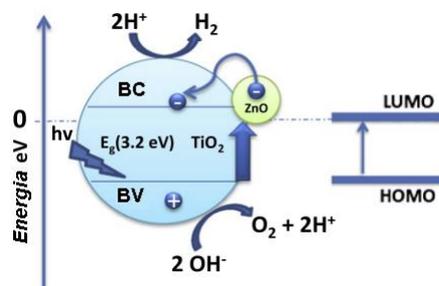


Figura 4: Mecanismo da ativação do *band gap* dos semicondutores por luz UV-Vis para a separação da água. Adaptado de PÉREZ-LARIOS *et al.* (2012).

2.4.3 Produção fotocatalítica de hidrogênio

Segundo ZHANG *et al.*, (2013) a reação fotocatalítica começa com a geração de lacunas na banda de valência (BV) e elétrons na banda de condução (BC). A produção de hidrogênio fotocatalítico requer a transferência de dois elétrons da BC e condição anóxica, porque oxigênio preferencialmente elimina elétrons da BC, para suprimir a redução de prótons (Eq. 7).



Para a eficiente produção de H_2 , os níveis de energia das bandas de condução e de valência deve ser compatível com os das espécies a serem reduzidos ou oxidados. O nível de energia na BC deve ser mais negativo do que o nível de energia da redução de hidrogênio ($E_{\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}}$), à medida que o nível de energia na BV deve ser mais positivo do que o nível de energia de oxidação da água ($E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}$) (NI, *et al.*, 2007, ROSSETTI, 2012). A produção fotocatalítica de H_2 utilizando TiO_2 está esquematizado na Figura 5.

O uso da fotocatalise para a separação da água na geração de hidrogênio tem aumentado muito ao longo das últimas décadas. Bem como a produção de hidrogênio através da reforma de metanol e glicerol em temperatura ambiente usando uma variedade de catalisadores de titânio suportados. No mecanismo de reforma do metanol com os catalisadores de TiO_2 modificado com Pd, o metal precioso fornece sítios ativos para desidrogenação do álcool, enquanto que o óxido de titânio atua como um foto absorvedor, criando espécie oxidante ativo (BAHRUJI *et al.*, 2010).

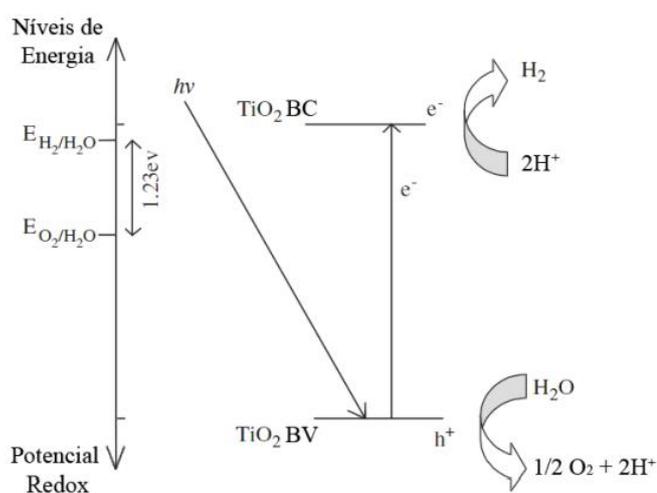


Figura 5: Mecanismo para a produção fotocatalítica de hidrogênio em TiO_2 através da separação da água. Adaptado de NI, *et al.* (2007).

Segundo LÓPEZ *et al.* (2015) até o presente momento, não é conhecido nenhum semicondutor capaz de produzir hidrogênio a partir da água pura com alta eficiência. Normalmente, as soluções de poluentes são usadas para capturar de forma mais eficiente as lacunas (h^+) e impedir a recombinação do par e^-/h^+ . O processo sucedido na presença de compostos orgânicos não é um caso de foto-separação da água, mas sim, a fotoreforma de compostos orgânicos. Isto é, um tratamento fotocatalítico de descontaminação está ocorrendo ao mesmo tempo em que está sendo produzido o hidrogênio o que resulta na oxidação dos compostos orgânicos com água para CO_2 e hidrogênio.

Para uma alta taxa na produção de hidrogênio em um sistema fotocatalítico, normalmente é requerido uma quantidade em excesso de doadores de elétrons (como por exemplo, ácidos orgânicos, álcoois, sulfureto/sulfito). Trabalhos em fotocatalise têm sido desenvolvidos demonstrando que é possível produzir hidrogênio irradiando-se soluções aquosas de compostos orgânicos como auxiliar na foto-reação, como um reagente de sacrifício, ou seja, uma espécie que pode ser oxidada mais facilmente do que o oxigênio na presença de um semicondutor em condições de temperatura e pressão ambiente (ZHANG *et al.*, 2013).

A taxa de libertação de hidrogênio é muito mais elevada, em comparação com a obtida na ausência de substâncias orgânicas no fotocatalisador irradiado, devido à oxidação irreversível da molécula orgânica com as lacunas fotogeradas e a supressão concomitante da recombinação de elétrons/lacunas e a reação posterior $H_2 - O_2$, que são os mais importantes processos para a diminuição da eficiência de conversão de luz para hidrogênio (TABOADA *et al.*, 2014).

Recentemente, alguns poluentes orgânicos (isto é, compostos fenólicos, corantes orgânicos ácidos e uréia) foram utilizados com sucesso como doadores de elétrons para produção de H_2 . KIM e CHOI (2010) produziram hidrogênio acompanhado pela degradação fotocatalítica simultânea de poluentes orgânicos em água utilizando fotocatalisadores de TiO_2 modificado com Pt, trabalhando sob condições de radiação solar. DASKALAKI *et al.* (2010) também obtiveram resultados que mostram que é possível a produção de hidrogênio de forma eficiente (20% de eficiência quântica a 470 nm) por fotocatalise e consumir tanto substâncias inorgânicas (S^{2-}/SO_3^{2-}) como substâncias orgânicas (etanol) usando fotocatalisadores Pt/CdS/ TiO_2 com 5% em peso de Pt através de luz solar simulada.

SPELTINI *et al.* (2015) avaliaram a utilização de águas residuais de lagar de azeite de oliva como agente de sacrifício na geração fotocatalítica do gás hidrogênio com luz solar e

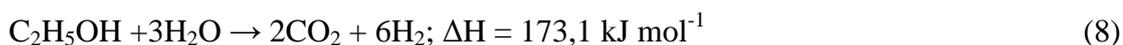
UV-A. Na melhor condição de reação eles atingiram uma produção de 80 $\mu\text{mol H}_2$ em 4 horas de irradiação UV-A. E Sob luz solar um rendimento de 66% de H_2 em relação à obtida por radiação UV-A. Eles também investigaram a aplicação de águas residuárias de suinoculturas como agente de sacrifício e obtiveram uma produção máxima de 50 μmol de H_2 a partir de uma solução com DQO de 82 mg L^{-1} sob radiação UV-A e rendimento de até 95% de H_2 com luz solar (SPELTINI *et al.*, 2014).

Muitos estudos têm sido publicados na literatura sobre a utilização de metanol como um agente de sacrifício, este álcool é considerado uma molécula modelo em aplicações fotocatalíticas em fotoreforma. O metanol capta as lacunas mais rapidamente do que o etanol ou o 2-propanol e mesmo outras substâncias também foram testadas, mas os resultados não foram tão eficientes como os relatados em estudos com alcoóis e, mais especificamente, com o metanol (LÓPEZ *et al.*, 2015).

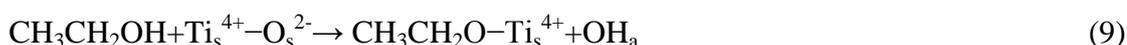
De acordo com TABOADA *et al.* (2014) e GANDÍA *et al.* (2013), o etanol é o mais promissor entre os sequestrantes de lacunas, pois é prontamente disponível, de fácil obtenção a partir de biomassa, pois está disponível a um baixo custo de produção, seguro para transportar, manusear e estocar; não é tóxico e pode ser produzido em grandes quantidades a partir de fontes renováveis e neutro de CO_2 . Além disso, o Brasil é considerado um dos maiores produtores mundiais de etanol junto com os Estados Unidos.

2.4.3.1 Reforma de Etanol

A reformação a vapor de compostos derivados da biomassa, principalmente etanol apresenta resultados promissores na produção de hidrogênio renovável, quer na fase gás ou líquido (Eq. 8) A taxa de produção é mais elevada do que a obtida a partir de clivagem fotocatalítica de água pura. Pois o álcool atua como doador de elétrons de sacrifício e consome as lacunas (h^+) e/ou oxigênio fotogerados, diminuindo assim as taxas de recombinação de elétron-lacuna (e^-/h^+) e a reação inversa $\text{H}_2\text{-O}_2$. (STRATAKI *et al.*, 2007).



De acordo com MURDOCH *et al.* (2011) a quantidade de H_2 liberado está relacionada com a quantidade de acetaldeído formado, que se decompõe a CH_4 e CO e é formada de várias etapas. Na primeira etapa o etanol dissociado é adsorvido para formar os íons etóxido e hidrogênio na superfície do catalisador (Eq. 9) e é independente da excitação de luz e tem uma energia de 3,4 eV.



A próxima etapa envolve a formação de elétron-lacuna sob de excitação ultravioleta (Eq. 10):



Na etapa seguinte, a injeção de um elétron gera o primeiro radical e libera o segundo íon hidrogênio:



O radical é muito instável em TiO_2 para dimerizar e a reação (12) ocorre antes da dimerização:



Estequiometricamente, existem dois elétrons restantes devido as reações (9 e 12), os quais servem para reduzir os dois íons hidrogênio (produzidos nas equação 9 e 11) a uma molécula de hidrogênio (equação 13):



onde, (a): adsorvido, (g) gás, (s): superfície.

SAKATA e KAWAI (1981) acompanharam com um espectrômetro de massa a evolução de H_2 e CH_3 resultante da reação fotocatalítica de Pt/TiO_2 suspensos na mistura de etanol-água com irradiação de lâmpada de Xe, contra o tempo de irradiação. Após irradiação prolongada, CO_2 começou a ser evoluído e a razão molar de CH_4/H_2 aumentou gradualmente com tempo. Uma grande quantidade de CH_3CHO foi observada na fração preso a -197°C , e o CO_2 não foi observado nas fases iniciais de irradiação (Eq. 14):



Um dos caminhos mais prováveis para a formação de CH_3 e CO_2 seria como se segue:



Por cromatografia gasosa foi observado o acúmulo de CH_3COOH em fase aquosa. Logo, presumiram que o metano foi produzido por decomposição do ácido acético:



Com as seguintes reações envolvidas:



2.5 Quitosana

A quitosana [β -(1 \rightarrow 4)-2-amino-2-desoxi-D-glucose] é um biopolímero catiônico natural, geralmente produzida por N-desacetilação parcial de quitina, um componente importante das conchas de crustáceo como o caranguejo, camarão e lagosta, Estas cascas consiste principalmente de proteínas (30% -40%), carbonato de cálcio (30% -50%) e quitina (20% -30%) em base seca. A quitina é o polissacarídeo natural mais abundante depois celulose (SUBIETA *et al.*, 2008; NITHYA e JOTHIVENKATACHALAM, 2014). A Figura 6 representa a estrutura química parcial da quitosana.

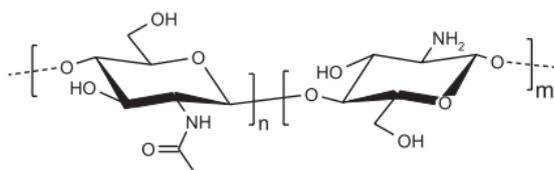


Figura 6: Estrutura química da quitosana. Adaptado de SALAMA *et al.*, (2015)

É um biopolímero interessante para a imobilização de biomoléculas desejados por causa da sua excelente capacidade de formação de película, alta permeabilidade, resistência mecânica, não toxicidade, biocompatibilidade, baixo custo e fácil disponibilidade, etc. As moléculas de quitosana contêm um grande número de grupos hidroxila (-OH) e amina (-NH₂) reativos que lhe confere propriedades de adsorção e quelante natural para íons de metais pesados, também, apresenta atividades biológicas e antimicrobianas. Essas características fazem da quitosana uma bio-matriz adequada e excelente para a síntese de partículas nanométricas ou *quantum dots* de fotocatalisadores inorgânicos, suas moléculas podem proporcionar locais para as várias reações químicas sobre a superfície de TiO₂. Além disso, fotocatalisador nanoparticulado imobilizado na bio-matriz de quitosana pode prevenir eficazmente a aglomeração de nanopartículas durante o crescimento e pode superar a dificuldade na separação e recuperação de materiais em pó nanométricos (HAMDEN *et al.*, 2016; SHAO *et al.*, 2015; NITHYA e JOTHIVENKATACHALAM, 2014; PREETHI *et al.* 2014).

2.6.1 Aplicação da quitosana na fotocatalise

A quitosana tem demonstrado um desempenho multifuncional com TiO_2 na fotocatalise heterogênea, incluindo a sua utilização como estabilizador, agente de recuperação para aumentar a capacidade de adsorção de quitosana- TiO_2 , adsorvente na remoção de íons metálicos, e para melhorar o processo de adsorção-fotocatalítica de corante e poluentes orgânicos (SAYILKAN e EMRE, 2016).

A influência da quitosana na adsorção de corantes foi estudada por ZUBIETA *et al.* (2008). Os autores sintetizaram dois diferentes materiais TiO_2 -quitosana: TiO_2 -Chit A com 280 mg de quitosana/g de TiO_2 e TiO_2 -Chit B com 46,76 mg de quitosana/g TiO_2 . E observaram que a variação da capacidade de adsorção indicou uma grande dependência do mecanismo de adsorção sobre a estrutura do adsorvente, configuração molecular dos corantes, do teor de quitosana e temperatura do meio. Além disso, ficou claro que a adsorção do corante ácido foi mais elevada do que o corante básico. Eles concluíram que este fato é devido à interação repulsiva entre as cargas positivas das moléculas do corante básico e o grupo amina ($-\text{NH}_3^+$) da quitosana durante o processo de adsorção.

ABDELAAL e MOHAMED (2014) utilizaram a quitosana como agente modificador na síntese do fotocatalisador $\text{Pd/ZrO}_2\text{-CS}$ através da técnica Sol-Gel tratado a 500°C , para evitar a aglomeração no processo de calcinação. Os resultados mostraram que não houve efeito óbvio no processo de cristalização do ZrO_2 , mas foi observada a redução da intensidade do pico de difração e do tamanho médio do cristalito com a adição da quitosana e as imagens do MET revelaram que a quitosana impediu de forma eficaz a aglomeração das nanopartículas de ZrO_2 , além de melhorar a capacidade do composto em absorver a luz visível.

PREETHI *et al.*,(2014) também utilizaram a quitosana como um modelo binário juntamente com polietileno glicol na síntese de TiO_2 através do método sol-gel, calcinado a 500°C . O modelo binário teve um efeito significativo sobre o tamanho dos cristalitos, tamanho de poro e área de superfície e a na atividade catalítica das nanopartículas de TiO_2 . A quitosana influenciou no tamanho das partículas e nas dimensões dos poros através interação tipo de base de Lewis com os sítios metálicos sobre titânio.

Já SHAO *et al.* (2015) utilizaram a quitosana como fonte natural para impregnação de nitrogênio e carbono na síntese TiO_2 calcinado a 300°C (Figura 7). O estudo demonstrou que o aumento da absorção na região da luz visível com o aumento da quantidade de quitosana nos compósitos quitosana/ TiO_2 . Quando comparado com o TiO_2 puro os compósitos

quitosana/TiO₂ apresentam desempenho otimizado na degradação fotocatalítica de rodamina B sob irradiação de luz visível. Eles atribuíram esse desempenho às seguintes razões: (i), a banda adicional acima da banda de valência do TiO₂ é formada por grupos de carbonos e as espécies N dopados, o que pode ter levado à resposta à luz visível dos compósitos; (ii), as espécies de carbono no interior do material pode ter absorção de luz e a estabilidade dos compostos; (iii), a grande área específica apresentada pelos compósitos quitosana/TiO₂ pode ter beneficiado na atividade fotocatalítica.

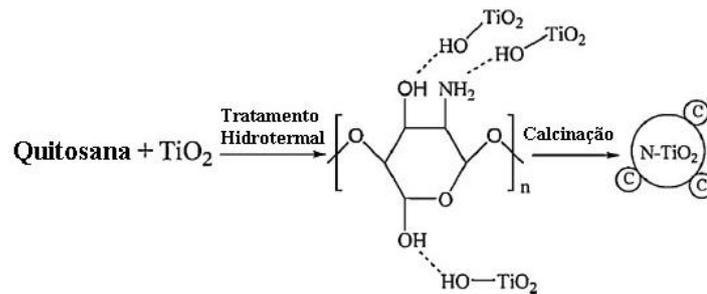


Figura 7: Mecanismo de formação do catalisador durante o processo de preparação.

Adaptado de SHAO *et al.* (2015).

Capítulo 3

3 MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo são descritos os materiais e métodos utilizados na etapa experimental deste trabalho. Estes estudos experimentais foram realizados nos laboratórios do Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP), situado no campus Aracaju-Farolândia da Universidade Tiradentes e no *Instituto de Catálisis e Petroleoquímica – ICP/CSIC*, localizada na *Ciudad Universitaria de Cantoblanco*, Madri-Espanha.

3.1. Preparação dos Fotocatalisadores

Para a realização dos objetivos propostos de preparação de fotocatalisadores Quitosana/TiO₂ foram empregadas duas técnicas de preparação: método de Coprecipitação e método Sol-Gel.

3.1.1. Preparação da solução de quitosana em ácido acético

Inicialmente a solução de quitosana 0,5% (m/v) foi preparada por dissolução de 1,0 g de quitosana de medio peso molecular (~ 150.000 g.mol⁻¹), Sigma-Aldrich, GD=75-85%, em 200 mL de solução de Acido acético 0,1 mol L⁻¹ (CH₃COOH, Aldrich, 99,7%), sob agitação magnética por 24 horas à temperatura ambiente. A solução foi então filtrada em filtro de celulose quantitativo, para retirar possíveis partículas de quitosana não dissolvidas (Figura 8 (a)).

3.1.2. Síntese dos fotocatalisadores pelo método de Coprecipitação

Os fotocatalisadores TiO₂ e Quitosana/TiO₂ foram sintetizados pelo método de coprecipitação seguindo metodologia de SOUZA (2009), com cinco diferentes cargas de quitosana (1, 3, 6, 9 e 12%).

Volumes correspondentes ao percentual de massa de quitosana desejado para a composição das diferentes cargas de quitosana nos fotocatalisadores foram tomados da solução preparada conforme a Tabela 2 e adicionado a 300 mL de solução 0,1 mol L⁻¹ de ácido clorídrico (HCl, Merck, 97%) sob agitação constante. A esta mistura, foi então

adicionado 32,4 mL da solução de tricloreto de titânio (TiCl_3 a 15% em HCl, Vetec) ($\text{Ti}^{+3} = 0,15 \text{ mol L}^{-1}$). O pH do meio reacional foi ajustado para 8,0 através de gotejamento controlado de solução de carbonato de amônio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, Vetec) sob vigorosa agitação. A suspensão resultante foi mantida em repouso à temperatura ambiente por 24 h, e em seguida, filtrou-se e lavou-se vigorosamente com 3,0 L de H_2O deionizada para remoção dos íons de amônio e cloreto residual. Após esse procedimento, secou-se em estufa a 110°C , por 48 horas (Figura 8).

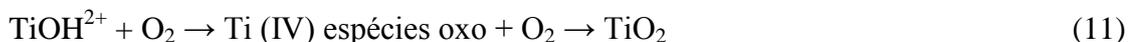
Para a preparação do fotocatalisador mássico TiO_2 seguiu-se o mesmo procedimento descrito anteriormente, sem a adição da solução de quitosana conforme Figura 8 (b).

Tabela 2: Volume da solução de 0,5% (m/v) em Acido acético $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ correspondente ao percentual de massa de quitosana para o preparo de 3 g do fotocatalisador quitosana/ TiO_2 .

| Amostra | 0Q/T-P | 1Q/T-P | 3Q/T-P | 6Q/T-P | 9Q/T-P | 12Q/T-P |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|---------|
| Carga de Quitosana (%) | - | 1 | 3 | 6 | 9 | 12 |
| Quitosana em CH_3COOH (mL) | - | 6,0 | 18,0 | 36,0 | 54,0 | 72,0 |

A precipitação de $\text{Ti}(\text{OH})_3$ foi observada a medida que o pH da solução aumentava pela adição de solução de Carbonato de Amônio. A suspensão continha precipitado azulado escuro que lentamente se tornou azul mais claro e, finalmente, branco, indicando a oxidação de Titânio (III) a Titânio (IV) pelo oxigénio atmosférico (AMBRUS *et al.*, 2008).

ZHANG *et al.* (2007) propuseram o mecanismo de reação de formação dos cristais de TiO_2 do seguinte modo:



onde o termo Ti (IV) espécies oxo é assumido como sendo um intermediário entre TiO^{+2} e TiO_2 , que consiste em hidróxido de Ti (IV) polimérico parcialmente desidratado.

As amostras dos fotocatalisadores preparados pelo método descrito acima foram designadas da seguinte forma: nQ/T-P, onde,

n = Carga de Quitosana,

Q = Quitosana,

T = Dióxido de titânio,

P = Sintetizado pelo método de coprecipitação.

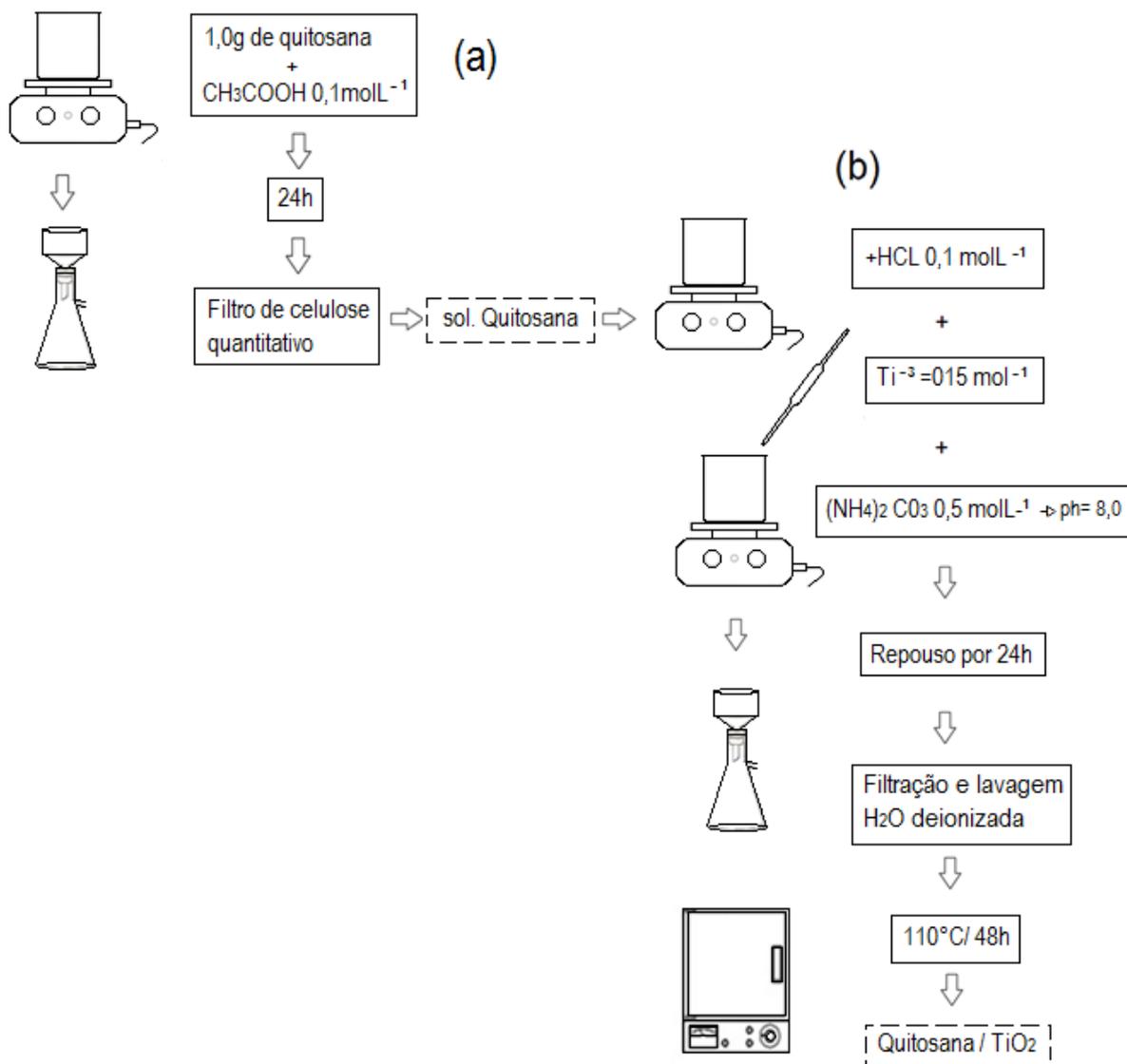


Figura 8: Esquematização da preparação dos fotocatalisadores: (a)Preparação da solução de quitosana e (b) Coprecipitação da quitosana e do TiO_2 .

Os fotocatalisadores assim preparados foram submetidos a caracterização textural através das medidas de adsorção e dessorção gasosa de nitrogênio para obtenção de informação das propriedades como área específica, volume de poros, tamanho e distribuição do tamanhos de poros. Quanto a sua morfologia, foram feitos estudos por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para verificar a evolução do material em função da temperatura foi realizada análise térmica (TG/DTA). A análise de difração de raios X (DRX) foi utilizada para determinar a fase cristalina e diâmetro médio do cristalito dos pós TiO_2 . A determinação das propriedades de absorção dos materiais foi obtida por medida de reflectância difusa

(DRS). E testado a sua atividade fotocatalítica para a produção de hidrogênio a partir de suspensão em água-etanol.

A amostra do fotocatalisador massíco 0Q/T-P foi submetido a um tratamento térmico nas temperaturas de 200°C, 400°C e 450°C em atmosfera de 30 mL min⁻¹ de Ar Sintético, por 3 h com e rampa de 3C° min⁻¹ com a finalidade de verificar influencia das diferentes temperaturas do tratamento térmico sobre as propriedades físico-químicas do TiO₂. Estes catalisadores foram caracterizados por difração de raio X e espectroscopia Raman e avaliados na produção fotocatalítica de hidrogênio. Os catalisadores assim calcinados foram designados de:

T200-P = Calcinado a 200°C,

T400-P = Calcinado a 400°C,

T450-P = Calcinado a 450°C.

- Tratamento Térmico dos fotocatalisadores quitosana/TiO₂.

Os fotocatalisadores TiO₂ e quitosana/TiO₂ (com 1, 3, 6, 9, ou 12% de quitosana) preparados pelo método de Coprecipitação, foram calcinados a 350°C por 4h, com taxa de aquecimento de 2°C.min⁻¹, em atmosfera dinâmica de ar sintético de 30mL.min⁻¹. Recebendo a seguinte designação 0Q/T-P350, 1Q/T-P350, 3Q/T-P350, 6Q/T-P350, 9Q/T-P350, 12Q/T-P350, respectivamente. A temperatura de calcinação foi definida com base em estudos anteriores realizados pelo grupo (OLIVEIRA, 2013) e nos resultados de caracterização da análise termogravimétrica.

- Impregnação com NiO e ZnO

A deposição do NiO e do ZnO sobre os fotocatalisadores TiO₂ e quitosana/TiO₂ foram realizadas através da técnica de impregnação incipiente. Esta técnica consiste em colocar o material a ser impregnado em contato com um volume definido de solução contendo o reagente precursor do agente ativo, correspondente ao volume de saturação dos poros da amostra. E então sob a influência de forças capilares, a solução penetra nos poros da amostra. Neste trabalho, foram utilizados como fonte de Níquel e zinco soluções de Ni(NO₃)₂.6H₂O e Zn(NO₃)₂.6H₂O, respectivamente.

Inicialmente as amostras dos fotocatalisadores 0Q/T-P350, 6Q/T-P350 e 12Q/T-P350, foram mantidas em estufa a 110°C por 24 horas. Em seguida foi determinado com água deionizada o volume correspondente ao volume de saturação dos poros do material a ser

suportado. Com esse volume foi preparado a solução contendo material precursor com água deionizada. A solução resultante foi então lentamente adicionada a uma determinada massa do fotocatalisador, em uma única etapa de impregnação. Foi utilizada a concentração mássica percentual de 10% de NiO ou ZnO em relação à massa do fotocatalisador para aproximadamente 2g do fotocatalisador. Após o processo de impregnação, a amostra dos fotocatalisadores foi mantida em repouso por 12 horas, à temperatura ambiente, para que toda a solução precursora se difundisse pelo interior dos poros do fotocatalisador, em seguida macerada em almofariz de ágata para promover uma melhor homogeneidade do material. Após a impregnação as amostras dos fotocatalisadores foram calcinados a 350°C por 4h, com taxa de aquecimento de 2°C.min⁻¹, em atmosfera dinâmica de ar sintético de 30mL.min⁻¹ (ESTELLÉ *et al.*, 2003).

3.1.3. Síntese de dióxido de titânio pelo método Sol-Gel

Os reagentes de grau analítico foram usados como fornecido, sem mais purificação. Para preparar 12,0 g de TiO₂ foi adicionado 46,26 mL de Isopropóxido de titânio (0,15 mol, Ti[OCH(CH₃)₂]₄, Aldrich, 97%) à temperatura ambiente a 24,2 mL de 2-Propanol ((CH₃)₂CHOH, Aldrich, 99,5%) juntamente com 8,60 mL de Ácido Acético anidro (CH₃COOH, Aldrich, 99,7%), em uma mistura de razão molar de 1:1 de Ti:CH₃COOH, a fim de controlar as reações de condensação. A solução foi agitada durante 60 min, após o qual uma solução aquosa de Ácido Nítrico (HNO₃, Panreac, 65%) preparada com um valor de pH entre 5 e 6, foi adicionada gota a gota, a uma taxa de 1,33 de H₂O:Ti. A dispersão coloidal foi colocada em uma placa de Petri e armazenadas durante 50 horas no interior de um dessecador a temperatura ambiente por evaporação do solvente. O material branco obtido, foi esmagado em pó num almofariz de ágata, lavou-se com água destilada e calcinado num forno eléctrico a temperatura de 300 e 400 °C, com uma taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹ por 10 horas (PARRA *et al.*, 2008) (Figura 9 (a)).

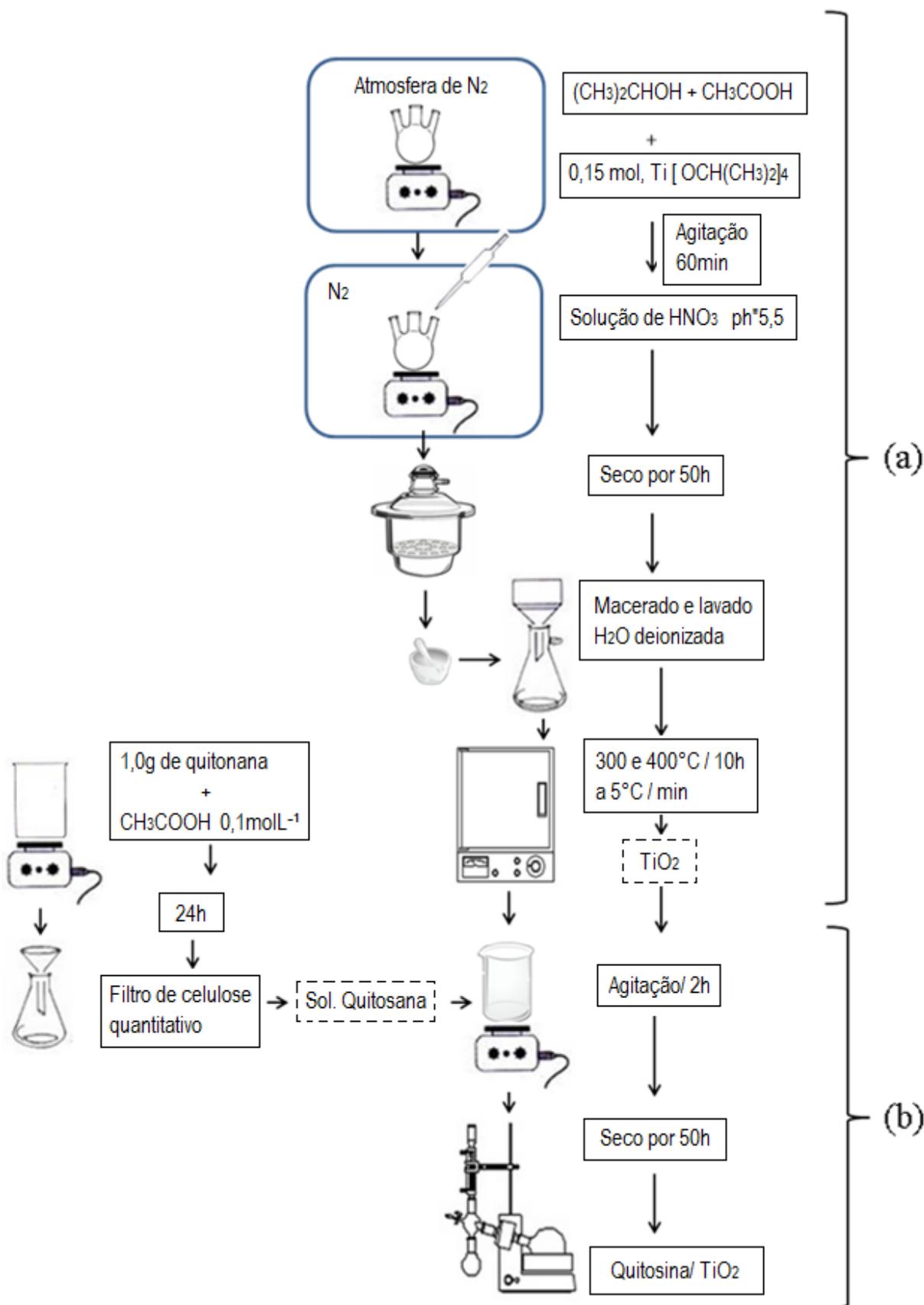
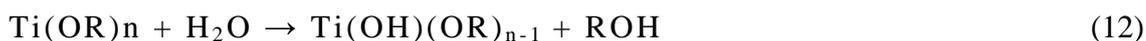


Figura 9: Esquemática da preparação dos fotocatalisadores: (a) Preparação do TiO_2 pelo método Sol-Gel e (b) impregnação da quitosana no TiO_2 .

O processo Sol-Gel inclui o processo de hidrólise e policondensação, durante o qual são estabelecidos processo de ligações M-OH-M ou M-O-M entre os átomos metálicos M, das moléculas precursoras, resultando em óxidos ou hidróxidos. Especificamente para o TiO₂, alcóxidos de titânio tal como o isopropóxido de titânio, utilizado nesta síntese, o álcool e o ácido/água são introduzidos no sistema de reação. Depois de se agitar durante várias horas, estruturas tridimensionais, densamente e reticulada são construídas e determinadas como TiO₂ em gel. O mecanismo de hidrólise é como se segue:



As reações contínuas em: $\rightarrow \text{Ti(OH)}_n$.

As reações de policondensação:



O álcool e o ácido são adicionados como modificadores de reação uma vez que a esterificação entre o álcool e o ácido podem formar moléculas de água, retardando a reação de hidrólise. A morfologia final depende das condições de reação, tais como as relações molares dos reagentes, pH, a temperatura de reação e a duração do tempo de reação (CHEN *et al.*, 2010; WANG *et al.*, 2014).

- *Impregnação da quitosana*

A solução de quitosana preparada de acordo com o item 3.1.1 foi adicionada ao TiO₂ calcinado e a solução resultante agitada durante 2 horas. Depois a solução do fotocatalisador foi evaporada usando um rotaevaporador. Por fim, o fotocatalisador foi calcinado a 250 °C em mufla usando uma rampa de 2 °C min⁻¹ (Figura 9 (b)).

Os fotocatalisadores preparados pelo método Sol-Gel receberam a seguinte nomenclatura:

T300-SG = TiO₂ puro calcinado a 300 °C.

T400-SG = TiO₂ puro calcinado a 400 °C.

3Q/T-SG = TiO₂ com 3% de Quitosana, seco em rotaevaporador.

3Q/T250-SG = TiO₂ com 3% de Quitosana, calcinado a 250 °C.

3.2. Caracterização dos Fotocatalisadores

3.2.1 Análise Termogravimétrica TG/DTA

A análise termogravimétrica (TGA) mede a estabilidade térmica (entre outras propriedades físico-químicas) de substâncias submetida uma atmosfera de gás definida durante programação específica de temperatura/tempo através do registro da variação da massa da amostra (HEYM *et al.*, 2015). As curvas DTA permite a detecção de picos exo e endotérmicos (efeitos devido ao ganho/perda de entalpia) que ocorrem na amostra quando submetidos ao aquecimento controlado e comparado com um material de referência inerte. Nesta análise estudou-se a decomposição dos precursores e a estabilidade térmica dos pós dos fotocatalisadores preparados em laboratório utilizando o equipamento da Shimadzu Simultaneous DTA-TG Apparatus, aproximadamente 10,0 mg de cada amostra foi analisada a partir da temperatura ambiente até 800 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, com fluxo de N₂ de 30 mL min⁻¹ utilizando cadinhos de platina.

Os dados de análise térmica diferencial (DTA) foram obtidos simultaneamente com os dados de TGA. A decomposição foi determinada como sendo endotérmica, se a temperatura da amostra no DTA diminuiu com a perda de peso.

