

UNIVERSIDADE TIRADENTES – UNIT

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS - PEP

**SÍNTESE DE TiO₂, HÍBRIDOS CELULOSE/TiO₂ E Pt/TiO₂ PARA A
PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO SOB LUZ SOLAR SIMULADA**

Autor: Ana Claudia de Melo Oliveira.

Orientadores: Prof^o. Renan Tavares Figueiredo, D.Sc.

Prof^a. Silvia Maria Egues Dariva, D.Sc.

Rufino Manuel Navarro Yerga, D.Sc.

ARACAJU, SE - BRASIL

MARÇO DE 2017

SÍNTESE DE TiO₂, HÍBRIDOS CELULOSE/TiO₂ E Pt/TiO₂ PARA A PRODUÇÃO DE
HIDROGÊNIO SOB LUZ SOLAR SIMULADA

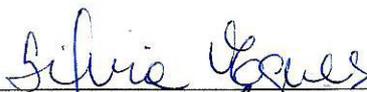
Ana Claudia de Melo Oliveira

TESE SUBMETIDA 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.

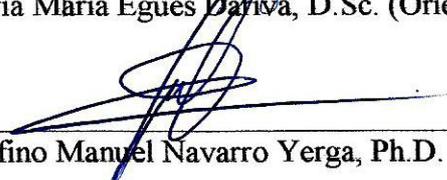
Aprovada por:



Renan Tavares Figueiredo, D.Sc. (Orientador/ITP/UNIT)



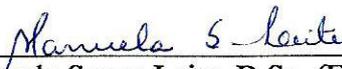
Silvia Maria Egues Daniva, D.Sc. (Orientador/ITP/UNIT)



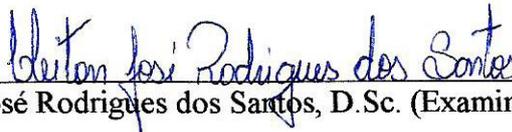
Rufino Manuel Navarro Yerga, Ph.D. (Orientador/ICP)



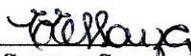
Eliane Bezerra Cavalcanti, D.Sc. (Examinador Interno//ITP/UNIT)



Manuela Souza Leite, D.Sc. (Examinador Interno//ITP/UNIT)



Cleiton José Rodrigues dos Santos, D.Sc. (Examinador Externo/UNIT/IFS)



Elayne Emília Santos Souza, D.Sc. (Examinador Externo/UNIT)

ARACAJU, SE - BRASIL

MARÇO DE 2017

FICHA CATALOGRÁFICA

O48s Oliveira, Ana Claudia de Melo
Síntese de TiO₂, híbridos celulose/TiO₂ e Pt/TiO₂ para a produção de hidrogênio sob luz solar simulada. / Ana Claudia de Melo Oliveira ; orientação [de] Prof. Dr. Renan Tavares Figueiredo, Dr. Rufino Manuel Navarro Yerga , Prof. Dr^a. Silvia Maria Egues Dariva. – Aracaju: UNIT, 2017.

121 p. il.: 30 cm

Inclui bibliografia.

Tese (Doutorado em Engenharia de Processos)

1. Celulose. 2. TiO₂. 3. Pt. 4. Hidrogênio. 5. Etanol I. Dariva, Silvia Maria Egues. (orient.). II. Figueiredo, Renan Tavares. (orient.). III. Yerga, Rufino Manuel Navarro. (orient.). IV. Universidade Tiradentes. V. Título.

CDU: 66.013.6

"Tudo posso naquele que me fortalece"

Filipenses 4.13

Agradecimentos

Primeiramente a Deus, por todos os dias da minha existência e por me permitir enfrentar mais esse desafio.

Ao meu noivo, Henrique Nunes Santana, por ter me incentivado em todos os momentos.

Aos meus pais, Ana Ruth e José Genilco, pela educação e todo o suporte necessário. As minhas irmãs Cândida, Carliana e Gizelle pelo companheirismo e amizade que temos umas pelas outras.

Aos Professores do programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, pelos ensinamentos ministrados que serviram como embasamento para o desenvolvimento deste trabalho. Em especial ao professor Dr. Renan Tavares Figueiredo e a professora Dr^a. Silvia Maria Egues Dariva, pelos quais tenho admiração e respeito.

A banca examinadora de qualificação e defesa (Prof^a. Dr^a. Eliane B. Cavalcanti, Prof^a. Dr^a. Manuela S. Leite, Prof^a. Dr^a. Elayne Emília S. Souza e Prof^o. Dr. Cleiton José R. dos Santos) pelas contribuições valiosas.

Ao Pesquisador Ph.D. Dr. Rufino Manuel Navarro Yerga, pela oportunidade em participar do projeto de colaboração COOPA20083 e CAM S2013 / MAE-288, entre Brasil e Espanha no Instituto de Catálise e Petroleoquímica (ICP-CSIC) em Madri, obrigada pelos grandes ensinamentos adquiridos durante o período de realização dos experimentos (9 meses). Gostaria de agradecer também a toda equipe do ICP, em especial à Dr^a. Inmaculada Murillo Leo, Erika Soto Morillo e Dr^a. Noélia Mota, as quais me auxiliaram nos experimentos e sempre foram amáveis comigo.

Aos meus colegas, amigos (LCEM-ITP). Em especial gostaria de agradecer a Marluce, Iraí, Luma, Vanina e Ingrid, os quais sempre me incentivaram e ajudaram no laboratório.

Ao Instituto Federal de Sergipe (IFS), por me conceder o afastamento para a realização do doutorado.

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.

SÍNTESE DE TiO₂, HÍBRIDOS CELULOSE/TiO₂ E Pt/TiO₂ PARA A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO SOB LUZ SOLAR SIMULADA

Ana Claudia de Melo Oliveira

O hidrogênio é obtido principalmente pela utilização de recursos não renováveis ou processo de alto consumo de energia, que não são nem ecológicos e nem econômicos. Portanto, há um grande interesse no desenvolvimento de métodos sustentáveis e econômicos para a produção de hidrogênio. A produção de hidrogênio solar a partir de soluções aquosas de etanol envolvendo processos fotocatalíticos em materiais semicondutores é progressivamente investigada como uma forma promissora de geração de hidrogênio de forma sustentável. Dentre os semicondutores ativos relatados para este processo, destaca-se o TiO₂, devido à sua estabilidade fotoquímica, não toxicidade e baixo custo. Contudo, o TiO₂ não é fotoativo sob iluminação na região visível. Uma maneira de melhorar a resposta do TiO₂ à luz visível pode ser por sua hibridação com materiais que absorve na faixa visível e a dopagem de metais de transição ou íons não metálicos, bem como a deposição de metais nobres. Seguindo esta estratégia, este trabalho propõe o estudo experimental de sistemas híbridos baseados em TiO₂ com celulose microcristalina (MCC), alcoólise de TiF₄ sob condições solvotérmicas e via fotodeposição com platina a partir de soluções aquosas de etanol sob luz visível. Os fotocatalisadores foram caracterizados por Análise química elementar (CHNS), Análise Termogravimétrica (TGA), Medidas de adsorção e dessorção de N₂ (BET), Difração de raios X (DRX), Espectroscopia de Refletância Difusa (UV-Vis), Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Os resultados experimentais mostram que a carga de celulose no TiO₂ influencia suas propriedades físico-químicas e sua fotoatividade na produção de H₂ a partir de etanol sob luz visível. Os híbridos MCC/TiO₂ em sua maioria apresentaram um aumento significativo na fotoatividade em relação ao alcançado com o TiO₂ puro. As taxas de produção de H₂ dependem da cobertura de celulose em híbridos de MCC/TiO₂, obtendo-se melhor fotoatividade do híbrido formado com carga intermediária de MCC com produção de 0,59 μmolH₂. Já para o método solvotermal associado

ao método de fotodeposição com Pt, observou-se que a adição de 0,5 wt.% Pt promoveu aumento na atividade de H₂ com produção de 25,68 μmolH₂, ocasionando absorção de uma fração superior de fótons sob luz solar simulada.

Palavras-chave: Celulose, TiO₂, Pt, hidrogênio, etanol.

Abstract of the Thesis presented to the Process Engineering Graduate Program of Universidade Tiradentes as a partial fulfilment of the requirements for the degree of Doctorate of Engineering Processes (D.Sc.).

SYNTHESIS OF TiO₂, TiO₂/CELLULOSE HYBRIDS AND Pt/TiO₂ FOR HYDROGEN PRODUCTION UNDER SIMULATED SUNLIGHT

Ana Claudia de Melo Oliveira

Hydrogen is mainly obtained by the use of non-renewable resources or high energy consumption process, which they are neither ecological nor economical. Therefore, there is a great interest in the development of sustainable and economic methods for the production of hydrogen. The production of solar hydrogen from aqueous solutions of ethanol involving photocatalytic processes in semiconductor materials is progressively investigated as a promising way to generate of hydrogen in a sustainable way. Among the active semiconductors reported for this process, those based on TiO₂ stands out due to their photochemical stability, non-toxicity and low cost. However, TiO₂ is not photoactive under lighting in the visible region. One way of improving the response of TiO₂ to visible light may be by its hybridization with materials that absorb in the visible range and the doping of transition metals or non-metallic ions, as well as the deposition of noble metals. Following this strategy, this work proposes the experimental study of hybrid systems based on TiO₂ with microcrystalline cellulose (MCC), alcoholysis of TiF₄ under solvothermic conditions and via photodeposition of platinum from aqueous solutions of ethanol under visible light. The photocatalysts were characterized by elemental Analysis (CHNS), thermo-gravimetric (TGA), N₂ adsorption-desorption isotherms (BET), X-ray Diffraction (XRD), Diffuse Reflectance Spectroscopy (UV-Vis), Fourier transform infrared spectrometry (FTIR) and Scanning Electron Microscopy (SEM). The experimental results show that the charge of non-TiO₂ cellulose influences its physico-chemical properties and its photoactivity in the production of H₂ from ethanol under visible light. MCC/TiO₂ hybrids in their majority showed a significant increase in the photoactivity in relation to reached without bare TiO₂. The rates of H₂ production depend on the cellulose coverage in MCC/TiO₂ hybrids, resulting in better photoactivity of the hybrid formed with intermediate loading of MCC with production of 0.59 μmolH₂. Already for the solvothermic method associated with the photodeposition method with Pt, it was observed that the addition

of 0.5 wt% Pt promoted an increase in the activity of H₂ with production of 25.68 μmolH₂, causing absorption of a higher fraction of photons under simulated sunlight.

Keywords: Cellulose, TiO₂, Pt, hydrogen, ethanol.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	1
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 OBJETIVOS.....	3
1.1.1 Objetivo Geral.....	3
1.1.2 Objetivos Específicos.....	3
1.2 ESTRUTURA DA TESE.....	4
CAPÍTULO 2	5
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 HIDROGÊNIO.....	5
2.1.1 Métodos de produção de hidrogênio.....	6
2.2 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA.....	10
2.2.1 Histórico da fotocatalise heterogênea.....	11
2.2.2 Princípio e mecanismo da fotocatalise.....	12
2.3 DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS DE FOTOCATALISADORES/POLÍMEROS.....	18
2.3.1 Dióxido de titânio (TiO ₂).....	18
2.3.2 Celulose microcristalina (MCC).....	22
2.3.2.1 Solubilização/Dissolução da celulose.....	23
2.3.3 Celulose/Dióxido de titânio.....	26
2.4 MÉTODO SOLVOTÉRMICO	28
2.5 CIMÁTICA	30
2.5.1 Instrumento musical utilizado.....	31
2.6 SONOCATÁLISE	33
2.7 TESTES FOTOCATALÍTICOS PARA A PRODUÇÃO DE H ₂ VIA REFORMA DE ETANOL.....	36
CAPÍTULO 3	38
3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICA E SISTEMA FOTOCATALÍTICO	38
3.1 ANÁLISE QUÍMICA ELEMENTAR (CHNS).....	38
3.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA).....	39
3.3 ANÁLISE TEXTURAL POR ADSORÇÃO DE N ₂ (BET).....	39
3.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX).....	40
3.5 ESPECTROSCOPIA DE REFLETÂNCIA DIFUSA UV- VISÍVEL (DRS).....	42
3.6 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	43
3.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	44
3.8 SISTEMA FOTOCATALÍTICO.....	44
3.8.1 Medidas de atividade fotocatalítica.....	45
CAPÍTULO 4	47
4. ARTIGO I: A INFLUÊNCIA DO SOM NA FOTOATIVIDADE DO TiO₂ PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO SOB LUZ SOLAR SIMULADA	47
4.1 CONSTRUÇÃO DA CÂMARA DE PREPARAÇÃO.....	47
4.2 ISOLAMENTO ACÚSTICO DA CÂMARA DE PRECIPITAÇÃO.....	51
4.3 CONDIÇÕES DE TEMPERATURA, AGITAÇÃO E CONTROLE DO PH NOS EXPERIMENTOS.....	51
4.4 FONTE SONORA.....	52
4.5 PREPARAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES.....	52
4.6 CARACTERIZAÇÃO DO SOM.....	54
4.7 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	55
4.7.1 Análise Termogravimétrica (TG/DTA).....	55
4.7.2 Análise textural por adsorção de N ₂ (BET).....	56
4.7.3 Difração de raios X (DRX).....	58
4.7.4 Espectroscopia de refletância difusa UV- visível (DRS).....	60
4.7.5 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR).....	61

4.7.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	62
4.7.7 Atividade fotocatalítica.....	63
CAPÍTULO 5	65
5. ARTIGO II: O EFEITO DA CARGA DE CELULOSE NA FOTOATIVIDADE DE HÍBRIDOS CELULOSE/TiO₂ PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO SOB LUZ SOLAR SIMULADA.....	65
5.1 INTRODUÇÃO.....	65
5.2 EXPERIMENTAL.....	67
5.2.1 Preparação dos fotocatalisadores.....	67
5.2.2 Caracterização dos fotocatalisadores.....	68
5.2.3 Medidas fotocatalíticas.....	69
5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	70
5.3.1 Análise química e textural.....	70
5.3.2 Difração de raios X (DRX).....	73
5.3.3 Espectroscopia de Refletância Difusa de UV-Vis (DRS).....	74
5.3.4 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	76
5.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	77
5.3.6 Atividade fotocatalítica.....	79
5.3.7 Fotoatividade versus estrutura dos híbridos MCC/TiO ₂	79
CAPÍTULO 6	81
6. ARTIGO III: SÍNTESE DE FOCATALISADORES TiO₂ E Pt/TiO₂ PELO MÉTODO SOLVOTERMAL E FOTODEPOSIÇÃO PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DO ETANOL SOB LUZ SOLAR SIMULADA.....	81
6.1 INTRODUÇÃO.....	81
6.2 EXPERIMENTAL.....	82
6.2.1 Materiais.....	82
6.2.2 Preparação dos fotocatalisadores.....	83
6.2.3 Caracterização dos fotocatalisadores.....	85
6.2.4 Medidas fotocatalíticas.....	85
6.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	86
6.3.1 Difração de raios X (DRX).....	86
6.3.2 Espectroscopia de Refletância Difusa de UV-Vis (DRS).....	87
6.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	88
6.3.4 Atividade fotocatalítica.....	90
CAPÍTULO 7	91
7. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS.....	91
CAPÍTULO 8	94
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	94
ANEXOS	106