3.2.2 Isoterma de adsorção - dessorção de N₂

De um ponto de vista científico, a investigação sobre as características texturais do catalisador, a dimensão e porosidade das partículas são parâmetros essenciais para se correlacionar com o desempenho do catalisador e entender o papel das fases ativas sobre as propriedades catalíticas durante a reação. A metodologia BET permite estimar a área específica de catalisadores e adsorventes, baseando-se na coleta de dados isotérmicos da adsorção física de um gás inerte (N₂) e modelagem dos dados de adsorção usando a Equação (1) equação isotérmica BET (EISAZADEH *et al.*, 2013). O volume do gás adsorvido depende da natureza das espécies envolvidas, isto é, da interação entre o gás adsorvido e o sólido adsorvente.

$$\frac{V}{Vm} = \frac{c(P/P_0)}{\{(1-(P/P_0))[1+(c-1)(P/P_0)]\}} \quad \text{Equação (1)}$$

onde,

P/P_0 = Pressão relativa do gás adsorvato.

V_m = Quantidade de gás necessário para cobertura de uma monocamada.

V = Volume de gás adsorvido por unidade de massa de adsorvente à pressão relativa P/P_0 .

c = constante que depende dos calores de condensação e liquefação do adsorvato e da temperatura absoluta.

As isotermas de adsorção e dessorção de N_2 foram obtidas com um equipamento Micromeritics ASAP 2420 em temperatura de nitrogênio líquido ($-196\text{ }^\circ\text{C}$). As amostras foram previamente desgaseificadas a $100\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas para remoção de umidade ou contaminantes adsorvidos na superfície do catalisador. Os valores de área específica (S_{BET}) das amostras foram calculados usando o método de multi-pontos, baseado na equação de BET linearizada relativo aos 22 pontos de pressão relativa (P/P_0) variando de 0,05 – 0,3 e a quantidade de adsorção correspondente. O valor de 0.162 nm^2 para a área da seção transversal da molécula de N_2 foi considerado para efeito de cálculos. A Distribuição de tamanhos de poro foi analisada utilizando o modelo Barrett-Joyner-Halenda (BJH). O volume total dos poros foi determinado com base na quantidade de gás adsorvido a uma pressão relativamente próxima da unidade, assumindo que os poros foram totalmente cheios com o adsorvato condensado no estado líquido normal. O tamanho dos poros foi classificados como microporos menos de 2 nm, mesoporos (entre 2 e 50 nm), e macroporos (maior do que 50 nm) (CHEN e WANG, 2011).

A isoterma de BET foi desenvolvida expressamente para sólidos não mesoporosos e na gama de pressões relativas, P/P_0 , que garante a não condensação capilar em poros (por exemplo, $0,25 > P/P_0 > 0,05$), o que torna a aplicação dos fundamentos da teoria de BET aos materiais microporosos menos precisa (SCHNEIDER *et al.*, 2008).

3.2.3 Difração de raios X (DRX)

A difração de raios-X nos permite avaliar a natureza das fases cristalinas, a sua concentração na fase sólida e o tamanho do cristalito. Em um padrão de difração de raios X de uma rede cristalina é gerado um número de reflexões que está relacionado a um plano estrutural (identificado pelos índices de Miller h, k, l), os quais ocorrem numa posição angular (2θ) dependendo do espaçamento interplanar associado ($d(hkl)$) e no comprimento de onda de raios-X (λ), de acordo com a lei de Bragg. A estrutura cristalina e a pureza das amostras dos fotocatalisadores foram analisados por difração de raios-X aplicando-se a técnica de pó (*Debye-Scherrer*) utilizando um instrumento Seifert DRX 3000P, equipado com difratômetro

vertical e radiação CuK α ($\lambda = 0,1538$ nm), sob parâmetros constantes do instrumento. Para cada amostra foi realizada uma varredura entre os ângulos de Bragg (2θ) de 5° e 80° . Uma taxa de 5s por passo (tamanho do passo: $0,04^\circ 2\theta$) foi utilizado durante uma varredura contínua no intervalo acima mencionado. As fases cristalinas foram identificadas por comparação com os arquivos dos Padrões de *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS). As fases cristalinas foram identificadas por comparação com os arquivos JCPDS. O tamanho médio (D) de cristalito das amostras foi determinado a partir dos dados de DRX originais, aplicando-se a Equação de *Debye-Scherrer*:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{Equação (2)}$$

onde,

k é a constante de proporcionalidade (dependendo da geometria do material), λ é o comprimento de onda de raios-X, β é a abertura (em radianos) a meia altura do pico mais intenso e característico da fase cristalina do material e θ é o ângulo de difração (UVAROV e POPOV, 2013).

3.2.4 Espectroscopia de reflectância difusa UV-visível (DRS)

Medição de reflectância difusa com um espectrofotômetro UV-visível é uma técnica padrão na determinação das propriedades de absorção dos materiais, podendo ser calculados a energia *band gap* (também referida como o intervalo de banda) e o coeficiente de absorção. Quando a radiação eletromagnética na faixa de comprimento de onda UV/vis interage com a amostra, quatro resultados são possíveis: a radiação é absorvida, transmitida, refletida ou dispersa. Apenas a parte do feixe que é disperso no interior de uma amostra e devolvido à superfície é considerada como sendo a reflexão difusa. As amostras podem ser analisadas normalmente sem a necessidade de preparação ou de quaisquer modificações, geralmente requerendo uma espessura de 1-3 mm (MURPHY, 2007; AYDIN *et al*, 2013).

Os espectros de UV-vis dos materiais foram em um espectrômetro Varian Cary 3 UV-vis equipado com uma esfera de integração. Os espectros foram registrados no modo de reflectância difusa e transformados pelo software do instrumento para absorção equivalente unidades de Kubelka-Munk.

$$F(R_\infty) = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad \text{Equação (3)}$$

onde R_∞ é a reflectância difusa num dado número de onda. A energia de um fóton absorvida ou emitido durante uma transição de um nível de energia molecular para outra, é dado pela equação

$$E(eV) = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{Equação (4)}$$

onde h é a constante de Planck ($6,626 \times 10^{-34}$ j s), c é a velocidade da luz ($3,0 \times 10^8$ m s⁻¹) e λ é o número de ondas (nm).

3.2.5 Espectroscopia Raman

Espectroscopia de Raman proporciona informação sobre as vibrações moleculares que podem ser utilizados para a identificação e quantificação da amostra. A técnica envolve uma fonte de luz monocromática sobre uma amostra e um detector de luz dispersa. A interação da radiação eletromagnética com a matéria leva aos processos de absorção, reflexão e dispersão da luz. Onde a diferença de energia entre a radiação incidente e a espalhada corresponde à energia com que os átomos presentes na área analisada estão vibrando e essa frequência de vibração permite identificar como os átomos estão ligados, ter informação sobre a geometria molecular, como as espécies químicas presentes interagem entre si e até distinguir polimorfos, como a anatase, rutilo e bruquita, todos, óxidos de titânio (TiO₂) porém com diferentes estruturas cristalinas (tetragonal, tetragonal e ortorrômbica, respectivamente).

Para determinar a estrutura molecular dos fotocatalisadores por espectroscopia Raman foi utilizado um espectrômetro Renishaw Raman Microscópio, acoplado com um microscópio óptico, um feixe de laser emitindo em 532nm (potencia de saída de 100 mW) foi utilizado para coletar os espectros Raman. Os fótons dispersos pela amostra foram dispersos por um ralar monocromador 1800 linhas/mm e simultaneamente recolhidos numa câmara CCD, a óptica de recolha foi a objetiva de 50x, a resolução espectral a 1 cm⁻¹.

3.2.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O MEV é uma técnica para produzir imagens de alta resolução de uma amostra usando a digitalização com um feixe de elétrons produzido por uma fonte em uma sonda que varre transversalmente a superfície de uma amostra em forma de varredura. Na preparação da amostra não necessita de qualquer esmagamento mecânico que provoque a destruição da

amostra, permitindo assim a aquisição de informações morfológicas e superficiais (SUGA *et al.*, 2014).

A morfologia, identificação dos elementos químicos e tamanhos das partículas dos fotocatalisadores em forma de pó foi analisada com o uso de um microscópio da marca Hitachi, modelo TM-1000 (Tabletop Microscope-1000), utilizando-se uma tensão de aceleração de 15 kV e detectores de elétrons secundários e retroespalhados. O tamanho médio das partículas foi determinado utilizando software IMAGE TOOL e identificação química por Espectroscopia de Energia Dispersiva por raios-X (EDS).

3.2.7 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelhos (IV) é uma técnica com base nas vibrações dos átomos de uma molécula. Um espectro de IV é geralmente obtido por passagem da radiação de IV através de uma amostra determinando qual a fração da radiação incidente é absorvida em uma determinada energia. A energia em qualquer pico no espectro de absorção corresponde à frequência de vibração de uma parte de uma molécula da amostra (STUART, 2015).

As análises de IV foram feitas num espectrômetro FTIR da Nicolet, modelo Nexus 470, com ajuste de 120 varreduras e uma resolução de 4 cm^{-1} na faixa de número de onda de 450 a 4000 cm^{-1} . Previamente as amostras foram secas em estufas à 150°C por 30 min e depois diluídas e maceradas em KBr (brometo de potássio) numa concentração de 1% p/p. As pastilhas foram preparadas utilizando uma prensa Caver com 7 toneladas. Os espectros apresentados foram obtidos após subtração do espectro do meio ambiente, conduzido antes da análise de cada amostra.

3.2.8 Análise elementar por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia (EDX)

A espectrometria de fluorescência de raios-X é uma técnica não destrutiva que permite uma análise qualitativa e quantitativa dos elementos presentes em uma amostra. Quando a substância que se pretende analisar é irradiada por uma energia elevada os átomos absorve a energia e os elétrons saltam para níveis mais energéticos, emitindo essa energia ao retornar ao seu estado fundamental ocorre. A energia absorvida é uma característica específica de cada

elemento químico, possibilitando assim, a identificação e quantificação dos elementos presente na amostra.

Os teores elementar dos fotocatalisadores foram obtidos utilizando um espectrômetro Shimadzu (EDX-720) no modo QualiQuant, varredura de Na-Sc e Ti-U, colimador de 10 mm, atmosfera em vácuo com filtro de Molibdênio para evitar interferências

3.2.9 Análise elementar CHN

A Análise Elementar CHN é uma técnica que proporciona um meio rápido para a determinação das porcentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio, em matrizes orgânicas e outros tipos de materiais. A análise CHN simultânea requer combustão a alta temperatura em um ambiente rico em oxigênio e baseia-se no método *Pregl-Dumas*. Os teores dos elementos presentes nas amostras foram determinados em um Analisador Elementar CHNS da marca Thermo Finnigan, modelo Flash 1112 series EA.

3.3. Testes fotocatalíticos

Os testes fotocatalíticos foram realizados em duas condições experimentais distintas: (i), no Laboratório de Catálise do ICP/CSIC/Espanha, com carga de catalisador de 50mg, solução aquosa 0,05 M de etanol e lâmpada de arco Xenônio com potência de 150 W, (ii), Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento Químico LPQ/UFBA com carga de catalisador de 100mg, solução aquosa a 50% de etanol e lâmpada de arco Xenônio com potência de 500W. Apesar de o fabricante afirmar que a potência elétrica da lâmpada e a disposição de óptica do simulador solar não altera a característica espectral (200-2500nm) da lâmpada (LOT-Quanttun Desingn, 2016), os testes realizados entre as unidades de pesquisas distintas não foram comparados.

3.3.1. Condição 1: Solução aquosa 0,05 M de etanol e lâmpada de arco Xe de 150 W.

Os testes fotocatalíticos foram realizados em um sistema para reação fotocatalítica solar simulada pertencente ao ICP/CSIC/Espanha (Figura 10). A atividade fotocatalítica das amostras de Quitosana/TiO₂ foram determinadas em um reator de vidro Pyrex fechado (200 mL) trabalhando à temperatura e pressão ambiente em atmosfera de Argônio (0,1 bar g). Os

pós dos fotocatalisadores (50mg) foram transferidos para o reator fotocatalítico e dispersos por agitação magnética numa solução aquosa 0,05 M de etanol (150 mL). O fotocatalisador foi irradiado com uma lâmpada de arco de Xe (150 W, ozônio livre, LOT Oriel GmbH & CO KG , 1,36 W.m⁻² UV). Antes das medições, a solução foi purgada com gás Argônio para assegurar a completa remoção de ar. As amostras dos gases envolvidos foram extraídas periodicamente (de início a cada 15min, seguindo em intervalos de 30 e 60min, durante um tempo total de reação de 5h) e analisados por GC com TCD (Cromatógrafo Varian, Modelo Star 3400 CX) equipada com colunas empacotada ligadas em série, Porapak Q (CO₂, C₂H₆, C₂H₄, água, o acetaldeído, o etanol, acetona, ácido acético, éter dietílico, acetato de etilo, e crotonaldeído) e Peneira Molecular 5A (H₂, O₂, N₂, CO). As condições da análise cromatográfica estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3: Parâmetros do método cromatográfico para quantificação de hidrogênio.

| Parâmetros | Condições de análise |
|-------------------------|-------------------------|
| Detector | TCD |
| Coluna | Porapak Q |
| Gás de arraste | Argônio |
| Vazão do gás de arraste | 30 mL.min ⁻¹ |
| Tempo da corrida | 5min |
| Volume da amostra | 500 µL |

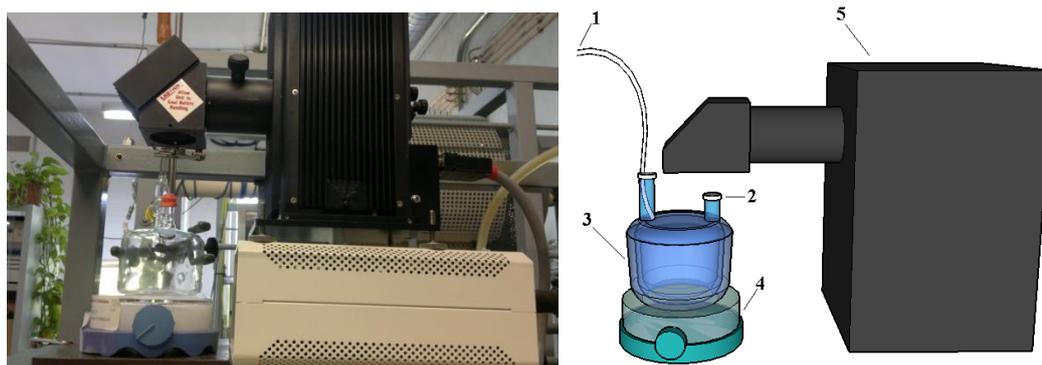


Figura 10: Aparato experimental-I para realização dos testes fotocatalíticos: 1- ponto de entrada de gás Argônio, 2-ponto de coleta de amostra, 3-reator fotocatalítico, 4-agitador magnético e 5-lâmpada arco Xe.

3.3.2. Condição 2: Solução aquosa de etanol a 50% e lâmpada de arco Xe de 500 W.

Os testes fotocatalíticos foram realizados em um sistema para reação fotocatalítica com iluminação solar simulado no LEP/UFBA. A produção fotocatalítica de H₂ foram realizadas com 60mL de solução aquosa de etanol a 50% e 100mg do fotocatalisador. A mistura foi transferida um reator com entrada e saída de gás, conectadas em linha a um CG, Shimadzu CG-2014. Alíquotas dos gases formados foram coletadas com uma bomba de gás SCHARZER, modelo PN SP625EC. O sistema foi purgado com argônio ultrapuro por 30min e as reações fotocatalíticas foram realizadas em atmosfera de argônio, à temperatura ambiente, sob irradiação de luz solar simulada empregando uma lâmpada de arco xenônio da Newport, com potência fixada em 500 W (Figura 11). As injeções foram realizadas em intervalos de 60min, durante um tempo total de reação de 5h. A quantificação dos gases formados nas reações fotocatalíticas foram realizado com detector de condutividade térmica (TCD) e calculado de acordo com os dados apresentados no ANEXO A. As condições cromatográficas encontram-se na Tabela 4.

Tabela 4: Parâmetros das análises cromatográficas para determinação de H₂ na condição experimental II.

| Parâmetros | Condições de análise |
|-------------------------------|-------------------------|
| Detector | TCD |
| Temperatura do detector (TCD) | 200°C |
| Gás de arraste | Argônio |
| Vazão | 10mL.min ⁻¹ |
| Vazão do gás de arraste | 30 mL.min ⁻¹ |
| Tempo da corrida | 6min |
| Temperatura da coluna | 380°C |

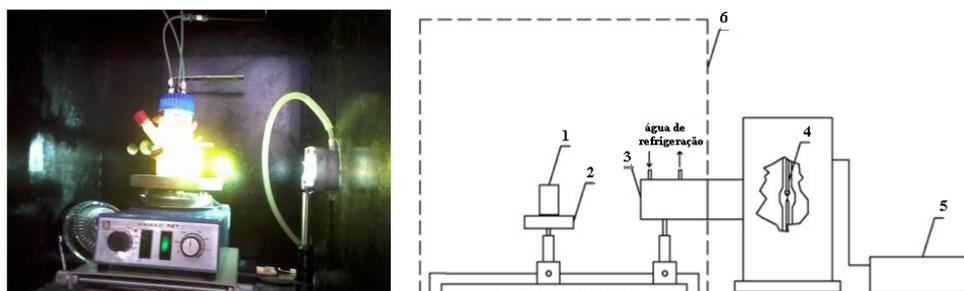


Figura 11: Aparato experimental-II para realização dos testes fotocatalíticos: 1- reator fotocatalítico, 2- agitador magnético, 3-filtro de água, 4-lâmpada arco Xe, 5-fonte e 6-caixa escura.

A Tabela 5 apresenta o resumo de todas das atividades experimentais realizadas em laboratório em relação a preparação, caracterização e testes fotocatalíticos dos fotocatalisadores sintetizados.

Tabela 5: Resumo de atividades experimentais.

| Amostras | Síntese | Teor de Quitosana | Tratamento térmico | Caracterização/Atividade |
|---|----------------|--------------------|---|--|
| 0Q/T-P | Precipitação | Ausente | 110 °C/48 h | MEV, TG/DTA, DRX, DRS, S _{BET} Atividade fotocatalítica |
| 1Q/T-P | Coprecipitação | 1% | 110 °C/48 h | |
| 3Q/T-P | Coprecipitação | 3% | 110 °C/48 h | |
| 6Q/T-P | Coprecipitação | 6% | 110 °C/48 h | |
| 9Q/T-P | Coprecipitação | 9% | 110 °C/48 h | |
| 12Q/T-P | Coprecipitação | 12% | 110 °C/48 h | |
| T200-P | Precipitação | Ausente | 200 °C/3 h em 30 mL.min ⁻¹ de Ar Sintético | DRX, Raman Atividade fotocatalítica |
| T400-P | Precipitação | Ausente | 400 °C/3 h em 30 mL.min ⁻¹ de Ar Sintético | |
| T450-P | Precipitação | Ausente | 450 °C/3 h em 30 mL.min ⁻¹ de Ar Sintético | |
| T300-SG | Sol-Gel | Ausente | 300° C/10 h | DRX DRS, Raman Atividade fotocatalítica |
| T400-SG | Sol-Gel | Ausente | 300 °C/10 h | |
| 3Q/T-SG | Sol-Gel | 3% | Ausente | DRX DRS, Atividade fotocatalítica |
| 3Q/T250-SG | Sol-Gel | 3% | 250 °C/10 h | |
| Quitosana Ind | Comercial | 100% | Ausente | TG/DTA DRX |
| Q-P110 | Precipitação | 100% | 350°C/4h | TG/DTA |
| 0Q/T-P350 | Precipitação | Ausente | 350°C/4h | S _{BET} MEV FTIR CHN DRS DRX Atividade fotocatalítica |
| 1Q/T-P350 | Coprecipitação | 1% | 350°C/4h | |
| 3Q/T-P350 | Coprecipitação | 3% | 350°C/4h | |
| 6Q/T-P350 | Coprecipitação | 6% | 350°C/4h | |
| 9Q/T-P350 | Coprecipitação | 9% | 350°C/4h | |
| 12Q/T-P350 | Coprecipitação | 12% | 350°C/4h | |
| Fotocatalisadores impregnados com Óxido de Níquel e Óxido de Zinco | | | | |
| Amostras | Impregnação | Tratamento térmico | Caracterização/Atividade | |
| 10Zn0QTP350 | 10% de ZnO | 350°C/4h | TG/DTA, DRX, S _{BET} FTIP, DRS, EDS. Atividade fotocatalítica | |
| 10Zn6QTP350 | | 350°C/4h | | |
| 10Zn12QTP350 | | 350°C/4h | | |
| 10Ni0QTP350 | 10% de NiO | 350°C/4h | TG/DTA, DRX, S _{BET} FTIP, DRS, EDS, MEV. Atividade fotocatalítica | |
| 10Ni6QTP350 | | 350°C/4h | | |
| 10Ni12QTP350 | | 350°C/4h | | |

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os nanopós de TiO_2 anatase utilizados no presente estudo foram sintetizados pelos processos de precipitação e Sol-Gel e submetidos a diferentes temperatura de tratamento térmico. A primeira parte deste estudo aborda os aspectos morfológicos, estrutural e textural dos fotocatalisadores preparados em laboratório pelos métodos de Precipitação e Sol-Gel. Em seguida serão apresentados os resultados encontrados na avaliação dos testes de atividade fotocatalítica na reação de produção de H_2 a partir de uma solução de etanol.

4.1 Caracterizações

Os resultados obtidos no presente estão apresentados conforme descrito a seguir:

- I. Investigação da ação da quitosana sobre as propriedades texturais, morfológicas e estruturais dos fotocatalisadores TiO_2 sintetizados pelo método de Coprecipitação secos a 110 °C. As amostras foram caracterizadas através das seguintes técnicas: (i), análises de (Iso)terma de adsorção/dessorção de N_2 ; (ii), Difração de raios X; (iii), Espectroscopia de Reflectância difusa UV-vis; (iv), Análise Termogravimétrica TG/DTA e; (v), Microscopia Eletrônica de Varredura.
- II. Influência da temperatura de calcinação sobre as características físico-químicas DRX, Diâmetro médio do cristalito e Raman do fotocatalisador OQ/T-P, com o intuito de determinar a menor temperatura de tratamento térmico com mais elevada eficiência fotocatalítica na produção de hidrogênio.
- III. Estudo das propriedades texturais, morfológicas e estruturais dos fotocatalisadores TiO_2 sintetizados pelo método de Coprecipitação e calcinados a 350°C. Esta pesquisa foi avaliada através das seguintes técnicas de caracterização: (i), Análise Termogravimétrica TG/DTA; (ii), Iso)terma de adsorção/dessorção de N_2 ; (iii), Difração de raios X; (iv), Espectroscopia de reflectância difusa UV-vis; e (v), Microscopia eletrônica de varredura.
- IV. Influência da impregnação com Oxido de Níquel e Zinco nas características físico-químicas dos fotocatalisadores TiO_2 sintetizados pelo método de Coprecipitação calcinados a 350°C.

V. Caracterizações das amostras de TiO₂ e da Quitosana/TiO₂ preparadas pelo método Sol-Gel.

4.1.1 Caracterização dos fotocatalisadores sintetizados pelo método de precipitação e secos a 110°C.

4.1.1.1 Análise Termogravimétrica TG/DTA

O perfil de decomposição térmica dos precursores dos fotocatalisadores TiO₂ puro, e em presença de quitosana sintetizado pelo método de precipitação e da quitosana comercial foi estudado usando a Termogravimetria (TG) e a Análise Térmica Diferencial (DTA) em três atmosferas distintas, inerte (N₂ 4,6 FID White Martins), oxidante (Ar sintético 5.0 Analítico White Martins) e redutora (5,0% H₂/Ar White Martins). As Figuras 12 e 13 apresentam os perfis de decomposição térmica (TG/DTA) dos precursores dos fotocatalisadores não calcinados e a Tabela 6 o resumo da variação de perda de massa observada experimentalmente.

Na Figura 12 (a) estão exibidas as curvas de TG e a análise térmica diferencial (DTA), que fornecem informações sobre a estabilidade térmica em diferentes atmosferas da amostra quitosana comercial em função da temperatura. A estabilidade térmica é a capacidade de um material para manter as suas propriedades físicas, quando exposto a variações de temperaturas e é geralmente calculada a partir da perda de massa após aquecimento o que resulta na formação de produtos voláteis (KRISHNAVENI e THAMBIDURAI, 2013).

O comportamento térmico da amostra de quitosana comercial em atmosfera dinâmica de Ar Sintético (Figura 12 (a)) apresenta três eventos distintos; (i), o primeiro evento indica que a amostra de quitosana contém água adsorvida que é evaporada a temperatura relativamente baixa. Significa que este água está fisicamente adsorvida a molécula de quitosana é responsável por cerca de 6% da perda de massa no intervalo entre 26-110 °C (Tabela 6). (ii), O segundo evento no intervalo de 240 °C a 330 °C apresentando uma perda de massa de 38%. O efeito exotérmico observado neste intervalo de temperatura na curva de DTA pode ser atribuído à degradação do esqueleto sacarídeo, incluindo a desidratação de anéis sacarídeos e desacetilação da quitosana. (iii), Em relação ao terceiro, este evento observado entre 340 e 600 °C é possível atribuir a perda de massa observada à degradação oxidativa do resíduo carbonáceo formado durante a segunda etapa (HAMDI *et al.*, 2015).

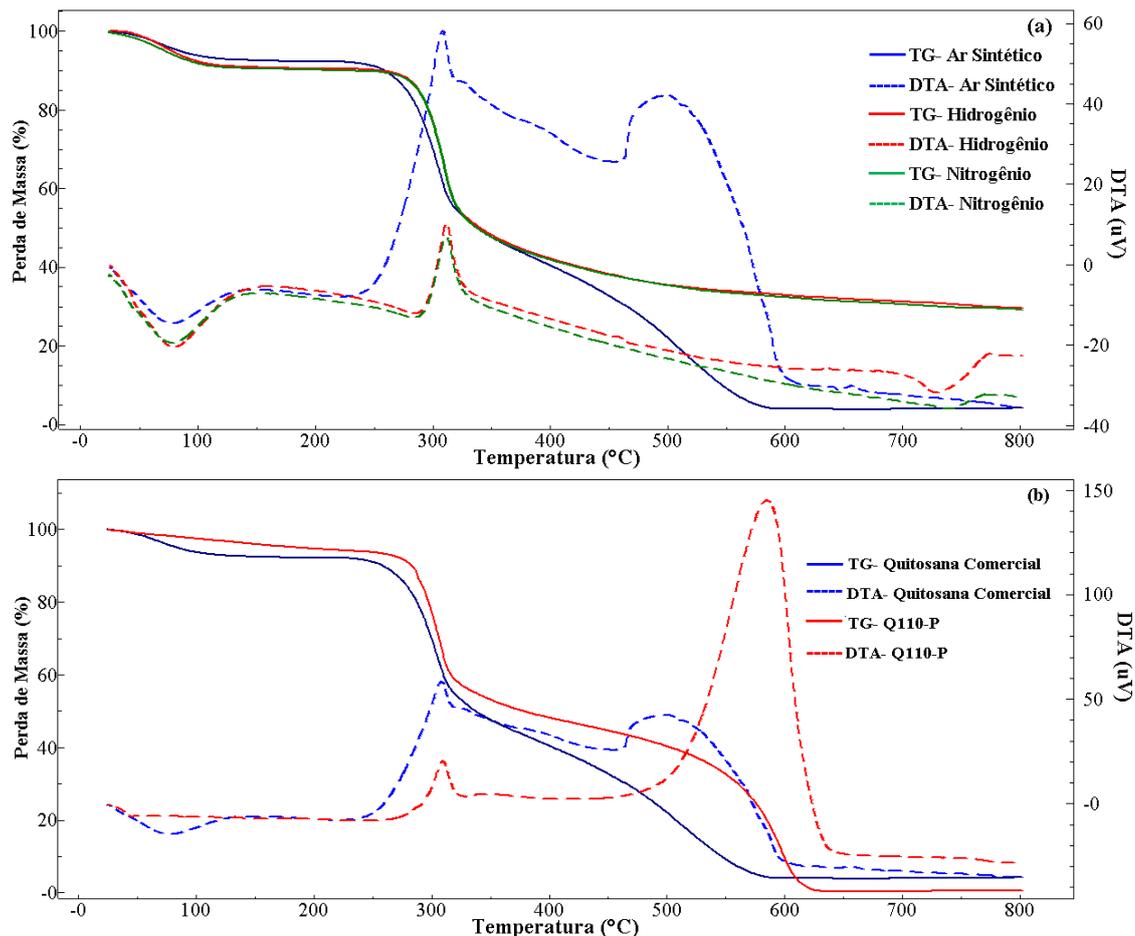


Figura 12: Termogramas da análise termica das amostras de Quitosana comercial e da Quitosana comercial purificada em laboratório: (a) Quitosana industrial em diferentes atmosferas, Ar Sintético (---DTA e —TG), Hidrogênio (---DTA e —TG) e Nitrogênio (---DTA e —TG), (b) TG da Quitosana comercial (---DTA e —TG) precipitada em laboratório (---DTA e —TG) em atmosfera de Ar Sintético.

A decomposição térmica da amostra de Quitosana comercial também foi realizada em diferentes ambientes químicos (inerte e redutor). Os perfis de decomposição térmica nos dois ambientes observados nos experimentos de TG/DTA apresentaram comportamentos similares. (i), Inicialmente percebe-se que as amostras apresentam uma queda inicial entre a temperatura ambiente (26°C) e 110°C, que corresponde a perda de unidade, aproximadamente de 8%. Esta perda de massa está relacionado ao pico endotérmico em 78°C na curva de DTA atribuída a uma variação de energia de -442 J.g^{-1} e -537 J.g^{-1} observada nas atmosferas realizadas em ambiente inerte (N_2) e redutor (5,0% H_2/Ar) respectivamente. A degradação da quitosana foi monitorada e foi observado que na faixa de temperatura compreendido entre 240°C a 325°C, a perda de massa monitorada foi em 37%. Na temperatura de 308°C foi observada a máxima

taxa de perda de massa (Figura 12), nesta mesma temperatura foi observado um pico exotérmico no termograma DTA. Este evento ocorreu com liberação de energia de 190 J.g^{-1} e 170 J.g^{-1} nos experimentos realizados em atmosferas redutora e inerte respectivamente. Este processo de decomposição térmica envolve a desidratação dos anéis sacarídeos, despolimerização e decomposição das unidades acetiladas e desacetilados da quitosana (SALAMA *et al.*, 2015).

Percebe-se claramente que a Quitosana comercial apresenta menor estabilidade quando submetida ao tratamento em atmosfera de Ar sintético ao comparar com as atmosferas inerte e redutora de N_2 e H_2 . Em atmosfera de Ar Sintético observa-se que a uma temperatura inferior a 600°C 95,7% de toda a amostra da Quitosana comercial já está decomposta, restando apenas 4,3% de resíduo de cinzas, no entanto, quando tratada em atmosfera de N_2 e H_2 percebe-se que a 800°C apenas 70% foi decomposta (Tabela 6) e que a curva de TG permanece com um perfil descendente. Estes resultados são confirmados por ZAWADZKI e KACZMAREK (2010) ao estudar as mudanças de estrutura da quitosana durante o armazenamento em vácuo ou em atmosfera de oxigênio em temperatura ambiente e elevada, utilizando espectroscopia de FTIR e termogravimetria.

Com a finalidade de observar a influência do método de preparação dos fotocatalisadores sobre as características físico-químicas da quitosana comercial, o procedimento de preparação dos fotocatalisadores pelo método de precipitação foi realizado na ausência da solução de TiCl_3 . Na Figura 12 (b) é possível comparar os termogramas de TG nas duas condições (quitosana da Sigma-Aldrich conforme comercializada e a quitosana submetida ao processo de precipitação em laboratório). Observa-se para a amostra Q110-P um menor teor de água, 2,6% de umidade, Tabela 6. Enquanto que a Quitosana comercial apresentou um teor de 6,1% de umidade. Segundo SIGNINI e CAMPANA FILHO (1998) a neutralização ocorrida com a adição de solução de NH_4OH a solução ácida de quitosana decorrente do processo de precipitação gera um polímero descarregado, com grupos amino desprotonados e consequentemente com menor afinidade por água. É possível observar também um pequeno aumento da estabilidade térmica na amostra de quitosana precipitada, isto é, apresenta menor grau de decomposição a 600°C . Contudo, o contínuo aumento da temperatura promoveu a decomposição quase completa da amostra de quitosana precipitada, com a redução no teor de cinzas em relação a mostra da Quitosana comercial de 6,1% da para 0,5% da Q110-P no final do experimento. Isto provavelmente é decorrente da purificação da quitosana comercial ocorrida durante o processo de precipitação.

A estabilidade térmica dos fotocatalisadores quitosana/TiO₂ em diferentes atmosferas estão apresentados na Figura 13. É possível observar pequenas variações no perfil de decomposição térmica entre os experimentos realizados utilizando diferentes ambientes químicos. Analisando os experimentos em toda a extensão de temperatura em que foram expostos os precursores dos fotocatalisadores, foi possível observar que o percentual de perda de massa total nas amostras apresenta uma variação não linear com o conteúdo de quitosana. O aumento no teor de quitosana incorporado aos fotocatalisadores deveria ser proporcional a perda de massa em cada fotocatalisador relacionado a decomposição do material orgânico.

Apesar de não apresentar o perfil esperado, conforme relatado por YANG *et al.* (2009) e HAMDI *et al* (2015), em que o massa do resíduo nas amostra quitosana/TiO₂ em 800°C é proporcional ao teor de titânio presente na amostra e os componentes residuais é principalmente dióxido de titânio. Isto é, quanto maior o teor de quitosana na amostra era esperado um menor percentual de massa residual a 800 °C. Provavelmente, isto se deve ao elevado percentual de perda de massa observado a temperatura inferior a 110°C, aqui atribuído a evaporação de água fisicamente adsorvida ao TiO₂. Esta avaliação pode ser corroborado com o resultado observado na análise térmica da quitosana precipitada, que apresentou um percentual de perda de umidade muito inferior ao do TiO₂ puro e da quitosana comercial, conforme mostra a Tabela 6 de 2,6%, 6,1% e 14,3% nas amostras Q110-P, Quitosana comercial e 0Q/T-P, respectivamente em atmosfera de Ar Sintético. Como já comentado, possivelmente em decorrência da menor afinidade por água da quitosana precipitada, devido aos grupos amina desprotonados (SIGNINI e CAMPANA FILHO, 1998).

A Figura 13 (a) mostra os termogramas de TG das amostras de Quitosana e dos fotocatalisadores não calcinadas realizada em atmosferas gás Nitrogênio. A curva de TG do TiO₂ mostrou duas fases de perda de massa. (i), A fase inicial ocorreu a 110° C, com uma perda de massa de 14,4%, proveniente da evaporação de água adsorvida sobre a superfície de nanopartículas de TiO₂ e (ii), fase final mais sutil, a 400 °C, com uma perda de massa de ± 7, 0%, provavelmente devido à perda de a água quimicamente ligada e grupos hidróxido presentes dentro da estrutura da amostra (MELGHIT *et al.*, 2008). Na curva de TG dos fotocatalisadores TiO₂ em presença de quitosana não foi possível visualizar as três regiões de perda de massa característica da quitosana, mas apenas duas, devido a baixa concentração de quitosana nas amostras. (i), A primeira a 110°C, devido a perda de umidade e (ii), uma segunda região a temperatura inferior a 500°C correspondente a água fortemente ligada a

estrutura do TiO_2 e a degradação térmica do polímero de quitosana. Observa-se que o percentual de perda de massa atribuído à evaporação da água nos fotocatalisadores quitosana/ TiO_2 diminuiu sensivelmente com o aumento do teor de quitosana presente na amostra, como mostrado na Tabela 6, de 14,4% na amostra 0Q/T-P para 6,4% 12Q/T-P.

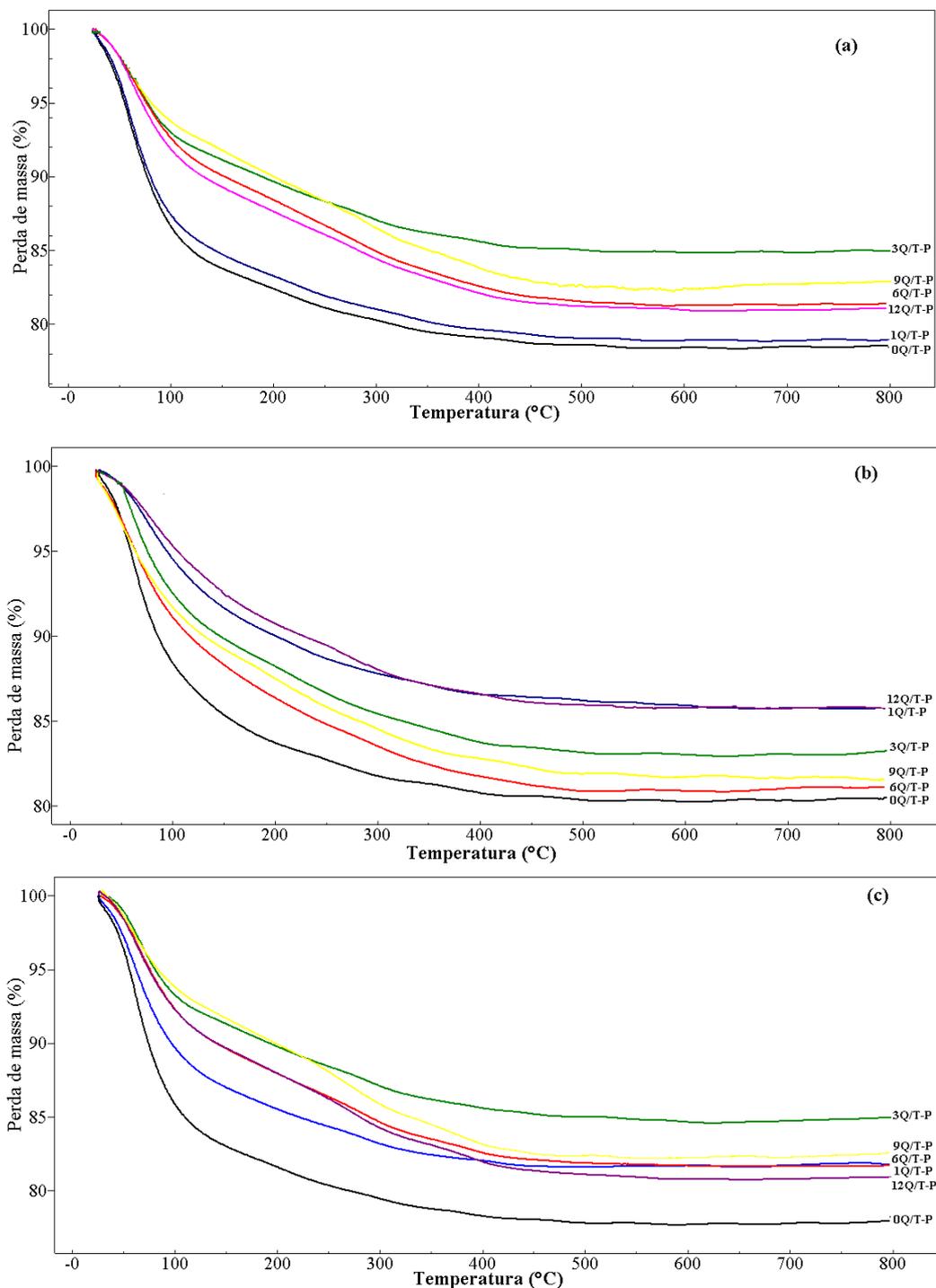


Figura 13: Termogramas de TG das amostras de Quitosana e dos fotocatalisadores preparados em laboratório ($x\text{Q}/\text{TiO}_2$; $x = 0, 1, 3, 6, 9$ e 12% de Quitosana) não calcinadas realizada em diferentes atmosferas: (a) Nitrogênio, (b) Hidrogênio e (c) Ar Sintético.

As curvas de TG (Figura 13 (b)) da análise térmica em atmosfera redutora apresenta perfil de decomposição similar ao exibido em atmosfera inerte. Isto é, mostra uma maior perda de massa na amostra de TiO₂ puro com 20,4% (Tabela 5) quando comparada as amostras com presença de quitosana (em média 17,5%) devido ao percentual mais elevado de evaporação de água adsorvida na estrutura do TiO₂ observada logo a partir da temperatura ambiente. Percebe-se que praticamente a 350°C todo o conteúdo de quitosana já está quase que totalmente decomposto.

As propriedades térmicas das amostras dos fotocatalisadores em ambiente oxidante estudadas por TG estão apresentadas na Figura 13 (c). Apesar da amostra de quitosana ser quase que totalmente decomposta em atmosfera dinâmica de Ar Sintético a uma temperatura inferior quando comparado com a atmosfera inerte e redutora, o mesmo comportamento não foi observado nas amostras quando a quitosana foi incorporado ao TiO₂, ou seja, não houve aumento no percentual de decomposição térmica, a exemplo da amostra 9Q/-P que em atmosfera oxidante resultou em 81,6% de resíduo e em atmosfera redutora e inerte em 82,3% e 81,1%, respectivamente. As curvas dos TG em diferentes atmosferas demonstram que as amostras do composto quitosana/TiO₂ apresentam melhor estabilidade térmica do que seus componentes isolados. E o tipo de atmosfera utilizada no tratamento térmico não influencia significativamente na decomposição térmica dos fotocatalisadores.

Para melhor visualizar a influencia da quitosana percentual de perda de massa envolvido em cada fase de intervalo de temperatura nas três diferentes atmosferas foi montada a Tabela 6. Observa-se no intervalo de 26% a 110 °C atribuído a perda de água fracamente adsorvida nas amostras de quitosana/TiO₂ na gama de 6,3 a 14,4%, porem essa variação não segue uma tendência que possa ser atribuída a variação do teor de quitosana presente em cada amostra.

Contudo, quando analisamos separadamente cada experimento em intervalos distintos de temperatura para cada amostra, é possível visualizar que no intervalo de temperatura compreendido entre 110-350°C, correspondente a região de maior degradação termogravimétrica da quitosana, conforme apresentado em evidência na Tabela 6, ocorre um incremento gradativo nos valores de perda de massa com o aumento do teor de quitosana presente em cada fotocatalisador. Isto é, tomando a exemplo, em atmosfera de Ar Sintético, observa-se que a perda de massa vai aumentando progressivamente de 6,2; 6,3; 6,5; 8,2; 8,6 e 8,8% para as amostra com 0, 1, 3, 6, 9, e 12% de quitosana respectivamente.

Tabela 6: Resumo do percentual de perda de massas das amostras por termogravimetria TG em diferentes atmosferas.

| Amostra | Intervalo de Temperatura (°C) | Perda de massa (%) | | |
|---------------|-------------------------------|--------------------|--------------|------------|
| | | Hidrogênio | Ar Sintético | Nitrogênio |
| Quitosana Ind | 26-110 | 8,4 | 6,1 | 8,3 |
| | 240-325 | 36,4 | 38,3 | 36,4 |
| | 325-600 | 25,6 | 49,4 | 21,1 |
| | Total | 70,4* | 95,7 | 70,9* |
| Q110-P | 26-110 | - | 2,6 | - |
| | 240-325 | - | 36,6 | - |
| | 325-600 | - | 57,1 | - |
| | Total | - | 99,5 | - |
| 0Q/T-P | 26-110 | 14,1 | 14,3 | 14,4 |
| | 110-350 | 6,1 | 6,2 | 6,2 |
| | Total | 20,4 | 21,7 | 21,5 |
| 1Q/T-P | 26-110 | 10,3 | 10,9 | 13,2 |
| | 110-350 | 7,9 | 6,3 | 6,4 |
| | Total | 18,2 | 18 | 20,8 |
| 3Q/T-P | 26 – 110 | 8,1 | 7,3 | 7,7 |
| | 110-350 | 8,0 | 6,5 | 6,3 |
| | Total | 17,2 | 14,6 | 15,2 |
| 6Q/T-P | 26 – 110 | 8,7 | 8,2 | 8,2 |
| | 110-350 | 8,5 | 8,2 | 8,2 |
| | Total | 18,1 | 18 | 18,6 |
| 9Q/T-P | 26-110 | 8,7 | 8,6 | 8,8 |
| | 110-350 | 8,8 | 8,6 | 8,0 |
| | Total | 17,7 | 18,4 | 18,9 |
| 12Q/T-P | 26-110 | 7,2 | 6,9 | 6,4 |
| | 110-350 | 10,3 | 8,8 | 8,2 |
| | Total | 17,5 | 17,8 | 17 |

*Temperatura final do experimento: 800 °C.

Estes resultados estão em concordância com OLIVEIRA (2013) ao realizar planejamento experimental em condições semelhante ao presente estudo, concluiu que as condições de preparação foram mais favoráveis quando utilizada temperatura de calcinação em torno de 350°C para fotocatalisadores preparados com 20% de quitosana baseando-se nas propriedades físico-químicas dos fotocatalisadores e melhor atividade fotocatalítica na produção de hidrogênio.

Nesse estudo, vê-se claramente que a atmosfera empregado no tratamento térmico (oxidativa, redutora ou inerte) não afetou expressivamente a estabilidade química dos fotocatalisadores quitosana/TiO₂. O trabalho realizado por ROBBEN *et al.* (2012) avaliou a influência do tipo da atmosfera e da temperatura no processo de calcinação em amostras de nanopartículas mesoporosas de TiO₂ e observou uma redução no tamanho de cristalito para as amostras tratadas em atmosfera de N₂/H₂ ou N₂ quando comparas as amostras tratadas em atmosfera de Ar Sintético, o que resultou em uma melhor organização do sistema cristalino. Como também observou que em condições oxidantes o desenvolvimento da fase rutilo foi inibido e a fase anatase permanece constante até que todo o material do precursor amorfo seja consumido. Já em condições inerte a formação da fase rutilo foi reduzida para 450°C.

4.1.1.2 Isoterma de adsorção - dessorção de N₂

A Tabela 7 apresenta os resultados das análises textural obtidos através da isoterma de adsorção/dessorção de N₂ dos precursores Q/TiO₂ secos a 110 °C sintetizados pelo método de Coprecipitação.

Tabela 7: Dados textural da adsorção de N₂ dos precursores do Quitosana/TiO₂.

| Amostra | Área específica BET (m ² .g ⁻¹) | Volume de Poros BJH _{ad} (cm ³ .g ⁻¹) | Diâmetro de poros BJH _{ds} (nm) |
|---------|---|--|---|
| 0Q/T-P | 349 | 0,255 | 2,62 |
| 1Q/T-P | 357 | 0,253 | 2,56 |
| 3Q/T-P | 352 | 0,292 | 2,69 |
| 6Q/T-P | 349 | 0,268 | 2,74 |
| 9Q/T-P | 339 | 0,275 | 2,63 |
| 12Q/T-P | 347 | 0,259 | 2,64 |

Os dados texturais observados na Tabela 7 mostram que a área específica apresenta um valor relativamente elevado para o precursor do TiO₂ puro (0Q/T-P) de 349m².g⁻¹. O valor elevado de área específica (AS_{BET}= 238 m².g⁻¹) também foi encontrado por AMBRUS *et al.* (2008) ao precipitar TiO₂ partindo de TiCl₄ e secagem das amostras sob vácuo a 100 °C durante 12 h. Estes valores elevados de área específica certamente é resultado da baixa temperatura do tratamento térmico submetido as amostras de TiO₂ em ambos os casos, 110 °C e 100 °C para o presente trabalho e AMBRUS *et al.* (2008), respectivamente. Supõe-se que ocorre uma redução nos valores da area específica das amostras sintetizadas após o aumento da temperatura do tratamento térmico. Este perfil de redução foi observado por ATITAR *et al.* (2015) ao caracterizar amostras de TiO₂ mesoporosas sintetizadas por processo de sol-gel. Concluíram que o aumento na temperatura de calcinação resultou em redução nos valores da área específica e do volume de poros, enquanto foi observado um aumento do tamanho médios de poros. Justificaram, que o evento estava relacionado com a transformação na morfologia, que é presumivelmente influenciado pelo crescimento dos nanocristalitos no interior dos poros e que o aumento nos nanocristais de TiO₂ formado pode bloquear os mesoporos.

Os resultados de área específica BET, volume total de poros e diâmetro médio dos poros das amostras dos fotocatalisadores apresentados na Tabela 7 exibem valores similares entre si. Nota-se que a presença da quitosana não afetou significativamente as características texturais do TiO₂ para o tratamento térmico de 110°C. E sim, um leve aumento foi observado para a amostra de TiO₂ puro (0Q/T-P) de 349m².g⁻¹ para 357m².g⁻¹ em relação a amostra com 1% de quitosana (1Q/T-P).

De acordo com os dados da Tabela 7, não foi observada que uma variação significativa nos valores de volume e tamanho de poros relacionado ao aumento da carga de quitosana nas condições aplicadas no presente estudo. Para a amostra 0Q/T-P (TiO₂ puro) observou-se os valores de 0,255 cm³.g⁻¹ e 2,62 nm para o volume e diâmetro de poros, respectivamente, e 0,259 cm³.g⁻¹ e 2,64 nm para o volume e diâmetro de poros respectivamente para a amostra 12Q/T-P. Isto se deve provavelmente ao processo de coprecipitação, onde a quitosana foi reprecipitada em simultâneo com a formação das partículas do precursor do TiO₂, ocorrendo a distribuição homogênea da quitosana no compósito Quitosana/TiO₂. Já que provavelmente a temperatura de secagem a 110°C não afetou significativamente as característica texturais da quitosana coprecipitada, como pode ser visto na Tabela 6 uma perda de massa de apenas 2,6%, pouco expressiva para a amostra Q110-P submetida ao mesmo processo de precipitação

empregado na preparação dos fotocatalisadores quando comparadas as amostras de quitosana comercial (6,1%).

Já LE CUNFF *et al.* (2015) observaram a redução nos valores de área específica e diâmetro médio dos poros do TiO₂ após impregnação do catalisador comercial TiO₂ P25 sobre a Quitosana. A adição de Quitosana conduziu à redução dos valores de área específica de 58,1644 m².g⁻¹ para 35,44 m².g⁻¹ e diâmetro médio dos poros de 23,20 nm para 21,18 nm do TiO₂ P25 e do preparado de Quitosana/TiO₂, respectivamente devido ao bloqueio parcial de poros.

A Figura 14 apresenta as isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a 77 K e a curva de distribuição do tamanho de poros dos precursores Quitosana/TiO₂. As amostras exibem isotérmicas de tipo IV da classificação da IUPAC (*International Union Pure and Applied Chemistry*) indicando a presença de mesoporos (2-50 nm) e macroporos (>50 nm), com ciclo de histerese de acordo com classificação de Brunauer-Deming-Deming-Teller (BDDT), tipo H2, formado pela composição de poros cilíndricos, abertos e fechados com estrangulações, resultando numa morfologia irregular do tipo “garrafa” ou “cunha” (CHEN e WANG, 2011).

Segundo LEOFANTI *et al.*(1998) dessorção do adsorvato é atingida após a saturação, sendo o oposto da adsorção, porém a evaporação em mesoporos normalmente ocorre a uma pressão menor do que a condensação capilar dando origem a histerese tipo H1 e H2, fenômeno que não é observada em materiais microporosos. Estes dois tipos são característicos de sólidos que se constitui de partículas atravessada por canais quase cilíndricos ou obtidas por agregados (consolidado) ou aglomerados (não consolidados) de partículas esféricas. No tipo H2, o tamanho ou forma dos poros não são uniformes. O fenômeno da histerese ocorre quando a isoterma de dessorção não coincide com a isoterma de adsorção e é observado em valores de P/P₀ maiores que 0,3. Na etapa de adsorção, quando o líquido atinge a superfície seca, o ângulo de contato é geralmente maior do que na dessorção, quando o líquido desprende-se de uma superfície úmida (EDILSON *et al.*; 2009). Geralmente, estas irregularidades são evidenciadas em materiais sólidos submetidos a baixas temperaturas de tratamento, como as amostra dos fotocatalisadores secos a 110°C.

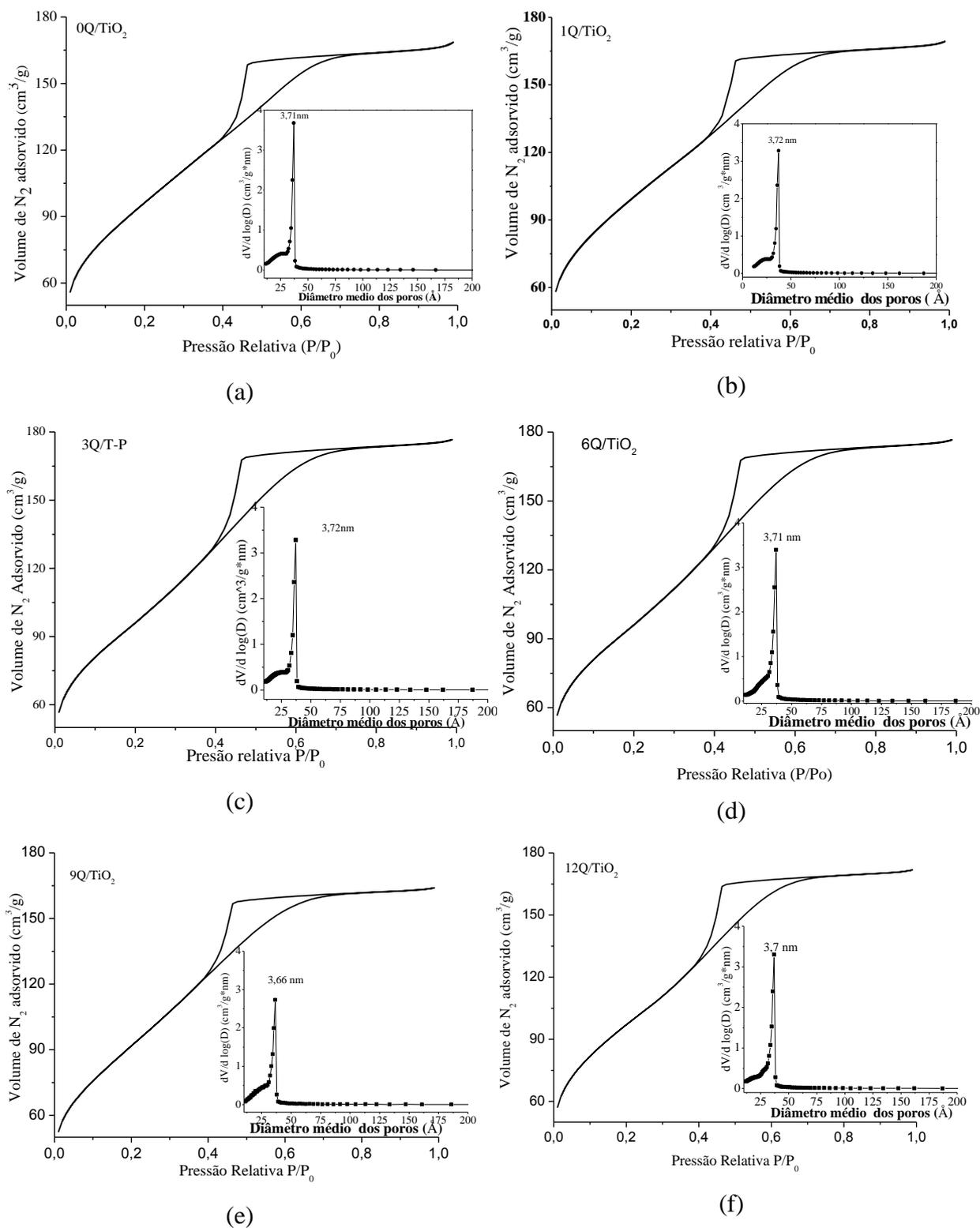


Figura 14: Isothermas de adsorção/dessorção de N₂ a 77 K e distribuição do diâmetro médio dos poros dos fotocatalisadores Quitosana/TiO₂ (xQ/TiO₂; x = 0, 1, 3, 6, 9 e 12% de Quitosana). (a) 0Q/T-P, (b) 1Q/T-P, (c) 3Q/T-P, (d) 6Q/T-P, (e) 9Q/T-P, (f) 12Q/T-P.

ALKHMIS *et al.* (2008) caracterizando a Quitosana pura por isoterma de N₂ observaram que a área específica era fortemente influenciada pela granulometria da amostra. Quanto menor o tamanho da partícula de Quitosana, maior a sua área específica. Há relatado que as amostras apresentaram isoterma do tipo II e não foi observada histerese.

Na distribuição do diâmetro médio dos poros apresentadas inseridas na Figura 14 pode-se observar uma distribuição bastante estreita do diâmetro médio dos poros, com maior concentração 3,7 nm em todas as amostras dos fotocatalisadores analisadas.

4.1.1.3 Difração de raios X

As amostras dos fotocatalisadores Quitosana/TiO₂ secos a 110°C foram submetidas a análises difração de raios - X com a finalidade de verificar as fases cristalinas presentes. Os resultados obtidos nessa análise para as amostras TiO₂ puro e em presença da quitosana sintetizados pelo método de Coprecipitação estão apresentados na Figuras 15 (a) e difatograma da amostra de Quitosana pura industrial está apresentado na Figuras 15 (b).

Os principais picos de difração observados para (1 0 1), (1 0 3), (0 0 4), (1 1 2), (2 0 0), (1 0 5) e (2 1 1) correspondem ao sistema cristalino tetragonal, que de acordo com Ficha padrão (JCPDS 21-1272) sugere a formação de TiO₂ na fase anatase através da síntese de precipitação. Os padrões de difração de raios x mostram estruturas anatase para todas as amostras sintetizadas por precipitação a pH 8,0, utilizando TiCl₃ como solução precursora, independente do teor de Quitosana presente. Segundo BIANCHI *et al.* (2009) o pH desempenha um papel chave em impor a composição da fase cristalina (anatase, rutilo ou bruquita) em termos de enriquecimento relativo aos três polimorfos de TiO₂ (isto é, os seus diferentes arranjos atômicos cristalinos, tetragonal e ortorrômbica). Eles observaram que ao preparar amostra de TiO₂ por precipitação a partir de TiCl₃, a diferentes valores de pH, diferentes fases cristalinas foram obtidas, com base nos padrões de DRX. A pH 4 a fase rutilo é predominante, embora também anatase e bruquita estão presentes como componentes menores. Em pH neutro, anatase é o componente principal na presença de vestígios de rutilo, enquanto que apenas a pH 9 a fase de anatase puro pode ser obtida. O efeito do pH sobre as propriedades estruturais do TiO₂ também foram estudadas por SELMAN *et al.* (2014). E comprovaram que maiores valores de pH aumenta o crescimento da fase rutilo do TiO₂ com presença da fase anatase e que o grau de cristalinidade também é afetado pelo pH do meio da síntese.

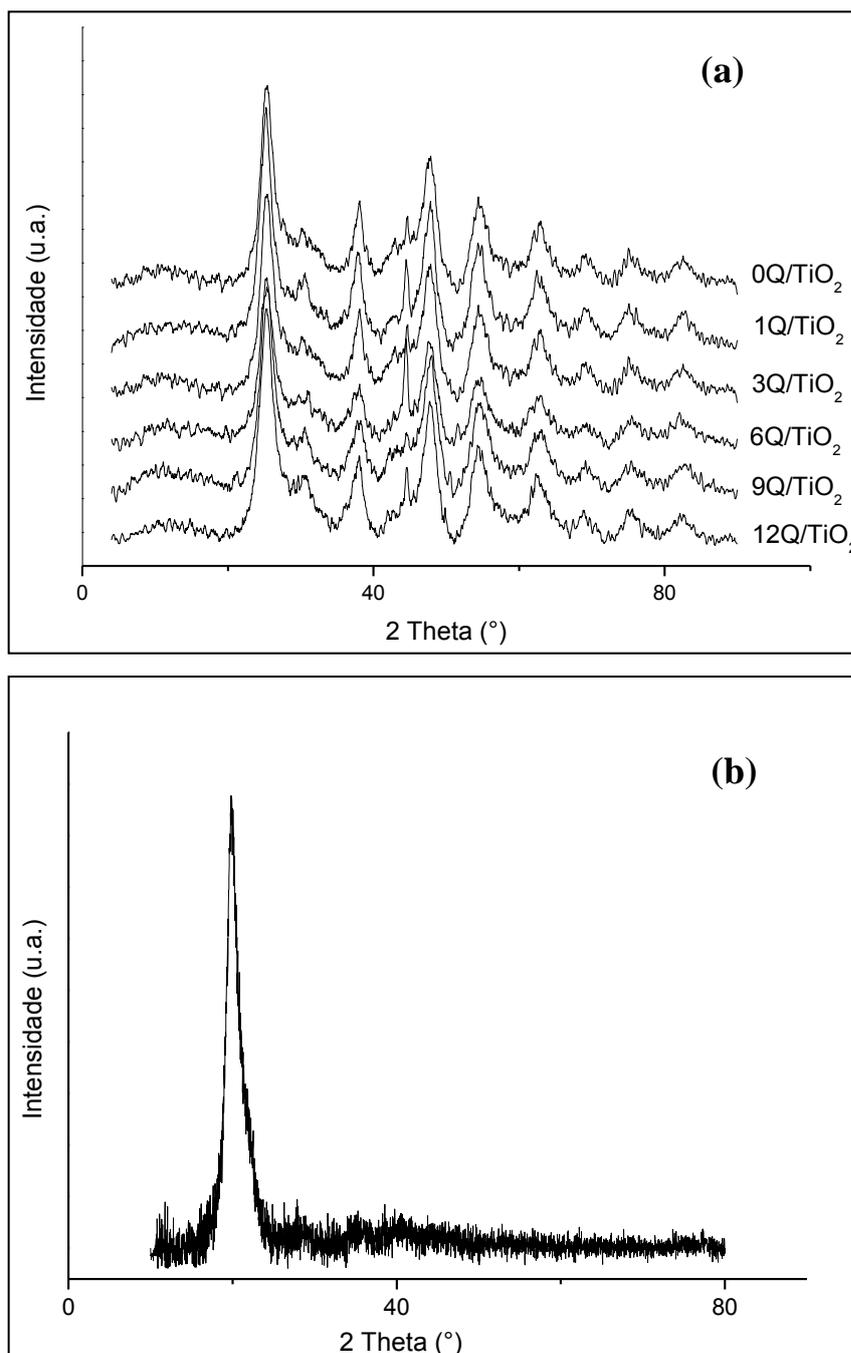


Figura 15: Difractogramas das amostras dos fotocatalisadores. Em (a) TiO_2 puro e impregnado com quitosana sintetizados pelo método de precipitação sem calcinar (secos a 110°C) e (b) quitosana industrial.

Os picos de difração das amostras dos precursores do Quitosana/ TiO_2 estudados apresentam halos alargados característicos de materiais pouco cristalinos, evidentemente

devido a baixa temperatura a qual as amostras foram submetidas (temperatura de secagem de 110 °C), como esperado para amostras não calcinados.

Os picos em 2θ aproximadamente igual a $30,5^\circ$ e $44,5^\circ$ não foram identificados para nenhum padrão JCPDS da fase cristalina do TiO_2 anatase. LI *et al.* (2004) relatam que obtiveram TiO_2 de fase bruquita através de um processo de síntese similar ao do presente estudo, utilizando uma solução aquosa contendo $0,015 \text{ mol.L}^{-1}$ de TiCl_3 e $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de ureia. O material obtido foi seco a 100°C e confirmada a formação da fase bruquita por DRX e Raman, e os resultados mostraram que todos os picos podiam ser perfeitamente indexados ao tipo de TiO_2 na fase bruquita (JCPDS n° 29-1360), quer em termos de posições de pico ou em termos das intensidades relativas dos picos.

Como se pode observar, todas as amostras dos precursores com quitosana (1Q/T-P – 12Q/T-P) apresentaram difratograma bastante semelhantes ao TiO_2 puro (0Q/T-P). Picos amorfos provenientes da espécie quitosana não são observados nos padrões de difração. Provavelmente devido a pequena concentração de quitosana sobre o TiO_2 e ao da quitosana possui um perfil semicristalino devido à forte ligações de hidrogênio intermolecular e intramolecular que podem se formar na matriz da quitosana entre o grupo funcional hidroxila e entre a hidroxila e um grupo amina (SHAMSUDIN *et al.*, 2015).

Na Figura 15 (b) observa-se o difratograma da Quitosana pura, onde um pico alargado e com baixa intensidade, característico de materiais de baixa cristalinidade é visto em $2\theta \approx 20^\circ$. Na literatura, dois picos de baixa intensidade são atribuídos a duas diferentes formas estruturais de cristais de quitosana, hidratada em $2\theta \approx 10^\circ$ e anidro em $2\theta \approx 20^\circ$, indicação da forma predominantemente amorfa da Quitosana (ANWAR *et al.*, 2015; HIJAZI *et al.*, 2014; MISHRA e KANNAN, 2014; MOHANASRINIVASAN *et al.*, 2014).

O tamanho do cristalito calculado por análise dos dados de DRX, a partir dos índices de difração de maior incidência do TiO_2 anatase (referente ao padrão JCPDS 21-1272 (1 0 1) e (2 0 0)) e o tamanho médio de aglomerados através das imagens de MEV e seus respectivos valores de energia de *band gap* estão exposto na Tabela 8. É possível observar que nos resultados apresentados na Figura 14 com baixa intensidade das reflexões referente ao TiO_2 e forma alargada dos picos sugere a presença de partículas de TiO_2 em escala nanométrica. Nesta análise foi observado que as amostras dos pós obtidos pelo método de precipitação apresentaram nanopartículas de TiO_2 em presença de quitosana com tamanho de cristalito variando de 3,31 – 3,54 nm.

Tabela 8: Valores do diâmetro médio do cristalito e energia de *band gap* dos precursores do TiO₂ puro e impregnados com Quitosana.

| Amostra | D _{DRX} (nm) [*] | D _{MEV} (μm) ^{**} | Energia de <i>Band gap</i> (eV) ^{***} |
|---------|------------------------------------|-------------------------------------|--|
| 0Q/T-P | 3,79 | 1,38 | 3,50 |
| 1Q/T-P | 3,32 | 1,55 | 3,51 |
| 3Q/T-P | 3,38 | 2,02 | 3,47 |
| 6Q/T-P | 3,31 | 3,92 | 3,50 |
| 9Q/T-P | 3,53 | - | 3,52 |
| 12Q/T-P | 3,54 | 6,17 | 3,47 |

* Tamanho médio do cristalito medido a partir dos dados de DRX.

** Estimado do tamanho médio de aglomerados de acordo com imagens de MEV utilizando o software *ImageTool*.

*** Determina através do espectro de reflectância UV-vis.

Para a amostra 0Q/T-P foi encontrado um diâmetro médio do cristalito de 3,79 nm, enquanto que para a amostra 12Q/T-P ocorreu uma redução para 3,54 nm. A presença de quitosana encorpou mudanças nas propriedades morfológicas dos precursores do Quitosana/TiO₂ com redução não linear nos resultados de diâmetro médio do cristalito a medida que a quantidade de quitosana foi aumentada na amostra, conforme apresentado na Tabela 8 de 3,32; 3,38; 3,31 e 3,53 nm para as amostras 1Q/T-P, 3Q/T-P, 6Q/T-P e 9Q/T-P, respectivamente. O tamanho das partículas sintetizadas pelo método de precipitação relativamente reduziu com o incremento de quitosana, pois provavelmente o crescimento do cristalito foi favorecido em relação ao processo de nucleação, possivelmente devido ao aumento taxa de coalescência.

O pequeno tamanho do diâmetro médio do cristalito observados para todos os fotocatalisadores não calcinado estão de acordo com a grande área específica determinada pelo método BET e confirmado pela literatura, que o tamanho das partículas de uma determinada massa de sólido é inversamente proporcional a sua área específica (ANANDAN *et al.*, 2013). Quanto maior a área específica do fotocatalisador, isto é, sua razão superfície/volume, espera-se uma maior eficiência fotocatalítica, já que nos processos de catálise a área específica do catalisador é um fator determinante na atividade catalítica.

Observa-se na Tabela 8 que a dimensão das partículas determinadas através das imagens obtidas por microscopia (MEV) são bem maior do que os valores correspondentes ao tamanho do cristalito calculados com base nos difratogramas de raios X. Esta divergência de tamanho está de acordo com a técnica utilizada, o tamanho do cristalito (D_{DRX}) retrata a dimensão da

célula unitária, enquanto que o tamanho médio de aglomerados (D_{MEV}) o grão dimensionado consistindo em vários cristalitos agregados.

4.1.1.4 Espectroscopia de Reflectância Difusa UV-vis (DRS)

O valores de *band gap* das amostras de TiO_2 sintetizados em presença de quitosana foram determinados utilizando a técnica de reflectância difusa no UV-Vis Os espectros de reflectância difusa dos precursores do Quitosana/ TiO_2 preparados estão indicados na Figura 16. De acordo com BERNARDES *et al.* (2010) os espectros típica de materiais à base de TiO_2 são identificados por uma banda larga entre 250 e 350 nm, relativo a transição eletrônica dos orbitais 2p antiligantes do O^{2-} (banda de valência) para o orbital 3d vazio de menor energia do Ti^{4+} (banda de condução).

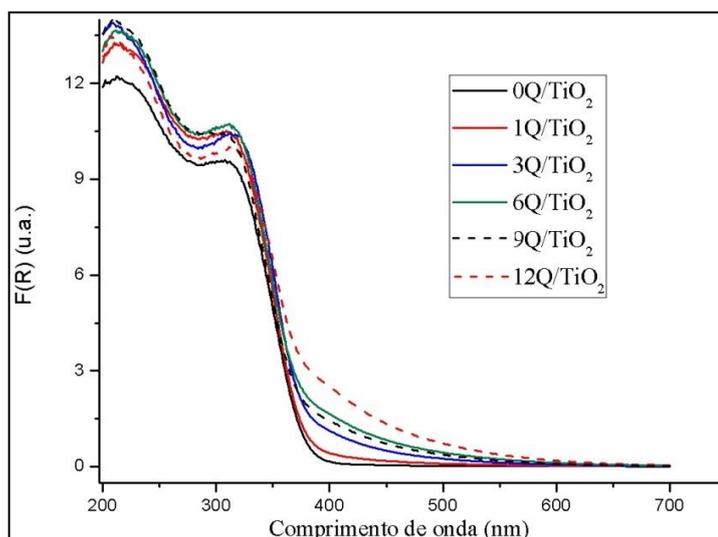


Figura 16. Espectros de UV-Vis dos pós dos catalisadores TiO_2 e do compósito Quitosana/ TiO_2 .

Os espectros mostram o máximo de absorção em torno de 354 nm, indicando que as amostras dos precursores do Quitosana/ TiO_2 preparados pelo método de coprecipitação absorvem mais intensamente na região UV próximo. Nota-se que a introdução da quitosana nas estruturas do óxido de titânio, em todos os casos, afeta a foto-resposta dos materiais, com um leve deslocamento da banda em direção à região do visível quando comparado ao TiO_2 puro. Observa-se que não há uma relação linear entre a quantidade de quitosana e um ponto na abscissa (comprimento de onda) para o início da absorção, como também na intensidade de absorção. Para uma absorção em função de F(R) de aproximadamente 1,5 u.a. observa-se a

seguinte sequencia de maior absorção em direção do visível: 12Q/T-P> 6Q/T-P> 9Q/T-P> 3Q/T-P>1Q/T-P>0Q/T-P.

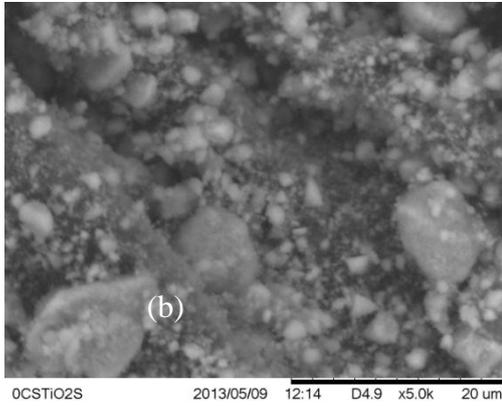
A partir da Tabela 8 observa-se que ocorreu uma pequena abertura nos resultados de *band gap* do TiO₂ na faixa de 3,52 a 3,47 eV nas amostra 3Q/T-P e 12Q/T-P, respectivamente. LETTMANN *et al.* (2001) relataram que o aumento da absorção de luz na região do visível, eventualmente, resultaram em uma melhor eficiência fotocatalítica, especialmente sob irradiação de luz visível. Por conseguinte, para se obter uma elevada atividade fotocatalítica na região do visível é necessário melhorar a fotoabsorção do material.

4.1.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

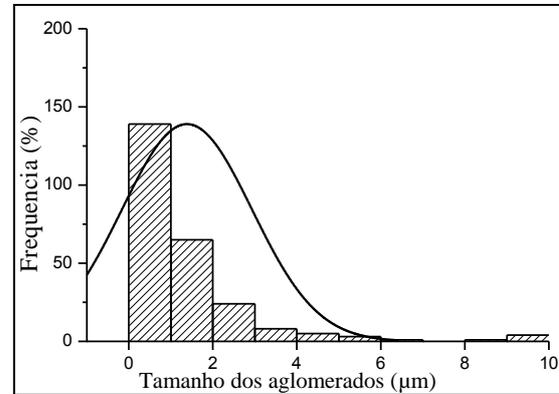
As imagens de MEV do TiO₂ puro e precipitado em presença de quitosana e os seus respectivos histogramas das distribuições de tamanho de partícula montado a partir das imagens de MEV são apresentados na Figura 17. Pode-se observar por meio das micrografias das amostras dos precursores do Quitosana/TiO₂ aglomerados com tamanhos e formatos irregulares. Para a construção dos histogramas da distribuição do tamanho das partículas foram contadas em torno de 200 partículas de TiO₂ para cada amostra Os histogramas apresentam distribuições de tamanho de partícula inferiores a 1 µm até 50 µm, o que indica uma pequena distribuição de tamanhos. Os resultados do tamanho da partícula obtidos por MEV são determinados de maneira pontual, o que acarreta em um aumentado na margem de erro por amostragem, entretanto, é possível diferenciar partículas simples de aglomerados de partículas e permite identificar a morfologia da partícula através de análise visual.

Um exame mais detalhado na superfície das imagens de MEV (Figura 17 (a)) revela um aglomerado de partículas do 0Q/T-P, com formas mais arredondadas e uniformes em tamanho comparado as amostras com presença de quitosana. O histograma da amostra de TiO₂ puro mostra uma distribuições de tamanho de partícula inferiores a 1 µm até 13 µm com um valor médio de 1,38 µm (Tabela 8). Com base nos histogramas da Figura 17 (b – f), observa-se que a presença de quitosana gera uma mescla de partículas de tamanhos e forma heterogênea, como também, maior dispersão nos tamanhos das partículas. Aparentemente o aumento no teor de quitosana proporcionou partículas maiores, conforme apresentado na Tabela 8. Para a amostra com 1% de quitosana de tamanho médio da partícula de 1,55 µm, observa-se uma distribuição inferiores a 1 µm até 30 µm. Verificou-se uma aumento gradativo na estimativa do tamanho das partículas com o incremento no percentual de quitosana, a exemplo da

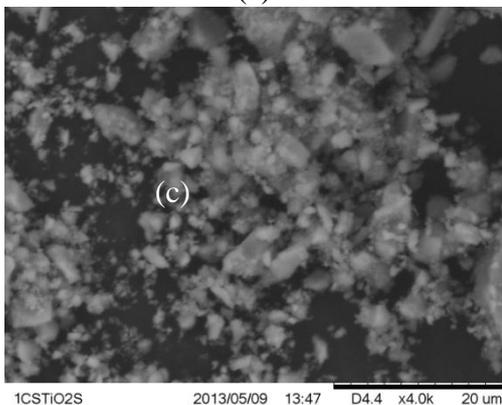
amostra com 12% de quitosana 12Q/T-P que apresentou uma média na estimativa do tamanho das partículas de 6,17 μm e uma distribuições com valores inferiores a 1 μm até 50 μm .