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Métodos de produção de hidrogênio.....	6
Figura 2: Reações básicas da reforma a vapor do etanol.....	8
Figura 3: Estados eletrônicos dos metais, semicondutores e isolantes.....	10
Figura 4: Mecanismo simplificado para a fotoativação de um semicondutor.....	13
Figura 5: Band gap (eV) e potenciais redox para vários semicondutores.....	15
Figura 6: Técnicas de caracterização de catalisadores.....	18
Figura 7: Estruturas cristalinas de TiO ₂ em diferentes fases: (a) anatásio, (b) rutilo, (c) brookita e (d) TiO ₂	19
Figura 8: Aplicações do fotocatalisador TiO ₂	21
Figura 9: Tigelas de quartzo.....	32
Figura 10: Faixas de frequência do som.....	33
Figura 11: Representação esquemática do tamanho de partícula na curva de difração.....	41
Figura 12: Espectro UV-visível do catalisador TiO ₂ anatase $h\nu$ [eV] vs $\alpha \cdot h\nu(eV)^2$	43
Figura 13: Reator fotocatalítico.....	45
Figura 14: Esquema da Câmara de precipitação.....	49
Figura 15: Partes constituintes da Câmara de precipitação: (a) Câmara de preparação; (b) Vista de cima da Câmara; (c) Corpo duplo e (d) Amplificador de áudio e MP4.....	50
Figura 16: Instrumentos utilizados: (a) Tigela de quartzo e (b) Mesa de som.....	54
Figura 17: Espectros de frequência do instrumento/canto utilizados: (a) Tigela de quartzo e (b) Canto harmônico.....	55
Figura 18: Perfis das curvas de TG/DTA das amostras com TiO ₂	56
Figura 19: Isotermas de adsorção e dessorção N ₂ e BJH – Método de Precipitação: (a) TiO ₂ 200 e 350; (b) TiO ₂ -CH 200 e 350; (c) TiO ₂ -TQ 200 e 350.....	58
Figura 20: Difratogramas das amostras de TiO ₂ : (a) TiO ₂ ; (b) TiO ₂ 350; (c) TiO ₂ -CH 350; (d) TiO ₂ -TQ 350; (e) TiO ₂ 200; (f) TiO ₂ -CH 200 e (g) TiO ₂ -CH 350.....	59
Figura 21: Espectros de infravermelho das amostras de TiO ₂	61
Figura 22: Micrografias Eletrônica de Varredura das amostras de TiO ₂ : (a) TiO ₂ 200; (b) TiO ₂ 350; (c) TiO ₂ -CH 200; (d) TiO ₂ CH 350; (e) TiO ₂ -TQ 200 e (f) TiO ₂ -TQ 350.....	62
Figura 23: Produção de H ₂ a partir de solução aquosa contendo etanol sobre TiO ₂	63
Figura 24: Esquema ilustrativo da preparação do TiO ₂ e dos híbridos MCC/TiO ₂ pelo método de precipitação e impregnação incipiente respectivamente.....	68
Figura 25: Curvas de TG-TPO correspondentes a MCC pura (a) e híbridos MCC/TiO ₂ (b).....	71

Figura 26: Isotermas de adsorção-dessorção N_2 (a) e as curvas de distribuição de tamanho de poro correspondentes (b) do TiO_2 e híbridos MCC/ TiO_2 : (■) TiO_2 ; (●) 0,5% MCC/ TiO_2 ; (▲) 1% MCC/ TiO_2 e (▼) 2% MCC/ TiO_2	72
Figura 27: Padrões DRX do TiO_2 e híbridos MCC/ TiO_2 (a) TiO_2 ; (b) 0,5% MCC/ TiO_2 ; (c) 1% MCC/ TiO_2 e (d) 2% MCC/ TiO_2 . (A = anatase).....	73
Figura 28: Espectros de refletância difusa UV-vis (a) e $(F(R).hv(eV))^2$ versus a energia de luz absorvida (b) TiO_2 puro e híbridos MCC/ TiO_2	75
Figura 29: Espectros FTIR: MCC (a) e híbridos MCC/ TiO_2 (b).....	77
Figura 30: Imagens MEV de MCC (a); TiO_2 puro (b) e híbridos MCC/ TiO_2 : 0,5% MCC/ TiO_2 (c); 1% MCC/ TiO_2 (d) e 2% MCC/ TiO_2 (e).....	78
Figura 31: Produção de H_2 a partir de solução aquosa contendo etanol sobre TiO_2 (□) e híbridos MCC/ TiO_2 : (▲) 0,5% MCC/ TiO_2 ; (■) 1% MCC/ TiO_2 ; (○) 2% MCC/ TiO_2	79
Figura 32: Esquema ilustrativo do método de fotodeposição com Pt das amostras 0,5 Pt/ TiO_2	84
Figura 33: Padrões DRX das amostras de TiO_2 : (a) TiO_2 185; (b) TiO_2 170 e (c) TiO_2	86
Figura 34: (a) Espectros UV-vis dos fotocatalisadores TiO_2 170; TiO_2 185 e 0,5% Pt/ TiO_2 e (b) $(F(R).hv(eV))^2$ versus energia de band gap.....	87
Figura 35: Imagens MEV das amostras de TiO_2 (a, b) TiO_2 170; (c, d) TiO_2 185 e (e) TiO_2	88
Figura 36: Imagens MEV das amostras de 0,5% Pt/ TiO_2 : (a, b) 0,5% Pt/ TiO_2 170; (c, d) 0,5% Pt/ TiO_2 185 e (e) 0,5% Pt/ TiO_2	89
Figura 37: Produção de hidrogênio a partir de uma solução aquosa contendo etanol sobre os fotocatalisadores TiO_2 e 0,5% Pt/ TiO_2 : (●) 0,5% Pt/ TiO_2 ; (□) TiO_2 170; (Δ) TiO_2 185 e (∇) TiO_2	90

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Marcos históricos dos estudos em Sonoquímica.....	34
Tabela 2: Referências utilizadas na produção de H ₂ via reforma de etanol.....	37
Tabela 3: Condições operacionais do sistema de reação.....	45
Tabela 4: Condições do cromatógrafo durante a calibração.....	46
Tabela 5: Reagentes utilizados no método de precipitação.....	52
Tabela 6: Nomenclatura das amostras pelo método de precipitação.....	54
Tabela 7: Dados da análise BET/BJH.....	57
Tabela 8: Tamanho do cristalito das amostras calcinadas pelo método de precipitação.....	58
Tabela 9: Padrão de difração de fase do TiO ₂ (Fonte: AMCSD database).....	59
Tabela 10: Energia de band gap e comprimento de onda dos fotocatalisadores.....	60
Tabela 11: Teores de Celulose nos híbridos MCC/TiO ₂ provenientes de dados de análise elementar e análise termogravimétrica.....	70
Tabela 12: Dados texturais (a partir de adsorção de N ₂) do TiO ₂ e híbridos MCC/TiO ₂	73
Tabela 13: Tamanho das partículas (DRX) e tamanho de band gap (UV-vis) de TiO ₂ e híbridos MCC/TiO ₂	75
Tabela 14: Range do tamanho dos aglomerados do TiO ₂ puro e híbridos MCC/TiO ₂ determinado por MEV.....	78
Tabela 15: Range do tamanho de partículas (DRX) dos fotocatalisadores TiO ₂	86
Tabela 16: Valores de band gap e comprimento de onda (UV-Vis) dos fotocatalisadores TiO ₂ e 0,5% Pt/TiO ₂	87
Tabela 17: Range do tamanho dos aglomerados dos fotocatalisadores determinados por MEV.....	89

1. INTRODUÇÃO

Os problemas decorrentes do aumento do uso de combustíveis fósseis e do desmatamento das florestas tropicais provocam aumento da poluição, aquecimento global e mudanças climáticas, implicando cada vez mais em desequilíbrios ambientais e impactos sociais negativos. Ante estas perspectivas, se faz imprescindível uma transição para sistemas energéticos alternativos, limpos, eficientes, sustentáveis e universais e paralelamente um programa de apoio à mudança dos hábitos sociais de consumo. Tecnicamente, para lograr este ambicioso objetivo, torna-se necessário desenvolver sistemas energéticos baseados no uso da energia solar, gravitacional e magnética. Neste cenário energético, o hidrogênio terá um papel importante devido às diferentes possibilidades de sua geração a partir de recursos renováveis, assim como a facilidade de sua conversão em calor ou potência sem gerar emissões contaminantes.

O TiO_2 é um semicondutor que apresenta algumas propriedades promissoras, como alto índice de refração e baixo coeficiente de absorção, dentre outras aplicações, tais como remediação ambiental, fabricação de papel, cerâmica, painéis solares, displays eletrônicos, etc (ZHOU *et al.*, 2007; CLARK, 2006; MESSINA e SCHULZ, 2006). O desempenho fotocatalítico do TiO_2 depende fortemente dos seguintes fatores: polimorfo (anatase rutilo ou brookite) de morfologia superficial e tamanho partícula. No entanto, o TiO_2 não é fotoativo sob iluminação de luz na região visível. O band gap do TiO_2 anatase é 3,2 eV, excitável apenas na região UV. Uma maneira de superar esta limitação pode encontrar-se na preparação de materiais que tornam excitável também na região visível.

Os principais objetivos dos sistemas de produção de hidrogênio devem residir nos princípios da Química Verde: (i) utilização de matérias primas provenientes de culturas agroecológicas e sustentáveis; (ii) desenvolvimento de sistemas de produção de hidrogênio ativos e seletivos que minimizem a formação de subprodutos não desejados (CO, metano, coque e acetaldeído) e que permitam superar os níveis de eficiência e durabilidade alcançados até agora, utilizando materiais ecológicos e facilmente recicláveis.

Neste contexto, o objetivo deste trabalho consiste em desenvolver processo e/ou tecnologia inovadora de preparação de fotocatalisadores híbridos orgânico-inorgânico com a finalidade de produzir hidrogênio em presença da luz solar simulada. Desta forma contribui para a transição do sistema energético atual baseado em combustíveis fósseis para um sistema energético baseado em H₂. Entre os compostos químicos a ser fonte de hidrogênio, a água e o bioetanol são as moléculas mais atrativas, levando em conta a possibilidade de produzir o etanol em grandes quantidades a partir de biomassa. A produção de hidrogênio a partir de bioetanol mediante o processo catalítico convencional de reforma com vapor de água já está quase estabelecido (NI *et al.*, 2007), entretanto a eficiência e durabilidade dos catalisadores desenvolvidos para estes processos são limitadas, o que dificulta a aplicação prática desta tecnologia.

Ao longo dos últimos anos foram realizados numerosos avanços na transformação e armazenamento da energia solar para a produção de hidrogênio a partir de bioetanol e água. Neste processo, foi estudada a utilização dos fótons do espectro solar em semicondutores capazes de produzir a oxidação de bioetanol e a redução da água assistidos por radicais hidroxilas (*OH) gerados na superfície dos sólidos.

Para aumentar a atividade e eficiência dos fotocatalisadores torna-se necessário um ajuste em suas propriedades eletrônicas e estruturais que permitam aumentar sua capacidade de absorção de luz visível e que facilitem a transferência dos vazios e elétrons até os centros de oxidação com redução superficial das espécies adsorvidas de bioetanol e água. As diferentes abordagens foram realizadas com o objetivo de conseguir fotocatalisadores ativos e eficientes com luz visível estando centradas fundamentalmente em: (i) síntese de fotocatalisadores ativos sob luz solar simulada, (ii) influência do som na síntese de fotocatalisadores pelo método de precipitação, (iii) o efeito da carga de celulose microcristalina no TiO₂ e (iii) estudo das condições satisfatórias para a síntese de fotocatalisadores pela metodologia solvotérmica e em seguida a realização da fotodeposição com platina para melhoria da atividade de hidrogênio.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

Preparar novos fotocatalisadores baseados em TiO_2 , celulose/ TiO_2 e Pt/TiO_2 por metodologias distintas, além de caracterizar e testar na reação de reforma fotocatalítica de etanol sob irradiação de luz solar simulada em condições de temperatura e pressão ambiente.

1.1.2 Objetivos Específicos

- (i) Montar a câmara de precipitação para preparo de catalisadores assistidos por ondas sonoras;
- (ii) Validar a metodologia de preparação de fotocatalisadores sobre a morfologia, a estrutura cristalina e as propriedades superficiais do TiO_2 ;
- (iii) Preparar fotocatalisadores via precipitação sob a ação do som utilizando ondas sonoras vibratórias;
- (iv) Preparar fotocatalisadores por metodologias distintas: precipitação/impregnação incipiente e solvotermal/fotodeposição;
- (v) Caracterizar os materiais preparados pelas técnicas de análise físico-químicas: Análise elementar (CHNS), Análise Termogravimétrica (TGA), Análise textural por adsorção de N_2 (BET/BJH), Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia de refletância difusa UV-visível (DRS), Análise de Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- (vi) Estudar o recobrimento do fotocatalisador sobre estruturas funcionalizadas de celulose a fim de preparar híbrido celulose-fotocatalisador com parâmetros controlados;
- (vii) Investigar detalhadamente a reação de oxidação fotocatalítica do etanol, assim como identificar os parâmetros físico-químicos que determinam a produção de H_2 na superfície dos semicondutores expostos à irradiação com luz solar.

1.2 Estrutura da Tese

A Tese apresenta-se dividida em oito capítulos conforme descrição a seguir. O primeiro capítulo apresenta a Introdução, que trata da relevância do tema a ser abordado na tese, objetivos gerais e específicos. O segundo capítulo traz a Revisão Bibliográfica, onde é feita uma abordagem sobre o Hidrogênio e seus métodos de produção, dando uma maior ênfase às reformas catalíticas, mecanismos das reações envolvidas e parâmetros do processo, aplicações energéticas do hidrogênio; processo da fotocatalise, bem como o fotocatalisador utilizado nesse processo, o dióxido de titânio (TiO_2) e o uso do TiO_2 com o biopolímero celulose, o qual atuará como promotor nesse processo, bem como uma explanação sobre o método solvotérmico em sínteses de catalisadores. No terceiro capítulo são apresentadas as técnicas de caracterizações físico-químicas dos fotocatalisadores e a descrição do sistema fotocatalítico utilizado na produção de hidrogênio.

O quarto capítulo apresenta a síntese, caracterizações e testes fotocatalíticos pelo método de precipitação sob influência sonora. No quinto capítulo é feita uma abordagem sobre o efeito da carga de celulose na fotoatividade de híbridos de celulose- TiO_2 pelo método de precipitação/impregnação incipiente para a produção fotocatalítica de hidrogênio a partir de etanol sob luz solar simulada. Já o sexto capítulo relata um estudo sobre as condições necessárias para a ocorrência hidrólise no proceso de síntese dos fotocatalisadores utilizando a metodologia solvotérmica e em seguida foi realizados testes com a incorporação do metal platina no TiO_2 pelo método de fotodeposição para a produção de hidrogênio.

No sétimo capítulo são apresentadas as conclusões e perspectivas futuras a partir do estudo realizado. E por fim, no oitavo capítulo são apresentadas as referências bibliográficas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste tópico será apresentado o estado da arte referente a produção de hidrogênio, em especial a revisão bibliográfica quanto a aplicação dos métodos de produção, reações básicas da reforma a vapor do etanol, sistemas híbridos (inorgânico-orgânico) TiO_2 /celulose e metodologia solvotérmica. Também, são apresentados alguns trabalhos sobre produção de hidrogênio via reforma fotocatalítica de etanol.

2.1 HIDROGÊNIO

Atualmente a economia global é quase que totalmente dependente dos combustíveis fósseis sendo parte integrante no nosso dia a dia. Como exemplo desta dependência energética pode citar os meios de transporte e as atividades industriais que geram nossos bens de consumo. Por causa do esgotamento das reservas petrolíferas e do acentuado impacto ambiental devido ao excessivo consumo de combustíveis fósseis, identifica-se como fonte de energia alternativa adequada e renovável o hidrogênio.

O gás hidrogênio é previsto como o futuro portador de energia, pois é renovável, não gera gases do efeito estufa, CO_2 na combustão, tem uma grande densidade de energia específica, e é facilmente conversível em eletricidade por células de combustível (PENNER, 2006). Industrialmente o hidrogênio é produzido a partir de combustíveis fósseis, porém, pode ser produzido a partir da biomassa por tecnologias estabelecidas (LI *et al.*, 2012; TAGHIZADEH e ABDOLLAHI, 2011; AGUILERA *et al.*, 2011; GUO *et al.*, 2009; TORRES *et al.*, 2008; e PENNER, 2006). Entretanto, com o desenvolvimento de novas tecnologias as fontes convencionais de energia serão eventualmente complementadas e parcialmente substituídas em um horizonte próximo por fontes alternativas tais como a energia solar, biomassa, hidrogênio e energia eólica, entre outras.

Algumas das vantagens da economia de hidrogênio podem ser resumidas como: (i) a segurança energética, reduzindo as importações de petróleo, (ii) a sustentabilidade, aproveitando as fontes de energias renováveis, (iii) menos poluição e melhor qualidade do ar

urbano, produzindo quase zero de carbono, hidrocarbonetos, e (iv) a viabilidade econômica para o mercado global de energia (ACAR e DINCER, 2014).