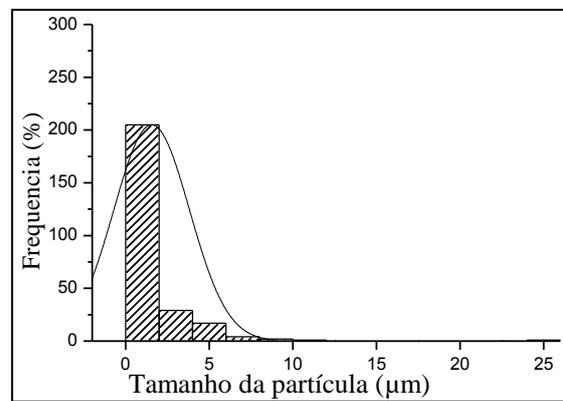
(a)



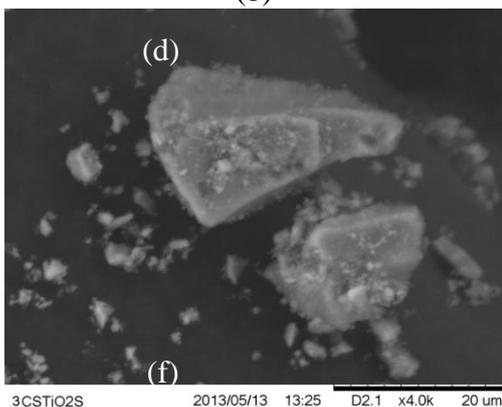
(a')



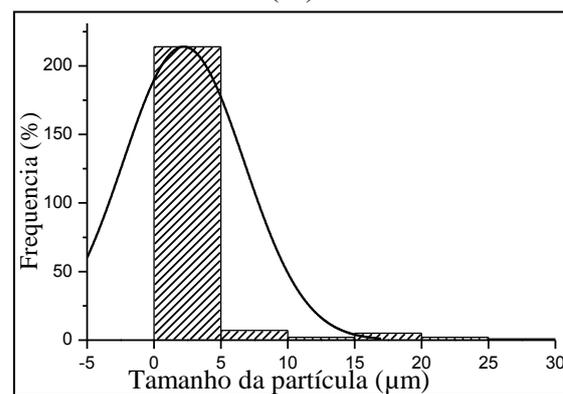
(b)



(b')



(c)



(c')

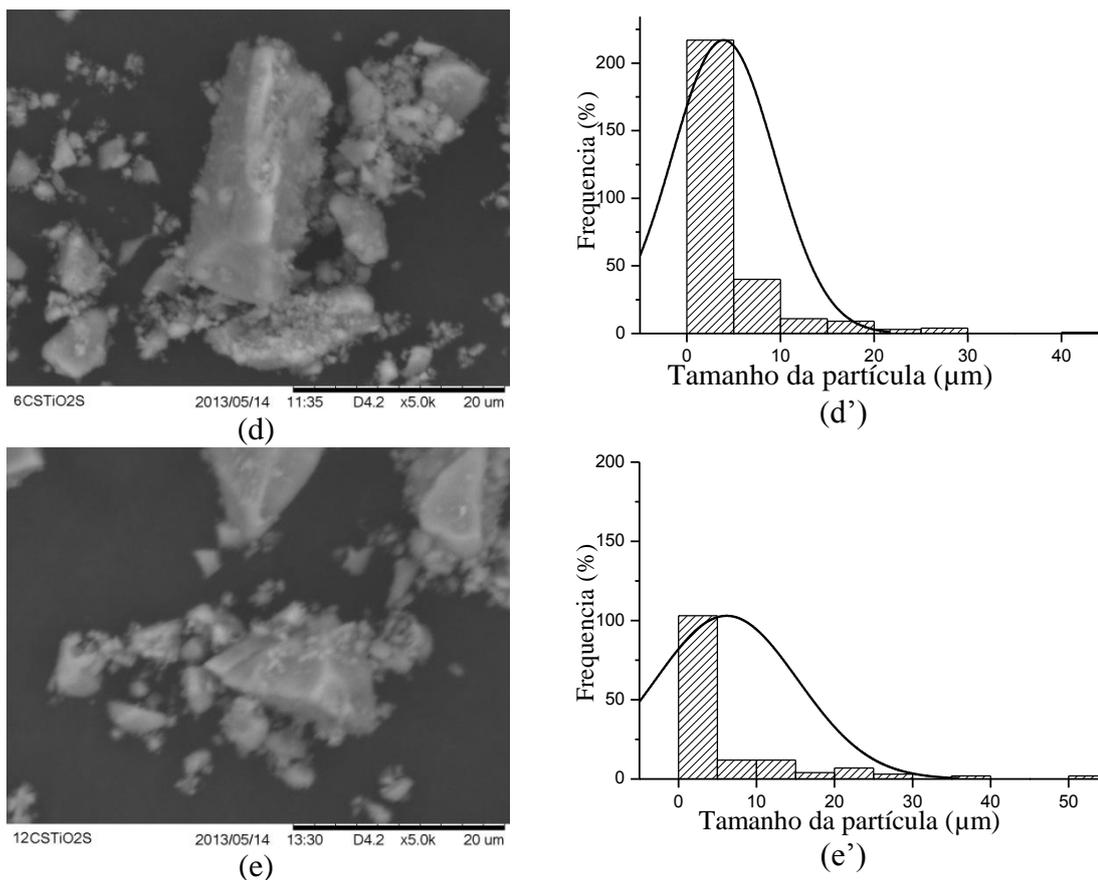


Figura 17: Microscopia eletrônica de varredura e histogramas das amostras dos fotocatalisadores TiO₂ puro e impregnado com quitosana sem calcinar sintetizado pelo método de coprecipitação. (a) 0Q/T-P, (b) 1Q/T-P, (c) 3Q/T-P, (d) 6Q/T-P e (f) 12Q/T-P.

A morfologia desses materiais está aparentemente em conformidade com os valores de área de superfície. A fase de óxido de titânio cristalino desempenha um papel importante no comportamento físico-químico do material porque a área específica, a estabilidade química e a reatividade química do material estão correlacionadas com o tamanho de partícula. A estrutura mesoporosa fornece a via de transporte eficiente para os portadores de carga foto gerados, que é propício para a atividade fotocatalítica (ZHAO *et al.*, 2015).

4.1.2 Estudo da influência da temperatura de calcinação

Estudo da influência da temperatura de calcinação empregado no método de preparação do titânio é um parâmetro muito importante, uma vez que permite controlar o tamanho de cristal, a área superficial específica e a composição da fase (anatase, rutilo e bruquita) e consequentemente, a atividade fotocatalítica do material.

4.1.2.1 Difração de Raios X

A Figura 18 mostra os difratogramas das amostras dos fotocatalisadores TiO₂ puro sintetizado pelo método de precipitação e calcinado em diferentes temperaturas em atmosfera de Ar Sintético. Os picos de difração de raios X confirmam a natureza cristalina das nanopartículas dos fotocatalisadores TiO₂. Os difratogramas de raios X (DRX) mostram padrões de estrutura anatase para todas as amostras estudadas. Os valores de pico em $2\theta \approx 25,3; 37,8; 48,0; 53,9; 55,06$ e $62,8^\circ$ estão de acordo com a ficha padrão (JCPDS N°21-1272) do TiO₂ anatase de estrutura cristalina tetragonal. O aumento na temperatura do tratamento térmico proporcionou aumento linear no grau de cristalinidade das amostras evidenciado pelo aumento da intensidade e redução da largura dos picos de difração (GÓRSKA *et al.*, 2008). Conforme observado na Figura 18 as amostras apresentaram o seguinte perfil de cristalinidade, 0Q/T-P, T200-P, T450-P, T400-P.

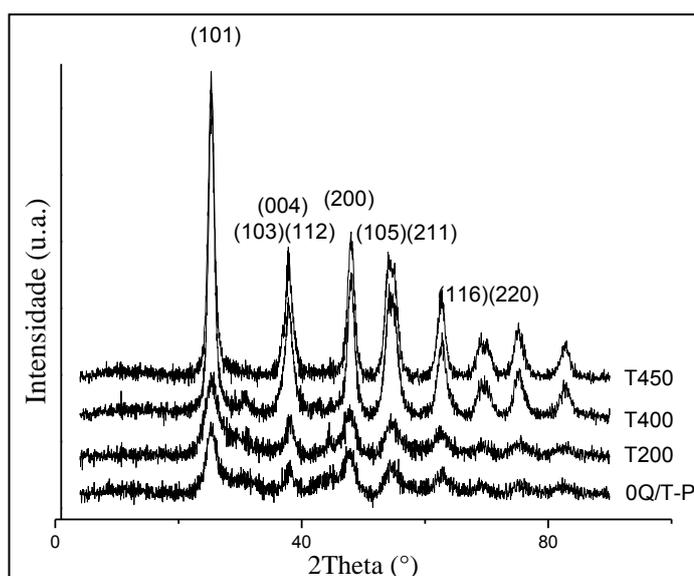


Figura 18: Difratogramas das amostras dos fotocatalisadores TiO₂ puro sintetizado pelo método de precipitação e calcinado em diferentes temperaturas.

Os valores dos tamanhos de cristalitos referem-se ao plano principal do índice de *Miller* do plano cristalográfico (h k l) e foram calculados a partir da largura da meia altura dos picos de maior intensidade (1 0 1) e reflexão $2\theta = 25,2$ (I=100%) e (2 0 0) e reflexão $2\theta = 48,05$ (I=35%) do TiO₂ anatase (JCPDS N°21-1272) utilizando equação de *Scherrer* estão apresentados na Tabela 9. É possível observar nos padrões de difração indicando uma

característica nanométrica das partículas do pó de TiO₂, devido ao alargamento considerável dos picos de difração, as amostras obtidas são definidas por tamanhos de cristalitos relativamente pequenos na gama de 5 - 10 nm. Observa-se que o tratamento térmico a 200 ou 450 °C, com 8,0 e 10,4 nm respectivamente, não resultaram numa melhoria significativa do tamanho do cristalito quando comparado com a amostra 0Q/T-P com 3,79 nm, que foi apenas seca a 110 °C. Mas o seu efeito apareceu claramente em modificar e aumentar o grau de cristalização nas amostras, já que a amostra T400-P forneceu um difratograma com picos de difração melhor definidos e mais intensos quando comparados aos picos no difratograma da amostra 0Q/T-P, indicando uma maior cristalinidade. Este comportamento está em conformidade com estudos anteriores encontrados na literatura (MAHDJOUR *et al.*, 2010; ANANDAN *et al.*, 2013).

Tabela 9: Valores do diâmetro médio do cristalito dos fotocatalisadores TiO₂ submetido a diferentes temperatura de calcinação.

| Amostra | Diâmetro médio do cristalito (nm)* |
|---------|------------------------------------|
| 0Q/T-P | 5,9 |
| T200-P | 8,0 |
| T400-P | 10,5 |
| T450-P | 10,4 |

*Determinado por DRX.

Entretanto, a amostra T450-P diverge dos argumentos estabelecidos anteriormente, pois, apesar de exibir uma temperatura de calcinação (450 °C) superior a amostra T400-P (400°C), apresentou menor grau de cristalinidade, relativo a menor intensidade dos picos de difração observados na Figura 18 e valor de diâmetro médio do cristalito (10,4 nm) semelhante a amostra T400-P de diâmetro médio do cristalito de 10,5 nm.

De acordo com IM *et al.* (2009), uma relação clara é observada entre o TiO₂ e a temperatura de calcinação. Com o aumento da temperatura de calcinação, o tamanho dos microcristais de TiO₂ tende a aumenta devido à fusão de TiO₂. Esta afirmação está em boa concordância com os resultados de DRX obtidos no presente estudo.

4.1.2.2 Espectroscopia Raman

A espectroscopia de Raman é uma técnica importante para distinguir modificações em amostras de titânio que consistem em fases mistas, tem sido usada para a análise estrutural independente, proporciona informações sobre a cristalinidade e pureza das fases do material estudado. Os espectros de Raman de todos os nanopós dos fotocatalisadores TiO₂ sintetizados pelo métodos de precipitação e submetidos a diferentes tratamentos térmicos estão apresentados na Figura 19. Os espectros de Raman para todas as amostras dos fotocatalisadores TiO₂ exibe bandas de Raman em 638, 517, 399, e 198 cm⁻¹, bem como um pico muito forte e intensa em 147 cm⁻¹, característico da fase anatase do TiO₂ (MAHDJOUR *et al.*, 2010).

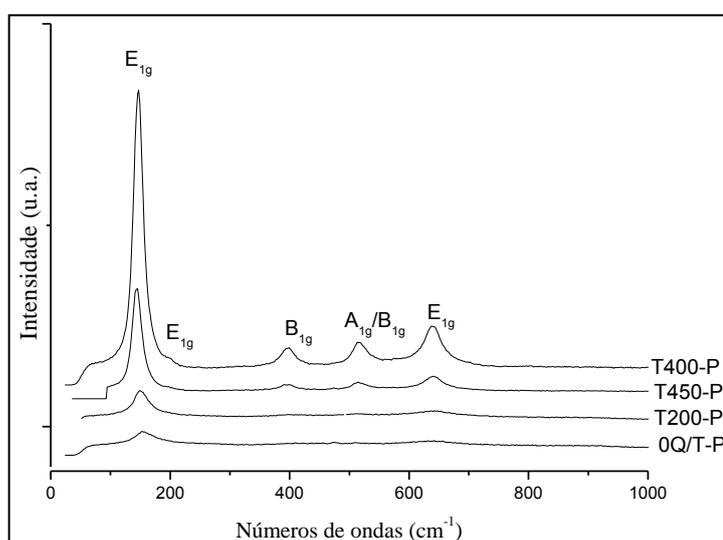


Figura 19: Espectros Raman dos fotocatalisadores TiO₂ sintetizados através do método de coprecipitação e submetidos a diferentes tratamentos térmicos.

Ainda na Figura 19 observa-se que os picos referentes as amostras submetidas ao tratamento térmico mais brando (0Q/T-P e T200-P) apresentaram picos de Raman mais largas e deslocado para maiores valores de comprimento de onda em relação as amostra tratadas a uma temperatura mais elevada (T400-P e T450-P). Este efeito está associado ao tamanho do cristalito que é fortemente dependente da temperatura do tratamento térmico. A redução do tamanho do cristalito promove o fenômeno de confinamento quântico dos níveis vibracionais da rede cristalina descrito pelo modelo de confinamento de fônons. A dispersão de fônons provoca um alargamento assimétrico e o deslocamento do pico de Raman relacionado ao tamanho do cristalito e da cristalinidade do material (ZHU *et al.*, 2005).

O espectro Raman mostrado na Figura 19 para a amostra 0Q/T-P confirma a formação predominante das partículas de TiO₂ na fase anatase e não bruquita como o obtido por LI *et al.* (2004) para síntese de TiO₂ com solução de TiCl₃ e ureia.

Os resultados de espectroscopia Raman estão em conformidades com os resultados obtidos de DRX quanto a cristalinidade das amostras estudadas. Foi observada a ampliação do modo E_g anatase (147 cm⁻¹) a medida em ocorreu um incremento na temperatura de calcinação e conseqüentemente foi observado o aumento do tamanho do cristalito e no grau de cristalinidade dos fotocatalisadores calcinados (0Q/T-P < T200-P < T450-P < T400-P).

4.1.3 Caracterização dos fotocatalisadores sintetizados pelo método de coprecipitação calcinados a 350°C.

4.1.3.1 Análise elementar (CHN)

Os dados apresentados na Tabela 10 representam os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio componentes nas amostras dos fotocatalisadores. Os valores obtidos na análise elementar mostram teores muito baixos de CHN em todas as amostras dos fotocatalisadores, 0,02, 0,65 e 0,10 de carbono, hidrogênio e nitrogênio, respectivamente, para a amostra 0Q/T-P350 e 0,06, 0,67 e 0,05 para a amostra 12Q/T-P350. Estes valores não apresentam variação significativa com o aumento do teor de quitosana presente nas amostras. Isto leva a crer que toda a quitosana presente nas amostras foi degradada com o tratamento térmico (350°C), ou a variação no teor de quitosana não foi suficiente para apresentar resíduo de carbono significativo. Os valores mais elevados observados para os resultados de %H, em torno de 0,62% pra todas as amostras dos fotocatalisadores sugere a formação de alguns grupos hidroxila na superfície do fotocatalisador.

Tabela 10: Análise elementar (CHN) das amostras dos fotocatalisadores Quitosana/TiO₂ calcinados a 350°C.

| Amostra | %C | %H | %N |
|------------|------|------|------|
| 0Q/T-P350 | 0,02 | 0,65 | 0,10 |
| 1Q/T-P350 | 0,02 | 0,66 | 0,16 |
| 3Q/T-P350 | 0,01 | 0,68 | 0,05 |
| 6Q/T-P350 | 0,07 | 0,54 | 0,03 |
| 9Q/T-P350 | 0,01 | 0,61 | 0,03 |
| 12Q/T-P350 | 0,06 | 0,67 | 0,05 |

Estes valores estão abaixo do esperado, já que em trabalhos anteriores realizados pelo grupo (OLIVEIRA, 2013) nas mesmas condições experimentais do presente trabalho, foram obtidos teores de CHN de 4,7, 1,36 e 1,42% para Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio, respectivamente para a amostra com 20% de quitosana e submetido a mesma temperatura do tratamento térmico (350°C). Entretanto, MURUGAN e SUBRAMANIAN, (2015) encontrou teores inferiores de CHN após impregnação de quitosana e polirrol ao TiO₂ anatase na proporção de 1:1:10, estes valores reduziram para 4,39% de carbono, 0,56% de hidrogênio e não foi detectados na análise nitrogênio, para as amostras sem tratamento térmico.

4.1.3.2 Isoterma de adsorção- dessorção de N₂

Na Tabela 11 estão apresentadas as principais características texturais dos fotocatalisadores calcinados a 350°C obtidas através do tratamento dos dados das isotermas de adsorção e dessorção de N₂ utilizando o método BET na determinação da área específica e estrutura porosa, volume e tamanho de poros calculados pelo método BJH na isoterma de desorção.

Tabela 11: Dados textural da adsorção de N₂ dos fotocatalisadores Quitosana/TiO₂ calcinados a 350°C.

| Amostra | Área específica BET (m ² .g ⁻¹) | Volume de Poros BJH _{ad} (cm ³ .g ⁻¹) | Diâmetro de poros BJH _{ds} (nm) |
|------------|--|---|--|
| 0Q/T-P350 | 175 | 0,28 | 4,8 |
| 1Q/T-P350 | 132 | 0,22 | 5,3 |
| 3Q/T-P350 | 148 | 0,23 | 4,7 |
| 6Q/T-P350 | 144 | 0,23 | 4,7 |
| 9Q/T-P350 | 139 | 0,21 | 4,6 |
| 12Q/T-P350 | 165 | 0,22 | 4,1 |

A Tabela 11 mostra que os valores de área específica calculados pelo método BET para o fotocatalisador TiO₂ reduziram levemente com a incorporação da Quitosana no processo de síntese. Como pode ser observado a área BET de 175m².g⁻¹ da amostra 0Q/T-P350 passou para 132m².g⁻¹ para o compósitos 1Q/T-P350 preparado com 1% de Quitosana. No entanto, para os compósitos Quitosana/TiO₂ o acréscimo no teor de Quitosanan presente em cada amostra promoveu um incremento sensível nos resultados de área BET (12Q/T-P350 = 165

$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). SHAO *et al.* (2015) obtiveram um valor de área BET de $189 \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para o composto CTS/TiO₂-25 preaprado com aproximadamente 15% de Quitosana e aplicando tratamento hidrotermal a 80°C e posterior calcinação a 300°C, compatível com a amostra 12Q/T-P350, com carga de Quitosana de 12% e temperatura de tratamento de 350°C. Foi observado um comportamento inverso ao obtido no presente estudo; foi verificado um aumento significativo nos valores de área específica com o incremento no teor de Quitosana até um certo ponto, seguida por uma redução. A amostra de TiO₂ puro apresentou uma área específica de $120 \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, já as amostras com 6% e 20% exibiram áreas específicas de $144 \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e $160 \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, respectivamente.

Perfil semelhante foi encontrado por WITTON *et al.* (2013a) e WITTON *et al.* (2013b) ao sintetizar nanocatalisadores Cu/ZnO através do método de coprecipitação quitosana-assistida utilizando a Quitosana como agente precipitante e calcinados a 450 °C. E concluíram que as propriedades físico-químicas dos nanocompósitos CuO-ZnO foram influenciadas de forma significativa pela presença da Quitosana. Nanoesferas ocas CuO-ZnO com área específica BET de $46,2 \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ foram formadas por adição de uma pequena quantidade de quitosana ($0,0015 \text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$). Quando a concentração de quitosana foi aumentada ($0,0045 \text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$), a estrutura oca já não era observada e sim, um agregado de nanopartículas CuO-ZnO, com redução nos valores de área específica BET para $28,4 \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Comparando os resultados de área específica dos fotocatalisadores calcinados a 350°C aos fotocatalisadores secos a 110°C preparados pelo método de precipitação observa-se que ocorreu uma redução significativa durante o processo de calcinação a 350°C (0Q/T-P= $349 \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e 0Q/T-P350= $175 \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Vários autores relatam que essa redução observada nos valores de área específica a medida em que ocorre um aumento na temperatura do tratamento térmico aplicado, normalmente é atribuída a agregação entre as partículas do catalisador (LEI *et al.*, 2015; SUN *et al.*, 2015).

De acordo com a Tabela 11, observa-se uma mudança do diâmetro médio de poros das amostras dos fotocatalisadores secos a 110°C (0Q/T-P =2,7 nm) para valores maiores em função do aumento da temperatura do tratamento térmico de 350°C (0Q/T-P350 = 4,8) (Tabela 11). Este efeito possivelmente está relacionado à diminuição do volume poroso indicando a presença de um evento de coalescimento entre os poros de menores diâmetros com a formação de poros maiores e diminuindo a quantidade destes em consequência do aumento da temperatura de calcinação. De acordo com YU *et al.* (2006) os poros menores situados no interior das nanopartículas suportam maior estresse do que os poros maiores

formadas por partículas agregadas, de modo que a estrutura entra em colapso em primeiro lugar durante a calcinação, resultando no aumento do tamanho médio de poros.

As isotermas de adsorção e dessorção de N₂ dos fotocatalisadores TiO₂ e compósitos Quitosana/TiO₂ e as suas respectivas curvas de distribuição de tamanho de poros obtida pelo método BJH aplicado às isotermas de dessorção estão apresentados na Figura 19. Observa-se que não ocorreu mudança no tipo da isotema com a variação no teor de quitosana. É possível notar também, que a distribuição de tamanho de poros em todas as amostras dos fotocatalisadores foi bastante estreita, e que a variação do teor de quitosana não teve efeito relevante sobre os resultados das propriedades texturais dos fotocatalisadores preparados por precipitação após o processo de calcinação.

As isotermas dos materiais calcinados a 350°C apresenta perfil semelhante aos materiais secos a 110°C, são do tipo IV e histerese do tipo H2, característicos de materiais contendo mesoporos (2-50 nm) e macroporos (maior que 50nm). Características semelhantes de tipo de isotermas e histerese foram observadas por PREETHI *et al.* (2014) utilizando quitosana e PEG como modelos na preparação do óxido de titânio calcinados a 500°C. Com isso, foi afirmado que estas características sugerem uma distribuição de tamanho de poros estreita e a existência de poros bem conectados, confirmando os resultados encontrados.

Nota-se que para valores de pressão relativos baixos na isotermas de adsorção ($P/P_0 \approx 0,01$), o volume de gás N₂ adsorvido na superfície dos fotocatalisadores não inicia em zero. Para a amostra calcinada a 350°C é possível observar que para baixas pressões relativas o volume inicialmente adsorvido é de cerca de 20 cm³.g⁻¹ e para $P/P_0 \approx 1$ o volume máximo de gás N₂ adsorvido é cerca de 150cm³.g⁻¹. Já para todas as amostras não calcinadas (Figura 6) o volume adsorvido nos dois pontos é maior. Nas amostras secas a 110°C estes valores aumentam para 50cm³.g⁻¹ e 170cm³.g⁻¹, para $P/P_0 \approx 0,01$ e 1, respectivamente. Este efeito deve estar relacionado ao tratamento térmico, como consequências do processo de sinterização da estrutura porosa provocada pelo aumento na temperatura de calcinação.

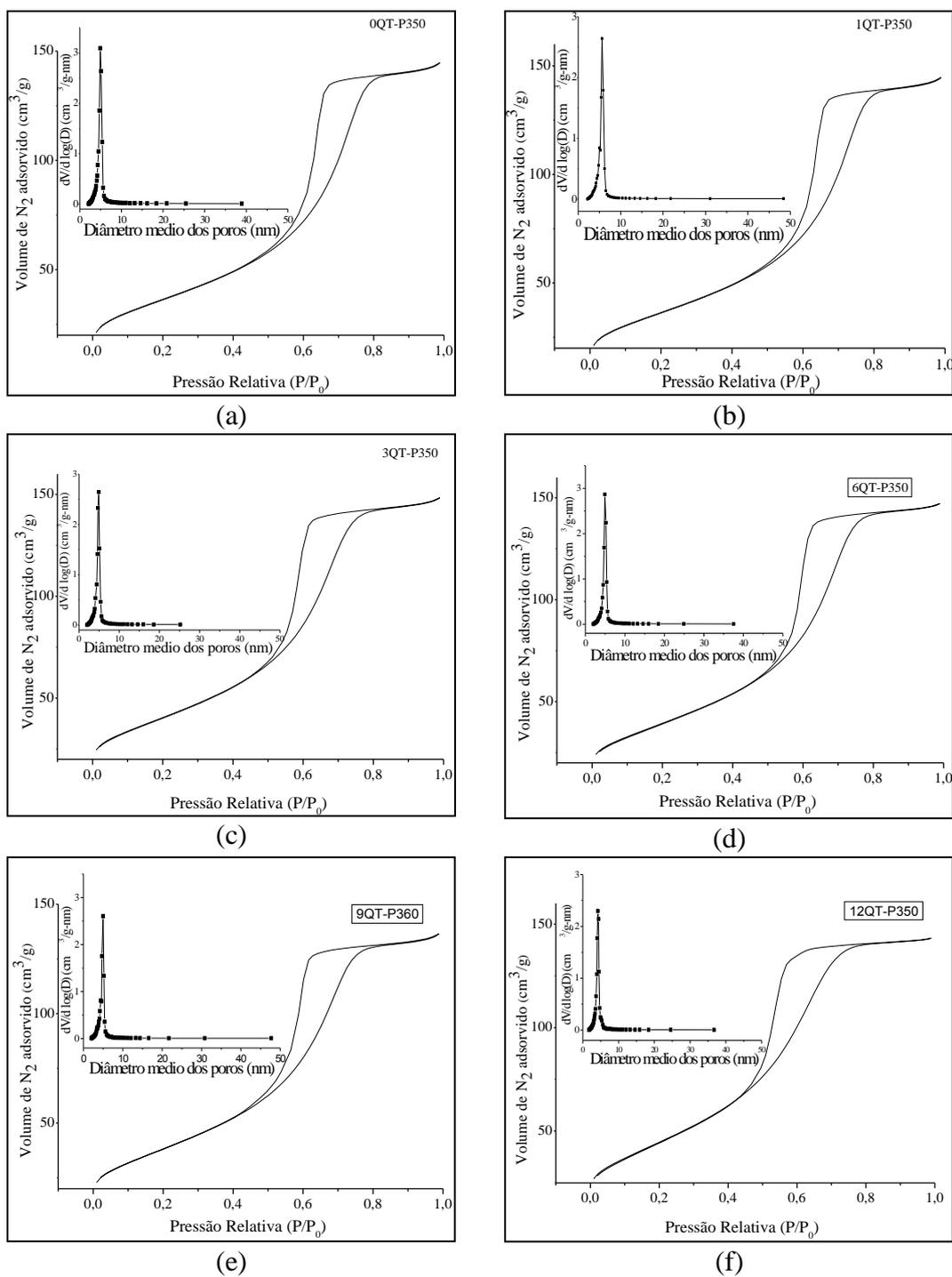


Figura 20: Isotherma de adsorção/dessorção de N_2 a 77K e a distribuição do diâmetro médio dos poros dos fotocatalisadores TiO_2 e compostos Quitosana/ TiO_2 calcinados a $350^\circ C$. Onde, (a) 0Q/T-P350, (b) 1Q/T-P350, (c) 3Q/T-P350, (d) 6Q/T-P350, (e) 9Q/T-P350, (f) 12Q/T-P350.

4.1.3.3 Difractometria de Raios X (DRX)

Os padrões de difração das amostras de TiO_2 sintetizadas com diferentes teores de Quitosana e submetida ao tratamento térmico de 350°C estão apresentados na Figura 20. Observa-se que dos difratogramas apresentados todos os picos de difração exibem a formação de TiO_2 predominante na fase cristalina anatase e estão perfeitamente indexados conforme ficha padrão JCPDS No. 21-1272. Os picos de difração nos ângulos 2θ 25,4, 36,9, 37,8, 38,5, 53,9 e 55,1 confirmam a estrutura anatase dos nanocristais.

Para as amostras com a presença de Quitosana foi observado através de seus respectivos difratogramas que o pico em $2\theta = 30,7^\circ$ observados nos difratogramas das amostras secas a 110°C (Figura 14) permaneceu após o processo de calcinação a 350°C . ZUBIETA *et al.* (2008) obtiveram difratograma semelhante ao trabalhar com TiO_2 impregnado com Quitosana e calcinado a 540°C , e atribuíram a presença do referido pico a formação de TiO_2 na fase bruquita.

Observa-se na Figura 21 que o incremento no teor de quitosana presentes nas amostras levou a uma redução da intensidade e na largura dos picos de difração dos compósitos quitosana/ TiO_2 . Comportamento semelhante foi observado por SHAO *et al.* (2015). Para eles, com o aumento da quantidade de quitosana, leva a uma queda na intensidade e amplitude dos picos de difração, o que indica a diminuição do tamanho das partículas e da cristalinidade dos compósitos.

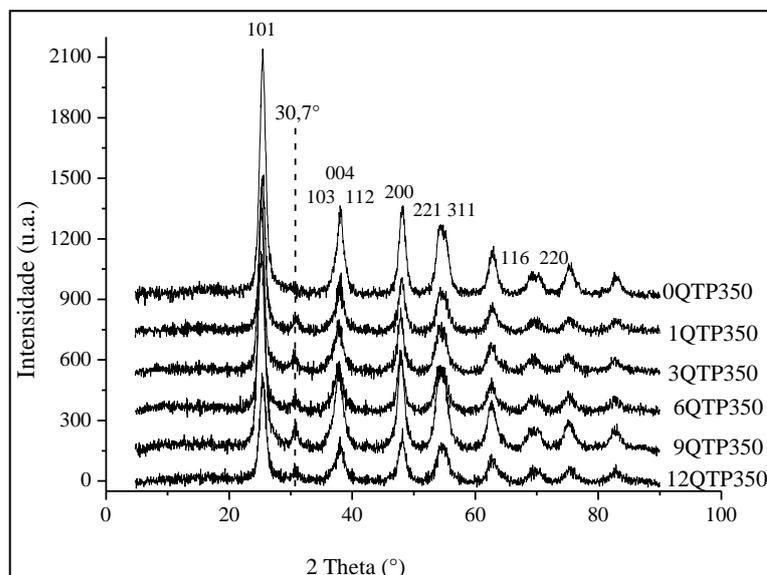


Figura 21: Difratomogramas das amostras sintetizadas de TiO_2 e Quitosana/ TiO_2 calcinadas a 350°C .

4.1.3.4 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os resultados obtidos mediante espectroscopia de infravermelho entre 4000-400 cm^{-1} dos fotocatalisadores a base de TiO_2 e Quitosana calcinados a 350°C estão apresentados na Figura 22. É possível observar que os espectros dos fotocatalisadores são dominados por banda larga de absorção na faixa de 800-400 cm^{-1} . Picos em 662 cm^{-1} são observados para todos os espectros das amostras de TiO_2 e dos compósitos Quitosana / TiO_2 . Estas bandas podem estar associadas à vibração de alongamento das ligações O-Ti-O e Ti-O-Ti da estrutura do óxido (HAMDI *et al.*, 2015)). As bandas próximo a 1600 cm^{-1} e a banda larga de fraca intensidade que aparecem no intervalo de 3100-3600 cm^{-1} são atribuídos às vibrações de alongamento do grupo hidroxila provenientes de moléculas de água adsorvidas a estrutura do TiO_2 (SHAO *et al.*, 2015). Segundo estudos realizados por WANG *et al.* (2014) os grupos hidroxila na superfície das amostras contribuem para a potenciação da atividade fotocatalítica, porque eles podem interagir com lacunas foto geradas (h^+), o que dá uma melhor transferência de carga e inibe a recombinação dos pares de elétron-lacuna (e^-/h^+).

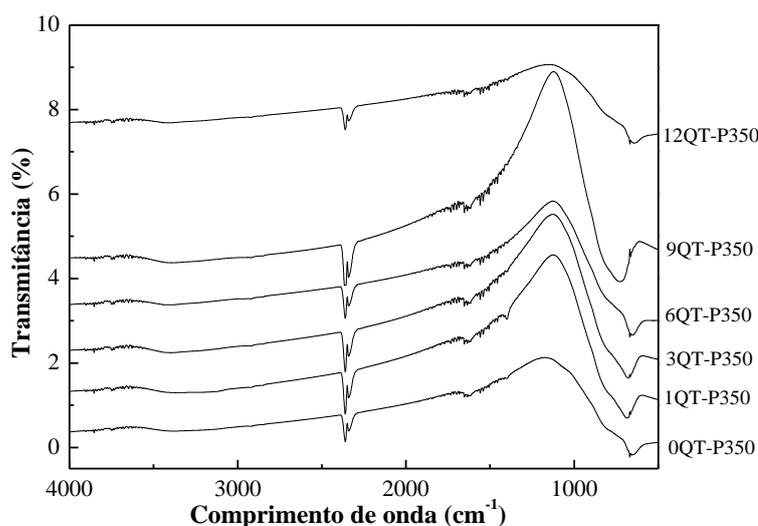


Figura 22: Espectros de infravermelho para os fotocatalisadores Quitosana/ TiO_2 .

Em comparação com a amostra do TiO_2 puro, leve indicação de picos que aparecem entre 1400 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} no espectro de FT-IR dos compostos com quitosana, pode ser evidência de resíduo da presença de bandas de absorção relacionadas a estrutura da Quitosana para os catalisadores calcinados a 350°C, correspondentes a vibração dos grupos C-C e C-O. Vários autores relataram a presença dessas bandas de absorção da Quitosana nos espectros de FT-IR de diferentes híbridos TiO_2 -Quitosana calcinados a temperatura superior a 350°C, a exemplo dos espectros encontrados por ZUBIETA *et al.* (2008) sintetizados a partir de TiO_2

preparado pelo método Sol-Gel, FARZANA e MEENAKSHI (2014) e NITHYA e JOTHIVENKATACHALAM (2014) utilizando TiO_2 comercial. Isto se deve possivelmente ao baixo teor de Quitosana ($> 15\%$ m/m) presente nas amostras associado à temperatura de degradação da Quitosana realizados nesse estudo.

4.1.3.5 Espectroscopia de Reflectância Difusa UV-Vis (DRS)

Os espectros de reflectância difusa UV-vis usados para avaliar a absorção de luz e determinar a energia do *band gap* dos fotocatalisadores TiO_2 puro e com diferentes teores de quitosana calcinados a 350°C estão apresentados na Figura 23. Os espectros desses fotocatalisadores exibiram bandas de absorção a 350-550nm. A Figura 23 mostra que o limiar de absorção da luz visível para o TiO_2 puro (0Q/T-P350) foi mais alargado em relação as outras amostras para 525nm. A forte banda de absorção verificada a cerca de 350 nm para todos os fotocatalisadores indica que os elétrons foram excitados da banda de valência (orbital O 2p) para a banda de condução (orbital Ti 3d) (KU *et al.*, 2011).

Considerando a absorção em função de $F(R)$, observa-se que para 0,25 u.a os fotocatalisadores absorvem nos seguintes comprimentos de onda, 420, 457 e 486 nm para 6Q/T-P350, 12Q/T-P350 e 0Q/T-P350, respectivamente. O que confere a esses fotocatalisadores possivelmente maior fotoatividade em direção a região do visível.

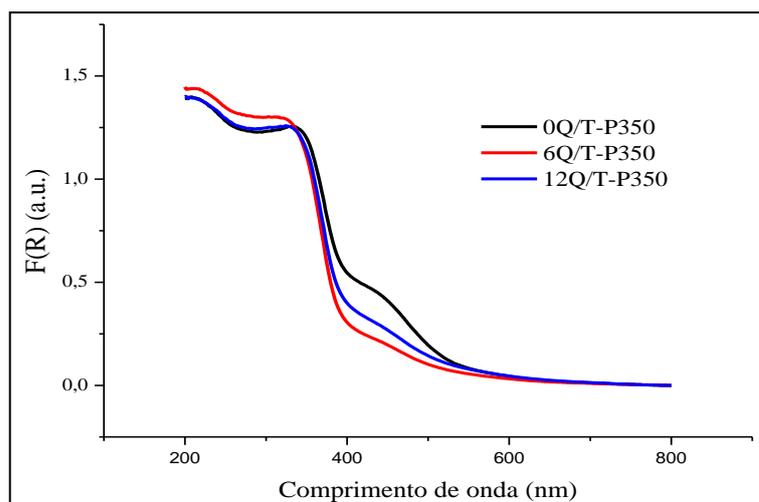


Figura 23: Espectros de UV-Vis dos fotocatalisadores TiO_2 e do compósito Quitosana/ TiO_2 calcinados a 350°C .

O espectro de reflectância difusa da amostra OQ/T-P350 corroboram o obtido por ANANDAN *et al.*, (2013) em que mostram uma banda de absorção larga na região do visível para o catalisador sintetizado pelo método de precipitação a partir do $TiCl_3$ e calcinado a $400^\circ C$. Já em relação a influencia da quitosana SHAO *et al.*, (2015) obtiveram comportamento diferente; o aumento no teor de quitosana no preparo de cada amostra, proporcionou o aumento da absorção de luz para a região do visível, considerando o material calcinado a $500^\circ C$ e diferente metodologia de preparação.

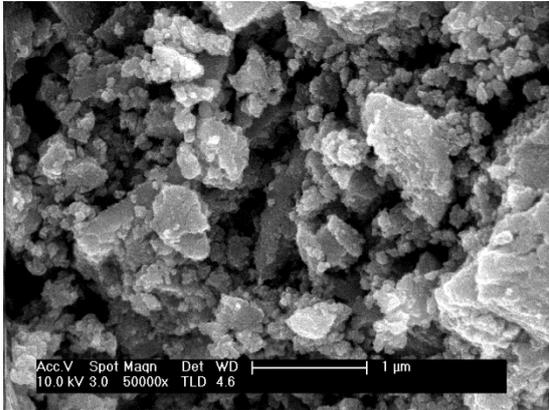
Quando comparados com os espectros de Uv-vis dos fotocatalisadores secos a $110^\circ C$ (Figura 16), observar-se que o tratamento térmico atuou positivamente nos resultados dos espectros de UV-vis das amostras calcinadas a $350^\circ C$. Como já está bem estabelecido na literatura que a temperatura de calcinação afeta obviamente as características de absorção da luz de TiO_2 (IM *et al.*,2009). Percebe-se um deslocamento significativo das bandas de absorção para a região de luz visível, devido ao aumento da cristalinidade dos materiais.

4.1.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

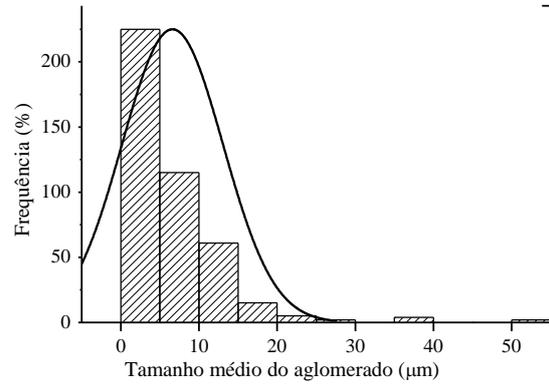
A Figura 24 mostra a morfologia das amostras de TiO_2 e dos compósitos Quitosana/ TiO_2 obtidas por microscopia eletrônica de varredura e ao lado seus respectivos histogramas com a distribuição do tamanho dos aglomerados. O tamanho médio dos aglomerados foi calculado utilizando-se o programa SIZE METER 1.1, a partir da contagem pontual de 200 aglomerados usando várias micrografias obtidas por MEV.

Através da micrografia da Figura 24 a (OQ/T-P350) observa-se a formação de aglomerados aspecto morfológico lamelar e distribuição de tamanho heterogênea e irregular. É possível observar uma distribuição do tamanho dos aglomerados relativamente estreita e partículas de até $50 \mu m$, com distribuição de tamanho concentrado em partículas com diâmetro menor que $5 \mu m$. A aglomeração das partículas era um comportamento esperado, pois a superfície das amostras é formada por partículas de tamanho nanométrico, que pode levar a formação de aglomerados moles. Segundo LANGE (1984), essas aglomerações ocorrem pelo fato de que, superfícies formadas por partículas pequenas resultam em uma maior concentração de cargas superficiais, grupos mantidos juntos por forças de Van der Waals, com isso, ocorrerá uma predisposição destas partículas a se aglomerarem, e assim,

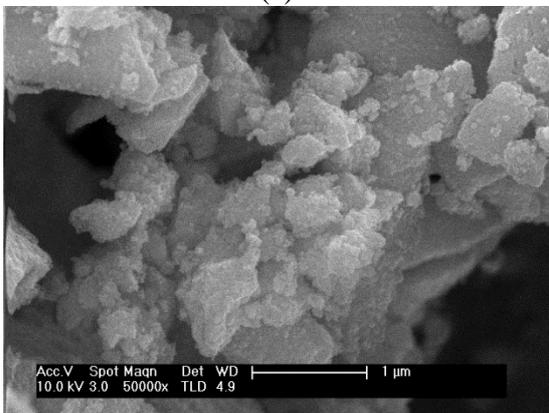
diminuir a energia livre superficial. Partículas formadas por pós finos e secos, com tamanho inferior a 10 μm , pode ser esperado a formação de aglomerados macios.



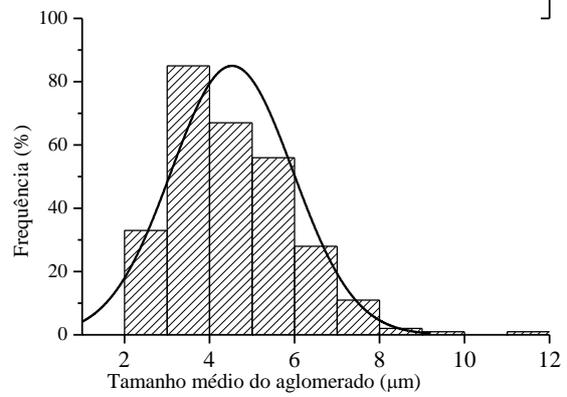
(a)



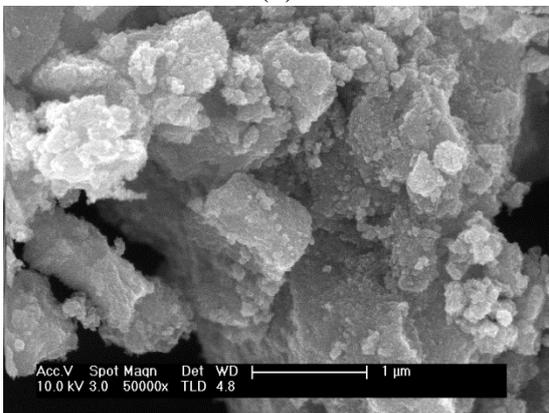
(a')



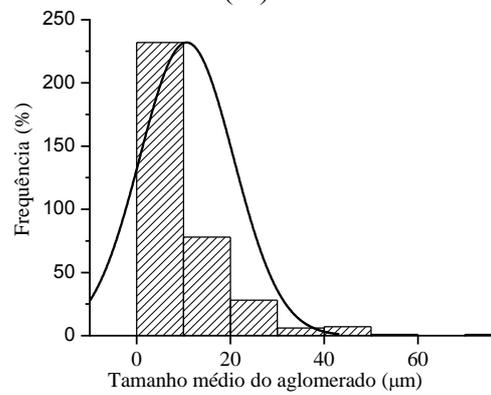
(b)



(b')



(c)



(c')

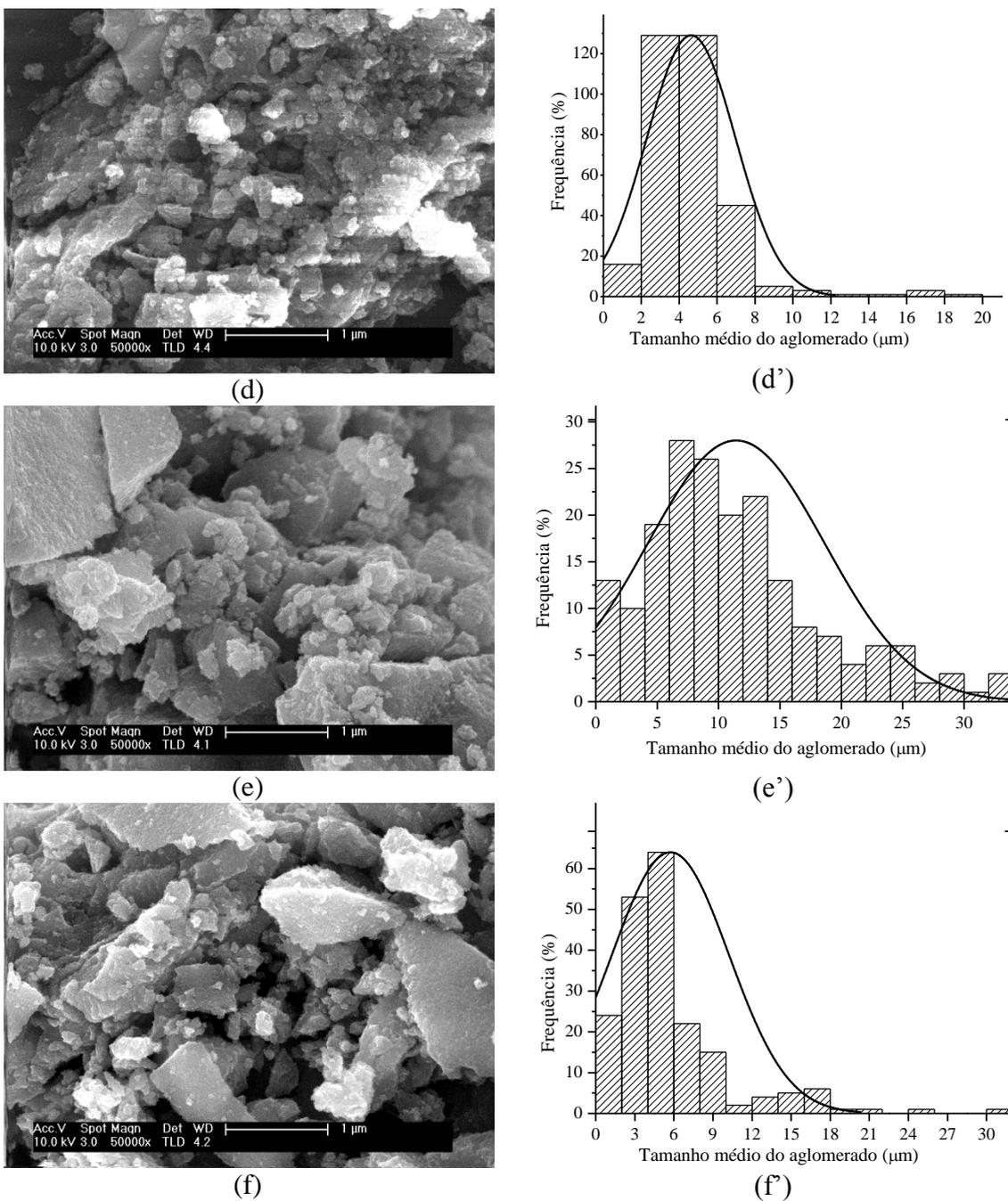


Figura 24: Microscopia eletrônica de varredura e histogramas das amostras dos fotocatalisadores TiO_2 puro e impregnado com quitosana calcinados a 350°C sintetizado pelo método de coprecipitação. (a) 0Q/T-P350, (b) 1Q/T-P350, (c) 3Q/T-P359, (d) 6Q/T-P350 e (f) 12Q/T-P350.

Os valores do Tamanho médio do cristalito (D_{DRX}) calculados a partir dos difratogramas de raios-x, o tamanho médio dos aglomerados (D_{MEV}) obtidos pela contagem visual das imagens de MEV e a energia de *band gap* (E_{BG}) dos fotocatalisadores do TiO_2 puro e sintetizados com Quitosana estão apresentados na Tabela 12. Observa-se que o tamanho do

crystalito do TiO₂ puro (0Q/T-P350) foi de 7,3 nm e que este não sofre alteração significativa com a incorporação da quitosana, podendo esta variação estar relacionada ao erro experimental próprio das medições experimentais. O aumento no teor de quitosana levou à redução do tamanho do cristalito, consequência da significativa perda de cristalinidades observada através dos difratogramas de raios-x (Figura 21), reforçando os resultados obtidos por SHAO *et al.*(2015). Para a amostra 1Q/T-P350, com 1% de quitosana, o tamanho médio do cristalito foi de 7,1 nm, reduzindo para 7,0 nm com o teor de 3% de quitosana (3Q/T-P350).

Tabela 12: Valores do diâmetro médio do cristalito, o tamanho médio dos aglomerados e a energia de *band gap* dos fotocatalisadores do TiO₂ puro e sintetizados na presença da Quitosana e calcinados a 350°C.

| Amostra | D _{DRX} (nm) | D _{MEV} (µm) | E _{BG} (eV) |
|------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|
| 0Q/T-P350 | 7,3 | 6,5±5,9 | 3,26 |
| 1Q/T-P350 | 7,1 | 7,1 ± 6,2 | - |
| 3Q/T-P350 | 7,0 | 13,1±10,7 | - |
| 6Q/T-P350 | 7,0 | 4,6±2,3 | 3,33 |
| 9Q/T-P350 | 6,9 | 10,1±6,8 | - |
| 12Q/T-P350 | 7,1 | 5,7±4,2 | 3,26 |

Verifica-se que o tratamento térmico a 350°C proporcionou, o aumento do tamanho médio do cristalito por coalescência das nanopartículas e simultaneamente aumento de cristalinidade. Para as amostras secas a 110°C a média no tamanho do cristalito foi de 3,79 nm (Tabela 7), que resulta em alteração estrutural, conforme observada a formação de poros maiores (YU *et al.*, 2006), de 2,7 nm para 4,7 nm, para as amostras 0Q/T-P tratadas a 110°C e 0Q/T-P350 a 350°C, respectivamente.

Os resultados de D_{MEV} obtido através da média da contagem de 200 partículas mostram aglomerados variando de 4,6±2,3 µm a 13,1±10,7 µm. O elevado valor do desvio padrão relacionado a cada medida indica a dispersão em relação à média. Entretanto, com base na distribuição de tamanho dos aglomerados apresentado na Figura 23 percebe-se uma variação relativamente baixa, podendo-se dizer que as amostras apresentam pequena heterogeneidade na granulometria.

A energia necessária fornecida pelos fótons para a promoção dos elétrons depende do *band gap* específico de cada material. O *band gap* (E_{BG}) é a diferença de energia entre o nível mais alto permitido para o elétron na banda de valência e o nível de energia mais baixo permitido na banda de condução. As bandas de valência e condução do TiO₂ são

principalmente formadas por oxigênio completamente preenchido do orbital 2p e vazio no orbital Ti 3d. A E_{BG} calculada a partir da primeira derivada do espectro de absorção UV-vis apresentada na Tabela 12 para os fotocatalisadores calcinados a 350°C, mostra que o valor da banda de *band gap* mudou de 3,26 eV (0Q/T-P350) para 3,33 eV (6Q/T-P350), ficando mais larga com a incorporação da quitosana no processo de síntese. Esses valores de E_{BG} estão semelhante ao relatados na literatura para TiO_2 puro na fase anatase é cerca de 3,2 eV, de modo seu início de absorção situa-se a cerca de 388 nm (IM *et al.*, 2009, OLA e MAROTO-VALER, 2015).

4.1.4 Caracterização dos fotocatalisadores impregnados com NiO e ZnO.

4.1.4.1 Análise Termogravimétrica

A decomposição térmica (TG) dos nitratos de níquel hexahidratado e nitrato de zinco hexahidratado utilizados como precursor do óxido de níquel e do óxido de zinco em atmosfera de N_2 e taxa de aquecimento de $10^\circ C \text{ min}^{-1}$ estão apresentados na Figura 25. Esses experimentos foram realizados com o intuito de determinar mínima de formação dos óxidos de níquel e de zinco para ser aplicado ao tratamento térmico dos fotocatalisadores dopados.

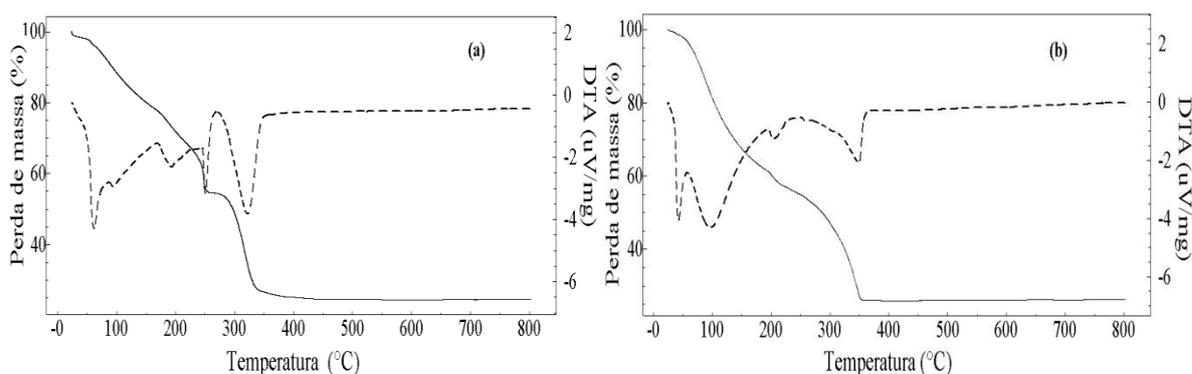


Figura 25: Termogramas de GT e DTA dos precursores (a) Óxido de Níquel e (b) Óxido de Zinco.

Os termogramas na Figura 25 (a) indica que o nitrato de níquel hexahidratado sofre de perda de cerca de 43% do seu peso original, antes de chegar a uma estabilidade termicamente intermediária, apresentando um patamar entre 250 e 280°C na curva TG. No entanto, as curvas de DTA indicam que a perda de massa envolve cinco eventos endotérmicos até 350°C. A perda de massa ocorre com um processo endotérmico, levando a perda total de massa do material original de 74,37%. BROCKNER *et al.* (2007) relata que em ambiente redutor até aproximadamente 190°C ocorre a perda de massa relacionada as moléculas de água de

hidratação, a 250°C ocorre a formação do Ni₂O₃ com liberação de HNH₃ seguido da formação de NiO a 300°C.

As curvas de TG/DTA de Zn(NO₃)₆H₂O, digitalizadas a partir da temperatura ambiente até 800°C, são mostrados na Figura 25 (b). É possível observar na curva de DTA quatro eventos endotérmicos ao longo da corrida. O primeiro evento a 60°C está acompanhado de uma perda de massa de 2,8% na curva de TG, possivelmente relacionado a água adsorvida na superfície do material. Uma perda de massa total de 73,1% é observada a aproximadamente 350°C, provavelmente decorrente da perda de água de hidratação e formação do composto termicamente estável de ZnO. NIKOLIC *et al.* (2006) identificou os produtos finais por análise de DRX a formação de sólidos cristalinos de ZnO (PDF: 36-1451) resultante da decomposição térmica de Zn(NO₃)₂·6H₂O a temperatura acima de 300°C.

Diante dos resultados observados na decomposição térmica do nitrato de níquel e nitrato de zinco hexahidratado a temperatura de 350°C foi definida para o tratamento térmico das amostras dos fotocatalisadores dopados com óxido de zinco e óxido de níquel. ESTELLÉ *et al.* (2003) preparou óxido de níquel a partir de calcinação direta de nitrato de níquel hexahidrato comercial em 350°C por 4 h, obtendo uma única fase de NiO cristalino.

Os fotocatalisadores impregnados com zinco e níquel também foram submetidos a análise simultânea termogravimétrica (TG), relacionada a variação de massa da amostra e análise térmica diferencial (DTA), que registra a diferença de temperatura da amostra e um material de referência relacionada as reações e mudança de fase em função da temperatura da análise. As curvas de TG/DTA das amostras sem calcinar estão apresentadas na Figura 25 e o resumo da variação de perda de massa e temperatura dos eventos ocorridos nas respectivas corridas está apresentado na Tabela 13.

A Figura 26 (a) mostra curvas de TG/DTA o perfil de degradação térmica dos precursores do NiO em atmosfera dinâmica de N₂ partindo da temperatura ambiente até 800°C. É possível observar na curva de DTA um evento endotérmico acentuado a aproximadamente 90°C, característico de perda de água, seguido de mais dois picos débeis, também endotérmico devido a perda das moléculas de água de hidratação do nitrato de níquel e a mudança de fase para NiO. KU *et al.* (2011) sintetizou fotocatalisadores NiO/TiO₂ pela incorporação de NiO ao TiO₂ pelo processo sol-gel. Eles atribuíram a transformação do NiNO₃ em NiO ao eventos ocorridos entre 280-320°C.

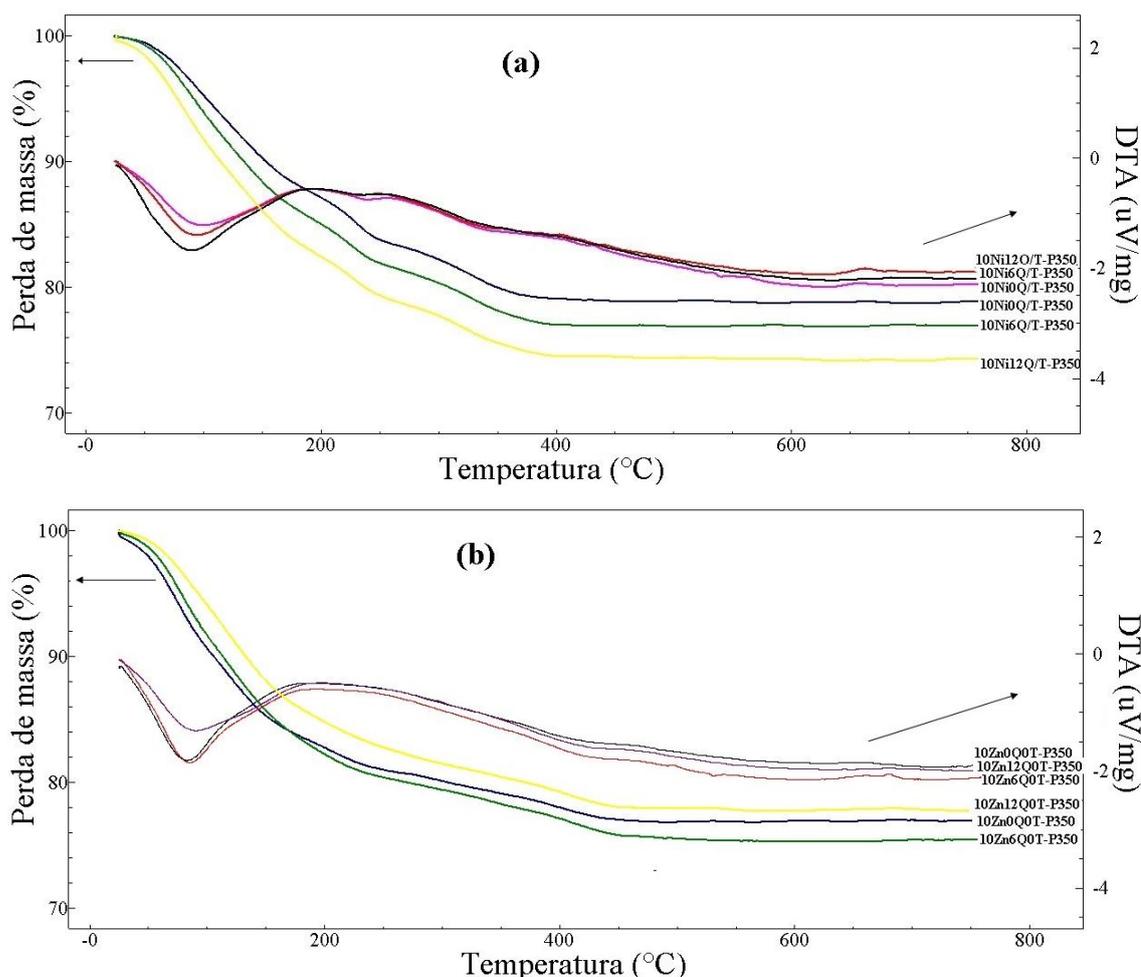


Figura 26: Curvas de TG e DTA das amostras dos fotocatalisadores impregnados: (a) impregnados com NiO e (b) impregnados com ZnO.

As curvas de TG/DTA correspondente a degradação térmica dos precursores do ZnO em atmosfera dinâmica de N_2 partindo da temperatura ambiente até $800^\circ C$ exibidos na Figura 26 (b) mostra apenas um pico endotérmico acentuados a $83,6^\circ C$ na curva de DTA típico de perda de água adsorvida ao material. Contudo, a curva de TG apresenta três perfis de perda de massa distintos. Onde os dois primeiros estágios devem está relacionado a perda de água adsorvida na superfície do material (até $\approx 160^\circ C$) com cerca de 15,4%, e da liberação das primeiras moléculas de água de hidratação (até $\approx 240^\circ C$) e o terceiro estágio (até $\approx 450^\circ C$) as moléculas de água de hidratação restantes e a transformação em ZnO.

Com base na Tabela 13 observa-se que uma diferença nos valores obtidos na perda de massa total para cada amostra. Levando em consideração que a contribuição de perda de massa em $\Delta M1$ (%) seja exclusiva da perda de água adsorvida na superfície do material e que $\Delta M2$ (%) é a perda total de massa, a diferença entre as duas medidas $\Delta M2 - \Delta M1$ seria o resultado do teor do óxido metálico impregnado em cada. Diante desse pensamento, tem-se

que, para as amostra dopada com NiO ocorreu uma impregnação média de cerca de 15% e para as amostra dopada com ZnO esse valor foi em torno de 13,7. O que leva a crer que ocorreu um aumento no teor dos óxidos de níquel e de zinco presente nas amostras em relação ao valor calculado (10%).

Tabela 13: Resumo da variação de perda de massa e temperatura obtido por análise simultânea de GT/DTA.

| Amostra | ΔM_1 (%) (26-110°) | ΔM_2 (%) (26-800°C) | $\Delta M_2 - \Delta M_1$ (%) | $\Delta T(uV/mg)_{DTA}$ (26-180°C) |
|----------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|---------------------------------------|
| 10Ni0Q/T-P350 | 5,6 | 20,9 | 15,3 | -1,23 |
| 10Ni6Q/T-P350 | 7,2 | 22,1 | 14,9 | -1,41 |
| 10Ni12Q/T-P350 | 9,4 | 24,8 | 15,4 | -1,68 |
| 10Zn0Q/T-P350 | 10,1 | 22,4 | 12,3 | -1,82 |
| 10Zn6Q/T-P350 | 10,0 | 24,0 | 14,0 | -1,86 |
| 10Zn12Q/T-P350 | 7,1 | 21,9 | 14,8 | -1,32 |

Pelos resultados apresentados na Tabela 13 ($\Delta T(uV/MG)_{DTA}$) observa-se que há um aumento no sinal do DTA, indicando que houve uma crescente de variação de temperatura, que possivelmente pode estar relacionado a diferença massa de NiO incorporada em cada fotocatalisador.

4.1.4.2 *Análise Química Elementar por Espectrometria de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX)*

Para determinar a composição real dos metais presentes nas amostras dos fotocatalisadores preparados e avaliar o rendimento do processo de impregnação foram realizadas análise de espectroscopia de raios X por dispersão de energia. Na Tabela 14 estão apresentados os resultados do teor de níquel e zinco presentes nos fotocatalisadores preparadas obtidos a partir dos EDX de cada amostra.

Observa-se que a composição das amostras determinadas por EDX apresentou certa discrepância em relação aos valores da composição nominal desejada de ZnO ou NiO em cada amostra que era de 10% m/m. Confirmando os resultados obtidos na análise de TG/DTA.

Tabela14: Composição estimada dos fotocatalisadores quitosana/TiO₂ dopados com ZnO e NiO pela análise de EDX (% massa).

| Amostra | TiO ₂ (%) | ZnO (%) | NiO (%) |
|--------------|----------------------|---------|---------|
| 10Zn0QTP350 | 88.4 | 10.9 | - |
| 10Zn6QTP350 | 87.1 | 12.1 | - |
| 10Zn12QTP350 | 84.8 | 12.9 | - |
| 10Ni0QTP350 | 87.7 | - | 11.7 |
| 10Ni6QTP350 | 86.4 | - | 12.2 |
| 10Ni12QTP350 | 85.4 | - | 12.7 |

Foi observado um desvio médio de 19,6% relativo ao percentual de ZnO e de 22% de NiO nas amostras dos fotocatalisadores. Esta discrepância nos valores deve estar relacionada a erros na pesagem e preparação das soluções dos precursores, já que os nitratos utilizados são compostos bastante higroscópicos. Geralmente é observado um desvio negativo no teor real do material dopado quando se utiliza a técnica de impregnação incipiente. ROSSETTI *et al.* (2012) observaram um conteúdo experimental em torno de 7,8% de Ni ao aplicar a mesma técnica para a composição nominal de 10% em Ni. Contudo, de um modo geral podemos avaliar que o processo de impregnação dos metais realizada por via insipiente apresentou resultados satisfatórios.

4.1.4.3 Análise textural por fisissorção de N₂ (BET e BJH)

Os resultados das análises texturais das amostras preparadas com NiO e ZnO pelo método de impregnação insipiente estão apresentados na Tabela 15. Os valores de área específica calculados pelo método BET e o volume e diâmetro de poros pelo método BJH foram obtido através das isotermas de adsorção/desorção de N₂ dos fotocatalisadores calcinados Figura 26. Os resultados mostram que ocorreu uma redução da área específica dos fotocatalisadores após a impregnação dos metais (10Zn0Q/T-P350 = 105 m².g⁻¹ e 10Ni0Q/T-P350 = 112 m².g⁻¹) quando comparados ao suporte puro, 0Q/T-P350 com 175 m².g⁻¹ de área específica (Tabela 10), como também, redução do volume total de poros e diâmetro de poros. Possivelmente, os poros do TiO₂ mesoporoso foram preenchido pelas partículas do NiO e do ZnO, diminuindo assim os valores de suas propriedades texturais.

Tabela 15: Dados textural da adsorção de N₂ dos fotocatalisadores Quitosana/TiO₂ impregnado com ZnO e NiO.

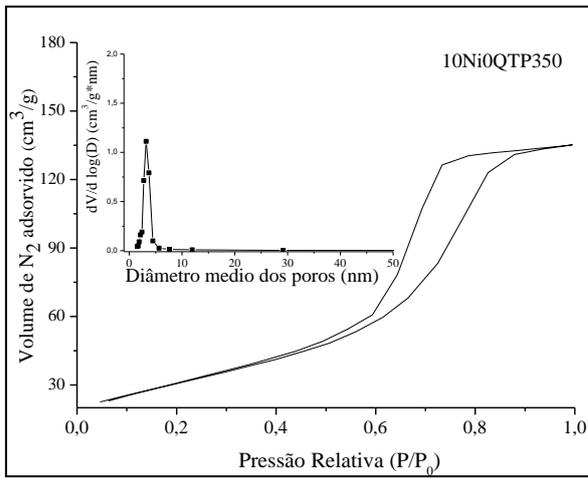
| Amostra | Área específica BET (m ² .g ⁻¹) | Volume de poros BJH _{ad} (cm ³ .g ⁻¹) | Diâmetro de poros BJH _{ds} (nm) |
|----------------|--|---|--|
| 10Zn0Q/T-P350 | 105 | 0,19 | 3,2 |
| 10Zn6Q/T-P350 | 113 | 0,19 | 2,8 |
| 10Zn12Q/T-P350 | 107 | 0,20 | 2,8 |
| 10Ni0Q/T-P350 | 112 | 0,20 | 3,3 |
| 10Ni6Q/T-P350 | 115 | 0,17 | 2,4 |
| 10Ni12Q/T-P350 | 174 | 0,27 | 2,4 |

Resultados semelhantes foram encontrados por MARCÌ *et al.* (2001), ao impregnar TiO₂ anatase com ZnO utilizando de Zn(NO₃)₂·6H₂O como precursor. Eles observaram uma redução de 59 m².g⁻¹ para a amostra de TiO₂ anatase para 46 m².g⁻¹ após impregnação com 10% Zn²⁺. De acordo com o estudo, estes resultados são aceitáveis, porque o valor da área específica encontrado para a amostra de ZnO puro preparada a partir da decomposição térmica do Zn(NO₃)₂·6H₂O foi muito pequeno (<1 m².g⁻¹).

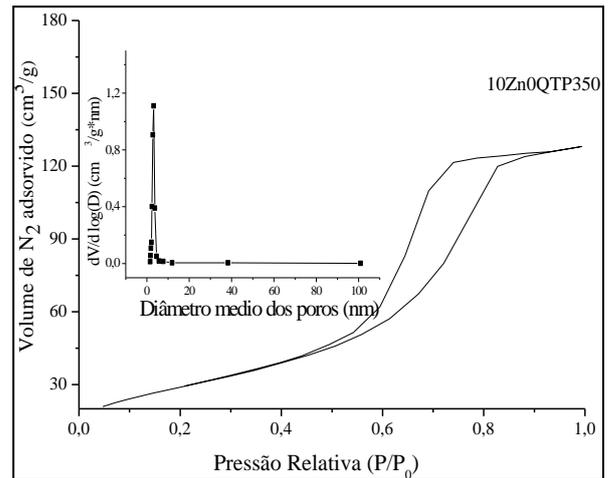
Seguindo este mesmo pensamento, pode-se dizer para as amostras impregnadas com NiO esta redução sutil, pois o valor da área específica do NiO é mais elevado. De acordo com ESTELLÉ *et al.* (2003) a área específica para amostra de NiO preparada por calcinação direta de nitrato de níquel hexahidrato comercial em 350°C por 4 h é de 18 m².g⁻¹.

Pode-se notar na Tabela 15 que não há nenhuma diferença significativa entre as áreas específicas das amostras ZnQ/T-P350 e NiQ/T-P350. Porém é possível observar uma atenuação no comportamento das amostras sintetizadas na presença de quitosana. A redução da área específica das amostras impregnadas com o óxido de zinco e de níquel foi menos perceptível.

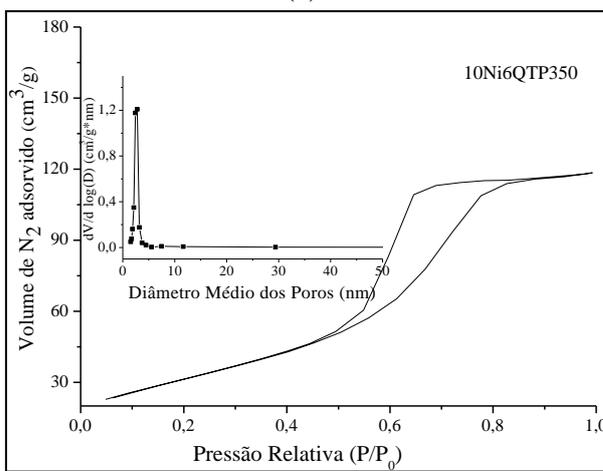
Figura 27 apresentadas as isotermas de adsorção e dessorção de N₂ e as suas respectivas curvas de distribuição de tamanho de poros obtida pelo método BJH aplicado às isotermas de dessorção para os fotocatalisadores TiO₂ e compósitos Quitosana/TiO₂ impregnados com ZnO ou NiO. Nota-se que o processo de impregnação não agregou variações perceptíveis no perfil das isotermas. As isotermas dos materiais impregnados apresentam características semelhantes aos materiais já anteriormente comentados, as curvas mostram isotermas do tipo IV e histerese do tipo H2 para todos os fotocatalisadores, inerentes a materiais contendo mesoporos e macroporos.