Uma das tecnologias renováveis mais promissoras para a produção de H₂ é a separação fotoquímica e fotocatalítica da água utilizando a energia solar. Novos desenvolvimentos tecnológicos na produção de hidrogênio solar estão sendo estudados, os quais irão fornecer soluções sustentáveis para os atuais problemas de gestão energética e ambiental. PENNER (2006) discutiu as tecnologias atuais, incluindo o processo fotocatalítico solar na produção de hidrogênio e seus aspectos econômicos. GUO *et al.*, (2009) revisaram alguns desenvolvimentos para a produção de hidrogênio solar. Eles consideram o dióxido de titânio ou titânia (TiO₂) como um dos fotocatalisadores promissores para a geração de hidrogênio devido à sua excelente resistência à corrosão química e fotoquímicos em ambientes aquosos agressivos e devido à sua atividade. Também é menos dispendioso do que muitos outros materiais foto-sensíveis (CARP, 2004).

2.1.1 Métodos de produção de hidrogênio

As energias eólica, solar e geotérmica podem contribuir para a produção do hidrogênio livre do carbono mais facilmente do que para a produção de eletricidade, mas elas simplesmente não possuem a densidade energética requerida para gerar as grandes quantidades de hidrogênio necessárias para sociedades plenamente industrializadas (ACAR e DINCER, 2014).

A Figura 1 apresenta os métodos de produção de hidrogênio estudados por ACAR e DINCER, 2014.

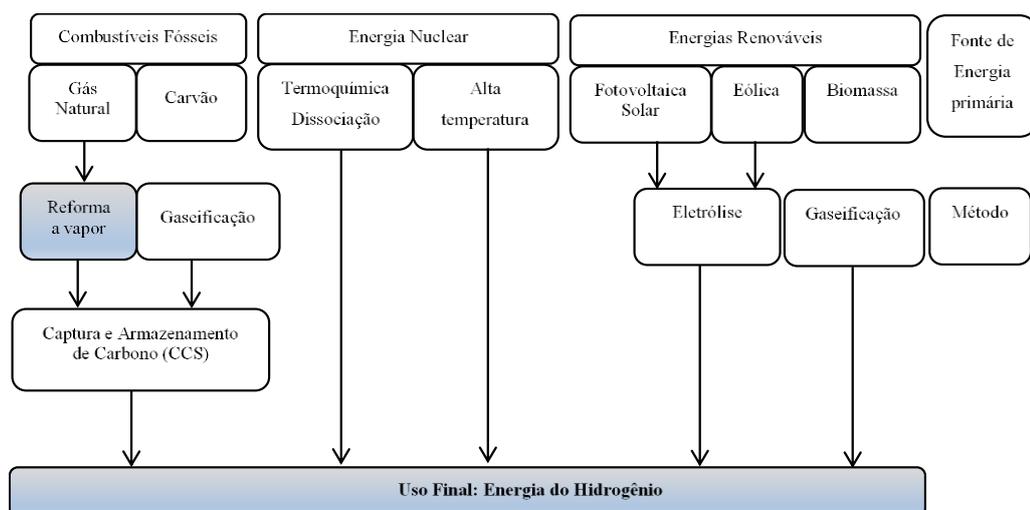


Figura 1: Métodos de produção de hidrogênio.

Fonte: Adaptado de ACAR e DINCER, 2014.

Diante dos métodos de produção de hidrogênio apresentados por ACAR e DINCER (2014) na Figura 1, a produção de hidrogênio a partir de combustíveis fósseis através da reforma a vapor é atualmente o método mais comum para produzir hidrogênio. Segundo FU *et al.* (2011) a reforma a vapor é um processo endotérmico, que ocorre na ausência de O₂ a uma faixa de temperatura de 550-800 °C e requer entrada de energia para iniciar a reação. O processo pode ser descrito como a Equação 1.1.



As principais matérias-primas utilizadas na produção de hidrogênio através da reforma a vapor são: gás natural, gasolina, metanol e etanol. Em escala industrial o principal processo de produção de hidrogênio é obtido pela reforma a vapor de gás natural (HOLLADAY *et al.*, 2009). Entretanto, destaca-se o etanol devido à sua origem renovável, como também pela viabilidade termodinâmica da reação de reforma do etanol para a produção de hidrogênio (BI *et al.*, 2007 e DENG *et al.*, 2008).

O etanol apresenta alguns benefícios: (i) o seu teor relativamente elevado de hidrogênio, (ii) boa disponibilidade e baixos custos de produção, (iii) fácil manuseio de transporte e armazenamento (iv) não-toxicidade, e (v) a possibilidade de distribuição em uma rede similar logística para estações de gás convencional. Entretanto, uma das razões mais importantes para a escolha do etanol é que ele pode ser produzido em grandes quantidades a partir de diversas fontes renováveis de biomassa (usinas de energia, resíduos de agroindústrias ou materiais de resíduos florestais) e, portanto, não aumenta o efeito estufa (VIZCAÍNO *et al.*, 2007).

O processo global de reforma a vapor de etanol não ocorre apenas em uma única etapa, o mesmo está associado a um grupo de etapas elementares que envolvem intermediários orgânicos, onde muitas reações parciais podem ocorrer dependendo das condições de reação e do catalisador. Segundo (VIZCAÍNO *et al.*, 2007) o mecanismo das principais reações inclui as rotas de desidrogenação ou desidratação (Figura 2).

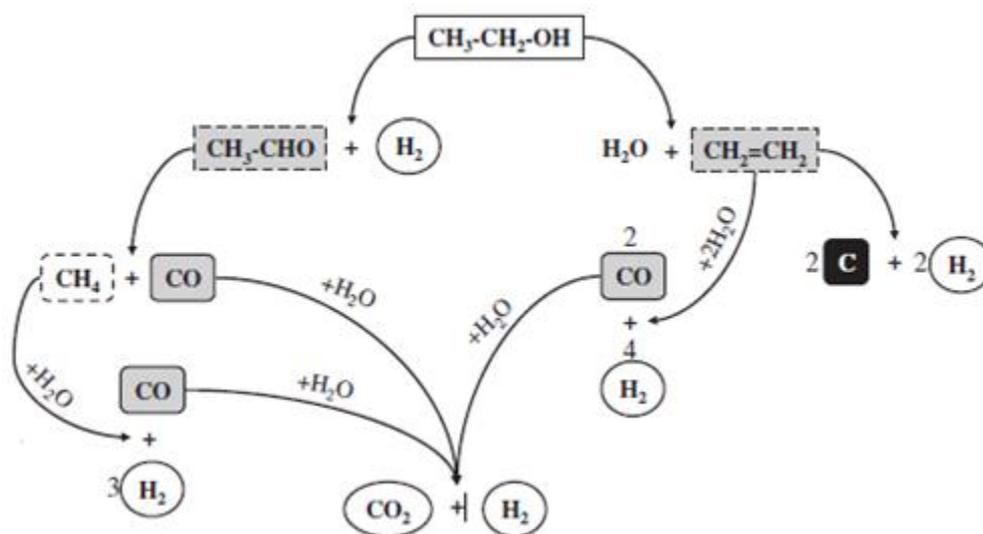


Figura 2: Reações básicas da reforma a vapor do etanol.

Fonte: Adaptado de ACAR e DINCER, 2014.

A Reação de desidrogenação produz acetaldeído como produto intermediário, Equação 1.2, o que pode favorecer a descarbonização do metano e do monóxido de carbono, Equação 1.3. O metano pode produzir hidrogênio e monóxido de carbono, Equação 1.4.



Por outro lado, a reação de desidratação produz etileno como produto intermediário, Equação 1.5, o qual é facilmente transformado em carbono que é depositado sobre a fase ativa provocando a desativação do catalisador, Equação 1.6. O etileno também pode reagir com a água em uma reação de reforma a vapor produzindo hidrogênio e CO (gás de síntese), Equação 1.7.



O monóxido de carbono gerado nas etapas acima mencionadas pode ser posteriormente transformado em CO₂ através da reação de troca água-gás, Equação 1.8, que produz mais hidrogênio.



Alguns metais suportados de Rh, Ru, Pd, Pt, Ni e Co são utilizados como catalisadores, exceto para as reações de decomposição e desidrogenação, a reação de coque de C₂H₄ resultando a partir da desidratação da C₂H₅OH também é observada durante o processo de reforma conforme a Equação 1.6, ocorrendo a desativação do catalisador pelo resultado de deposição do carbono. Os resultados divulgados indicam que a eficiência da alta produção de H₂ está relacionada com a quantidade de vapor, os catalisadores e as condições de reação (FU *et al.*, 2011).

O processo de reforma autotérmica é uma reação de oxidação parcial que pode ser executada de forma autotérmica sem a necessidade de calor externo, tornando o processo energeticamente eficiente. Este processo apresenta a vantagem de poder ser interrompido e recomeçado rapidamente, além de produzir maiores quantidades de H₂ do que a oxidação parcial em separado. Além disso, a reforma autotérmica consome menos oxigênio que a oxidação parcial. A Equação 1.9 pode ser descrita como:



Tal processo é executado em uma faixa de temperatura de 427-727 °C, utilizando catalisadores de metais nobres semelhantes ao do processo de reforma a vapor. O coque, que é facilmente formado sobre a superfície dos catalisadores pela polimerização de C₂H₄ no processo de reforma a vapor, pode ser grandemente inibido por este processo. Uma terceira abordagem de combinar as vantagens destes dois processos também foi desenvolvida pela alimentação tanto com vapor e quanto por O₂ (FU *et al.*, 2011), conforme a Equação 1.10:



Ambos os processos só são favorecidos em alta temperatura, que não são fáceis de manusear. Portanto, é altamente desejável estudar uma forma eficiente de evoluir H₂ a partir de bio-etanol bruto, sem a necessidade de desidratação. Segundo FU *et al.*, (2011) o processo de reforma fotocatalítica parece ser um bom caminho para assumir esta função, uma vez que pode

ser induzido por luz sob condições ambiente. Mais importante ainda a reação é fotocatalítica, não é restrita pelo teor de água, até que a proporção de água-etanol seja numa proporção tão elevada como 10:1.

O processo de reforma foi desenvolvido durante muito tempo para o tratamento de carboidratos, como glicose, sacarose, amido e celulose. Reforma fotocatalítica de etanol para produção de H₂ foi a primeira realizada sobre o metal suportado TiO₂ por KAWAI *et al.*, 1981. Alguns trabalhos relacionados foram relatados por outros autores nos anos subsequentes. Quase todas essas investigações foram baseadas em TiO₂. Um dos principais focos de pesquisa futura deve ser o desenvolvimento de novos materiais catalíticos.

2.2 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

A revisão da literatura tem mostrado que uma vasta gama de componentes orgânicos, tais como alifáticos, aromáticos, corantes e surfactantes podem ser completamente mineralizados por fotocatalise heterogênea. A maioria das aplicações para este processo estão preocupadas com água, purificação do ar, auto-limpeza de revestimentos/materiais para usos interiores e exteriores. O processo da fotocatalise heterogênea baseia-se na geração de pares elétrons-lacunas (e⁻/h⁺) quando materiais semicondutores são ativados pela luz com radiação de energia maior ou igual à da sua energia de *band gap*. O par elétron-lacuna fotogerado pode participar em diferentes reações redox que levam à formação de espécies reativas, isto é, os radicais hidroxilas que podem mediar a degradação dos componentes orgânicos. Neste processo a mineralização dos poluentes orgânicos em dióxido de carbono e ácidos minerais pode ser alcançada (SIMONSEN, 2014).

Ao contrário dos metais, que têm contínuos estados eletrônicos, semicondutores têm um vazio de energia onde há níveis de energia que estão disponíveis para promover a recombinação de um elétron e lacuna produzida por foto-ativação, conforme apresentado na Figura 3.

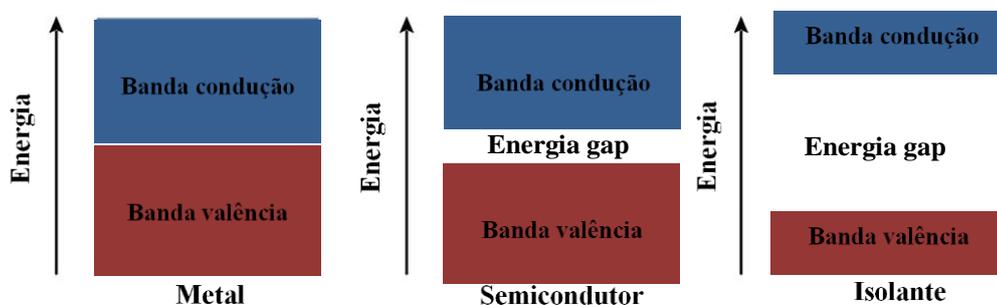


Figura 3: Estados eletrônicos dos metais, semicondutores e isolantes.

Fonte: Adaptado de SIMONSEN, 2014.

Os primeiros trabalhos sobre purificação da água usando fotocatalise com foco principalmente na fotomineralização de orgânicos dissolvidos em solução aquosa geralmente emprega o semicondutor na forma de uma suspensão de pó. O uso de TiO_2 em suspensão é eficiente devido à grande área de superfície do catalisador e na ausência de limitações de transferência de massa (as espécies estão perto da superfície do fotocatalisador). Para superar esses obstáculos, a imobilização do catalisador TiO_2 no fotoreator parece ser um passo importante de melhoria. O uso da fotocatalise heterogênea para o tratamento de água está começando a ser comercializado e sistemas diferentes já se encontra disponível no mercado (SIMONSEN, 2014).

2.2.1 Histórico da fotocatalise heterogênea

- **1938:** Primeiro relatório sobre foto-branqueamento de corantes com auxílio de irradiação UV/ TiO_2 . O branqueamento foi relatado por ser causado por espécies de oxigênio ativos gerados sobre a superfície de TiO_2 irradiada com UV. Neste relatório o TiO_2 foi reportado como um fotossensibilizador (GOODEVE e KITCHENER, 1938).
- **1956:** MASHIO *et al.* relataram a utilização de TiO_2 como fotocatalisador. Eles investigaram a oxidação de diferentes solventes orgânicos, tais como álcoois e hidrocarbonetos por irradiação UV dispersos em pós de TiO_2 . Em sua pesquisa concluiu-se que a atividade foi maior para a fase cristalina anatásio do que para a fase rutilo (KATO e MASHIO, 1956).
- **1972:** Fujishima e Honda descobriram a separação fotocatalítica da água em eletrodos de TiO_2 (FUJISHIMA e HONDA, 1972).
- **1977:** Primeiro relatório sobre o uso de TiO_2 na fotocatalise para a destruição de poluentes para purificação ambiental. Frank e Bard investigaram a redução de CN em água com a ajuda de uma suspensão de TiO_2 (FRANK e BARD, 1977).
- **1985:** Relatório do efeito antibacteriano fotocatalítico. Matsunaga *et al.* informaram que o TiO_2 fotoativado efetivamente pode matar *Lactobacillus acidophilus*, *Saccharomyces cerevisiae* e *Escherichia coli* (MATSUNAGA *et al.*, 1985).
- **1995:** Fujishima e colaboradores descobrem a superhidrofobicidade, propriedade do TiO_2 após a irradiação UV (FUJISHIMA *et al.*, 2000).
- **1997:** Superfícies de TiO_2 altamente hidrófilas com anti-embaciamento e propriedades de auto-limpeza são relatadas por WANG *et al.*, 1998.

Apesar do TiO_2 ser aplicado inicialmente na fotocatalise para tratamento de água, a atenção também tem sido direcionada para o tratamento do ar. A desintoxicação fotocatalítica

de compostos orgânicos voláteis é geralmente mais eficiente na fase gasosa comparada à fase líquida.

2.2.2 Princípio e mecanismo da fotocatalise

O vazio de energia que se estende a partir do topo da banda de valência para a parte inferior da banda de condução é chamado de *band gap*. Uma vez que a excitação ocorre em todo o espaço da banda, há tempo suficiente para a criação do par elétron-lacuna ser transferido para as espécies adsorvidas sobre a superfície do semicondutor (SIMONSEN, 2014).

Quando um semicondutor é irradiado com luz com intensidade de energia igual ou superior à energia de band gap, tem-se a promoção de um elétron (e_{BC}^-) para a banda de condução BC, deixando uma lacuna ou buraco (h_{BV}^+) na banda de valência, conforme apresentado na Equação 1.11. Estas lacunas atuam como agentes oxidantes muito fortes e os elétrons que foram promovidos à banda de condução atuam como agentes redutores bastante poderosos.



A Figura 4 ilustra a excitação de um elétron a partir da banda de valência para a banda de condução iniciada pela absorção de luz com energia igual a ou maior do que a energia de band gap do semicondutor. A recombinação do par elétron-lacuna ocorre em: na superfície ou na maior parte da partícula do semicondutor. A migração dos elétrons fotogerados para a superfície do semicondutor pode levar à redução de um receptor de elétron.