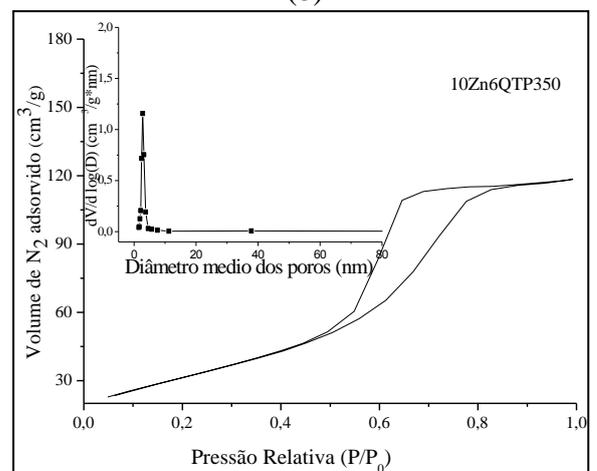
(a)



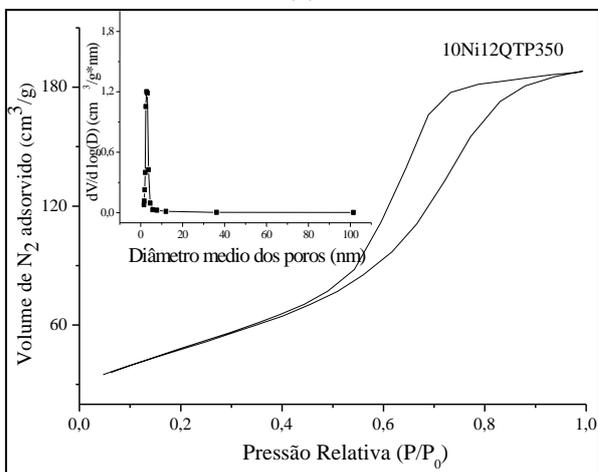
(b)



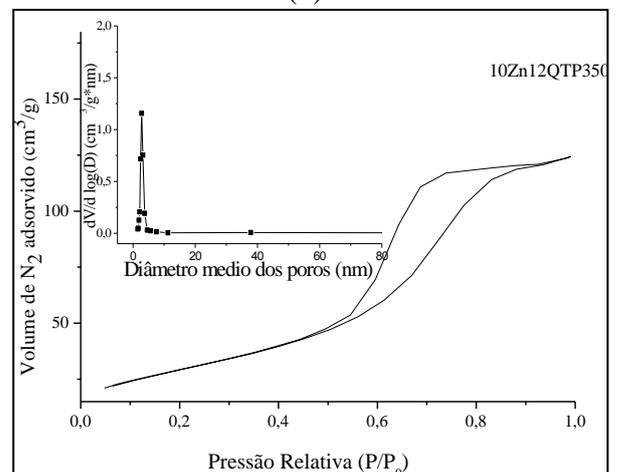
(c)



(d)



(e)



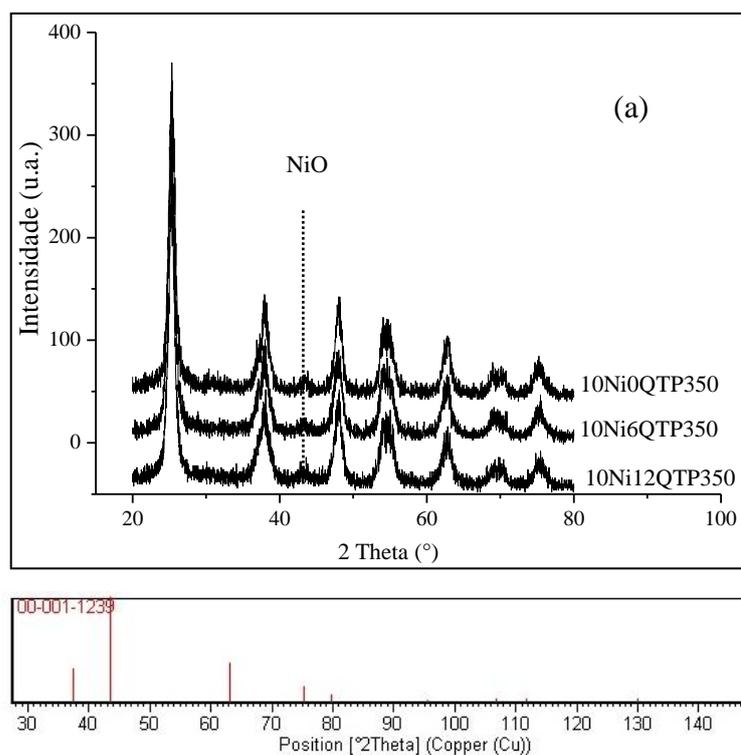
(f)

Figura 27: Isotermas de adsorção/desorção de N₂ das amostras dos fotocatalisadores quitosana/TiO₂ impregnadas com NiO e ZnO e calcinados a 350°C. (a)10Ni0Q/T-P350, (b) 10Zn0Q/T-P350, (c) 10Ni6Q/T-P350, (d) 10Zn6Q/T-P350, (e) 10Ni12Q/T-P350, (f) 10Zn12Q/T-P350.

4.1.4.4 Difractometria de Raios-X (DRX)

Os padrões de DRX dos fotocatalisadores TiO_2 e quitosana/ TiO_2 impregnados com NiO ou ZnO óxido estão apresentados na Figura 28. Em todos os difratogramas das amostras em pó foi identificado titânia na fase anatase como o único formado. Ela é identificada pelos picos (101) em $2\theta = 25,4^\circ$ e (200) a 48° , indexado a ficha padrão JCPDS N° 21-1272.

É possível observar que o processo de impregnação afetou a cristalinidade dos fotocatalisadores. Verificou-se uma grande redução na intensidade dos picos de DRX de todos os fotocatalisadores impregnados, porém com halos estreitos. DESHMANE *et al.* (2015) relata que a adição de um metal conduz a uma diminuição da intensidade destes picos, indicando um menor grau de cristalinidade. E esta redução de cristalinidade é fortemente dependente do tipo de metal e da carga incorporados no TiO_2 .



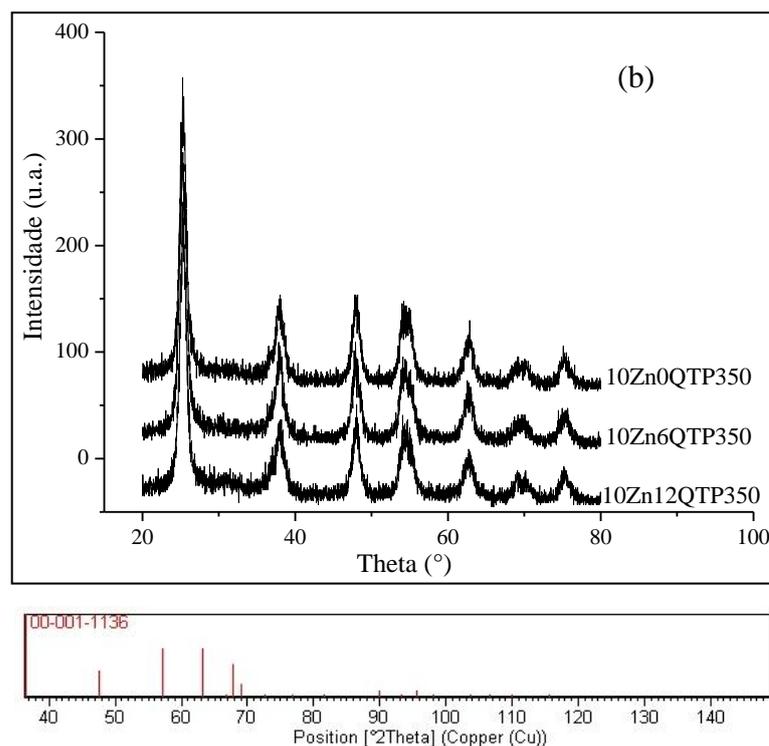


Figura 28: Difractogramas dos fotocatalisadores impregnados. (a) impregnados com NiO e (b) impregnados com ZnO.

Na Figura 28 (a), observa-se em $\theta = 43,5^\circ$ um pico atribuído a presença do NiO nas amostras dos fotocatalisadores referente ao pico de maior intensidade (200) para o sistema cristalino cúbico. Estas proposições estão embasadas na ficha padrão cristalográfico JCPDS N° 01-1239 em anexo na Figura 28 (a). Estes resultados corroboram com os encontrados por KU *et al.* (2011). Já na Figura 28 (b) estão apresentados os DRX das amostras dos fotocatalisadores impregnados com zinco. Não é possível observar os picos em $2\theta = 32^\circ$, $34,8^\circ$ e $36,3^\circ$, atribuído à fase hexagonal do ZnO impregnado, como mostra a ficha padrão JCPDS N° 001-1136 inseridos na Figura 28 (b), apesar do teor relativamente grande de 10%. Comportamento semelhante foi observado por PÉREZ-LARIOS *et al.* (2012). Eles relataram que possivelmente alguns cátions Zn^{2+} foram incorporados à rede da titânia, como também, devido à elevada área específica apresentadas pelos óxidos mistos, certamente uma maior proporção de ZnO encontra-se altamente disperso sobre a superfície dos aglomerados de óxido de titânio e não seja detectável por DRX.

4.1.4.5 Espectroscopia por Reflectância Difusa na Região do Ultravioleta-Visível (DRS-UV/VIS)

A Figura 30 mostra os espectros de reflectância difusa UV-VIS dos fotocatalisadores quitosana/TiO₂ contendo várias dosagens de quitosana dopados com ZnO e NiO. Observa-se que ocorreram mudanças significativas nos resultados de absorção da radiação em direção ao visível mesmo após a incorporação dos óxidos metálicos, como esperado. Limiar de absorção é observado em aproximadamente 600 nm, indicando um aumento na absorção em direção a luz visível para os fotocatalisadores impregnados com NiO (Figura 29 (a)), 10Ni6Q/T-P350 > 10Ni12Q/T-P350 > 10Ni0Q/T-P350, sugerindo o aumento da atividade fotocatalítica desses materiais. No entanto, a presença de uma forte banda de absorção aproximadamente 350 nm indica a predominante contribuição do TiO₂ nos resultados obtidos no espectro de absorção das amostra impregnadas.

KU *et al.* (2011) trabalhando com TiO₂ impregnado com diferentes teores de NiO (0,1 a 5%) observou que a borda de absorção dos fotocatalisadores dopados foi deslocada para a região visível com o aumento do teor de NiO, revelando um bom contato entre NiO e TiO₂ em consequência da inter-dispersão dos dois óxidos. A banda de condução mista, composta pelos orbitais 3d de Ti e Ni foi essencial para diminuir a energia de *band gap* entre os orbitais Ti 3d e O 2p.

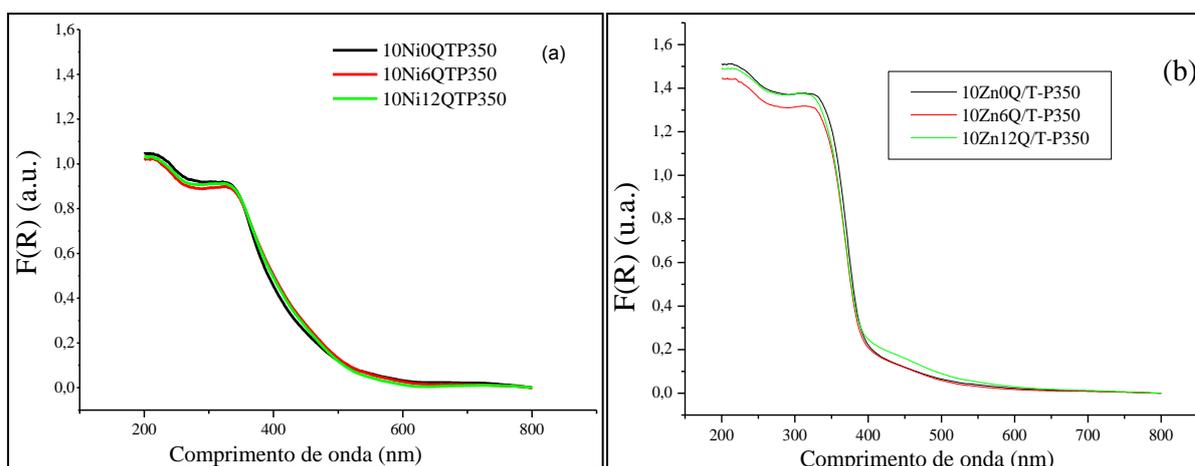


Figura 29: Espectros de UV-Vis dos fotocatalisadores impregnados: (a) impregnados com NiO e (b) impregnados com ZnO.

A Figura 29 (b) mostra os espectros de UV-Vis dos fotocatalisadores impregnados com ZnO. Como já observado, um deslocamento em direção a absorção de luz visível é

perceptível. Entretanto, todas as amostras apresentam uma elevada absorção óptica abaixo de 400 nm, que pode ser atribuído a transição dos elétrons Ti-O do TiO₂. Os resultados mostram uma sutil mudança para a região do visível para a amostra Zn12Q/T-P350, porém não significativa. Assim, a incorporação de ZnO para TiO₂ exerce apenas pequenas variações na banda de energia do *band gap*. Estes resultados estão em conformidade com os encontrados por PÉREZ-LARIOS *et al.* 2012).

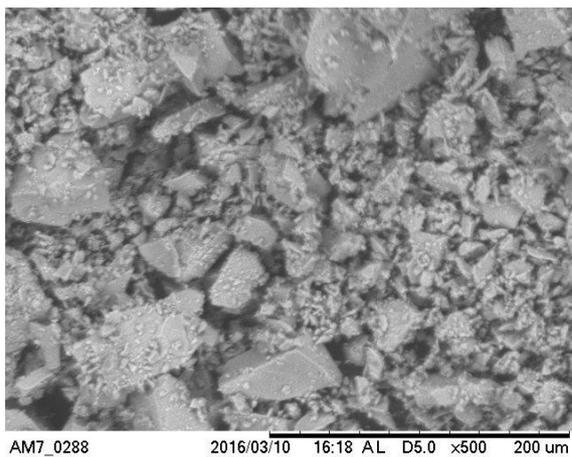
4.1.4.6 Microscopia Eletrônica De Varredura (MEV)

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as amostras dos fotocatalisadores NiO/quitosana/TiO₂ calcinados a temperaturas 350°C estão apresentados na Figura 30. Observa-se um aglomerado de partículas angulares de tamanho irregular. As análises das micrografias não permitiram a identificação das partículas individuais do NiO e do TiO₂.

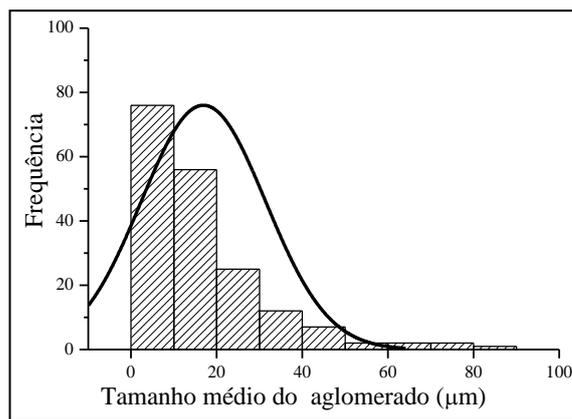
Apesar das imagens de MEV apresentar um aumento muito inferior (x500) quando comparados as micrografias apresentadas para os fotocatalisadores quitosana/TiO₂ seco a 110°C (x4000) (Figura 17) e os fotocatalisadores quitosana/TiO₂ calcinados a 350°C (x50000) (Figura 24) foi possível perceber que após o processo de impregnação ocasionou um aumento considerável na distribuição do tamanho da partícula, como é possível observar através dos histogramas apresentados.

Os histogramas mostrados na Figura 30 apresentam uma distribuição bastante larga na distribuição dos tamanhos dos aglomerados, resultante da grande variação do tamanho dos aglomerados devido ao aumento do tamanho dos aglomerados.

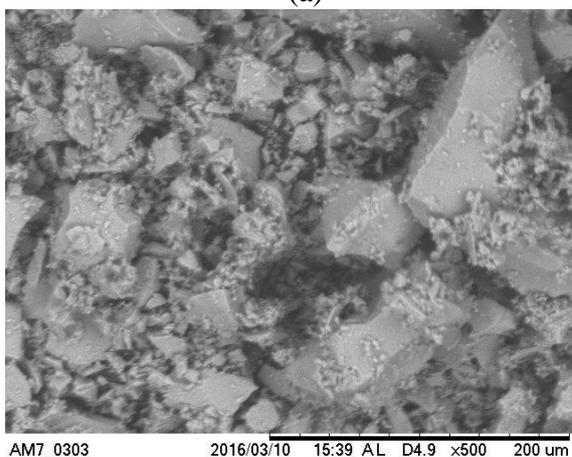
Na Tabela 16 estão apresentados os valores do diâmetro médio do cristalito e energia de *band gap* dos fotocatalisadores impregnados com ZnO e NiO. Observa-se que não ocorreu variações significativas nos resultados obtidos de D_{DRX} entre os diferentes materiais impregnados, para o fotocatalisador 10Zn0Q/T-P350 o D_{DRX} foi de 8,5 nm e para 10Ni0Q/T-P350 foi de 8,7 nm. No entanto, foi observada uma leve redução possivelmente influenciado pela quitosana. Para os fotocatalisadores impregnados com zinco a disposição foi 10Zn0Q/T-P350 > 10Zn6Q/T-P350 > 10Zn12Q/T-P350, seguido a mesma sequência para os fotocatalisadores impregnados com NiO.



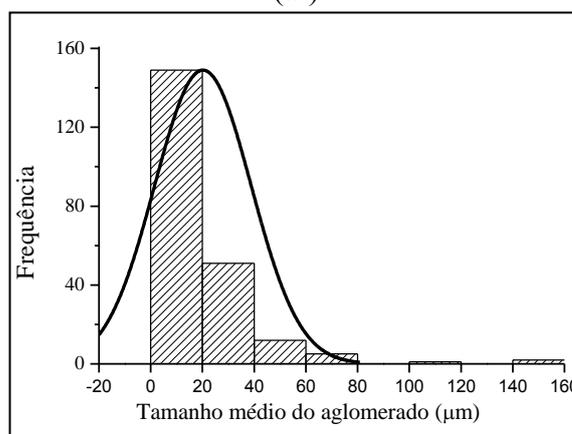
(a)



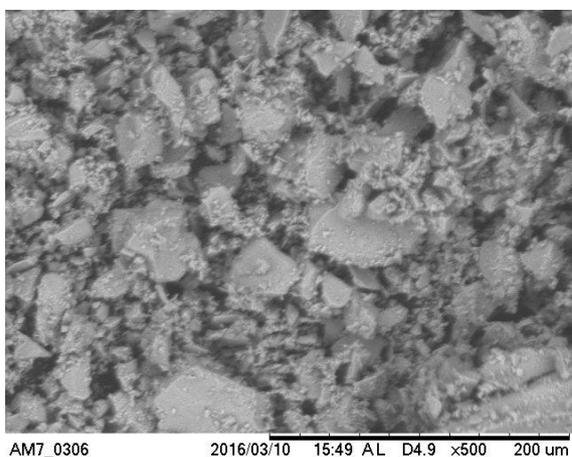
(a')



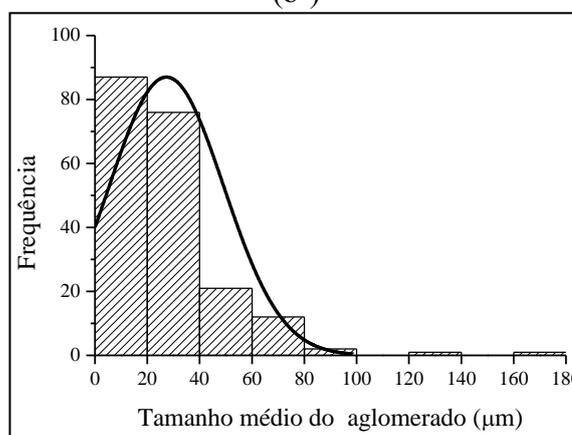
(b)



(b')



(c)



(c')

Figura 30: Microscopia eletrônica de varredura e seus respectivos histogramas das amostras dos fotocatalisadores impregnados. (a) 10Ni0Q/T-P350, (b) 10Ni6Q/T-P350, (c) 10Ni12Q/T-P359.

Tabela 16: Valores do diâmetro médio do cristalito e energia de *band gap* dos fotocatalisadores impregnados com ZnO e NiO.

| Amostra | D _{DRX} (nm)* | D _{MET} (µm)** | E _{BG} (eV)*** |
|----------------|------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 10Zn0Q/T-P350 | 8,5 | - | 3,32 |
| 10Zn6Q/T-P350 | 7,8 | - | 3,33 |
| 10Zn12Q/T-P350 | 8,3 | - | 3,33 |
| 10Ni0Q/T-P350 | 8,7 | 16,9±14,5 | 3,44 |
| 10Ni6Q/T-P350 | 8,0 | 20,1±18,6 | 3,44 |
| 10Ni12Q/T-P350 | 8,4 | 27,3±21,9 | 3,47 |

* Diâmetro médio do cristalito medido pela equação de *Scherrer* a partir dos dados de XRD.

** Estimado do diâmetro médio da partícula de acordo com imagens de MEV utilizando o software *ImageTool*.

*** Determina através do espectro de reflectância UV-vis.

Os resultados indicaram que o tamanho médio de cristalito dos fotocatalisadores impregnados com ZnO e NiO foi de aproximadamente 8,3 nm. Apesar dos difratogramas de raios-X (Figura 28) sugerir a redução da cristalinidade após o processo de impregnação em razão da perda de intensidade, os tamanhos dos cristalitos (10Zn0Q/T-P350=8,5nm) aumentaram em comparação aos fotocatalisadores sem impregnação (0Q/T-P350=7,3nm). Este efeito deve está relacionado aos estreitos halos observados nos difratogramas dos fotocatalisadores impregnados, já que a equação de *Scherrer* leva em consideração a largura à meia altura do pico de maior intensidade para o calculo do tamanho do cristalito.

Nos resultados de E_{BG} não mostraram variação significativa de 3,32-3,33 eV para os fotocatalisadores Zn/quitosana/TiO₂ e 3,44-3,47 eV para as amostras Ni/quitosana/TiO₂. Porém, um aumento na banda de absorção após o processo de impregnação dos metais foi observado de 3,26 eV (0Q/T-P350) para 3,32 eV (10Zn0Q/T-P350) e 3,44 (10Ni0Q/T-P350). Estes resultados estão compatíveis com os encontrados por ESKANDARLOO *et al.* 2014. PÉREZ-LARIOS *et al.* (2012) observaram que a incorporação de ZnO ao TiO₂ apenas exerce pequenas variações na banda de energia E_{BG}.

4.1.5 Caracterização dos fotocatalisadores sintetizados pelo método Sol-Gel

4.1.5.1 Difração de raios X

As amostras desses fotocatalisadores foram submetidas a análises difração de raios – X com a finalidade de verificar as fases cristalinas presente. Os resultados obtidos na análise de

difração de raios-X das amostras dos fotocatalisadores TiO_2 puro e impregnado com quitosana sintetizados pelo método Sol-Gel estão apresentados na Figura 31. Como pode ser observado em todas as amostras, o TiO_2 está presente na fase anatase concernente a geometria tetragonal, com picos de difração mais intensos em 2θ : $25,2^\circ$; $37,9^\circ$; $48,3^\circ$; $53,8^\circ$ e $55,0^\circ$, correspondente aos planos de difração (101), (103), (200), (105), confirmados pela ficha padrão (JCPDS N° 001-0562). Não foi observada presença de qualquer outro polimorfo para TiO_2 , como rutilo ou broquita nas amostras. Bem como, não é possível perceber quaisquer picos de difração intensos relacionados aos dois picos de difração em 2θ : 10° e 20° , picos típicos do material semicristalino da espécie quitosana na amostra 3QT-SG (MOHANASRINIVASAN *et al.*, 2014). Isto se deve provavelmente a baixa intensidade dos picos de difração correspondente a espécie quitosana quando comparados aos picos de difração da amostra T300-SG, sobre a qual a quitosana foi dispersa, como também pode ser atribuída a pequena quantidade presente na amostra (3%), ou ainda, pode ser decorrente da alta dispersão de espécies quitosana sobre a superfície do TiO_2 . Comportamento semelhante foi observado por JIANG *et al.* (2014) ao estudar o efeito da temperatura de calcinação sobre os parâmetros físicos do óxido de titânio mesoporosos usando esferas de quitosana/poli (álcool vinílico) preparadas pelo método sol-gel, eles observaram que os dois picos característicos da quitosana desapareceu no padrão de DRX das esferas de titânio não calcinadas revelando que a quitosana tem alguma existência desordenada nas esferas de titânio não calcinado e que, devido ao seu elevado teor de grupos amina e hidroxilo da quitosana nas esferas de titânio, a quitosana estava combinada com titânio.

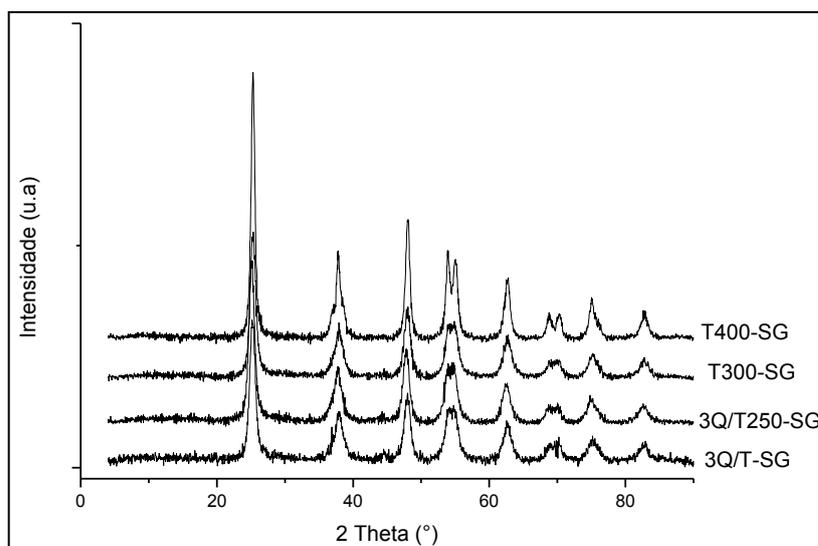


Figura 31. Difratomogramas de Raios-X do TiO_2 puro e do compósito 3% Quitosana/ TiO_2 .

A intensidade dos picos de DRX do TiO₂ anatase, como esperado, aumentou com o acréscimo da temperatura de calcinação (T400-SG e T300-SG). Em seguida, diminuiu com a incorporação da quitosana ao TiO₂ (3QT-SG), em virtude da característica mais amorfa da quitosana. Após tratamento térmico (3QT250-SG) apresentou uma maior intensidade de difração e picos de difração mais estreitos indicando a formação dos cristais de TiO₂ maiores e um melhor grau de cristalinidade, fator importante que influencia de forma direta na eficiência fotocatalítica.

A Tabela 17 apresenta os valores de energia de *band gap* dos catalisadores TiO₂ puro e impregnados com quitosana determinado por UV-vis e do diâmetro médio do cristalito calculados através do DRX, com o auxílio da fórmula de *Scherrer* usando o pico de difração de maior intensidade TiO₂ do anatase correspondente aos planos de difração (101), (103), (200) de acordo com a ficha padrão (*JCPDS* N° 001-0562). Os resultados confirmam os dados relatados na literatura de que o tamanho do cristalito do TiO₂ apresenta dependência direta com temperatura de tratamento térmico (SAMET *et al.*, 2013; WU *et al.*, 2014). É possível observar um aumento relevante no tamanho do cristalito com o incremento de 100 °C na temperatura de calcinação da amostra T300-SG (300 °C) de 11,8 nm para 14,8 nm na amostra T400-SG (400 °C).

Tabela 17: Valores do diâmetro médio do cristalito e energia de *band gap* dos fotocatalisadores TiO₂ puro preparados pelo método Sol-Gel e impregnados com quitosana.

| Amostra | Diâmetro médio do cristalito (nm)* | Energia de <i>Band gap</i> (eV)** |
|-----------|------------------------------------|-----------------------------------|
| T400-SG | 14,8 | 3,42 |
| T300-SG | 11,8 | 3,46 |
| 3QT-SG | 12,9 | 3,44 |
| 3QT250-SG | 12,0 | 3,49 |

*Determinado por DRX.

**Determina através do espectro de reflectância UV-vis.

Na Tabela 17 verifica-se um aumento nas dimensões dos cristalitos de óxido de titânio da amostra T300-SG (11,8 nm) após a incorporação de 3% de quitosana resultando na amostra 3QT-SG (12,9 nm), com um acréscimo de 1 nm referente a deposição da quitosana na estrutura do TiO₂. Este valor sofreu redução após decomposição térmica a 250 °C da quitosana presente na amostra QT250-SG (12,0 nm).

PREETHI *et al.* (2014) estudou a influência do modelo binária Quitosana/PEG sobre as características dos cristalitos do fotocatalisador mesoporoso de titânio sintetizado pelo método Sol-Gel e concluiu que a quitosana desempenhou um papel importante na definição das dimensões dos cristalitos. Seus resultados demonstraram que quando o teor de quitosana na amostra de titânio foi aumentado, a intensidade do pico de difração de (1 1 0) tornou-se fraca devido à redução nas dimensão dos cristalitos de óxido de titânio, em comparação com as outras amostras. Uma redução no tamanho de cristalito de titânio de 13,9 nm a 12,3 nm mostrou que o crescimento de nanopartículas de óxido de titânio foi contido quando a concentração de quitosana no meio racional foi aumentada.

Na Figura 32 estão apresentados os difratogramas de raios-X do TiO₂ puro preparados pelos métodos de precipitação e Sol-Gel e submetidos a diferentes temperatura de tratamento. Observa-se que as amostras de TiO₂ preparadas pelo método Sol-Gel (T400-SG e T300-SG) apresentaram picos de difração mais intensos quando comparados aos picos das amostra de TiO₂ preparados por precipitação (T400-P e T200-P), o que sugere que a síntese por Sol-Gel agregou maior cristalinidades as partículas de TiO₂ sintetizadas por este método. Apesar de ambos os métodos de precipitação e Sol-Gel apresentarem difratogramas com delineamento bem semelhante característico da presença da fase anatase do TiO₂, nota-se que as amostras T400-P e T400-SG submetida a mesma temperatura de calcinação apresentam picos de difração de intensidade e largura bem distintos e conseqüentemente diferes valores de tamanho do cristalito, 10,5 nm (Tabela 9) e 14,8 nm (Tabela 16), respectivamente. Possivelmente, estas diferenças estão relacionadas com os precursores usados na preparação, e também com a velocidade da adição dos reagentes e a pureza dos materiais.

JIANG *et al.* (2014) relatam que com o aumento da temperatura de calcinação (400 - 500 °C) de TiO₂ sintetizados pelo método Sol-Gel, a intensidade do pico de anatase aumenta e a largura do plano (1 0 1) do pico de difração de anatase ($2\theta = 25,7^\circ$) se tornam mais estreitas, indicando que a cristalização de mesoporoso titânio foi reforçada. Já o tamanho médio do cristalito da amostra calcinada a 400 °C (5,4 nm) foi menor do que a da amostra calcinada a 500 °C (9,8 nm). Portanto, a baixa temperatura relativa é vantajosa para manter o tamanho do cristalito de TiO₂ pequeno. Foi constatado que quando temperatura de calcinação aumenta até mais de 600 °C fase adicional de rutilo foi observada, indicando que anatase começa a transformar-se em rutilo a 600 °C. A fase de óxido de titânio cristalino desempenha um papel importante no comportamento físico-químico do material, porque tanto a área

específica, a estabilidade e a reatividade química do material estão correlacionadas com o tamanho de partícula (ZUBIETA *et al.*, 2008).

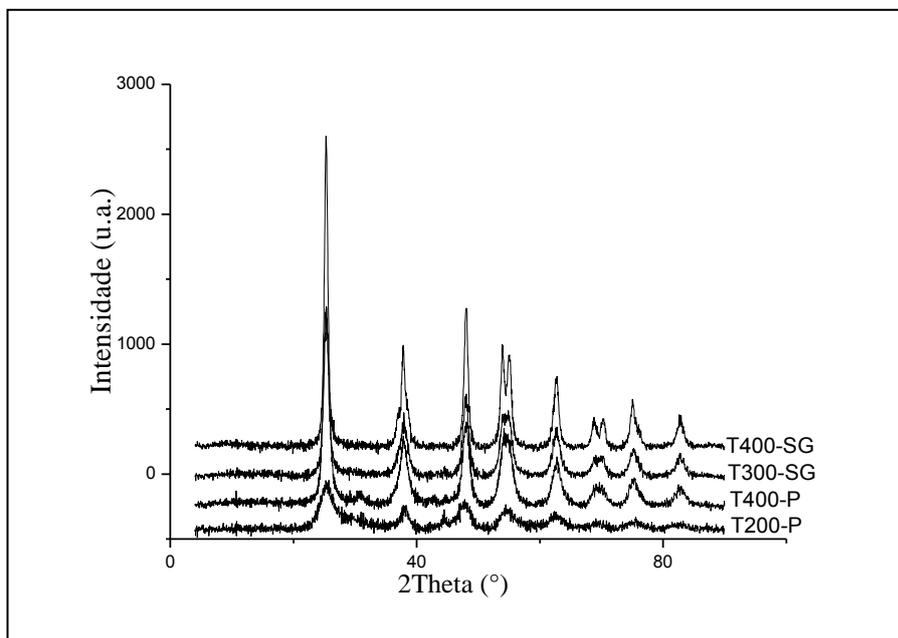


Figura 32: Difratomogramas de Raios-X do TiO₂ puro preparados por distintos métodos. P = método de precipitação e SG = método Sol-Gel.

4.1.5.2 Espectroscopia de Reflectância difusa UV-vis (DRS)

Os Espectros de UV-Vis dos pós dos catalisadores TiO₂ e do compósito Quitosana/TiO₂ estão exibidos na Figura 33. A equação de *Kulbeka-Munk* foi utilizada para obter o intervalo de banda de energia precisa das nanopartículas de TiO₂. Os dados de reflectância foram convertidos a coeficiente de absorção para valores de F (R). A partir do espectro observa-se um forte aumento na curva de absorção na gama de 200-390 nm causado pela excitação dos elétrons da valência para a banda de condução do óxido de titânio, originada a partir da transferência de carga que ocorre dos elétrons de O_{2p} para Ti_{3d} (LEONG *et al.*, 2014).

A determinação da energia de *band gap* foi calculada usando os espectros de reflectância UV-vis, conforme descrito na literatura (SLIMEN *et al.*, 2011). Todas as amostras apresentaram valores de 3,4 eV. Tão pouco a posição dos picos, sofreram alteração com a variação da temperatura de calcinação conforme observado na Tabela 17.

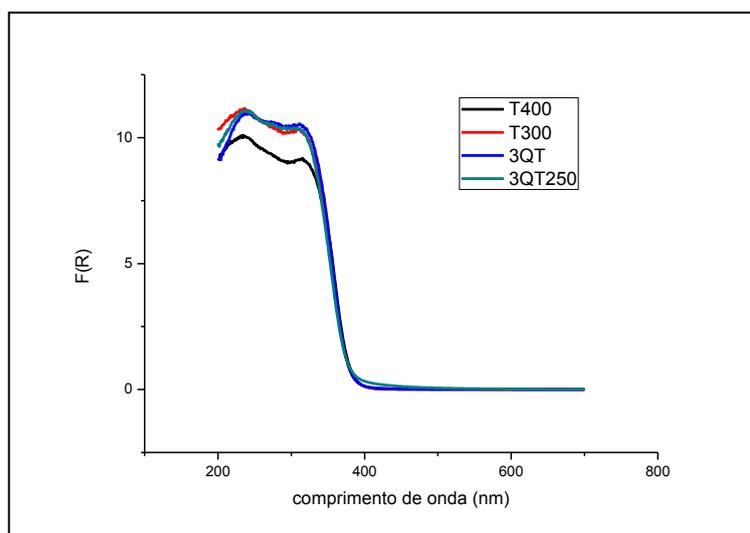


Figura 33. Espectros de UV-Vis dos pós dos fotocatalisadores TiO_2 e do composto Quitosana/ TiO_2 sintetizados pelo método sol-gel.

4.1.5.3 Espectroscopia Raman

A Figura 34 mostra os espectros de Raman das nanopartículas de TiO_2 calcinado em duas diferentes temperaturas de 300 e 400°C. ORENDORZ *et al.* (2007) relata que o TiO_2 na fase anatase possui seis modos ativos de Raman ($A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_g$). Para um único cristal foi observado que admite as seguintes bandas: 144 cm^{-1} (E_g), 197 cm^{-1} (E_g), 399 cm^{-1} (B_{1g}), 513 cm^{-1} (A_{1g}), 519 cm^{-1} (B_{1g}) e 639 cm^{-1} (E_g). Enquanto, que a fase rutilo tem quatro modos ativos de Raman: $A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} + E_g$. A partir de um único cristal, os modos foram detectados em 143 cm^{-1} (B_{1g}), 447 cm^{-1} (E_g), 612 cm^{-1} (A_{1g}) e 826 cm^{-1} (B_{2g})

Os dois espectros de Raman das amostras T300-SG e T400-SG apresentam perfis bastante semelhantes, porém com intensidades diferentes, característicos do TiO_2 na fase anatase. É observado picos mais intensos no espectro Raman da amostra submetida ao tratamento térmico de 400°C em relação a amostra calcinada a 300°C. A literatura descreve que vários fatores como confinamento de fônons, a tensão, distribuição não homogênea do tamanho, defeitos e estequiometria, bem como efeitos enarmônicos devido ao aumento da temperatura podem contribuir para alterações na posição, na largura e na forma do pico do modo E_g de Raman dos nanopós do TiO_2 anatase (ŠĆEPANOVIĆ *et al.*, 2009; MAHDJOUR *et al.*, 2010).

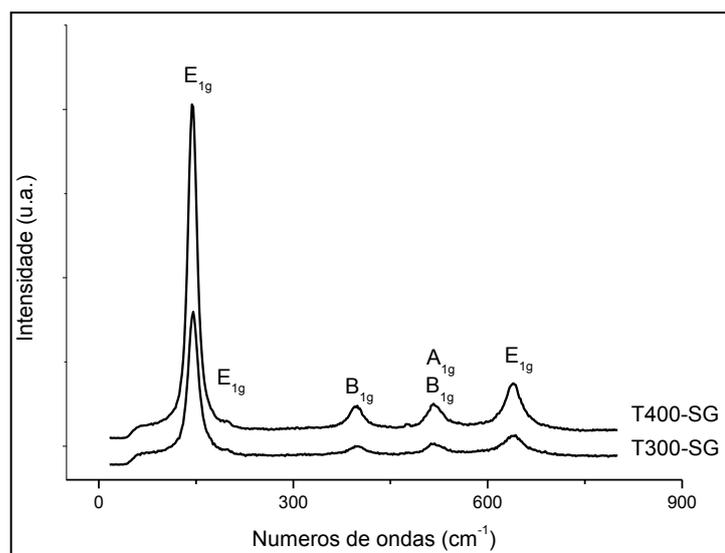


Figura 34: Espectros de Raman das amostras dos fotocatalisadores TiO_2 submetidos a diferentes tratamentos térmicos. T300-SG (300 °C) e T400-SG (400 °C).

Quando comparados os espectros de Raman das amostras T400-P (Figura 19) e T400-SG (Figura 34) ambas as amostras calcinadas a 400 °C nota-se que a diferença no método de preparação neste estudo não agregou alteração nos espectros de Raman. Em particular, o E_g , modo mais intenso da fase anatase, frequentemente utilizado para estimar o tamanho de cristalito da fase anatase, foram identificado em 144 cm^{-1} , com mesma intensidade e largura do pico, sugerindo através dos espectros Raman, que as amostras apresentam tamanho de cristalito semelhante.