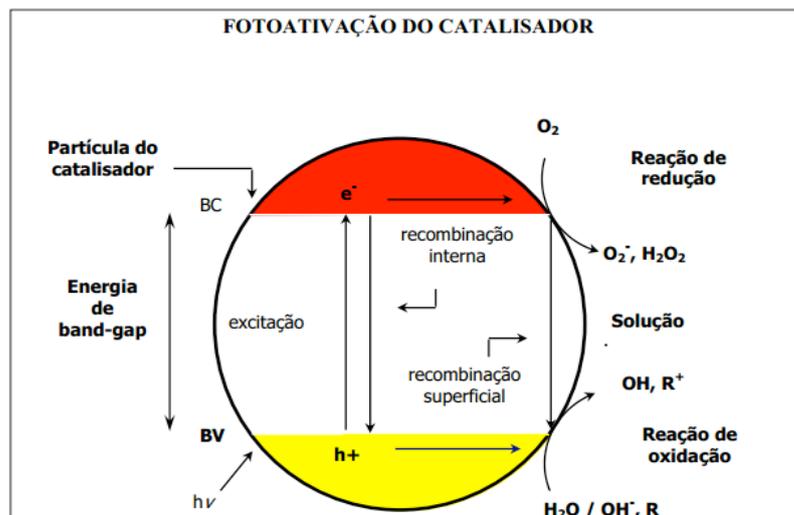


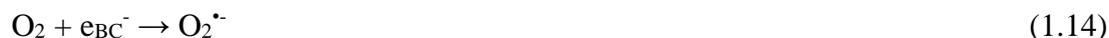
Figura 4: Mecanismo simplificado para a fotoativação de um semicondutor

Fonte: BAIRD, 2002.

A lacuna se comporta como carga positiva e pode desencadear reações de oxidação com a água e íons hidroxilas, formando radical hidroxila, altamente reativos (BAIRD, 2002), conforme apresentado nas Equações 1.12 e 1.13.



Por outro lado, o elétron gerado na BC pode realizar reações de redução com o O_2 , formando o íon radical superóxido $\text{O}_2^{\cdot-}$, como mostrado na Equação 1.14. Este radical $\text{O}_2^{\cdot-}$ reage com íons H^+ , produzindo o radical $\text{H}_2\text{O}^{\cdot}$ como pode ser visto na Equação 1.15.



A reação entre radicais $\text{H}_2\text{O}^{\cdot}$ leva à formação de peróxido de hidrogênio H_2O_2 e gás oxigênio O_2 (Equação 1.16). O radical $\text{O}_2^{\cdot-}$ reage também com radicais $\text{H}_2\text{O}^{\cdot}$, resultando na formação de íon HO^{2-} , conforme apresentado na Equação 1.17.



Segundo a Equação 1.18, o íon HO_2^- reage com o íon H^+ levando à formação de H_2O_2 .



O peróxido de hidrogênio formado durante as etapas representadas pelas Equações 1.16 e 1.18, reage então, com o elétron da BC e com o radical $\text{O}_2^{\bullet -}$, formando íons e radicais hidroxilas e gás oxigênio, conforme as Equações 1.19 e 1.20.



Os radicais hidroxilas, gerados durante todo o processo, são responsáveis pela degradação do componente orgânico. Esta degradação pode ocorrer por meio de abstração de hidrogênio, sendo que radicais orgânicos são gerados e desencadeiam uma série de reações entre si, além de incorporação do radical $\bullet\text{OH}$ na molécula, gerando instabilidade na mesma até a sua quebra. O resultado é a degradação total do substrato em CO_2 e água (BAIRD, 2002).

A eficiência de um processo fotocatalítico é medida como sendo o rendimento quântico, o qual é definido como o número de eventos que ocorrem por fóton absorvido (CARP, *et al.*, 2004), conforme Equação 1.21.

$$\phi = \frac{\text{Taxa de reação}}{\text{Taxa de absorção de radiação}} \quad (1.21)$$

Na fotocatalise heterogênea de semicondutores, a medição de ϕ é dificultada e frequentemente não é utilizado. A razão para isto é devido ao espalhamento da luz pela superfície do semicondutor. É usualmente admitido que toda a luz incidente é absorvida e, sendo assim, a eficiência é medida e considerada através de um rendimento quântico ‘aparente’. Tem sido relatado que a fração da luz dispersa ou refletida pela superfície do semicondutor pode ser entre 13% e 76% da intensidade de luz incidente (SIMONSEN, 2014).

Por esta razão, a eficiência fotônica é muitas vezes usada, a qual é mensurada pela razão entre a taxa de reação e a intensidade de luz incidente (Equação 1.22).

$$\delta = \frac{\text{Taxa de reação (moléculas/s)}}{\text{Intensidade de luz incidente (fótons/s)}} \quad (1.22)$$

De acordo com o mecanismo ilustrado na Figura 4, a eficiência fotônica global é determinada pela concorrência entre a recombinação e as armadilhas do par elétron-lacuna. Um aumento no tempo de vida dos pares elétrons-lacunas resulta em um rendimento quântico mais elevado (SIMONSEN, 2014).

A Figura 5 apresenta as posições energéticas das bandas de valência e de condução de alguns semicondutores e potenciais redox importantes para a fotocatalise.

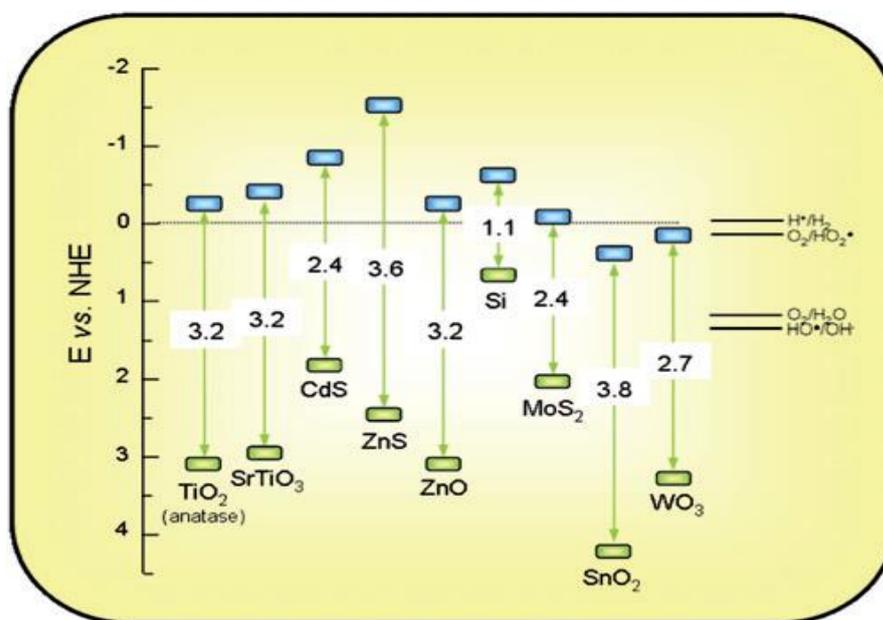


Figura 5: Band gap (eV) e potenciais redox para vários semicondutores.

Fonte: ALONSO *et. al.* (2009).

Observa-se que para a ocorrência da fotoredução de uma espécie, a banda de condução do semicondutor deve ser mais negativa que o potencial de redução. Assim como para a ocorrência da oxidação faz-se necessário que a banda de valência seja mais positiva que o potencial de oxidação da espécie química. Portanto, a energia mínima dos fótons requerida para conduzir esta reação será a diferença entre as energias do topo da banda de valência e da base da banda de condução (ALONSO *et al.*, 2009).

O *band gap* de diferentes semicondutores varia consideravelmente numa faixa de 2,2 - 3,2 eV, dessa forma, o comprimento de onda da luz necessária para a foto-atividade do semicondutor varia 564-388 nm. Em fotocatalise a ativação pela luz visível ocorre em (> 400

nm). Entretanto, pesquisas com o semicondutor sulfeto de cádmio CDs (≤ 517 nm) e outros de *band gap* baixo mostraram perda de atividade fotocatalítica depois de um período de tempo devido à fotocorrosão (oxidação do semicondutor). Em contraste, o TiO₂ foi encontrado para ser fotocataliticamente ativo, barato, não tóxico, quimicamente estável ao longo de uma larga faixa de pH, e não está sujeito a fotocorrosão. No entanto, o *band gap* do TiO₂ é de 3,2 eV (anatásio), correspondendo a um comprimento de onda de 388 nm, que se situa na região UV (SIMONSEN, 2014).

Os semicondutores são, portanto, capazes de atuar em diversos processos redox e entre eles, o de maior interesse neste trabalho, a produção de hidrogênio, por se apresentar como uma promissora fonte de energia alternativa, de alto valor agregado e de menor impacto ambiental, propondo assim o aproveitamento da energia solar.

Segundo SIMONSEN (2014), muitos esforços estão sendo realizados para obtenção de melhoria da atividade fotocatalítica do TiO₂, duas abordagens diferentes têm sido investigadas para aumentar a atividade fotocatalítica: (i) inibição da recombinação, aumentando assim a separação da carga e a eficiência do processo de fotocatalítico e (ii) o aumento da amplitude de resposta do comprimento de onda, ou seja, excitação da largura de banda dos semicondutores por luz visível.

A dopagem do semicondutor com vários íons metálicos pode levar a um reforço da eficiência dos sistemas fotocatalíticos devido a uma melhor separação de cargas. Além da dopagem de íon metálico em TiO₂, o mesmo foi usado para deslocar a absorção na região do visível. A extensão do deslocamento depende da quantidade e tipo de íons metálicos (V > Cr > Mn > Fe > Ni) (CARP *et al.*, 2004). Outra abordagem utilizada para induzir a ativação da luz visível é a substituição de oxigênio com N, C, S e Br, que leva a uma abertura de faixa estreitando em TiO₂.

De acordo com ERTL *et al.*, 2008, os estudos de catálise heterogênea podem ser agrupados em três níveis: Materiais, Desempenho do catalisador e Elucidação. A alta área superficial dos materiais catalíticos deve ser sintetizada com estruturas e texturas específicas, que designa as características como as dimensões de vários domínios de fase e os pormenores da estrutura do poro. Claramente, a síntese de materiais catalíticos deve ser guiada através de estudos detalhados de caracterização para determinar as estruturas composições e texturas dos materiais que foram preparados. Estes estudos de caracterização devem ser realizados após o catalisador ser submetido a várias etapas de tratamento.

É desejável realizar a maioria dos estudos de caracterização do catalisador sob condições de reação do processo catalítico real. De fato, as propriedades de um catalisador heterogêneo

são intrinsecamente de natureza dinâmica, e muitas vezes drasticamente estas propriedades mudam de acordo com as condições de reação (por exemplo, mudanças de fase, as reconstruções de superfície, alterações na superfície em relação à composição em massa, etc.) O nível principal da pesquisa e desenvolvimento de catalisadores heterogêneos envolve a quantificação do desempenho do catalisador (isso é conhecido como o Nível desempenho do catalisador). Estes estudos podem ser realizados de forma preliminar em uma ampla gama de materiais catalíticos (por exemplo, estudos de alto rendimento) para identificação de catalisadores promissores e as condições de reação para estudos posteriores (ERTL *et al.*, 2008).

Para efeitos de desenvolvimento do catalisador, provavelmente é suficiente trabalhar no nível de Materiais e o nível desempenho do catalisador. No entanto, a pesquisa sobre catálise heterogênea é descrita por estudos realizados em um terceiro nível - o nível Elucidação - onde os estudos foram concebidos para determinar a composição da superfície e a natureza dos sítios, a superfície do catalizador. De fato, uma das principais características desses estudos teóricos é a capacidade de prever como as propriedades de superfície dos catalisadores podem mudar à medida que a natureza da superfície é alterada (por exemplo, alterando a estrutura da superfície, ou pela adição de possíveis promotores). Este, por sua vez, irá fornecer feedback para o Nível Materiais com relação a novos materiais que devem ser sintetizados e que são susceptíveis a conduzir um desempenho catalítico melhorado. Estudos realizados no Nível Elucidação fornece base científica para trabalhar sobre a catálise. Isso pode, no futuro, ser usado para projetar caminhos de reações diferentes (ERTL *et al.*, 2008).

A Figura 6 apresenta algumas das técnicas instrumentais disponíveis para investigar os parâmetros mais importantes a serem levados em consideração na elaboração de um catalizador sólido, juntamente com as estruturas físicas e químicas subjacentes.

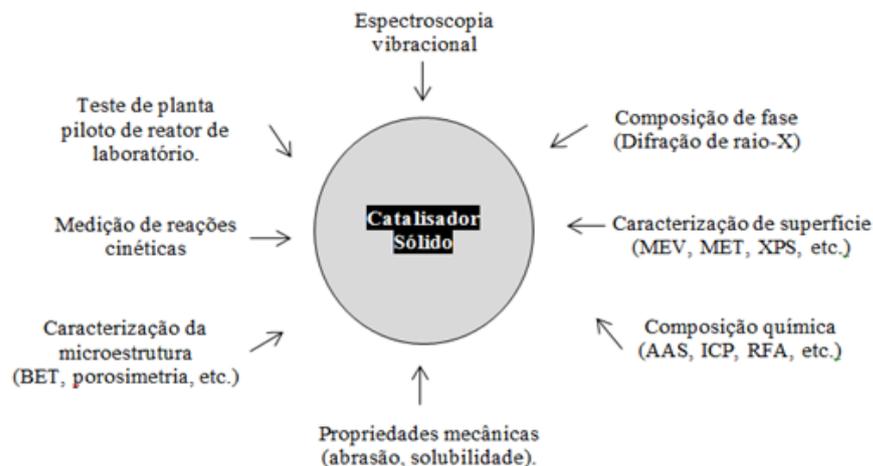


Figura 6: Técnicas de caracterização de catalisadores.

Fonte: Adaptado de ERTL *et al.*, 2008.

Os testes de desempenho do catalisador devem ser frequentemente complementados por medidas cinéticas, a fim de determinar as condições ótimas. O teste de catalisadores e a avaliação de dados cinéticos são realizados em escala laboratorial ou em reatores de planta piloto.

2.3 DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS DE FOTOCATALISADORES/POLÍMEROS

2.3.1 Dióxido de titânio (TiO_2)

O TiO_2 ocorre naturalmente em três formas alotrópicas: rutilo (tetragonal), anatásio (tetragonal) e brookita (ortorrômbica). Anatásio é a fase mais ativa e é largamente utilizado como um fotocatalisador (CHEN *et al.*, 2013). É uma fase metaestável (é por isso que é o mais ativo das três variedades) de TiO_2 que pode ser transformada rapidamente para a fase de rutilo inativa a temperaturas acima de 600 °C. A determinação da fase do TiO_2 na técnica estrutural é um dos fatores importantes que determinam o seu desempenho fotocatalítico.

As estruturas cristalinas anatásio, rutilo e brookita podem ser descritas em termos de octaedros (TiO_6) (Figura 7). Cada átomo de Ti está rodeado por um octaedro de seis átomos de oxigênio (O). A distância entre os átomos de titânio de anatásio é maior do que em rutilo e brookita, o que resulta a fase anatásio ter uma densidade inferior (3,83 g/cm³) comparado às fases rutilo (4,24 g/cm³) e brookita (4,17 g/cm³) (CARP *et al.*, 2004).

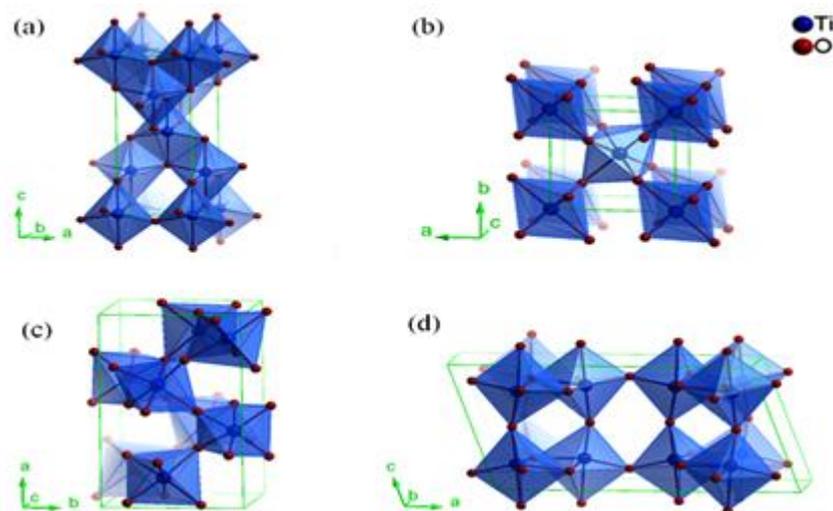


Figura 7: Estruturas cristalinas do TiO_2 : (a) anatásio, (b) rutilo, (c) brookita e (d) TiO_2 .

Fonte: MA *et al.*, 2014.

No entanto, TiO_2 puro não é fotoativo sob iluminação na região da luz visível (comprimento de onda de 400 a 800 nm). TiO_2 só absorve na região UV cerca de ± 388 nm. O *band gap* para a forma anatase é 3,2 eV, e por isso somente é excitável apenas na região de UV. Esta parte do espectro representa apenas 3-4 % da radiação solar (HA *et al.*, 2006).

A titânia é um semicondutor de *gap* de banda larga com inúmeras propriedades interessantes, tais como a transparência para luz visível, índice de refração alto e baixo coeficiente de absorção. TiO_2 também é usado em uma ampla gama de aplicações, tais como, filtros ultravioletas para óptica e materiais de embalagem, remediação ambiental, produção de papel, cerâmica, painéis solares, displays eletrônicos, anodos para baterias de íon, auto-limpeza de revestimentos, tintas, umidade, bem como de gás sensores (MESSINA e SCHULZ, 2006, CLARK, 2006; ZHOU *et al.*, 2007). Está bem documentado que o desempenho catalítico de TiO_2 depende fortemente da polimorfa utilizada (anatase, rutilo ou brookita), da morfologia de superfície e do tamanho de partícula (ZUBIETA *et al.*, 2008; ZHANG *et al.*, 2006; NAGAOKA *et al.*, 2002). Se um nanocompósito híbrido é preparado por uma mistura mecânica de fibras e de TiO_2 em pó, as nanopartículas são pobremente retidas, e assim, as suas aplicações são grandemente reduzidas (YU *et al.*, 2008; PELTON *et al.*, 2006).

Portanto, para que o TiO_2 possa ser excitado sob luz solar, o *band gap* de absorção de TiO_2 deve ser deslocado para esta região. Quando um fotocatalisador semicondutor, como o TiO_2 é exposto a energia radiante em um comprimento de onda adequado, um elétron salta da banda de valência para a banda de condução deixando uma vacância. No entanto, uma vez que o elétron se encontra no estado excitado, na banda de condução (BC), pode ocorrer uma

recombinação dos elétrons e a vacância na banda de valência (BV) pode ser preenchida rapidamente liberando energia na forma de calor ou fótons improdutivo sem sofrer qualquer fotoreação desejada. Este fenômeno pode justificar a lenta taxa de produção de hidrogênio, na dissociação fotocatalítica da água utilizando TiO_2 (NI, 2007). A fim de compreender e resolver este problema, numerosos estudos estão sendo realizados para aumentar a atividade fotocatalítica de TiO_2 através da incorporação de uma quantidade adequada de um óxido de metal de transição tais como (Fe, Zn, Cu, Ni e V (PENNER, 2006; SREETHAWONG *et al.*, 2005; TSENG e JEFFREY, 2004).

Dopando o TiO_2 com alguns destes metais, pode-se observar essencialmente uma diminuição no gap de energia do TiO_2 para a foto-excitação e, simultaneamente, reduzir a taxa de recombinação fotogeradas do par elétron-vacância. Além da dopagem do fotocatalisador, outra opção seria a adição de um elemento que iniba a recombinação da vacância, ou seja, um 'doador de elétrons de sacrifício' pode melhorar a eficiência de fotoredução de água para H_2 . O componente que tem a propriedade de inibir a recombinação reage irreversivelmente com as vacâncias fotogeradas suprimindo a recombinação de elétrons e as vacâncias na superfície do semiconductor. Isto conduz a uma maior taxa de redução fotocatalítica de água para o hidrogênio (BANDARA *et al.*, 2005). Metanol, etanol, ácido láctico, formaldeído, cianetos e ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) foram testados e verificou-se ser eficaz para o aumento da produção de hidrogênio e outras reações de redução fotocatalíticas (BAMWENDA *et al.*, 1995).

Desenvolvimento de novos fotocatalisadores baseados em TiO_2 suportados com materiais com grandes áreas superficiais, são de grande importância, não apenas para evitar as desvantagens pós reação nos processos de filtração de partículas suspensas de fotocatalisadores muito finos, e por outro lado para poder conduzir a uma eficiente e elevada fotoatividade (SAGE *et al.*, 2004).

Um método para a preparação de fotocatalisadores através do método sol-gel utilizando compósitos de dióxido de titânio foi desenvolvido e investigado com o propósito de produzir filmes espessos e fotocatalisadores auto-suportado. O fotocatalisador obtido exibiu área superficial relativamente elevada e estabilidade mecânica melhorada (ASLAM *et al.*, 1992). Além disso, quando comparado com fotocatalisadores tipo silicatitanate (KUCHEROV *et al.*, 2003) ou $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ (GUIBAL, 2005), o TiO_2 mostrou-se mais eficiente. Sabe-se que as propriedades ópticas e a atividade fotocatalítica de TiO_2 suportado depende fortemente da fase, do tamanho de cristalito e da porosidade dos suportes (GUILLARD *et al.*, 2003).

Em trabalhos anteriores descritos por KOELSCH *et al.*, (2004) observou-se que o foco está direcionado para o papel da estrutura superficial em influenciar a atividade fotocatalítica e

seletividade com o objetivo de trazer novas informações sobre o mecanismo dos sítios ativos internos e externos, bem como informar o efeito gerado quando se altera a frequência da excitação e, portanto, a razão entre a contribuição do *gap* e mecanismos de transferência de carga sobre os processos fotocatalíticos.

A síntese de titânia nanométrica tem sido objeto de vários grupos de pesquisa. Muita atenção tem sido dada aos métodos hidrotérmicos utilizando sais de titânio (CHEN *et al.*, 2013; TSENG e JEFFREY, 2004; CARP *et al.*, 2004) e método sol-gel utilizando alcóxidos de titânio (MARQUES *et al.*, 2006; THOSTENSON *et al.*, 2005; SEOK e KIM, 2004) para a produção de pós finos e esféricos de tamanho uniforme.

O desenvolvimento da fotocatalise tem sido um foco de considerável atenção nos últimos anos a ser utilizado numa variedade de produtos em uma ampla faixa de áreas de pesquisa, incluindo especialmente campos ambientais e os relacionados com energia, conforme apresentado na Figura 8 (NAKATA e FUJISHIMA, 2012).

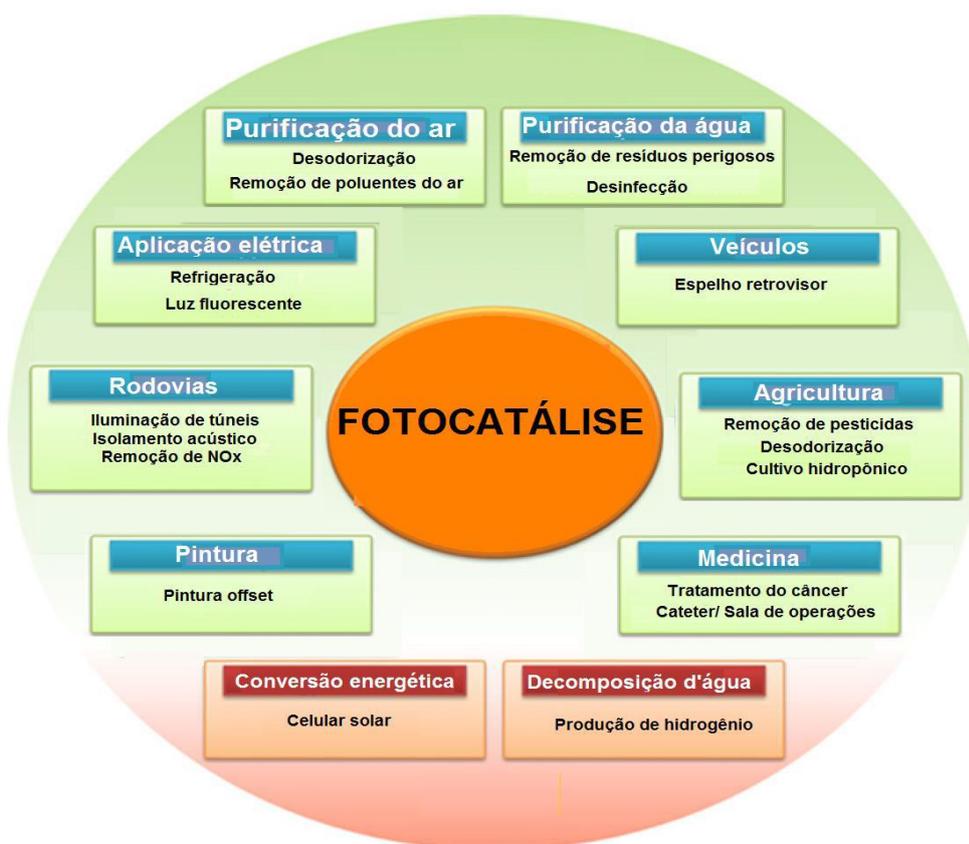


Figura 8: Aplicações do fotocatalisador TiO₂.

Fonte: Adaptado de NAKATA; FUJISHIMA, 2012.

2.3.2 Celulose microcristalina (MCC)

Embora a celulose do algodão tenha sido utilizada em aplicações têxteis por milhares de anos, em 1839 o químico francês Anselme Payen foi o primeiro pesquisador a conseguir isolar e caracterizar a celulose, tendo assim sua fórmula molecular determinada por análise elementar como sendo $C_6H_{10}O_5$. As características hidrofílicas e absorventes da celulose foram conhecidas por um período de tempo equivalente. Com o advento dos absorventes descartáveis nos últimos anos, a demanda por fibras de celulose em aplicações absorvente aumentou dramaticamente. A importância das interações água-celulose também se reflete na quantidade volumosa de literatura dedicada ao assunto (RAYMOND, 2002).

A ciência e a tecnologia continuam a se mover em uma direção renovável na atuação de materiais ambientalmente sustentáveis. Celulose e seus derivados são de grande importância no desenvolvimento de materiais poliméricos sustentáveis. A celulose é uma matéria-prima natural inesgotável e biodegradável caracterizada por possuir propriedades interessantes tais como, a hidrofiliabilidade, quiralidade, larga capacidade de modificação química e a formação de diferentes polimorfos (HASHAIKEH e ABUSHAMMALA, 2011). Segundo LU *et al.*, (2013) a celulose é um dos biopolímeros mais importantes e abundantes na natureza. É amplamente utilizada devido às suas características, tais como disponibilidade, biocompatibilidade, degradação biológica e sustentabilidade. A celulose é geralmente conhecida por ser fibrilar, cristalina e apresenta a sua hierarquia estrutural original de origem biológica diferente.

A celulose é considerada o polímero orgânico mais abundante, representando cerca de $1,5 \times 10^{12}$ de toneladas da produção total anual de biomassa, e a mesma é considerada uma fonte de matéria-prima quase inesgotável para o aumento da demanda por produtos biocompatíveis e corretos ambientalmente (ALVARENGA, 2008). As cadeias da celulose são rigorosamente lineares (ou seja, sem ramificações) ocasionando assim a formação de pontes de hidrogênio intra e especialmente intermoleculares que são favorecidas.

LU *et al.*, (2013) citam em seus estudos que vários métodos têm sido usados para obter nanocristais altamente purificados a partir de materiais celulósicos. Estes métodos incluem o químico, o qual é realizado por hidrólise ácida e hidrólise enzimática assistida, os tratamentos mecânicos, como a homogeneização à alta pressão, moagem, bem como uma combinação de dois ou mais dos métodos citados. Todos estes métodos levam a diferentes tipos de materiais de nanocristais, dependendo da matéria-prima de celulose e o seu pré-tratamento, e mais importante ainda, dependendo do processo de desintegração em si. A hidrólise com ácido sulfúrico é um processo bem conhecido, o qual é usado para preparar nanofibras de celulose,

pois o método é capaz de desintegrar regiões amorfas, introduzir cargas negativas para superfícies nanopartical e formam suspensões de nanocristais estáveis.

Homogeneização de alta pressão podem ainda descentralizar e reduzir o tamanho dos nanocristais de celulose. A homogeneização das células depois da fibrilação induz o rompimento total das células e a libertação no meio de nanocristais de celulose (LU *et al.*, 2013).

A celulose proveniente da biomassa é uma fonte renovável para suprir uma futura escassez de combustíveis fósseis, devido a sua abundância e potencialidade energética e química (LU *et al.*, 2013).

Nesse estudo, foi utilizada a celulose microcristalina (MCC) para avaliação do efeito da carga sobre o TiO₂, mediante caracterizações físico-químicas e fotoatividade para a produção de hidrogênio a partir de etanol sob luz solar simulada.

2.3.2.1 Solubilização/Dissolução da celulose

Embora a celulose apresente propriedades interessantes, conforme mencionado anteriormente, existem algumas destas que dificultam a utilização da celulose em muitas aplicações, especialmente no que diz respeito à solubilidade e estabilidade mecânica. A dissolução da celulose para formar uma mistura homogênea com um solvente é vista como um passo necessário para a modificação da celulose. A celulose é insolúvel em água e em maior parte dos solventes orgânicos por causa da sua estrutura supramolecular. A fim de modificar as suas propriedades, vários solventes e misturas têm sido desenvolvidos para dissolver a celulose. A estrutura e as propriedades da celulose podem ser modificadas através de dissolução e regeneração em microestruturas avançadas (HASHAIKEH e ABUSHAMMALA, 2011).

O processo de dissolução da celulose é bastante complexo, a mesma é insolúvel em água e nos solventes orgânicos mais comuns, mas solúvel em alguns tipos de solventes. De forma a aumentar o desempenho de dissolução de um determinado solvente normalmente são empregados ciclos de aquecimento. Quando um polímero é inserido em um solvente, as moléculas desse solvente contactam o polímero e penetram na superfície deste, o que na maioria dos casos resulta na formação de uma solução com uma consistência semelhante a um gel. Geralmente a difusão molecular dos polímeros é mais lenta que a difusão do solvente e, para soluções concentradas, é fortemente retardada devido à associação física e formação de redes tridimensionais entre os polímeros, tornando assim a dissolução mais complicada (MEDRONHO *et al.*, 2012).

A insolubilidade da celulose em água é muitas das vezes atribuída somente às pontes de hidrogênio (intra e intermoleculares), negligenciando assim as demais interações. O comportamento de um sistema complexo como a dissolução da celulose está associado ao balanço entre as diferentes interações intermoleculares, dentre elas, as pontes de hidrogênio, de van der Waals e as hidrofóbicas, todas essas devem ser consideradas. Alguns exemplos contradizem tal argumento limitado às pontes de hidrogênio, podem-se citar, os derivados da celulose como a metilcelulose (MC) e a hidroxietilcelulose (HEC), que podem ser facilmente solubilizados em água, mesmo que possuam uma elevada capacidade de formação de pontes de hidrogênio intermoleculares (MEDRONHO *et al.*, 2012).

Apesar de já ser conhecido que fortes soluções alcalinas possuem o chamado efeito de mercerização da celulose (tratamento com NaOH – John Mercer 1844), SOBUE *et al.*, (1939) descobriram que, em determinadas condições, soluções de água e hidróxido de sódio são capazes de dissolver diretamente a celulose.

Nos estudos de KUO e HONG, (2005) foram propostos vários métodos para a dissolução da celulose e uma ampla variedade de sistemas de solventes aquosos, não aquosos e complexos. Entre estes métodos, a dissolução de várias amostras de celulose em solução aquosa de NaOH foi investigada, esta é caracterizada por sua simplicidade e características de baixo custo de energia. Neste método, certa concentração para dissolver a celulose microcristalina pode ser obtida utilizando este solvente com um processo de congelamento-descongelamento. Este método provou ser eficaz na dissolução de baixo grau de polimerização da celulose, independentemente dos seus índices de cristalinidade, sem modificação química e derivatização. No entanto, na maioria das aplicações a dissolução de celulose via um processo não derivatizante é desejável não só porque acarreta em um menor número de passos intermediários, como também torna todo o processo mais simples, menos moroso e eventualmente mais barato.