4.2 Atividade Fotocatalítica

A separação fotocatalítica da água em hidrogênio e oxigênio é geralmente difícil de se obter, pois é uma reação resistente. Reagentes de sacrifício pode facilitar a atividade fotocatalítica para a separação da água quando a reação fotocatalítica é efetuada numa solução aquosa incluindo doadores ou receptores de elétrons, evitando a recombinação par e^-/h^+ . (WANGA *et al.*, 2013). Neste estudo, o etanol foi empregado como lacunas (h^+) sequestrantes de elétrons para testar as reações de produção de H_2 fotocatalítico.

Os testes fotocatalíticos foram realizados em duas condições de análises distintas. O primeiro 5,0 mg de fotocatalisador, 150 mL de solução de etanol $0,05 \text{ molL}^{-1}$ e lâmpada arco de Xe de 150W (Condição I) e o segundo com 100,0 mg de fotocatalisador, 60 mL de solução de etanol 50% e lâmpada arco de Xe de 500W (Condição II).

4.2.1 Condição I: Solução aquosa 0,05 M de etanol e lâmpada de arco Xe de 150 W

A atividade fotocatalítica dos nanocompostos TiO_2 anatase puro e em presença de quitosana sintetizados foram avaliados através do estudo de produção de hidrogênio a partir da solução aquosa 0,05 M de etanol, sob irradiação com luz solar simulada. A Figura 35 apresenta produção de hidrogênio a partir de solução aquosa contendo etanol sobre os fotocatalisadores TiO_2 puro submetido a diferentes tratamentos térmicos e distintos métodos de preparação, precipitação e Sol-Gel.

Os fotocatalisadores T110-P, T200-P e T400-P foram sintetizados pelo método de precipitação e calcinados a 110, 200 e 400°C , respectivamente. Já os fotocatalisadores T300-SG e T400-SG foram preparados via Sol-Gel e calcinados a 300 e 400°C , respectivamente. É possível observar que os fotocatalisadores T300-SG e T400-SG sintetizados pelo método Sol-Gel apresentam maior atividade na reação fotocatalítica de hidrogênio utilizando etanol como agente de sacrifício quando comparados as amostras preparadas pelo método de precipitação. Para a amostra T400-SG foi observado uma formação de $102 \mu\text{mol } H_2 \cdot g^{-1} \text{ catalisador}$ de hidrogênio, enquanto que para a amostra T400-P apenas $23 \mu\text{mol } H_2 \cdot g^{-1} \text{ catalisador}$. Isto indica que a síntese dos fotocatalisadores via metodologia Sol-Gel agregou maior atividade fotocatalítica as amostras sintetizada de TiO_2 em relação as amostra sintetizadas por precipitação. Aparentemente este resultado está associado ao maior grau de cristalinidade

observado nas amostras dos fotocatalisadores preparados por Sol-Gel, evidenciado nos picos de difração de raios-X mais intensos quando comparados aos das amostras preparadas pelo método de precipitação (Figura 32).

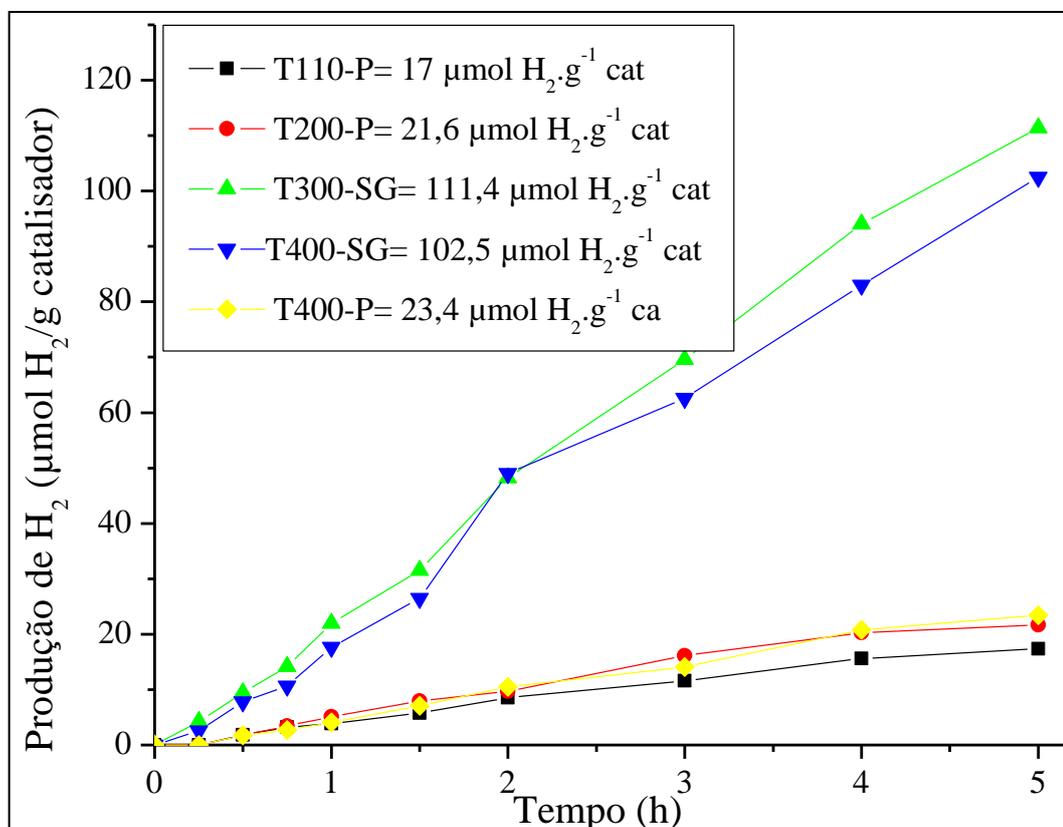


Figura 35: Produção fotocatalítica de H₂ dos fotocatalisadores TiO₂ puro por diferentes métodos e submetido a diferentes tratamentos térmicos: Onde P = precipitação e SG Sol-Gel.

Entretanto o grau de cristalinidade possivelmente não é um fator único e determinante na obtenção de maior eficiência fotocatalítica. Como também, pode ser visto na Figura 35, o fotocatalisador T300-SG ($111 \mu\text{mol H}_2 \cdot \text{g}^{-1}_{\text{catalisador}}$) apresentou uma produção de hidrogênio 10% maior em relação aos $102 \mu\text{mol H}_2 \cdot \text{g}^{-1}_{\text{catalisador}}$ obtidos com o fotocatalisador T400-SG. Apesar de está bem estabelecido que a calcinação é um tratamento comum que pode ser utilizado para melhorar a cristalinidade e a atividade fotocatalítica do TiO₂ (MAHDJOUR *et al.*, 2010).

No trabalho de WEI *et al.* (2013) foi descrito que com o aumento da temperatura de calcinação 400-500 ° C, a taxa de produção de hidrogênio aumenta gradualmente. No entanto, com o aumento da temperatura de calcinação 500-700 ° C, a taxa de produção de hidrogênio diminui. Eles atribuíram ao efeito sinérgico entre as fases anatase e rutilo. A coexistência das

fases anatase e rutilo no TiO_2 pode ter reduzido a recombinação de elétrons e lacunas, o que resultou no aumento da atividade fotocatalítica. Deduziram então, que a mistura das fases anatase e rutilo pode afetar a atividade fotocatalítica de microesferas TiO_2 sintetizadas.

A Figura 36 mostra uma comparação na produção de H_2 da atividade fotocatalítica das amostras de TiO_2 , 1%, 3%, 6%, 9% e 12% em peso de quitosana sob solução aquosa de etanol. Este gráfico expressa a taxa de evolução de hidrogênio sobre cada fotocatalisador Quitosana/ TiO_2 como uma função do tempo de reação. Os valores de produção de hidrogênio estão ilustrados antes de atingir o equilíbrio, a fim de observar com maior clareza as diferenças na fotoatividade das amostras. As amostras dos fotocatalisadores secas a 110°C por 48h testadas apresentaram resultados de produção de H_2 não linear com o aumento do teor de quitosana presente em cada amostra, variando de $2,0 \mu\text{mol H}_2 \cdot \text{g}^{-1} \text{catalisador}$ (1Q/T-P) a $17,4 \mu\text{mol H}_2 \cdot \text{g}^{-1} \text{catalisador}$ (0Q/T-P).

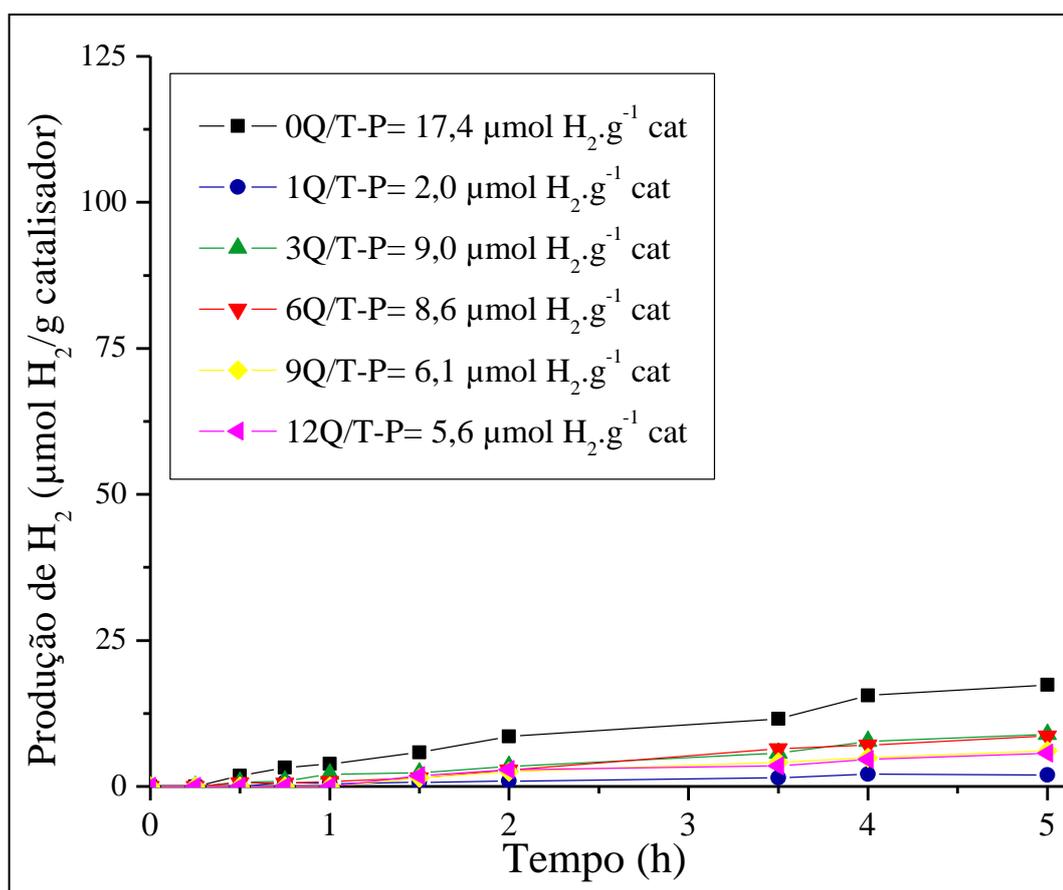


Figura 36: Produção fotocatalítica de H_2 dos fotocatalisadores preparados pelo método de precipitação e secos a 110°C : Quitosana/ TiO_2 (xQ/T; x = 0, 1, 3, 6, 9 e 12 % de Quitosana).

Observa-se na Figura 36 que a amostra 0Q/T-P apresentou uma atividade fotocatalítica mais elevada quando comparada as demais amostras preparadas pelo método de precipitação de $17,4 \mu\text{mol H}_2 \cdot \text{g}^{-1}_{\text{catalisador}}$. Este resultado é compatível ao encontrado na literatura. WEI *et al.* (2013) ao avaliar atividade fotocatalítica de microesferas de TiO_2 não calcinados preparadas por tratamento hidrotérmico na produção de hidrogênio com 0,1 g de catalisador em suspensão numa mistura de 54 mL de água e 6 mL de metanol sob luz UV obteve uma formação de $20 \mu\text{mol H}_2 \cdot \text{g}^{-1}_{\text{catalisador}}$. Já dentre os fotocatalisadores Quitosana/ TiO_2 sintetizados pelo método de precipitação observa-se que o 3Q/T-P apresenta o melhor desempenho de fotoatividade em produção de hidrogênio ($8,9 \mu\text{mol H}_2 \cdot \text{g}^{-1}_{\text{catalisador}}$) a partir da solução de etanol sob luz solar simulada em relação aos demais fotocatalisadores com quitosana. A presença de quitosana nas amostras dos fotocatalisadores TiO_2 resultou em uma produção fotocatalítica não linear de hidrogênio, $\text{T110-P} > \text{3Q/T-P} \approx \text{6Q/T-P} > \text{9Q/T-P} > \text{12Q/T-P} > \text{1Q/T-P}$.

A redução na atividade fotocatalítica dos catalisadores com quitosana pode estar relacionada com a menor exposição a luz devido ao aumento no tamanho dos aglomerados, observados na Figura 17. MURUGAN e SUBRAMANIAN (2015) relata que o aumento no teor do polímero presente no fotocatalisador exibiu uma menor atividade de degradação de azul de metileno em comparação ao TiO_2 puro devido a menor exposição a luz das partículas de TiO_2 e, conseqüentemente, dos seus sítios ativos.

Estes resultados de produção para os fotocatalisadores não calcinado preparados por precipitação possivelmente está associado ao largo valor de *band gap* encontrado nas amostras de 3,4 eV sugerindo maior absorção de energia em torno de 354 nm. De acordo com LETTMANN *et al.* (2001) o aumento da eficiência fotocatalítica com luz solar é favorecida para amostras com maior absorção de luz na região do visível. Como também pode ser decorrência do abaixo grau de cristalinidade observado nas amostras não calcinadas resultando numa menor atividade fotocatalítica (WEI *et al.*, 2013).

A Figura 37 apresenta os resultados das reações fotocatalíticas na produção de H_2 utilizando os fotocatalisadores sintetizados pelo método de precipitação com quitosana após tratamento térmico de 350°C por 4h. Observa-se que após o processo de calcinação as atividades fotocatalíticas das amostras reduziram consideravelmente para todos os fotocatalisadores apresentados na tabela inserida na Figura 37. Foram encontrados resultados de produção de H_2 entre 1,03 a $11,09 \mu\text{mol H}_2 \cdot \text{g}^{-1}_{\text{catalisador}}$.

Estes resultados não estão de acordo com os encontrados no estudo da variação da temperatura de calcinação sobre a atividade fotocatalítica do TiO₂ puro mostrado na Figura 36. Este comportamento possivelmente pode estar relacionado a mudança da lâmpada de Xe ocorrida entre as duas análises, bem como a troca do operador responsável pelo acompanhamento das reações.

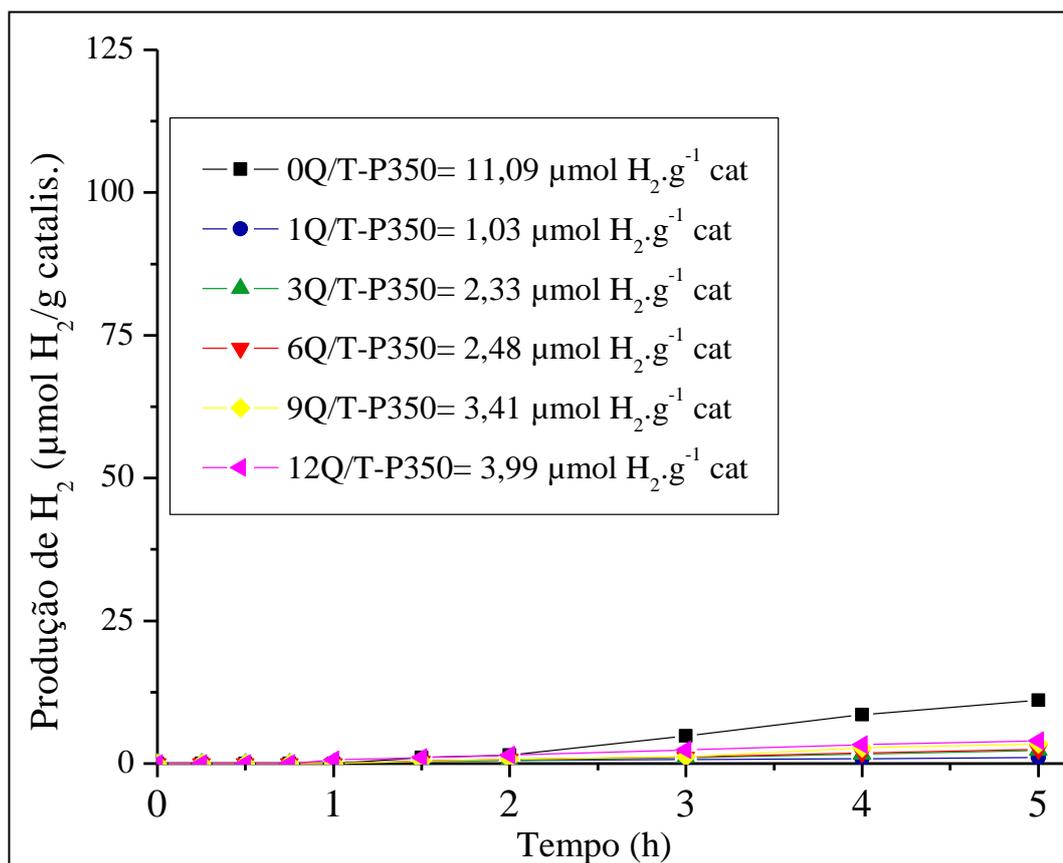


Figura 37: Produção fotocatalítica de H₂ dos fotocatalisadores sintetizado pelo método de precipitação e calcinados a 350°C: Quitosana/TiO₂ (xQ/T; x = 0, 1, 3, 6, 9 e 12% de Quitosana).

A redução na atividade fotocatalítica demonstrada pelos fotocatalisadores após incorporação da quitosana deve está liga a redução da cristalinidade observada através dos DRX (Figura 21). No entanto, é possível observar que há um sensível aumento nos resultados da atividade com o aumento no teor de quitosana, possivelmente devido ao aumento da área específica ocorrida entre os catalisadores com quitosana, uma vez que, maior área específica pode promover uma maior eficiência na atividade fotocatalítica do catalisador (SHAO *et al.*,

2015). Como também, a redução na energia de *band gap* de 3,33 eV para 3,26 eV, para os fotocatalisadores 6Q/T-P350 e 12Q/T-P350, respectivamente.

Com base nos melhores resultados obtidos anteriormente foi sintetizado o fotocatalisador Quitosana/TiO₂ impregnado com 3% de quitosana através do método de preparação Sol-Gel (Figura 36).

O desempenho fotocatalítico para a produção de H₂ está apresentado na Figura 38, onde 3Q/T-SG é o fotocatalisador sem tratamento térmico e 3Q/T250-SG é o fotocatalisador após tratamento térmico de 250°C. A atividade fotocatalítica do TiO₂ puro na produção de hidrogênio também é mostrada para nível de comparação. Observa-se que a amostra 3Q/T-SG com 55 μmol H₂.g⁻¹_{catalisador}, sem tratamento térmico apresentou maior atividade quando comparada com a amostra 3Q/T-P com 8,9 μmol H₂.g⁻¹_{catalisador}. Conferindo aos fotocatalisadores preparados pelo método Sol-Gel maior eficiência fotocatalítica quando comparados aos catalisadores preparados pelo método de precipitação.

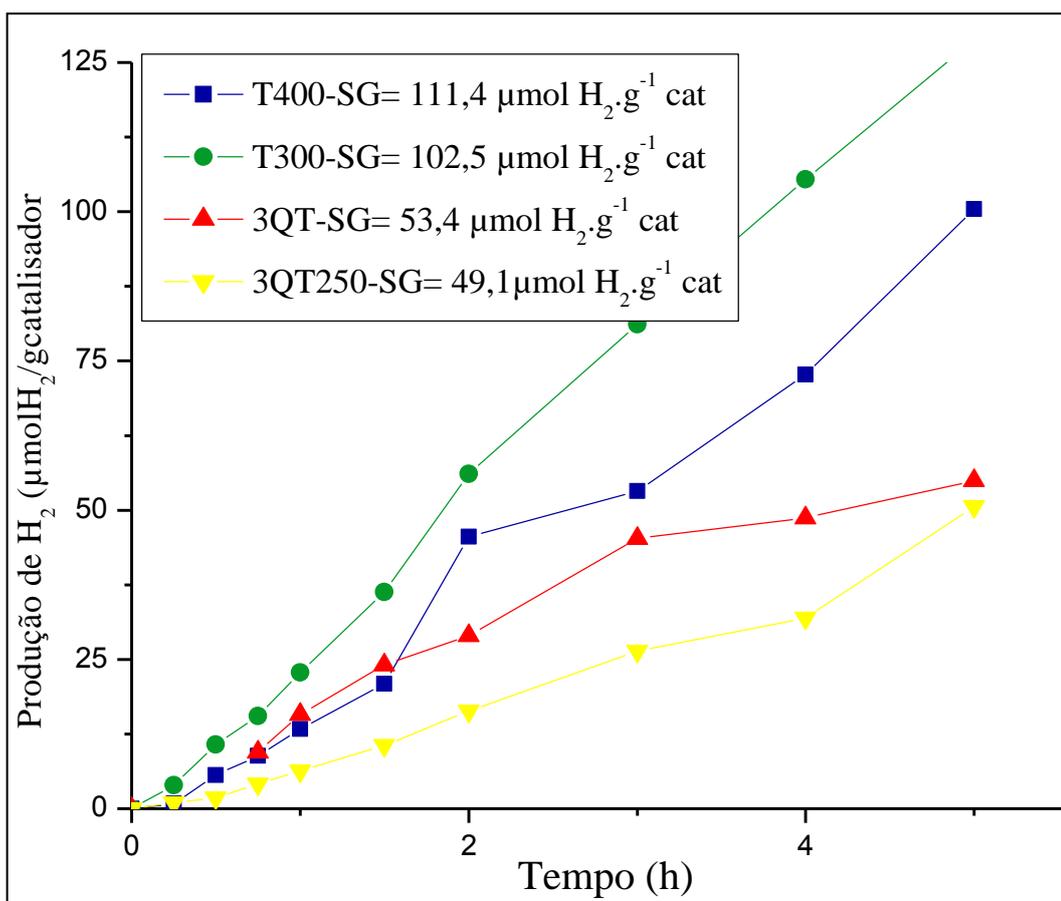


Figura 38: Produção fotocatalítica de H₂ fotocatalisador sintetizado pelo método Sol-Gel.

A partir das Figuras 35-38 observa-se que há é uma diferença na produção fotocatalítico de H₂ dependendo do método utilizado na preparação do TiO₂ e da presença da quitosana. As amostras dos fotocatalisadores TiO₂ e Quitosana/TiO₂ preparado pelo método Sol-Gel foram consideravelmente mais ativas do que as amostras preparadas pelo método de precipitação. O melhor desempenho de fotoatividade para produção de hidrogênio entre os fotocatalisadores impregnado com quitosana é observado para a amostra sintetizada pelo método Sol-Gel e impregnada com 3% de quitosana com 55 μmol H₂.g⁻¹_{catalisador}.

Nas condições do presente estudo houve a preocupação apenas em acompanhar a geração do produto de interesse – H₂, sem levar em conta a formação de subprodutos tais como o etileno, CO₂ ou CH₄, seguindo a metodologia descrita por NAVARRO *et al.*, 2013 para todas as reações realizadas com os fotocatalisadores estudados. No entanto, como relatado na literatura para este produto, a distribuição consistente na desidrogenação parcial de etanol a acetaldeído de acordo com a equação a seguir:



Segundo WANG *et al.* (2015), primeiro o álcool é adsorvido sobre o fotocatalisador para depois ser dissociado e produzir átomos de H e alcóxidos. O átomo de H vai H₂, mas o alcóxido pode ser decomposto em alcano, CO e CO₂. Assim, a taxa de produção de H₂ depende das moléculas de álcool adsorvidos na superfície do TiO₂ dissociar-se rapidamente para produzir hidrogênio.

Conforme os resultados apresentados na Figura 38, a incorporação da quitosana ao fotocatalisador TiO₂ (3Q/T-SG = 55 μmol H₂.g⁻¹_{catalisador}; 3Q/T250-SG = 49 μmol H₂.g⁻¹_{catalisador}) mostrou atividade catalítica relativamente baixa para a formação de hidrogênio quando comparada a taxa de formação de hidrogênio em amostras de TiO₂ puro (T400-SG = 102 μmol H₂.g⁻¹_{catalisador}; T300-SG = 111 μmol H₂.g⁻¹_{catalisador}). Os valores encontrados na produção fotocatalítica de H₂ utilizando como fotocatalisador o TiO₂ puro na fase anatase corroboram com o resultados obtido por NAVARRO *et al.* (2013) trabalhando nas mesmas condições do presente estudo.

4.2.2 Condição 2: Solução aquosa de etanol a 50% e lâmpada de arco Xe de 500 W

A Figura 39 apresenta os resultados obtidos na reação fotocatalítica de produção de H₂ em solução aquosa com 50% de etanol utilizando os fotocatalisadores impregnados com ZnO ou NiO. As reações foram conduzidas de maneira distintas das reações fotocatalíticas apresentadas anteriormente. Segundo AL-AZRI *et al.* (2015), as taxas de produção de H₂ nas

misturas de álcool-água são dependentes do tipo de metal utilizado como co-catalisador, da carga do co-catalisador e do tipo de álcool utilizado como agente de sacrifício.

CHEN *et al.*, (2015) estudou o efeito da variação da concentração da mistura etanol-água na produção fotocatalítica de H₂ com fototalisadores Ni/TiO₂ sob luz UV e observou que com o aumento da concentração de etanol de 20% para 80% na mistura foi constatado um aumento de aproximadamente 53% na taxa de produção de H₂ para o fotocatalisador 4%Ni/TiO₂.

Para as amostras impregnadas com ZnO a produção foi de 43,3 – 89,8 μmol H₂.g⁻¹ catalisador para os fotocatalisadores 10Zn0QTP350 e 10Zn6QTP350, respectivamente. Enquanto que, para as amostras impregnadas com NiO esses valores foram encontrados superiores, 96 – 258,7 μmol H₂.g⁻¹ catalisador para os fotocatalisadores 10Ni0QTP350 e 10Ni6QTP350, respectivamente. Segundo FAN *et al.* (2014) o enxerto de espécies Ni promove o aumento da atividade para a produção fotocatalítico H₂ sobre TiO₂ sob irradiação de luz visível, indicando que as espécies Ni podem servir como cromóforos de luz visível.

Fotocatalisadores de óxidos mistos de TiO₂-ZnO (com carga de 0-10% de ZnO) foram testados na reação de separação da água para a produção fotocatalítica de H₂, a partir da solução aquosa etanol (proporção de 1: 1 M), 0,01 g de catalisadores e irradiação UV com lâmpada alta pressão de Hg. De acordo com estudos realizados por PÉREZ-LARIOS *et al.* (2012) um incremento na produção de H₂ foi verificado com o aumento da carga de ZnO nos fotocatalisadores e que os óxidos mistos apresentaram uma atividade seis vezes maior do que a obtida com o semicondutor TiO₂ puro.

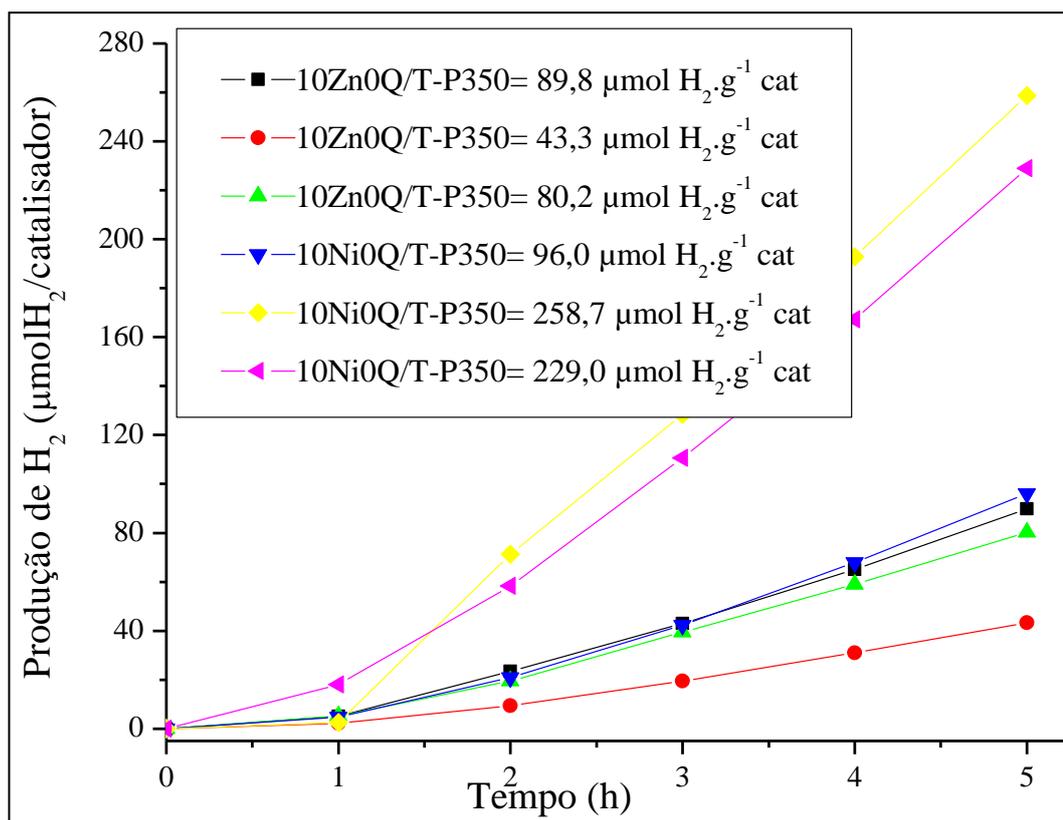


Figura 39: Produção fotocatalítica de H₂ dos fotocatalisadores Quitosana/TiO₂ (xQ/T; x = 0, 6 e 12% de Quitosana) calcinados a 350°C, impregnado com óxido de níquel ou óxido de zinco (10Ni= 10% de NiO e 10Zn= 10% de ZnO).

Observa-se na Figura 39 que a presença da quitosana utilizada no processo de síntese dos fotocatalisadores promoveu significativamente melhorias na atividade fotocatalítica de produção de H₂. Os melhores resultados de atividade fotocatalítica foram encontrados para as amostras dos fotocatalisadores 10Ni6QTP350 (258,7 µmol H₂/g catalisador) e 10Ni12QTP350 (229 µmol H₂/g catalisador) preparados com 6 e 12% de quitosana, respectivamente. Estes resultados estão de acordo com os resultados observados na espectroscopia por reflectância difusa na região do UV-Vis (Figura 28 (a)), onde uma banda de absorção em direção a região do visível foi verificada.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

5.1 Conclusões

Os fotocatalisadores Quitosana/TiO₂ foram sintetizados pelo método de precipitação e secos a 110° C por 48h, em diferentes relações quantitativas (1, 3, 6, 9 e 12% em peso de quitosana). E a presença da quitosana foi avaliada nas características estrutural, morfológica e superficial dos precursores do quitosana/TiO₂.

Verificou-se no presente estudo que a atmosfera empregada no tratamento térmico (oxidativa, redutora ou inerte) não afetou expressivamente a estabilidade química dos fotocatalisadores Quitosana/TiO₂ e com base nos resultados de análise termogravimétrica e de estudos anteriores a temperatura de calcinação em torno de 350°C indicou ser uma condição ótima de preparação dos fotocatalisadores com quitosana.

A influência de diferentes temperaturas no processo de calcinação dos precursores do TiO₂ puro foram avaliadas por espectroscopia Raman e DRX e os seus resultados estão em conformidade com a literatura. Foi observada que a medida que ocorreu um incremento na temperatura de calcinação foi observado consequentemente um aumento do tamanho do cristalito e no grau de cristalinidade (0Q/T-P < T200-P < T450-P < T400-P).

As amostras dos fotocatalisadores mássicos a base de TiO₂ preparadas pelo método Sol-Gel apresentaram atividade fotocatalítica mais elevada na reação de separação da água para produção de hidrogênio quando comparados os materiais obtidos pela metodologia de precipitação, resultante das propriedades texturais relativamente mais elevadas, como intensidade picos de DRX com fase anatase, grau de cristalinidade e tamanho das partículas dos materiais observados através das caracterizações físico-químicas. A atividade fotocatalítica das amostras dos fotocatalisadores preparadas pelo método de precipitação e secos a 110°C de obteve resultados compatíveis ao encontrado na literatura, para a amostra 0Q/T-P foi determinada uma produção de 17,4 μmol H₂.g⁻¹_{catalisador}. Já para as amostras submetidas ao processo de tratamento térmico foram obtidos 23 μmol H₂.g⁻¹_{catalisador} para a amostra T400-P e 102 μmol H₂.g⁻¹_{catalisador} para a amostra T400-SG, confirmando que a atividade fotocatalítica é altamente dependente da fase cristalina.

O melhor desempenho de fotoatividade para produção de hidrogênio entre os fotocatalisadores a base de quitosana/TiO₂ foi observado para a amostra sintetizada pelo método Sol-Gel com 3% de quitosana (55 μmol H₂.g⁻¹ catalisador).

A partir dos resultados obtidos na síntese e caracterizações com base nos fotocatalisadores de quitosana/TiO₂ com carga diferente (0-12% em peso de quitosana) e de tratamento térmico (inerte, oxidante ou redutor) percebe-se que a utilização da quitosana no processo de preparação de TiO₂ não exerce uma influência significativa sobre as características estruturais dos fotocatalisadores. Todas as amostras quitosana/TiO₂ constituíram-se de fase de anatase, o que demonstra nenhuma influência óbvia sobre o processo de cristalização do TiO₂ após a adição da quitosana. No entanto, os padrões de XRD mostraram que a quitosana proporcionou a redução da intensidade e amplitude dos picos do difratograma característico do TiO₂ de fase de anatase após tratamento térmico a 350°C.

Os fotocatalisadores quitosana/TiO₂ foram impregnados com diferentes metais (Zn ou Ni). As caracterizações de DRX e EDX confirmaram a presença dos metais e a formação dos óxidos de zinco e níquel. Foi observado que a presença da quitosana entre os materiais com impregnação metálica influenciou significativamente nos resultados de atividade fotocatalítica, foram encontrados para as amostras dos fotocatalisadores 10Ni0QTP350 (96 μmol H₂/g catalisador) e 10Ni6QTP350 (258,7 μmol H₂/g catalisador) para os fotocatalisadores preparados na ausência e com 6% de quitosana, respectivamente.

A carga de 6% de quitosana demonstrou ser a melhor condição para os fotocatalisadores preparados pelo método de precipitação para a produção fotocatalítica de H₂ em condições de temperatura de calcinação mais amenas.

5.2 Perspectivas

Levando em consideração os materiais preparados e testados nesse trabalho, os resultados obtidos com o compósito de TiO₂ com 6% de quitosana após incorporação dos co-catalisadores metálicos de zinco e níquel mostraram-se promissores na fotoatividade em produção de hidrogênio a partir da mistura etanol/água sob radiação solar simulada. Sendo assim, faz-se necessários estudos para entender melhor o mecanismo de formação de hidrogênio e otimizar a preparação dos materiais visando maximizar a atividade fotocatalítica.

- Investigar a ação do ambiente químico (N₂, Ar sintético, H₂/Ar) no processo de calcinação dos fotocatalisadores Quitosana/TiO₂ impregnados metálicos.

- Caracterizar os fotocatalisadores 6% Quitosana/TiO₂ impregnados metálicos quanto aos aspectos estrutural, morfológico e superficial.
- Estudar a influencia da variação das cargas dos metais impregnados nos fotocatalisadores 6% Quitosana/TiO₂ na atividade fotocatalítica para a produção de hidrogênio iluminados com radiação solar simulada a partir da solução de etanol em processo em batelada.
- Realizar testes de longa duração até a inativação total do fotocatalisador avaliando a capacidade máxima de adsorção.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA

ABDELAAL, M.Y. e MOHAMED, R.M. Environmental Remediation from Thiophene Solution by Photocatalytic Oxidation Using a Pd/ZrO₂-Chitosan Nanocomposite, *Ceramics International*, 40, p. 7693-7699, 2014.

ABDMOULEH, Z.; ALAMMARI, R.A.M.; GASTLI, A. Review of Policies Encouraging Renewable Energy Integration and Best Practice, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 45, p. 249-262, 2015.

ACAR, C. and DINCER, I. Comparative Assessment of Hydrogen Production Methods from Renewable and Non-Renewable Sources, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, p. 1-12, 2014.

AGOSTINHO, F. and ORTEGA, E. Energetic-Environmental Assessment of a Scenario for Brazilian Cellulosic Ethanol, *Journal of Cleaner Production*, 47, p. 474- 489, 2013.

AGRAFIOTIS, C.; STORCH, H. V.; ROEB, M.; SATTLER, C. Solar Thermal Reforming of Methane Feedstocks for Hydrogen and Syngas Production—A Review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 29, p. 656-682, 2014.

AL-AZRI, Z. H.; CHEN, N. W. T.; CHAN, A.; JOVIC, V.; INA, T.; IDRIS, H.; WATERHOUSE, G. I. N. The Roles of Metal Co-Catalysts and Reaction Media in Photocatalytic Hydrogen Production: Performance Evaluation of M/TiO₂ Photocatalysts (M = Pd, Pt, Au) in Different Alcohol–Water Mixtures, *Journal of Catalysis*, 329, p. 355-367, 2015.

AMBRUS, Z.; BALÁZS, N.; ALAPI, T.; WITTMANN, G.; SIPOS, P.; DOMBI, A.; MOGYORÓSI, K. Synthesis, Structure and Photocatalytic Properties of Fe(III)-Doped TiO₂ Prepared from TiCl₃. *Applied Catalysis B: Environmental*, 81, p. 27-37, 2008.