ZHANG *et al.*, (2010) abordam alguns efeitos importantes sobre a solubilidade da celulose, dentre eles, o efeito da Concentração de NaOH, da temperatura e do método de dissolução.

• *Efeito da Concentração de NaOH*

Os efeitos da concentração de NaOH sobre a cinética da dissolução da celulose foi analisada por ZHANG *et al.* (2010) utilizando 1-10 wt.% NaOH em soluções aquosas contendo 8% de ureia e 6,5% de tioureia. A solubilidade de 7 wt.% de celulose melhorou significativamente com concentrações crescentes de NaOH e atingiu um pico de 8 wt.% NaOH

com 91% de solubilidade. Dessa maneira, observou-se que não é possível dissolver a celulose em concentrações muito baixas de NaOH. A relação ideal analisada por ZHANG *et al.* (2010) foi de 8/8/6,5 NaOH/ureia/tioureia.

• *Efeito da Temperatura*

A celulose tem mostrado ser solúvel em solventes com 6-10% de NaOH a temperaturas de - 15 a 4 °C. KUNZE e FINK (2005) também afirmaram que NaOH apresenta-se ativo com a diminuição de temperaturas como no aumento das concentrações à temperatura ambiente. A solubilidade da celulose na solução aquosa NaOH/ureia/tioureia foi reforçada com a diminuição de temperatura, atingindo a maior solubilidade a - 10 °C.

O processo global de dissolução da celulose é exotérmico e é favorecido pela temperatura mais baixa. Além disso, a temperatura pareceu desempenhar um papel importante afetando assim as propriedades dos solventes. À medida que a temperatura diminui, a rede dos hidratos de solventes tornou-se mais forte, provavelmente devido ao aumento da resistência de ligação de hidrogênio. Quando há um aumento da temperatura, as ligações de hidrogênio são mais fracas e a rede de hidratos é gradualmente destruída (ZHANG *et al.*, 2010).

• *Efeito do método de dissolução*

A solubilidade da celulose no âmbito de dois métodos de dissolução foi estudada por ZHANG *et al.*, (2010). No método de dissolução I, a celulose foi dispersa num solvente e agitada à temperatura ambiente, tendo quase 80% da celulose dissolvida em 3 min e o aumento da solubilidade ligeiramente para 85% após 10 min. No entanto, a dissolução drasticamente reduziu para 77% e 65 % após 15 e 20 min, respectivamente. Já no método de dissolução II, 6% de celulose foi dispersa em solvente a temperatura de dissolução de - 10 °C e em agitação por 3 min, observou-se que após 3 min a maior parte da celulose foi dissolvida enquanto a temperatura da solução aumentou para aproximadamente 0 °C. Além disso, a dissolução de - 2 a 0 °C aos 7 min atingiu uma dissolução de 96%. Foi observado que a solução ficou mais transparente e bastante fácil para filtrar comparada com a solução preparada à temperatura ambiente ou pelo método de I citada anteriormente. Dessa forma, o método de II foi considerado ser o mais eficiente e uma abordagem que é importante destacar com relação à redução do tempo para obtenção da dissolução da celulose e tal método é considerado adequado para preparação de soluções de celulose mais concentradas.

ZHANG *et al.*, (2010) confirmam que o método aplicado utiliza um processo direto e eficiente para a preparação de soluções de celulose estáveis para filmes e processamento de fibras, uma substituição promissora para a tecnologia de viscose (que é normalmente lenta e ambientalmente hostil, com descargas de gases tóxicos). Esta abordagem de dissolução oferece uma plataforma de processos ambientalmente amigável e novas estratégias potenciais para aplicações em expansão ou modificação química de celulose, polímero mais abundante da natureza.

Em alguns estudos já foram constatados por algumas técnicas que a celulose possui diferentes formas cristalinas, tais como, Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN), Espectroscopia do Infravermelho e Difração de raios X. Tais estudos apresentaram seis tipos de estruturas polimórficas, tais como: celulose I, celulose II, celulose III, celulose IIII, celulose IVI e celulose IVII (ALVARENGA, 2008).

A forma polimórfica mais estudada é a celulose I, considerada a celulose nativa, ou seja, como a mesma é encontrada na natureza. A celulose II pode ser obtida através de dois processos: mercerização, o qual consiste em um tratamento com NaOH ou pelo processo de regeneração, que consiste em solubilizar a celulose em algum solvente, e logo em seguida, proceder a precipitação adicionando água ao sistema. As celuloses IIII e IIII são formadas pelo tratamento da celulose I e II com amônia ou amina. Já a obtenção das celuloses IVI e IVII é realizada aquecendo as celuloses IIII e IIII em glicerol a 206 °C (ALVARENGA, 2008).

Feixes de moléculas de celulose se agregam na forma de microfibrilas nas quais regiões altamente ordenadas (cristalinas) que se alternam com regiões menos ordenadas (amorfas). As microfibrilas constroem fibrilas e estas constroem as fibras celulósicas. Como consequência dessa estrutura fibrosa a celulose possui alta resistência à tração e é insolúvel na maioria dos solventes (SILVA *et al.*, 2009).

2.3.3 Celulose/Dióxido de titânio

Os materiais híbridos orgânicos-inorgânicos são obtidos através da combinação de componentes orgânicos e inorgânicos, constituindo dessa forma uma alternativa para a produção de novos materiais multifuncionais, com uma larga faixa de aplicações. Geralmente não são encontradas as características desejadas em um só componente e a combinação adequada dos componentes tem levado a formação de materiais que apresentam propriedades complementares. Entretanto, estes constituem uma nova classe de nanocompósitos funcionais que apresentam boas propriedades ópticas, térmicas e mecânicas devido aos efeitos sinérgicos

resultantes das interações físicas e bioquímicas que ocorrem entre os componentes. A celulose microcristalina é o biopolímero mais abundante, biodegradável, renovável e amplamente disponível, o qual é utilizado para a fabricação dos vários materiais benignos, biocompatíveis e funcionais (HASHAIKEH e ABUSHAMMALA, 2011).

Embora nos últimos anos, um considerável número de trabalhos tem sido relatado sobre a preparação de nanopartículas mineral em combinação com nanofibras polimérica (incluindo celulose) de matriz nanocompósitos, a literatura sobre a preparação de nanocompósitos híbridos com base em celulose natural e nanopartículas minerais é bastante escassa (THOSTENSON *et al.*, 2005; GUIBAL, 2005; KOELSCH *et al.*, 2004; KUCHEROV *et al.*, 2003; GUILLARD *et al.*, 2003; ASLAM *et al.*, 1992). Em parte, uma pequena abordagem tem sido inspirada pelo fato de que o papel pode ser considerado como um material compósito contendo fibras de celulose e mecanicamente depositadas ou misturadas a partículas minerais de pigmentos, tais como CaCO_3 , caulino e TiO_2 (ROBERTS, 1996; NEIMO, 1999). Para além da sua aplicação no fabrico de papel, o TiO_2 é amplamente usado como um pigmento branco em tintas, células solares, cerâmicas, fotocatalise e suporte. Em todas estas aplicações, o desempenho de TiO_2 como pigmentos é fortemente dependente da difusão polimorfo (rutilo ou anatase), a morfologia e o tamanho de partícula (HA *et al.*, 2006).

Neste contexto, partículas nanocristalinas de TiO_2 são de particular interesse devido às suas propriedades de tamanho especificamente relacionadas, tais como área superficial, sintonização, *gap* e do coeficiente de dispersão da luz (KUCHEROV *et al.*, 2003; NEIMO, 1999). No entanto, pigmentos nanocristalinos de TiO_2 , mecanicamente misturados com fibras, são pobremente retidas, a menos que a aglomeração seja promovida por meio de polielectrólitos ou retenção (ROBERTS, 1996; NEIMO, 1999), diminuindo assim a eficiência óptica do pigmento. Uma maneira de ultrapassar esta limitação seria a deposição do pigmento na parede celular da fibra, através da geração de TiO_2 *in situ* na presença das fibras de celulose (nanocompósito TiO_2 /celulose), uma estratégia que será investigada aqui.

A maneira de superar a limitação da necessidade de fontes artificiais de radiação através da excitação da largura de banda dos semicondutores por luz visível pode ser a de preparação *in situ* de nanocompósito TiO_2 /celulose, com TiO_2 nanopartículas impostas nas paredes celulares de fibras de celulose. Dessa forma, um híbrido, beneficiaria o efeito sinérgico das interações físicas e/ou química entre os componentes orgânicos e inorgânicos e, portanto, pode ser utilizada como o fotocatalisador para diversas aplicações, na formação de películas que têm boas propriedades mecânicas (VIRKUTYTE *et al.*, 2012). Nisto, a facilidade na síntese pelo método de precipitação, impregnação incipiente de TiO_2 /celulose utilizando celulose

microcristalina (MCC) barata e benigna na fase aquosa e sob condições reacionais suaves (pressão atmosférica e temperatura ambiente) serão abordados.

VIRKUTYTE *et al.*, (2012) em seus estudos abordaram sobre os materiais híbridos orgânicos-inorgânicos (por exemplo, celulose microcristalina MCC/TiO₂, etc.), os quais constituem uma nova classe de nanocompósitos funcionais que apresentam propriedades ópticas, térmicas e mecânicas reforçadas devido aos efeitos sinérgicos resultantes das interações físicas e químicas que ocorrem entre os componentes. Os estudos demonstraram que o objetivo de seu trabalho foi utilizar o fotocatalisador para degradar contaminantes perigosos (azul de metileno) através do uso de nanocompósitos (1:4 Ti⁴⁺ / MC) pelo método sol-gel, utilizando precursores benignos sob condições de reações suaves. O foto-branqueamento obedeceu à reação de primeira ordem com constante cinética de reação de 5,02 x 10⁻³ min⁻¹. Remoções de até 90% do corante foram alcançadas em 4 h de reação.

2.4 MÉTODO SOLVOTÉRMICO

Nesse estudo, foi realizada a síntese de catalisadores pelo método solvotérmico, com o intuito de avaliar as condições necessárias para a ocorrência da hidrólise e em seguida a influência do método nas caracterizações físico-químicas e em reação fotocatalítica.

O processo solvotérmico pode ser descrito através da reação de decomposição de precursores na presença de um solvente em um sistema a uma temperatura superior ao ponto de ebulição do solvente. O principal interesse da reação no processo solvotérmico é a melhoria da reatividade química e, em tal caso, a natureza dos reagentes e as propriedades físico-químicas do solvente são importantes. O processo solvotérmico tem sido desenvolvido em diferentes áreas de investigação, tais como: síntese de novos compostos (incluindo, em particular sistemas híbridos), preparação de nanocristais bem definidos com tamanho e morfologia, deposição de filmes finos. Em particular, as reações solvotérmicas envolvem nitretos quer para preparar novas composições ou forma funcional (monocristais, nanopartículas) (INOUE, 2013).

O método solvotérmico (uso de solvente orgânico) tem se apresentado como um importante meio para a obtenção de óxidos nanométricos. Os componentes orgânicos influenciam fortemente na composição, tamanho, forma e outras propriedades o que torna o método solvotérmico uma ferramenta importante para o desenvolvimento planejado de novos materiais. Os óxidos metálicos podem ser sintetizados por várias técnicas solvotérmicas, dentre elas: desidratação solvotérmica de hidróxidos de metal, decomposição solvotérmica de alcóxidos de metais, síntese solvotérmica de óxidos mistos, cristalinização solvotérmica de

óxidos amorfos, troca iônica ou intercalação solvotérmica e oxidação solvotérmica de metais. Embora alguns dos produtos de reação possam não ser óxidos, mas hidróxidos, oxihidróxidos, acetatos, ou materiais híbridos orgânico-inorgânico, os óxidos podem ser preparados por calcinação destes mesmos produtos. A maioria dos produtos solvotérmicos apresentam tamanhos finos de partículas e, portanto, os óxidos de derivados destes produtos têm propriedades físicas diferentes significativamente dos óxidos metálicos obtidos por métodos convencionais (INOUE, 2013).

O método hidrotermal tem se apresentado como uma técnica limpa e barata para a obtenção de pós na escala nanométrica, com tamanho de partícula controlada, pureza e homogeneidade química. Uma alternativa para cristalização sem o uso de tratamento térmico em temperaturas elevadas tem sido o uso de condições hidrotermais e solvotérmicas. Em condições hidrotermais a solubilidade das partículas amorfas é significativamente aumentada e a cristalização pode ocorrer concomitantemente com processos de redissolução e reprecipitação, porém no núcleo cristalino. Uma variante do método hidrotérmico é a reação em meio não aquoso que normalmente é chamada de método solvotérmico. A síntese de nanopartículas de óxidos de metais em solventes orgânicos sem a presença de água fornece a possibilidade de melhor entendimento e controle de etapas da reação em nível molecular o que possibilita a síntese de nanomateriais com alta cristalinidade e com partículas com morfologias bem definidas e uniformes (NIEDERBERGER, 2007; GARNWEITNER e NIEDERBERGER, 2006).

Partículas nanoestruturadas de TiO_2 com diferentes morfologias têm desempenhado um papel importante em fotoeletricidade e fotocatalise. Segundo ZHA *et al.*, (2015) em seus estudos demonstraram como sintonizar as morfologias das partículas de TiO_2 . Partículas de TiO_2 com morfologias bem definidas, por exemplo, tipo flor, fibrosa, coliflor, nanocubo e octaédrica foram sintetizadas pelo método solvotérmico. A síntese foi realizada pelo controle efetivo da taxa de alcoólise de TiF_4 e a prevenção da agregação através da otimização da pressão, composição, temperatura e valor de pH da solução de reação. Para a síntese foram utilizadas duas soluções (A e B), para a solução "A" precursora utilizou-se 0,3 g TiF_4 (tetrafluoreto de titânio) dissolvido em 61 ml de etanol absoluto sob agitação constante durante 60 min e a solução "B" foi definida de acordo com cada tipo de morfologia: tipo flor (NaF , H_2O , $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$: 180 °C, 48 h), tipo fibrosa (NaF , KOH : 150 °C, 24 h), tipo coliflor ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, H_2O : 140 °C, 24 h), tipo nanocubo (KOH , H_2O : 190 °C, 48 h) e tipo octaédrica (NaF , KOH , $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, H_2O : 200 °C, 48 h). Após o processo de agitação da solução A e B, as mesmas foram transferidas para um reator autoclave de 100 ml, de acordo com a temperatura e tempos

estabelecidos. Em seguida realizou-se o processo de lavagem com água e etanol com a utilização de uma centrífuga e por fim a secagem realizada à 80 °C durante 24 h para obtenção dos sólidos. ZHA *et al.*, (2015) ressaltaram também que além de fornecerem estratégias para controle da morfologia das partículas de TiO₂ em seus estudos, o mesmo também pode ser visto como um método universal que possa ser aplicado na preparação de outros nanomateriais.

A fim de melhorar a fotoatividade dos catalisadores preparados pelo método solvotérmico, posteriormente foi realizada a fotodeposição com o metal platina (Pt) para esses catalisadores, considerado metal (Pt) bastante ativo em reforma a vapor de etanol, de forma a promover redução da taxa de recombinação fotogeradas do par elétron-vacância.

2.5 CIMÁTICA

Nesse estudo, a influência do som foi avaliada na síntese de catalisadores (TiO₂) preparados pelo método de precipitação, a partir da montagem de uma câmara sonora com o uso de sons na zona do audível.

Cimática é o ramo da ciência que estuda o som por meio de formas e padrões que o mesmo produz sobre o meio: o som visível. O termo Cimática foi criado pelo cientista suíço Hans Jenny, o qual deriva do grego kyma (onda) e kymatika (assuntos referentes a ondas), para descrever os efeitos periódicos que som e a vibração têm sobre a matéria (GOLDMAN, 2011).

O cientista que enveredou nos caminhos sonoros foi Ernst Florenz Friedrich Chladni (1756-1827). Por seu trabalho sobre vibração e o cálculo da velocidade do som para diferentes gases é considerado o fundador da acústica. Em suma, observou que os padrões geométricos formados numa camada fina de areia, depositada sobre uma placa de vidro ou metal, vibrando em frequências diferentes, eram sempre os mesmos. Denominou-se então, esse fenômeno de "*Figuras Sonoras de Chladni*" (GOLDMAN, 2011). Para fazer vibrar uma placa é necessária uma fonte da oscilação, ou seja, algo que provoque a vibração. No caso dos trabalhos de Chladni, a fonte é um arco de violino que atrita a borda da placa, o que constantemente produz ondas diferentes na placa.

GOLDMAN (2011) expressa o uso do poder transformador do som tanto do ponto de vista científico quanto espiritual, para a cura física, emocional, mental e espiritual. O potencial extraordinário de harmônicos vocais é tido como ferramentas terapêuticas e de autotransformação.

A música pode ser instrumental e vocal. A música instrumental se produz por certos instrumentos tocados por músicos que pode ser subdividido em instrumentos de corda, de vento e de percussão.

- Alguns instrumentos de corda são: a tampura e/ou marimbau.
- Os instrumentos de vento: o didgeridoo e/ou ocarinas/flauta bansuri.
- Os instrumentos de percussão: as tigelas de quartzo e/ou tambor, sendo a tigela de quartzo utilizada nesse estudo em questão.
- A música vocal é a que se produz por meio da voz humana. O órgão da voz consta de várias partes, **(i)** os pulmões com a traqueia, **(ii)** a faringe, e: **(iii)** a boca e o nariz. Na faringe se produz o som, mediante a traqueia os pulmões subministra o ar necessário para produzir o som, e a boca e o nariz conferem ao som seu colorido e seu timbre. O universo está vivo graças ao som, e dentro de todos os sons existem os harmônicos. Os harmônicos também conhecidos como sobre tons, é um fenômeno sonoro que acontece toda vez que se gera um som. Sem dúvida, quase todos os sons produzidos por instrumentos musicais, nossa voz ou outras fontes de sons em realidade não são sons puros, e sim misturas de frequências de sons puros denominados sons parciais. A mais grave destas frequências recebe o nome de fundamental, e todos os sons parciais de frequência superiores ao som fundamental são denominados sobre tons.

2.5.1 *Instrumento musical utilizado*

O instrumento musical utilizado nesse estudo foi a tigela de quartzo (TQ) e o canto harmônico (CH) foi escolhido de um som já gravado. Foram realizados testes com outros instrumentos, porém para esse estudo foi escolhido estes por os mesmos possuírem frequências mais distintas na faixa do audível comparados com os outros instrumentos. Foi utilizado o software Matlab com o auxílio da ferramenta transformada rápida de Fourier (FFT) para identificação das frequências dominantes de cada instrumento através de análise espectral.

• *Tigela de quartzo*

Cristais de quartzo podem vibrar ou oscilar em uma forma regular e tem uma estrutura molecular interna em espiral (muito semelhante ao DNA). Isso faz com que as taças de quartzo apresentem propriedades sonoras únicas. Produzindo uma onda sinusoidal pura e cria um som multidirecional que se expande a uma milha de distância e podem durar vários minutos. É

considerado um acúmulo de energia cósmica condensada e representa o material de maior condutividade vibracional existente no universo, cujas propriedades vibracionais são: Equilíbrio do sistema nervoso, esquelético, muscular e circulatório central; Regula os neurotransmissores cerebrais e ativa a memória; Regenera as células e reverte o processo de envelhecimento por meio de DNA; Estimula a relação entre o bebê e a mãe; Harmoniza o campo eletromagnético (aura); Gera conexões com as energias sutis do universo, etc (MAYA, 2004).

As taças de cristal de quartzo constituem uma nova dimensão no mundo da vibração e som. São com base no uso tradicional de som com taças de metal no Tibete, Índia, China, Japão e outros países do Oriente há centenas de anos de meditação e cura. Para o efeito, começaram a ser usados no final dos anos oitenta, devido à sua enorme ressonância e poder terapêutico (MAYA, 2004). Alguns modelos de tigelas de quartzo de tamanhos diferentes são apresentados na Figura 9.



Figura 9: Tigelas de quartzo.

Pelo princípio da ressonância, a base de toda a terapia que é realizada com o som, as taças de quartzo produzem harmonização entre a vibração e a pessoa. A vibração produzida pelas bacias tem o poder de vibrar e reorganizar os átomos em uma estrutura cristalina, que é mais forte, ou seja, mais harmoniosa, mais saudável (MAYA, 2004).

As taças de cristal de quartzo abriu um caminho importante no campo terapêutico, e têm a capacidade de transportam-nos para a origem do som em si. Talvez seja o seu grande legado para ser tão grande espaço do veículo para o grande mistério que habita em nós (MAYA, 2004).

A Figura 10 apresenta a faixa de frequência de som: audição humana (16 Hz – 18 kHz); Ultrassom fonte convencional (20 kHz – 100 kHz); Extensão para aplicações especiais (20 kHz – 1 MHz) e diagnóstico ultrassom (5 MHz – 10 MHz).

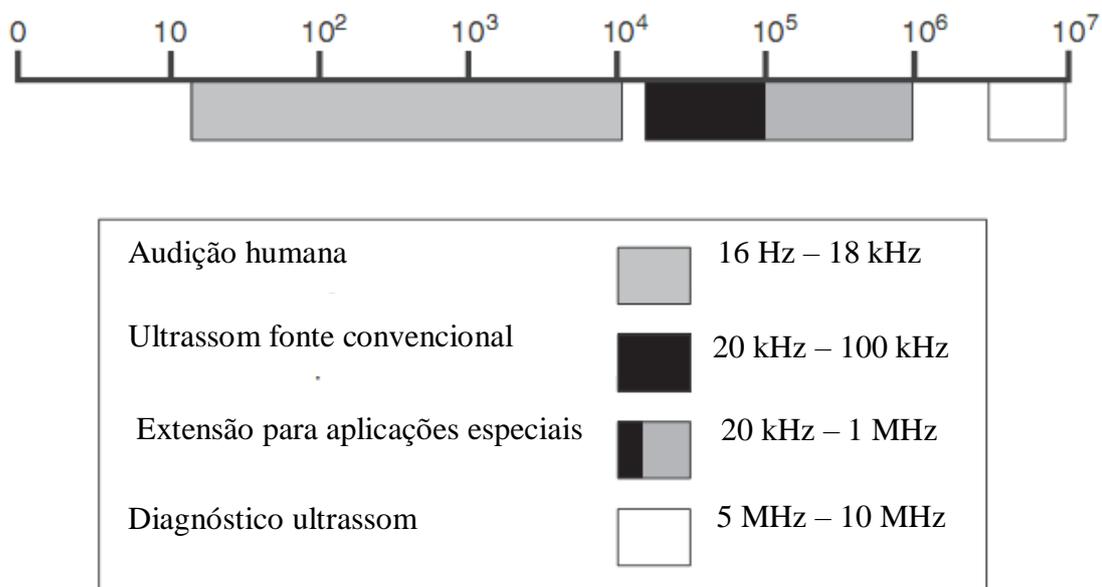


Figura 10: Faixas de frequência do som.

Fonte: Adaptado de PANIWNKYK, 2014.

2.6 SONOCATÁLISE

O primeiro químico a reconhecer o efeito das ondas sonoras intensas sobre o líquido foi Alfredo Loomis, este efeito ficou conhecido como sonoquímico, hoje em dia ele é utilizado em limpeza de materiais, solda de plásticos, processos químicos, preparação de emulsão e suspensão, desgaseificação de solventes e avaliação não destrutiva em materiais (MARTINES *et al.*, 2000). A Tabela 1 apresenta os marcos históricos dos estudos da sonoquímica.

Tabela 1: Marcos históricos dos estudos em Sonoquímica.

Fonte: Adaptado de KORN *et al.*, 2003.

ANO	EVENTO
1867	Primeira observação da cavitação (TOMLINSON e GERNEZ)
1880	Efeito piezométrico
1883	Primeiro transdutor ultra-sônico (GALTON)
1917	Modelo matemático para o colapso cavitacional predizendo a liberação de energia (RAYLEIGH)
1927	Publicação no Journal of American Chemical Society do primeiro artigo do efeito químico do ultra-sons (RICHARDS e LOOMIS)
1933	Observação da sonoluminescência
1933	Redução da viscosidade de soluções de polímeros pelo ultra-som
1943	Patente do primeiro banho de limpeza ultra-sônico (Alemanha pat. 733470)
1950	Efeito do ultra-som em reações químicas envolvendo metais (RENAUD, Bull. Soc. Chim. Fr.)
1950	Modelo do hot spot
1953	Primeira revisão sobre os efeitos do ultra-som (BARNARTT, Quart. Rev.)
1964	Primeira monografia sobre os efeitos químicos, físicos e biológicos do ultra-som (ELPINER)
1970/80	Renascimento das pesquisas em sonoquímica
1986	Primeiro encontro científico internacional de sonoquímica

O método ultrassônico tem elevada eficiência, a capacidade de lidar com grandes quantidades de amostra, fácil obtenção de equipamento, não tem quase nenhum efeito sobre o grau de desacetilação da quitosana tratado, sem subprodutos (MOHAMMAD e ABDOLLAHI, 2011). Para que a sonoquímica funcione as ondas ultrassônicas devem ser aplicadas em um meio que tenha propriedades elásticas, assim o movimento de um corpo vibrando é transmitido às moléculas adjacentes, as quais, antes de retornarem à posição de equilíbrio, transmitem esse movimento para as moléculas que estão ao redor (MARTINES *et al.*, 2000), tal interação ocorre através do fenômeno intermediário de cavitação acústica; três fatores têm de ser considerados quando a reação é realizada com ultrassons induzidos: o campo acústico, o campo de bolhas e do sistema químico (RONDÓN *et al.*, 2006).

VALLE *et al.*, 2005 e MARTINES *et al.*, 2000 em seus experimentos mostraram um aumento significativo do rendimento do catalisador sólido quando o mesmo foi ativado em ondas ultrassônicas, tal aumento é notado em um estudo comparativo sob ativação sônica e não sônica destes catalisadores, indicando que o som exerce um efeito positivo sobre a atividade do catalisador (RONDÓN *et al.*, 2006). Em geral, os sons apresentam efeitos benéficos sobre a reatividade química, como por exemplo, para acelerar a reação, para reduzir o período de indução e para melhorar a eficiência do catalisador.

A preparação dos catalisadores usados na sonocatálise de acordo com o experimento de (MOHAMMAD e ABDOLLAHI 2011), é feita naturalmente, com a diferença que após a realização da filtragem da solução, esta é imediatamente colocada sob sons. As reações sonocatalíticas baseiam-se para sua realização na mistura de reagentes líquidos em um balão suspenso em banho de ultrassons à temperatura de reação, então o catalisador correspondente é adicionado sob condições pré-estabelecidas, dando-se assim início à reação (JIMÉNEZ *et al.*, 2009; CASILDA *et al.*, 2008).

Algumas reações sonocatalíticas são realizadas depois que a solução em tratamento atinge o equilíbrio como é o caso do experimento de PANG e ABDULLAH (2013), que trata da adsorção seguida por degradação sonocatalítica na presença de Fe-dopado com nanotubos de TiO₂, os responsáveis pelo experimento fizeram a adsorção e degradação sonocatalítica das águas residuais num processo onde adicionaram o catalisador ao efluente têxtil real, deixando a suspensão sob agitação durante 24 h para chegar a um equilíbrio de adsorção, e só em seguida a solução foi colocada num banho ultrassônico. Alguns dos efeitos químicos de ultrassom no processo foram a aceleração da reação, a redução do período de indução e melhoramento da eficiência do catalisador. Os resultados das conversões obtidas na síntese de N-alkil-imidazol usando zeólitas tipo mordenita como catalisador (0,02 g), temperatura de reação de 40 °C, sob a ativação de ultra-som foram considerados maiores do que os obtidos somente sob ativação térmica, os quais indicam as vantagens de ultra-sons como uma metodologia para ativar as reações estudadas, proporcionando valores de conversão de cerca de 80 % após 120 min tempo de reação e na ausência de ativação ultra-sons, apenas 20 % da conversão foi obtida (CASILDA *et al.*, 2008).

TAGHIZADEH e ABDOLLAHI, (2011) em seus estudos avaliaram o processo da degradação da quitosana por meio de irradiação com ultra-sons e a sua combinação com a fotocatalise heterogênea (TiO₂). A irradiação ultrassônica foi fornecida por um sonicador (24 KHz) e uma fonte ultravioleta de 16 W foi usada para irradiação UV. Observou-se que houve um aumento da degradação sonolítica com o aumento do poder de ultra-som (na gama de 30-90 W), enquanto que a presença de TiO₂ no escuro geralmente teve pouco efeito sobre a degradação. Por outro lado, TiO₂ sonofotocatálise levou à degradação completa de quitosana em 60 min aumentando a carga do catalisador. TiO₂ sonofotocatálise foi sempre mais rápido devido à maior formação de radicais reativos, bem como a possível indução por ultra-sons proporcionando um aumento da área de superfície ativa do catalisador.

O método ultra-sônico tem o mérito de elevada eficiência, a capacidade de processar grandes quantidades de amostra. O tratamento de alta intensidade de ultra-sons pode ser

aplicado para degradar polímeros e para facilitar processos de emulsionantes e de limpeza. A energia ultra-sônica é dissipada na solução, resultando em escavações. A cavitação produz energia das ondas vibracionais, tensões de cisalhamento na interfase de cavitação, alta pressão e temperatura local. Estes são os principais fatores que causam a degradação de polímeros (TAGHIZADEH e ABDOLLAHI, 2011).

Nos últimos anos, a utilização simultânea de ultra-som e fotocatalise, ou seja, o chamado sonofotocatalise tem sido estudado em relação a eficiência do processo de degradar diferentes corantes orgânicos.

2.7 TESTES FOTOCATALÍTICOS PARA A PRODUÇÃO DE H₂ VIA REFORMA DE ETANOL

A Tabela 2 apresenta o estado da arte referente alguns artigos utilizados para a produção de hidrogênio via reforma de etanol. De acordo com os dados (tipos de catalisadores, método, sistema fotocatalítico e valores produção de hidrogênio) apresentados na Tabela 1, observou-se que cada sistema fotocatalítico tem sua particularidade.

O sistema fotocatalítico utilizado para testar os fotocatalisadores neste trabalho foi o mesmo utilizado por NAVARRO *et al.*, (2013) conforme apresentado na Tabela 2, com características específicas: Reator de vidro pyrex 247 mL; 50 mg de catalisador (metodologia de precipitação e impregnação incipiente) e 5 mg de catalisador (metodologia de fotodeposição); 150 mL agente de sacrifício → 0,05 M de etanol (metodologia de precipitação) e 0,15 M de etanol (metodologia solvotérmica e fotodeposição); Lâmpada arc Xe 150 W, 1,36 W/m² UV; distância de 26 cm do reator para a lâmpada; Tempo de reação: 4,5 h; GC 3400 CX com TCD e peneira molecular 5 A. Na Tabela 2, CHEN *et al.*, (2015), CHEN *et al.*, (2013) e JOVIC *et al.*, (2013) apresentaram características semelhantes com relação ao sistema fotocatalítico, entretanto percebeu-se que os valores de produção de hidrogênio obtidos por JOVIC *et al.*, (2013) foram considerados maiores, sendo assim, especula-se que alguns parâmetros adotados no sistema fotocatalítico podem ter contribuído para o aumento da produção de hidrogênio, tais como a maior potência da lâmpada UV 200 W e a menor distância do reator de 5 cm para a lâmpada utilizada associado ao processo de síntese e catalisadores utilizados.

Tabela 2: Referências utilizadas na produção de H₂ via reforma de etanol.