ANANDAN, S.; PUGAZHENTHIRAN, N.; LANA-VILLARREAL, T.; LEE, G. J.; WU, J. J. Catalytic Degradation of a Plasticizer, Di-ethylhexyl Phthalate, Using Nx–TiO₂x Nanoparticles Synthesized Via Co-Precipitation, *Chemical Engineering Journal*, 231, p. 182-189, 2013.

- ANWAR, S.; MUBARIK, M.; WAHEEDA, A.; FIRDOUS, S. Polarization Imaging and Characterization of Chitosan for Applications in Tissue Engineering. *Optik*, 126, p. 871-876, 2015.
- ATITAR, M. F.; ISMAIL, A. A.; AL-SAYARI, S. A.; BAHNEMANN, D.; AFANASEV, D.; EMELINE, A. V. Mesoporous TiO₂ Nanocrystals as Efficient Photocatalysts: Impact of Calcination Temperature and Phase Transformation on Photocatalytic Performance. *Chemical Engineering Journal*, 264, p. 417-424, 2015.
- AYDIN, C.; EL-SADEK, M. S. A.; ZHENG, K.; YAHIA, I. S.; F. YAKUPHANOGLU, F. Synthesis, Diffused Reflectance and Electrical Properties of Nanocrystalline Fe-Doped ZnO Via Sol–Gel Calcination Technique, *Optics & Laser Technology*, 48, p. 447-452, 2013.
- AZADI, H.; DE JONG, S.; DERUDDER, B.; DE MAEYER, P.; WITLOX, F. Bitter Sweet: How Sustainable is Bio-Ethanol Production in Brazil?, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, p. 3599-3603, 2012.
- BAHRUJI, H.; BOWKER, M.; DAVIES, P. R.; AL-MAZROAI, L. S.; DICKINSON, A.; GREAVES, J.; JAMES, D.; MILLARD, L.; PEDRONO, F. Sustainable H₂ Gas Production by Photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 216, p. 115-118, 2010.
- BALAT, H. and KIRTAY, E. Hydrogen From Biomass - Present Scenario and Future Prospects, *International journal of hydrogen energy*, 35, p. 7416-7426, 2010.
- BALAT, M. Potential Importance of Hydrogen as a Future Solution to Environmental and Transportation Problems, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, p. 4013-4029, 2008.
- BERNARDINI, C.; CAPPELLETTI, G.; DOZZI, M.V.; SELLI, E. Photocatalytic Degradation of Organic Molecules in Water: Photoactivity and Reaction Paths in Relation to TiO₂ Particles Features, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 211, p. 185-192, 2010.
- BIANCHI, C. L.; CAPPELLETTI, G.; ARDIZZONE, S.; GIALANELLA, S.; NALDONI, A.; OLIVA, C.; PIROLA, C. N-Doped TiO₂ from TiCl₃ for Photodegradation of Air Pollutants, *Catalysis Today*, 144, p. 31-36, 2009.

BROCKNER, W.; EHRHARDT, C.; GJIKAJ, M. Thermal decomposition of nickel nitrate hexahydrate, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, in comparison to $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. *Thermochimica Acta*, 456, p. 64-68, 2007.

CASAS, Y.; DEWULF, J.; ARTEAGA-PÉREZ, L. E.; MORALES, M.; LANGENHOVE, H. V.; ROSA, E. Integration of Solid Oxide Fuel Cell in a sugarethanol factory: analysis of the efficiency and the environmental profile of the products, *Journal of Cleaner Production*, 19, p. 1395-1404, 2011.

CEDEFOP. Competências para uma Europa de baixo carbono. Disponível em: http://www.cedefop.europa.eu/EN/Files/9079_pt.pdf. Acesso em 27/02/2016.

CHEN, S. and WANG, R. Surface Area, Pore Size Distribution and Microstructure of Vacuum Getter, *Vacuum*, 85, p. 909-914, 2011.

CHEN, W. T.; CHAN, A.; SUN-WATERHOUSE, D.; MORIGA, T.; IDRIS, H.; WATERHOUSE, G. I. N. Ni/TiO₂: A Promising Low-cost Photocatalytic System for Solar H₂ Production from Ethanol–Water Mixtures, *Journal of Catalysis*, 326, p. 43-53, 2015.

CHEN, Z.; JARAMILLO, T.F.; DEUTSCH, T.G.; KLEIMAN-SHWARSSTEIN, A.; FORMAN, A.J.; GAILLARD, N.; GARLAND, R.; TAKANABE, K.; HESKE, C.; SUNKARA, M.; MCFARLAND, E.W.; DOMEN, K.; MILLER, E.L.; TURNER, J.A.; DINH, H.N. Accelerating Materials Development for Photoelectrochemical Hydrogen Production: Standards for Methods, Definitions, and Reporting Protocols. *Journal of Materials Research*, 25, p. 3-16, 2010.

CHIARELLO, G. L.; FORNI, L.; SELL, E. Photocatalytic Hydrogen Production by Liquid-and Gas-phase Reforming of CH₃OH Over Flame-made TiO₂ and Au/TiO₂, *Catalysis Today*, 144, p. 69-74, 2009.

CHRISTOPHER, K. and DIMITRIOS, R. A Review on Exergy Comparison of Hydrogen Production Methods From Renewable Energy Sources. *Energy e Environmental Science*, 5, p. 6640-6651, 2012.

CHU, C.Y.; HASTUTI, Z.D.; DEWI, E.L.; PURWANTO, W.W.; PRIYANTO, U. Enhancing Strategy on Renewable Hydrogen Production in a Continuous Bioreactor with Packed Biofilter from Sugary Wastewater, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.06.132>.

DASKALAKI, V. M.; ANTONIADOU, M.; LI PUMA, G.; KONNDARIDES, D. I.; LIANOS, P. Solar Light-Responsive Pt/CdS/TiO₂ Photocatalysts for Hydrogen Production and Simultaneous Degradation of Inorganic or Organic Sacrificial Agents in Wastewater, *Environmental Science and Technology*, 44, p. 7200-7205, 2010.

DESHMANE, V.G.; OWEN, S.L.; ABROKWAH, R.Y.; KUIL D. Mesoporous Nanocrystalline TiO₂ Supported Metal (Cu, Co, Ni, Pd, Zn, and Sn) Catalysts: Effect of Metal-Support Interactions on Steam Reforming of Methanol. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 408, p. 202-213, 2015.

DHATSHANAMURTHI, P.; SUBASH, B.; SHANTHI, M. Investigation on UV-A light photocatalytic degradation of an azo dye in the presence of CdO/TiO₂ coupled semiconductor, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 35, p. 22-29, 2015.

EISAZADEH, A.; KASSIM, K. A.; NUR, H. Morphology and BET Surface Area of Phosphoric Acid Stabilized Tropical Soils, *Engineering Geology*, 154, p. 36-41, 2013.

EPE. Empresa de Pesquisa Energética. Balanço Energético Nacional 2015 -Ano base 2014: Relatório Síntese. Rio de Janeiro: EPE, 2015. Disponível em: https://ben.epe.gov.br/downloads/S%C3%ADntese%20do%20Relat%C3%B3rio%20Final_2015_Web.pdf. Consultado em 29/01/2016.

ESKANDARLOO, H.; BADIEI, A.; BEHNAJADY, M.A. Study of the Effect of Additives on the Photocatalytic Degradation of a Triphenylmethane Dye in the Presence of Immobilized TiO₂/NiO Nanoparticles: Artificial Neural Network Modeling. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53, p. 6881-6895, 2014.

ESTELLÉ, J.; SALAGRE, P.; CESTEROS, Y.; SERRA, M.; MEDINA, F.; SUEIRAS, J.E. Comparative Study of the Morphology and Surface Properties of Nickel Oxide Prepared from Different Precursors. *Solid State Ionics*, 156, p. 233-243, 2003.

EUROPEAN COMMISSION. European Hydrogen and Fuel Cell Technology Platform. Disponível em: < http://ec.europa.eu/research/energy/eu/index_en.cfm?pg=research-fch > Acesso em: 09/05/2016.

FARZANA, M. H. and MEENAKSHI, S. Synergistic Effect of Chitosan and Titanium Dioxide on the Removal of Toxic Dyes by the Photodegradation Technique, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53, p. 55-63, 2014.

- FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature*, 238, p. 37-38, 1972, doi:10.1038/238037a0.
- GAYA, U. I. and ABDULLAH, A. H. Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Organic Contaminants Over Titanium Dioxide: A Review of Fundamentals, Progress and Problems, *J. Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 9, p. 1-12, 2008.
- GEORGEKUTTY, R.; SEERY, M.K.; PILLAI, S.C. A Highly Efficient Ag-ZnO Photocatalyst: Synthesis, Properties, and Mechanism. *Journal of Physical Chemistry C*, 112, p. 13563-13570, 2008.
- GÓRSKA, P.; ZALESKA, A.; KOWALSKA, E.; KLIMCZUK, T.; SOBCZAK, J. W.; SKWAREK, E.; JANUSZ, W.; HUPKA, J. TiO₂ Photoactivity in vis and UV Light: The Influence of Calcination Temperature and Surface Properties, *Applied Catalysis B: Environmental*, 84, p. 440-447, 2008.
- HAMDI, A.; BOUFI, S.; BOUATTOUR, S. Phthalocyanine/Chitosan-TiO₂ Photocatalysts: Characterization and Photocatalytic Activity. *Applied Surface Science*, 339, p. 128-136, 2015.
- HASHIMOTO, K.; IRIE, H.;FUJISHIMA, A. TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects, *Japanese Journal of Applied Physics*, 44, p. 8269–8285, 2005. DOI: 10.1143/JJAP.44.8269.
- HE, H.; CHEN, A.; CHANG, M.; MA, L.; LI, C. A Feasible Hydrogen Evolution Process of Water Electrolysis Assisted by TiO₂ Nanotube Photocatalysis, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19, p. 1112-1116, 2013.
- HEYM, F.; KORTH, W.; ETZOLD, B.J.M.; KERN, C.; JESS, A. Determination of Vapor Pressure and Thermal Decomposition Using Thermogravimetric Analysis. *Thermochimica Acta*, 2015. Doi.org/10.1016/j.tca.2015.03.020.
- HIJAZI, N.; RODIER, E.; LETOURNEAU, J. J.; LOUATI, H.; SAUCEAU, M.; LE MOIGNE, N.; BENEZET, J. C.; FAGES, J. Chitosan Nanoparticles Generation Using CO₂ Assisted Processes. *The Journal of Supercritical Fluids*, 95, p. 118-128, 2014.
- HOFFMANN, M.R.; MARTIN, S.T.; CHOI, W.; BAHNEMAN, D.W. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, *Chemical Reviews*, 95, p. 69-96, 1995.

HONG, H.; LIU, Q.; JIN, H. Operational Performance of the Development of a 15 Kw Parabolic Trough Mid-Temperature Solar Receiver/Reactor for Hydrogen Production. *Applied Energy*, 90, p. 137-141, 2012.

IM, J. S.; YUN, S. M.; LEE, Y. S. Investigation of Multielemental Catalysts Based on Decreasing the Band Gap of Titania for Enhanced Visible Light Photocatalysis, *Journal of Colloid and Interface Science*, 336, p. 183-188, 2009.

ISMAIL, A. A. and BAHNEMANN, D. W. Photochemical Splitting of Water for Hydrogen Production by Photocatalysis: A Review. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 128, p. 85-101, 2014.

JIANG, R.; ZHU, H.Y.; CHEN, H. H.; YAO, J.; FU, Y. Q.; ZHANG, Z.Y.; XU, Y. M. Effect of Calcination Temperature on Physical Parameters and Photocatalytic Activity of Mesoporous Titania Spheres Using Chitosan/Poly(Vinyl Alcohol) Hydrogel Beads as a Template, *Applied Surface Science*, 319, p. 189-196, 2014.

JOVIC, V.; CHEN, W. T.; SUN-WATERHOUSE, D.; BLACKFORD, M. G.; IDRIS, H.; WATERHOUSE, G. I. N. Effect of Gold Loading and TiO₂ Support Composition on the Activity of Au/TiO₂ Photocatalysts for H₂ Production from Ethanol–Water Mixtures, *Journal of Catalysis*, 305, p. 307-317, 2013.

KANJWAL, M.A.; BARAKAT, N.A.M.; SHEIKH, F.A.; PARK, S.J.; KIM, H.Y. Photocatalytic Activity of ZnO-TiO₂ Hierarchical Nanostructure Prepared by Combined Electrospinning and Hydrothermal Techniques. *Macromolecular Research*, 18, p. 233-240, 2010.

KIM, J. and CHOI, W. Hydrogen Producing Water Treatment Through Solar Photocatalysis, *Energy and Environmental Science*, 3, p. 1042-1045, 2010.

KRAJAČIĆ G.; MARTINS, R.; BUSUTTIL, A.; DUIĆ, N.; CARVALHO, M.C. Hydrogen as an Energy Vector in the Islands' Energy Supply, *International Journal Of Hydrogen Energy*, 33, p. 1091-1103, 2008.

KRISTOFFERSEN, T. K.; CAPION, K.; MEIBOM, P. Optimal Charging of Electric Drive Vehicles in a Market Environment, *Applied Energy*, 88, p. 1940-1948, 2011.

KU, Y.; LIN, C.N.; HOU, W.M. Characterization of Coupled NiO/TiO₂ Photocatalyst for the Photocatalytic Reduction of Cr(VI) in Aqueous Solution. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 349, p. 20-27, 2011.

- LANGE, F.F. Sinterability of Agglomerated Powders. *Journal of the American Ceramic Society*, 67, p. 83-89, 1984.
- LE CUNFF, J.; TOMAŠI, V.; WITTINE, O. Photocatalytic Degradation of the Herbicide Terbutylazine: Preparation, Characterization and Photoactivity of the Immobilized Thin Layer of TiO₂/Chitosan. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 309, p. 22-29, 2015.
- LEI, X. F.; XUE, X. X. ; YANG, H.; CHENA, C.; LI, X.; NIU, M. C.; GAO, X. Y.; YANG, Y. T. Effect of Calcination Temperature on the Structure and Visible-Light Photocatalytic Activities of (N, S and C) Co-doped TiO₂ Nano-Materials. *Applied Surface Science*, 332, p. 172-180, 2015.
- LEOFANTI, G.; PADOVAN, M.; TOZZOLA, G.; VENTURELLI, B. Surface Area and Pore Texture of Catalysts. *Catalysis Today*, 41, p. 207-219, 1998.
- LEONG, K.H.; MONASH, P.; IBRAHIM, S.; SARAVANAN, P. *Solar Energy*, 101, p. 321-332, 2014.
- LETTMANN, C.; HILDENBRAND, K.; KISCH, H.; MACYK, W.; MAIER, W.F. Visible Light Photodegradation of 4-Chlorophenol with a Coke-Containing Titanium Dioxide Photocatalyst, *Applied Catalysis B: Environmental*, 32, p. 215-22, 2001.
- LI, J.G.; TANG, C.; LI, D.; HANEDA, H.; ISHIGAKI, T. Monodispersed Spherical Particles of Brookite-Type TiO₂: Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Property. *Journal of the American Ceramic Society*, 87, p. 1358-1361, 2004.
- LIU, Y.; ZHANG, W.; BIAN, L.; LIANG, W.; ZHANG, J.; YU, B. Structure, Morphology and Photocatalytic Activity of Cu₂O/Pt/TiO₂ Three-Layered Nanocomposite Films, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 21, p. 26-32, 2014.
- LÓPEZ, C. R.; MELIÁN, E. P.; MÉNDEZ, J.A. O.; SANTIAGO, D. E.; RODRÍGUEZ, J. M. D.; DÍAZ, O. G. Comparative Study of Alcohols as Sacrificial Agents in H₂ Production by Heterogeneous Photocatalysis Using Pt/TiO₂ Catalysts. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 312, p. 45-54, 2015.
- MAEDA, R. N.; CAROLINA ARAÚJO BARCELOS, LÍDIA MARIA MELO SANTA ANNA, NEI PEREIRA JR. Cellulase Production by *Penicillium Funiculosum* and its Application in the Hydrolysis of Sugar Cane Bagasse for Second Generation Ethanol Production by Fed Batch Operation, *Journal of Biotechnology*, 163, p. 38-44, 2013.

MAHDJOUB, N.; ALLEN, N.; KELLY, P.; VISHNYAKOV, V. SEM and Raman Study of Thermally Treated TiO₂ Anatase Nanopowders: Influence of Calcination on Photocatalytic Activity, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 211, p. 59-64, 2010.

MAHESH, K.P.O. and KUO, D.H. Synthesis of Ni Nanoparticles Decorated SiO₂/TiO₂ Magnetic Spheres for Enhanced Photocatalytic Activity Towards the Degradation of Azo Dye. *Applied Surface Science*, 357, p. 433-438, 2015.

MARCI, G.; AUGUGLIARO, V.; LÓPEZ-MUNÓZ, M.J.; MARTÍN, C.; PALMISANO, L.; RIVES, V.; SCHIAVELLO, M.; TILLEY, R.J.D.; VENEZIA, A.M. Preparation Characterization and Photocatalytic Activity of Polycrystalline ZnO/TiO₂ Systems. 1. Surface and Bulk Characterization. *Journal of Physical Chemistry B*, 105, p. 1026-1032, 2001.

MELGHIT, K.; AL-RABANIAH, S. S.; AL-AMRI, I. Low Temperature Preparation and Characterization of Nanospherical Anatase TiO₂ and its Photocatalytic Activity on Congo Red Degradation Under Sunlight, *Ceramics International*, 34, p. 479-483, 2008.

MILLER, S.M. AND ZIMMERMAN, J.B. Novel, Bio-Based, Photoactive Arsenic Sorbent: TiO₂-Impregnated Chitosan Bead. *Water Research*, 44 p. 5722- 5729, 2010.

MISHRA, S. K. and KANNAN, S. Development, Mechanical Evaluation and Surface Characteristics of Chitosan/Polyvinyl Alcohol Based Polymer Composite Coatings on Titanium Metal, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 40, p. 314-324, 2014.

MOHANASRINIVASAN, V.; MISHRA, M.; PALIWAL, J. S.; SINGH, S. K. R.; SELVARAJAN, E.; SUGANTHI, V.; DEVI, C. S. Studies on Heavy Metal Removal Efficiency and Antibacterial Activity of Chitosan Prepared from Shrimp Shell Waste, 3 *Biotech*, 4, p. 167-175, 2014. Doi 10.1007/s13205-013-0140-6.

MURDOCH, M.; WATERHOUSE, G.I.N.; NADEEM, M.A.; METSON, J.B.; KEANE, M.A.; HOWE, R.F.; LLORCA, J.; IDRIS, H. The Effect of Gold Loading and Particle Size on Photocatalytic Hydrogen Production from Ethanol Over Au/TiO₂ Nanoparticles. *Nature Chemistry*, 3, p. 489-492, 2011.

- MURUGAN, C. and SUBRAMANIAN, E. Synthesis and Characterization of A Novel Ternary Photoactive Chitosan-Polypyrrole-TiO₂ System for Visible Light Photocatalytic Application. *Journal of Advanced Chemical Sciences* 1, p. 107-109, 2015.
- NAVARRO, R. M.; ARENALES, J.; VAQUERO, F.; GONZÁLEZ, I. D.; FIERRO, J. L. G. The Effect of Pt Characteristics on the Photoactivity of Pt/TiO₂ for Hydrogen Production from Ethanol, *Catalysis Today*, 210, p. 33-38, 2013.
- NAVARRO, R.M.; ALVAREZ-GALVAN, M.C.; MANO, J.A.V.; AL-ZAHRANI, S.M.; FIERRO, J.L.G. A Framework for Visible-Light Water Splitting. *Energy & Environmental Science*, 3, p. 1865-1882, 2010.
- NAWI, M.A.; JAWAD, A. H.; SABAR, S.; NGAH, W. S. W. Immobilized Bilayer TiO₂/Chitosan System for the Removal of Phenol Under Irradiation by a 45 Watt Compact Fluorescent Lamp. *Desalination*, 280, p. 288-296, 2011.
- NGOH, S. K. and NJOMO, D. An Over View of Hydrogen Gas Production from Solar Energy, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, p. 6782-6792, 2012.
- NITHYA, A. and JOTHIVENKATACHALAM, K.. Visible Light Assisted TiO₂-Chitosan Composite for Removal of Reactive Dye. *Journal of Environmental Nanotechnology*, 3, p. 20-26, 2014. doi: 10.13074/jent.2014.09.42085.
- OFFER, G.J.; HOWEY, D.; CONTESTABILE, M.; CLAGUE, R.; BRANDON, N.P. Comparative Analysis of Battery Electric, Hydrogen Fuel Cell and Hybrid Vehicles in a Future Sustainable Road Transport System, *Energy Policy*, 38, p. 24-29, 2010.
- OLA, O. and MAROTO-VALER, M.M. Review of Material Design and reactor Engineering on TiO₂ photocatalysis for CO₂ Reduction. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 24, p. 16-42, 2015.
- OLIVEIRA, A. C. M. **Influência das Variáveis de Preparação do TiO₂-Quitosana Sobre o Desempenho Fotocatalítico na Produção de Hidrogênio a Partir de Etanol-Água.** Dissertação de mestrado, UNIT, Aracaju, SE, Brasil, 2013.
- ORENDORZ, A.; BRODYANSKI, A.; LÖSCH, J.; BAI, L.H.; CHEN, Z.H.; LE, Y.K.; ZIEGLER, C.; GNASER, H. Phase Transformation and Particle Growth in Nanocrystalline Anatase TiO₂ Films Analyzed by X-Ray Diffraction and Raman Spectroscopy, *Surface Science*, 601, p. 4390-4394, 2007.

- PANG, H.; LI, Y.; GUAN, L.; LU, Q.; GAO, F. TiO₂/Ni Nanocomposites: Biocompatible and Recyclable Magnetic Photocatalysts. *Catalysis Communications*, 12, p. 611-615, 2011.
- PARRA, R.; GÓES, M. S.; CASTRO, M. S.; LONGO, E.; BUENO, P. R.; VARELA, J. A. Reaction Pathway to the Synthesis of Anatase via the Chemical Modification of Titanium Isopropoxide with Acetic Acid, *Chemistry of Materials*, 20, p. 143-150, 2008.
- PARTHASARATHY, P. and NARAYANAN, K. S. Hydrogen Production from Steam Gasification of Biomass: Influence of Process Parameters on Hydrogen Yield – A Review, *Renewable Energy*, 66, p. 570-579, 2014.
- PATTANAIK, P. and SAHOO, M.K. TiO₂ Photocatalysis: Progress from Fundamentals to Modification Technology, *Desalination and Water Treatment*, 52:34-36, p. 6567-6590, 2014. Doi: 10.1080/19443994.2013.822187
- PÉREZ-LARIO, A.; LOPEZ, R.; HERNÁNDEZ-GORDILLO, A.; TZOMPANTZI, F.; GÓMEZ, R.; TORRES-GUERRA, L.M. Improved Hydrogen Production from water Splitting Using TiO₂–ZnO Mixed Oxides Photocatalysts. *Fuel*, 100, p. 139-143, 2012.
- PREETHI, T; ABARNA, B.; RAJARAJESWARI, G.R. Influence of Chitosan–PEG Binary Template on the Crystallite Characteristics of Sol–Gel Synthesised Mesoporous Nanotitania Photocatalyst, *Applied Surface Science*, 319, p. 197-204, 2014.
- RANDERS, J. Greenhouse Gas Emissions Per Unit of Value Added (“GEVA”) —A Corporate Guide to Voluntary Climate Action, *Energy Policy*, 48, p. 46-55, 2012.
- ROBBEN, L.; ISMAIL, A.A.; LOHMEIER, S.J.; FELDHOF, A.; BAHNEMANN, D.W.; BUHL, J.C. Facile Synthesis of Highly Ordered Mesoporous and Well Crystalline TiO₂: Impact of Different Gas Atmosphere and Calcination Temperatures on Structural Properties. *Chemistry of Materials*, 24, p. 1268-1275, 2012.
- RODRIGUE, J.P. and COMTOIS, C. The Geography of Transport Systems. Disponível em: <http://people.hofstra.edu/geotrans/eng/ch8en/conc8en/ch8c2en.html>. Acesso em 25/02/2016.
- RODRIGUES, J. A. R.. Do Engenho à Biorrefinaria. A Usina de Açúcar como Empreendimento Industrial para a Geração de Produtos Bioquímicos e Biocombustíveis. *Química Nova*, 34, 7, p. 1242-1254, 2011.

RODRIGUEZ, J.; THIVEL, P.-X.; PUZENAT, E. Photocatalytic Hydrogen Production for Pemfc Supply: A New Issue, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, p. 6344-6348, 2013.

ROMO-FERNÁNDEZ, L. M.; GUERRERO-BOTE, V.P.; MOYA-ANEGÓN, F. World Scientific Production on Renewable Energy, Sustainability and the Environment , *Energy for Sustainable Development*, 16, p. 500-508, 2012.

ROSSETTI, I. Hydrogen Production by Photoreforming of Renewable Substrates. *ISRN Chemical Engineering*, 2012, p. 1-21. doi:10.5402/2012/964936.

SAKATA, T. and KAWAI, T. Heterogeneous Photocatalytic Production of Hydrogen and Methane from Ethanol and Water. *Chemical Physics Letters*, 80, p. 341-344, 1981.

SALAMA, H. E.; SAAD, G. R.; SABAA, M.W. Synthesis, Characterization and Biological Activity of Schiff Bases Based on Chitosan and Arylpyrazole Moiety. *International Journal of Biological Macromolecules*, 79, p. 996-1003, 2015.

SAMET, L.; NASSEUR, J. B.; CHTOUROU, R.; MARCH, K.; STEPHAN, O. Heat Treatment Effect on the Physical Properties of Cobalt Doped TiO₂ Sol–Gel Materials. *Materials Characterization*, 85, p. 1-12, 2013.

SAYILKAN, F. and EMRE, F.B. Characterization and Photocatalytic Properties of TiO₂/Chitosan Nanocomposites Synthesized by Hydrothermal Process. *Turkish Journal of Chemistry*, 40, p. 28- 37, 2016. doi:10.3906/kim-1407-7.

ŠĆEPANOVIĆ, M.J.; GRUJIĆ-BROJČIN, M.; DOHČEVIĆ-MITROVIĆ, Z.D.; POPOVIĆ, Z.V. Characterization of Anatase TiO₂ Nanopowder by Variable-Temperature Raman Spectroscopy, *Science of Sintering*, 41, p. 67-73, 2009.

SCHNEIDER, P.; HUDEC, P.; SOLCOVA, O. Pore-Volume and Surface Area in Microporous–Mesoporous Solids, *Microporous and Mesoporous Materials*, 115, p. 491-496, 2008.

SELMAN, A. M.; HASSAN, Z.; HUSHAM, M. Structural and photoluminescence studies of rutile TiO₂ nanorods prepared by chemical bath deposition method on Si substrates at different pH values, *Measurement*, 56, p. 155-162, 2014.

SHAMSUDIN, I. J.; AHMAD, A.; HASSAN, N. H.; KADDAMI, H. Bifunctional Ionic Liquid in Conductive Biopolymer Based on Chitosan For Electrochemical Devices Application, *Solid State Ionics*, 278, p. 11-19, 2015.

SHAN, A.Y.; GHAZI, T.I.M.; RASHID, S.A. Immobilisation of Titanium Dioxide Onto Supporting Materials in Heterogeneous Photocatalysis: A Review, *Applied Catalysis A: General*, 389, p.1-8, 2010.

SHAO, Y.; CAO, C.; CHEN, HE, M.; FANG, J.; CHEN, J.; LI, X.; LI, D. Investigation of Nitrogen Doped and Carbon Species Decorated TiO₂ with Enhanced Visible Light Photocatalytic Activity by Using Chitosan. *Applied Catalysis B: Environmental*, 179, p. 344-351, 2015.

SIGNINI, R. and CAMPANA FILHO, S. P. Purificação e Caracterização de Quitosana Comercial, *Polímeros*, 8, 4, p. 63- 68, 1998.

SILVA, S.S; MAGALHÃES, F.; SANSIVIERO, M.T.C. Nanocompósitos Semicondutores ZnO/TiO₂. Testes Fotocatalíticos, *Química Nova*, 33, p. 85-89, 2010.

SLIMEN, H.; A. HOUAS; J. P. NOGIER, J. Elaboration of Stable Anatase TiO₂ through Activated Carbon Addition with High Photocatalytic Activity under Visible Light, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 221, p. 13-21, 2011.

SPELTINI, A.; STURINI, M.; MARASCHI, F.; DONDI, D.; FISOGNI, G.; ANNOVAZZI, E.; PROFUMO, A.; BUTTAFAVA, A. Evaluation of UV-A and Solar Light Photocatalytic Hydrogen Gas Evolution from Olive Mill Wastewater. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40, p. 4303-4310, 2015.

SPELTINI, A.; STURINI, M.; MARASCHI, F.; DONDI, D.; SERRA, A.; PROFUMO, A.; BUTTAFAVA, A.; ALBINI, A. Swine Sewage as Sacrificial Biomass for Photocatalytic Hydrogen Gas Production: Explorative Study, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, p. 11433-11440, 2014.

STRATAKI, N.; BEKIARI, V.; KONDARIDES, D.I.; LIANOS, P. Hydrogen Production by Photocatalytic Alcohol Reforming Employing Highly Efficient Nanocrystalline Titania Films. *Applied Catalysis B: Environmental*, 77, p. 184-189, 2007.

SUGA, M.; ASAHINA, S.; SAKUDA, Y.; KAZUMORI, H.; NISHIYAMA, H.; NOKUO, T.; ALFREDSSON, V.; KJELLMAN, T.; STEVENS, S.M.; CHO, H.S.; CHO, M.; HAN, L.; CHE, S.; ANDERSON, M.W.; SCHÜTH, F.; DENG, H.; YAGHI, O. M.;

LIU, Z.; JEONG, H.Y.; STEIN, A.; SAKAMOTO, K.; RYOO, R.; TERASAKI, O. Recent Progress in Scanning Electron Microscopy for the Characterization of Fine Structural Details of Nano Materials, *Progress in Solid State Chemistry*, 42, p. 1-21, 2014.

SUN, O.; HU, X.; ZHENG, S.; SUN, Z.; LIU, S.; LI, H Influence of Calcination Temperature on the Structural, Adsorption and Photocatalytic Properties of TiO₂ Nanoparticles Supported on Natural Zeolite, *Powder Technology*, 274, p. 88-97, 2015.

SUZUKI, M. Identifying Roles of International Institutions in Clean Energy Technology Innovation and Diffusion in the Developing Countries: Matching Barriers with Roles of the Institutions, *Journal of Cleaner Production*, 98 p. 229-240, 2015.

TABOADA, E.; ANGURELL, I.; LLORCA, J. Dynamic Photocatalytic Hydrogen Production from Ethanol–Water Mixtures in an Optical Fiber Honeycomb Reactor Loaded with Au/TiO₂, *Journal of Catalysis*, 309, p. 460-467, 2014.

UDOMSIRICHAKORN, J. and SALAM, P. A. Review of Hydrogen-Enriched Gas Production from Steam Gasification of Biomass: The Prospect of CaO-Based Chemical Looping Gasification, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 30, p. 565-579, 2014.

UVAROV, V. and POPOV, I. Metrological Characterization of X-ray Diffraction Methods at Different Acquisition Geometries for Determination of Crystallite Size in Nano-Scale Materials, *Materials Characterization*, 85, p. 111-123, 2013.

VIGNE, M.; VAYSSIÈRES, J.; LECOMTE, P.; PEYRAUD, J.P. Evaluating the Ability of Current Energy Use Assessment Methods to Study Contrasting Livestock Production Systems, *Journal of Environmental Management*, 112, p. 199-212, 2012.

WALTER, M.G.; WARREN, E.L.; MCKONE, J.R.; BOETTCHER, S.W.; MI, Q.; SANTORI, E.A.; LEWIS, N.S. Solar Water Splitting Cells, *Chemical Reviews*, 110, p. 6446-6473, 2010.

WANG, B.; ZHANG, G.; LENG, X.; SUN, Z.; ZHENG, S. Characterization and Improved Solar Light Activity of Vanadium Doped TiO₂/Diatomite Hybrid Catalysts, *Journal of Hazardous Materials*, 285, p. 212-220, 2015.

WANG, Q.; AN, N.; BAI, Y.; HANG, H.; LI, J.; LU, X.; LIU, Y.; WANG, F.; LI, Z.; LEI, Z. High Photocatalytic Hydrogen Production from Methanol Aqueous Solution Using the Photocatalysts CuS/TiO₂, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, p. 10739-10745, 2013.

WANG, Y.; HE, Y.; LAI, Q.; FAN, M. Review of the Progress in Preparing Nano TiO₂: An Important Environmental Engineering Material, *Journal of Environmental Sciences*, 26, p. 2139-2177, 2014.

WEI, P.; LIU, J.; LI, L. Effect of Pt Loading and Calcination Temperature on the Photocatalytic Hydrogen Production Activity of TiO₂ Microspheres, *Ceramics International*, 39, p. 5387-5391, 2013.

WITON, T.; PERMSIRIVANICHA, T.; CHAREONPANICH, M. Chitosan-Assisted Combustion Synthesis of CuO–ZnO Nanocomposites: Effect of pH and Chitosan Concentration. *Ceramics International*, 39, p. 3371-3375, 2013a.

WITON, T.; PERMSIRIVANICHA, T.; DONPHAI, W.; JAREE, A.; CHAREONPANICH, M. CO₂ Hydrogenation to Methanol Over Cu/Zno Nanocatalysts Prepared Via a Chitosan-Assisted Co-Precipitation Method. *Fuel Processing Technology*, 116, p. 72-78, 2013b.

WU, H.; MA, J.; ZHANG, C.; HE, H. Effect of TiO₂ Calcination Temperature on the Photocatalytic Oxidation of Gaseous NH₃, *Journal of Environmental Sciences*, 26, p. 673-682, 2014.

XIAO, P.; GUO, L.; ZHANG, X.; ZHU, C.; MA, S. Continuous Hydrogen Production by Biomass Gasification in Supercritical Water Heated by Molten Salt Flow: System Development and Reactor Assessment, *International Journal of Hydrogen Energy*, 30, p. 12927-12937, 2013.

YANG, D.; LI, J.; JIANG, Z.; LU, L.; CHEN, X. Chitosan/TiO₂ Nanocomposite Pervaporation Membranes for Ethanol Dehydration, *Chemical Engineering Science*, 64, p. 3130-3137, 2009.

ZHANG, W.; LI, Y.; WANG, C.; WANG, P.; WANG, Q.; WANG, D. Mechanisms of Simultaneous Hydrogen Production and Estrogenic Activity Removal from secondary Effluent Though Solar Photocatalysis. *Water Research*, 47, p. 3173-3182, 2013.

ZHANG, X.; SUN, Y.; CUI, X.; JIANG Z. Carbon-Incorporated TiO₂ Microspheres: Facile Flame Assisted Hydrolysis of Tetrabutyl Orthotitanate and Photocatalytic Hydrogen Production, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, p. 1356-1365, 2012.

ZHANG, X.; ZHAO, X.; SU, H. Degradation Characteristic of TiO₂-Chitosan Adsorbent on Rhodamine B and Purification of Industrial Wastewater, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 28, 5, p. 1241-1246, 2011.

ZHANG, Y. B.; FENG, X. J.; JIANG, L. Synthesize TiO₂ Microspheres Self-Assembled from Nanorods Via Hydrothermal Treatment, *Science in China Series B: Chemistry*, 50, 2, p. 175-178, 2007.

ZHU, K.R.; ZHANG, M.S.; CHEN, Q.; YIN, Z. Size and Phonon-Confinement Effects on Low-Frequency Raman Mode of Anatase TiO₂ Nanocrystal. *Physics Letters A*, 340 p. 220-227, 2005.

ZUBIETA, C. E.; MESSINA, P. V. ; LUENGO, C.; DENNEHY, M.; PIERONI, O.; SCHULZ, P. C. Reactive Dyes Remotion by Porous TiO₂-Chitosan Materials, *Journal of Hazardous Materials*, 152, p. 765-777, 2008.

ANEXO A

A quantificação de H₂ na condição II foi realizada através das áreas de picos cromatográficos do H₂, calculando a quantidade de matéria (n) de hidrogênio produzido por comparação com um padrão de calibração contendo 5,0% H₂/Ar White Martins, através da equação:

$$n_{H_2} = \left(\frac{Pico_{H_2} \times 0,05}{Pico \text{ Padrão} \times \text{Fator de diluição}} \right) \times \left(\frac{\text{Volume hadspace}}{22,4L} \right)$$

Onde:

0,05 = concentração do gás H₂ no padrão

22,4 L = volume molar do gás nas condições normais de pressão e temperatura (CNTP)

O Fator de Diluição é determinado fazendo-se sucessivas injeções do Padrão (H₂ 5%).

| 10Ni6QTP350 | | | | |
|--------------------------|-------------------|-----------------|---------------|-----------------------|
| pico padrão | 1516906,8 | | | |
| horas de radiação | fator de diluição | área da amostra | micromol | micromol/gcatalisador |
| 1 | 1 | 2192,6 | 0,2581145488 | 2,581145 |
| 2 | 0,939710 | 56909,6 | 7,1292664400 | 71,292664 |
| 3 | 0,887906 | 96778,8 | 12,8311653779 | 128,311654 |
| 4 | 0,839643 | 137536,7 | 19,2831007226 | 192,831007 |
| 5 | 0,795413 | 174817,7 | 25,8729478719 | 258,729479 |
| Teste de Diluição | | | | |
| injeções | H2 | | | |
| 1 | 1257445,1 | | | |
| 2 | 1181633,5 | | | |
| 3 | 1116493,6 | | | |
| 4 | 1055805,3 | | | |
| 5 | 1000187,9 | | | |
| 6 | 943659,7 | | | |
| 7 | 895041,1 | | | |