Referência	Catalisadores e Método	Sistema fotocatalítico	Produção de H ₂
CHEN <i>et al.</i> , (2015)	Ni/TiO ₂ (0–4 wt.% Ni)	•Reator pyrex tubular 105 mL: (6,5 mg catalisador; 20 mL EtOH:H ₂ O); •Lâmpada UV 100 W, 365 nm, modelo SB-1000P/F, 6,5 mW cm ⁻² , distância de 10 cm do reator; •Tempo de reação: 4 h.	• <u>0,5 wt.% Ni/TiO₂</u> : 11,6 mmol g ⁻¹ . h ⁻¹ (EtOH:H ₂ O → 10:90).
	Precipitação complexa	•GC 2014 com TCD, coluna capilar (L. I.D. 30 m x 0,53 mm, espessura média 30 µm).	• <u>0,5 wt.% Ni/TiO₂</u> : 20,7 mmol g ⁻¹ . h ⁻¹ (EtOH:H ₂ O → 80:20).
CHEN <i>et al.</i> , (2013)	CuO/TiO ₂ (0-15 wt.% CuO)	•Reator pyrex tubular 100 mL: (6,5 mg catalisador; EtOH: 15 ml; H ₂ O: 3,75 ml); •Lâmpada UV 100 W, 365 nm, modelo SB-1000P/F, 6,5 mW cm ⁻² , distância de 10 cm do reator; •Tempo de reação: 5 h.	<u>1,25 wt.% CuO/TiO₂</u> : 20,3 mmol g ⁻¹ .h ⁻¹ (EtOH:H ₂ O → 80:20).
	Precipitação complexa	•GC 2014 com TCD, coluna capilar (L. I.D. 30 m x 0,53 mm, espessura média 30 µm).	
JOVIC <i>et al.</i> , (2013)	Au/TiO ₂ P25 (0 – 10 wt.% Au)	•Reator tubular de borosilicato 105 mL: (6,5 mg catalisador; EtOH: 15 mL; H ₂ O: 3,75 mL); •Lâmpada UV 200 W, 365 nm, modelo SB-1000P/F, 6,5 mW cm ⁻² , distância de 5 cm do reator; •Tempo de reação: 400 min.	<u>0,5–2 wt.% Au/TiO₂</u> <u>P25</u> : 31 – 34 mmol g ⁻¹ .h ⁻¹
	Precipitação – deposição	•GC 2014 com TCD, coluna capilar (L. I.D. 30 m x 0,53 mm, espessura média 30 µm).	
NAVARRO <i>et al.</i> , (2013)	0,5 wt%. Pt/TiO ₂ Precipitação – deposição e impregnação úmida	•Reator de vidro pyrex 200 mL: (5 mg de catalisador, 150 mL agente de sacrifício → 0,05 M etanol); • Lâmpada arc Xe 150 W, 1,36 W/m ² UV, distância de 26 cm do reator; •Tempo de reação: 5 h. •GC 3400 CX com TCD, peneira molecular 5 A.	Pt–I–C > Pt–I–A > Pt–I–N ≈ Pt–PD. Pt–I–C ≈ 20000 µmol/g _{cat} .

Fonte: Próprio autor, 2016.

3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICA E SISTEMA FOTOCATALÍTICO

Neste capítulo são descritas as caracterizações físico-químicas e sistema fotocatalítico utilizados na etapa experimental deste trabalho. Estes estudos experimentais foram realizados no laboratório de Catálise, Energia e Materiais (LCEM) do Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP), situado no campus Aracaju-Farolândia da Universidade Tiradentes. O laboratório parceiro que completou as caracterizações dos materiais, bem como os testes de atividade de Hidrogênio foi o Instituto de Catálise e Petroquímica - Espanha (ICP/CSIC), mediante a aprovação do projeto “*Catalizadores avanzados para la fotoconversión de etanol em hidrogeno usando luz solar*”, em Agencia Estatal Consejo Superior de Investigaciones Cientificas, referência do projeto COOPA20083.

Para os experimentos foram aplicadas as seguintes técnicas de análise: (i) Análise química elementar (CHNS); (ii) Análise Termogravimétrica TGA; (iii) Determinação de áreas superficiais (BET) e distribuições de tamanhos de poros (BJH) dos sólidos sintetizados por adsorção de N₂ a 77 K; (iv) Determinação de estruturas cristalinas e tamanhos de cristal por difração de raios X (DRX); (v) Estudo da estrutura eletrônica e determinação de banda proibida mediante espectroscopia UV-vis (DRS); (vi) Determinação dos compostos orgânicos mediante Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e (vii) Determinação da morfologia das amostras por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

3.1 ANÁLISE QUÍMICA ELEMENTAR (CHNS)

Esta técnica permite a análise de forma rápida e simultânea, do teor total de Carbono (%C), Hidrogênio (%H), Nitrogênio (%N) e Enxofre (%S) presentes nos compostos orgânicos e inorgânicos, tanto em estado sólido como líquido. Os teores CHNS presentes nas amostras foram determinados em um Analisador LECO CHNS-932, modelo nº: 601-800-500, da unidade

de Serviço Interdepartamental de Pesquisa (SIDI) pertencente à Faculdade de Ciências Química pela Universidade Autônoma de Madri (UAM)/Espanha.

O princípio da técnica baseia-se na completa e instantânea oxidação das amostras, que converte todas as substâncias orgânicas e inorgânicas em produtos de combustão. Os produtos da combustão: CO₂, H₂O, N₂ e SO₂ são arrastados por um gás portador (Hélio) até sensores individuais e seletivos. Estes sensores asseguram uma medição rápida e livre de interferências ao instante que se produz a combustão. Posteriormente, os gases são eliminados para medir N₂ por termocondutividade diferencial.

3.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A análise termogravimétrica-TGA fornece informações sobre a variação de massa em função da temperatura, tais variações de massa são resultantes da formação e/ou ruptura de ligações químicas submetidas a elevadas temperaturas que conduz à liberação de produtos voláteis (HATAKEYAMA e QUINN, 1994).

Nas análises térmicas dos pós dos fotocatalisadores preparados estudou-se a decomposição dos precursores e a estabilidade térmica dos catalisadores utilizando o equipamento (Mettler Toledo TGA/SDTA851e), aproximadamente 10 mg de cada amostra foi analisada a partir da temperatura ambiente até 800 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, com fluxo de ar (50 mL/min) utilizando cadinhos de alumina.

3.3 ANÁLISE TEXTURAL POR ADSORÇÃO DE N₂ (BET)

Os parâmetros avaliados na técnica foram: a área superficial específica, diâmetro e volume de poro, área e volume de microporos e diâmetro médio de partícula.

As isotermas de adsorção de N₂ serão obtidas a 77 K, em um equipamento de isotermas de adsorção Asap 2100 Micromeritics automático do Instituto de Catálise de Madri/Espanha. Este equipamento permite determinar materiais com um range de tamanho de poro de 0,5 a 500 nm, podendo determinar áreas superficiais entre 0,2 - 1500 m²/g. Os adsorvatos possíveis são N₂ e Ar. As amostras foram desgasificadas a 150 °C/12 h.

As técnicas de adsorção para a determinação da superfície (área BET), volume e distribuição de tamanho de poros de um material sólido se baseia nos fenômenos de adsorção de gases e líquidos na interface entre o sólido objeto de estudo o adsorvente e o fluido que se adsorve o adsorvato. O fluido se deposita sobre o sólido como uma monocapa, cuja espessura

vai se incrementando com os sucessivos aumentos de pressão de equilíbrio obtendo a pressão de saturação do fluido. A análise de área BET proporciona o valor de área superficial calculado pelo método Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett e Edward Teller. A informação obtida a partir do volume adsorvido permite determinar a área, a distribuição porosa, o tamanho e volume de poros na amostra. Esta técnica se aplica quando as amostras apresentam microporos (< 2 nm) e mesoporos (2-50 nm).

A determinação do tamanho médio de partícula dos materiais (diâmetro médio equivalente) foi realizada através da Equação 1.23, que relaciona o tamanho médio de partícula com a densidade teórica e área superficial BET.

$$D_{BET} = \frac{6}{\rho_T \cdot S_{BET}} \quad (1.23)$$

Onde, D_{BET} : diâmetro esférico equivalente (nm); ρ_T : densidade teórica ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) e S_{BET} : área superficial BET (m^2/g).

3.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

A análise qualitativa das estruturas químicas presentes nos materiais foi realizada por difratometria de raios-X. Os difratogramas de raios-X permitem observar a cristalinidade dos materiais obtidos por combustão, determinar o arranjo dos átomos, comprimentos e ângulos de ligação das estruturas cristalinas dos sólidos. Os difratogramas foram obtidos através do método de pó, utilizando um Difratômetro de Raios X Policristal X'Pert Pro PANalytical (ICP) com uma configuração θ - 2θ . O equipamento permite realizar análise qualitativa, quantitativa e ângulo baixo com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$, 45 kV, 40 mA), o mesmo dispõe de um detector rápido X'Celerator e um carregador de amostras de 15 posições que permitem a análise de um grande número de amostras em tempos relativamente pequenos em comparação com os detectores tradicionais. Além disso, é composto por uma câmara de reação (Anton Paar XRK900), que permite fazer difratogramas modificando a temperatura e empregando distintos gases (ar, N_2 e vázio).

O tamanho de cristalito foi calculado pelo alargamento da linha de difração de raios-X de acordo com a Equação de Scherrer 1.24:

$$D = \frac{0,9 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta_B} \quad (1.24)$$

Onde, D: tamanho de cristalito; λ : comprimento de onda da radiação eletromagnética (1,5406 Å); θ : ângulo de Bragg e β : largura na metade da altura do pico de difração.

A largura β é o alargamento da linha de difração determinada à meia altura de sua máxima intensidade, usualmente medida em radianos e descrita pela Equação 1.25:

$$\beta = \frac{1}{2}(2\Theta_1 - 2\Theta_2) = \Theta_1 - \Theta_2 \quad (1.25)$$

Como θ_1 e θ_2 são muito próximos de θ_B a seguinte aproximação pode ser feita de acordo com a Equação 1.26:

$$\Theta_1 + \Theta_2 = \Theta \beta \quad (1.26)$$

A Figura 11 representa o efeito do tamanho da partícula no alargamento da curva de difração. A largura da linha de difração aumenta com a diminuição do tamanho do cristal. Isto ocorre porque o intervalo angular ($2\theta_1 - 2\theta_2$) aumenta em função da diminuição de planos cristalográficos.

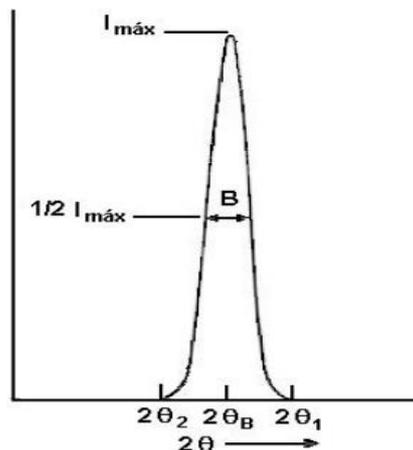


Figura 11: Representação esquemática do tamanho de partícula na curva de difração.

3.5 ESPECTROSCOPIA DE REFLETÂNCIA DIFUSA UV- VISÍVEL (DRS)

A espectroscopia de refletância difusa na região do UV-visível na faixa de 190 a 900 nm foi realizada em um equipamento (Shimadzu UV2100) com um acessório de reflexão difusa Labsphere, para a determinação dos valores da energia de band gap das amostras em forma de pó, tendo como referência a amostra BaSO₄. Para amostras sólidas utiliza-se a reflectância difusa definida como a fração de radiação incidente que é refletida em todas as direções pela amostra.

O tamanho do intervalo de banda foi obtido traçando uma linha tangente sobre a inclinação dos espectros UV-vis e prolongando-a para $f(R) = 0$. O valor do comprimento de onda obtido foi convertido em [eV] dado $E_{ph} = hc^2$, onde h ($4,136 \times 10^{-15}$ eV.s) é a constante de Plank e c ($2,998 \times 10^{17}$ nm/s) é a velocidade da luz.

A partir do espectro de Uv-vis obtém-se a energia de *band gap* pelo método de Tauc Plot (VIEZBICKE *et al.*, 2015), conforme a Equação 1.27.

$$\alpha_b = \frac{B(h\delta - E_g)^n}{h\delta} \quad (1.27)$$

Onde, α_b : coeficiente de absorção; $h\delta$: energia absorvida; B: constante de absorção; E_g : energia de band gap; $n: \frac{1}{2} \rightarrow$ transição direta; $n: \rightarrow 2$ transição indireta.

$$\alpha_R = -\ln R \quad (1.28)$$

Quando o valor de α : 0 a energia absorvida é a energia de band gap, sendo R a reflectância medida. Ao representar $(\alpha b h \delta)^{1/n}$ versus $h\delta$ obtem-se uma reta tangente à curva representada. Tendo a linha base como zero de absorção pode-se representar E_g como ponto de corte dessa reta com a linha base.

A Figura 12 apresenta graficamente uma linha tangente ao ponto de máxima pendente no gráfico $[h\nu]$ vs $(\alpha[h\nu]^2)$, onde $\alpha = -\ln(\%R/100)$, que corresponde à forma $y = mx+b$, onde m é a pendente, b a ordenada à origem e E_g é o ponto onde essa linha se cruza pelo eixo x, onde $y = 0$ então, otendo os valores de m e b e igualando a equação à zero, x representa o valor de E_g , onde $E_g = -b/m$ (VIEZBICKE *et al.*, 2015).

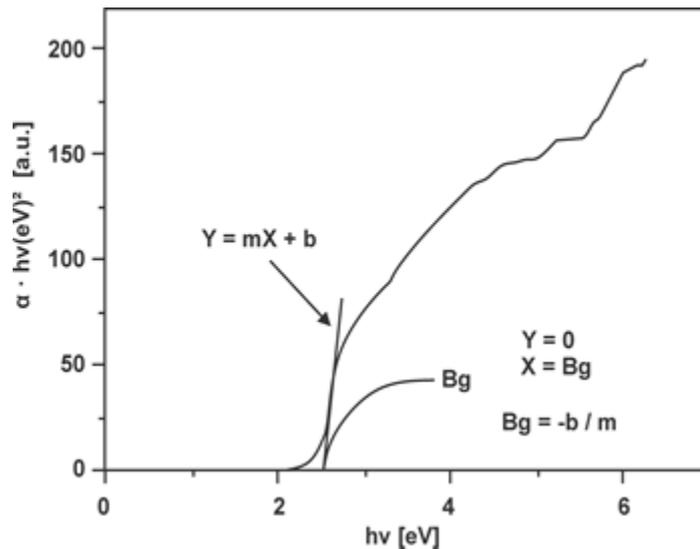


Figura 12: Espectro UV-visível do catalisador TiO₂ anatase $h\nu$ [eV] vs $\alpha \cdot h\nu(\text{eV})^2$.

A partir do gráfico da Figura 2 com o uso do software Origin 8, é possível calcular a derivada para saber em que ponto a pendente é máxima e o seu determinado valor (X_d , Y_d) e assim obter a pendente da reta tangente a esse ponto ($m = Y_d$).

3.6 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho fornece evidências da presença de vários grupos funcionais na estrutura orgânica devido à interação das moléculas ou átomos com a radiação eletromagnética em um processo de vibração molecular (ALPERT *et al.*, 2012).

As análises de espectroscopia de refletância difusa (FTIR) foram realizadas no Instituto de Catalis e Petroleoquímica em Madri/Espanha (ICP-CSIC). O processo de preparação das amostras analisadas inicialmente foi realizado de acordo com as condições de purga do equipamento utilizando N₂ como gás de purga, fazendo um *background* antes de cada análise utilizando KBr como padrão de medida. Em seguida preparou-se uma pastilha com 9 mg (0,5395 g KBr + 0,005 g amostra) e obteve-se por compressão com o uso de uma prensa hidráulica da marca Tecnal, com condições de 10 ton durante 30 seg. Após a confecção da pastilha, utilizando um equipamento fabricante Jasco, modelo FT/IR-6300 do ICP, detectou-se o espectro FTIR, no intervalo de 400 – 4000 cm⁻¹, 150 scans, resolução de 4 cm⁻¹, detector MCT_M.

3.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

O princípio dessa técnica consiste na emissão de um feixe de elétrons por um filamento de tungstênio, que concentrado, controlado e reduzido por um sistema de lentes eletromagnéticas, diafragmas e bobinas, incide sobre a amostra, provocando uma série de emissões de sinais relacionados com a interação do feixe de elétrons incidente e a amostra. Os sinais emitidos encontram-se sob a forma de elétrons (secundários, retroespalhados, absorvidos, transmitidos, difratados, etc.) e de fótons (fotoluminescentes e raios-X), os quais são captados por detectores apropriados, sendo amplificados e processados num sistema analisador específico para cada tipo de sinal. Permite a obtenção de uma imagem ampliada e tri-dimensional da amostra a partir da interação de um feixe de elétrons com o material, desde que este seja não transparente aos elétrons. O feixe de elétrons (elétrons primários) gerado por efeito termo-iônico é acelerado através de uma diferença de potencial e colimado através de uma coluna ótico-eletrônica sendo conduzido à câmara que contém a amostra. Este feixe de elétrons ao focalizar um ponto da amostra gera sinais que são captados e amplificados fornecendo um sinal elétrico que gera a imagem. Conforme o feixe varre a área em análise, uma imagem virtual vai sendo formada ponto a ponto.

A morfologia, identificação dos elementos químicos e tamanhos das partículas dos fotocatalisadores em forma de pó foi analisada com o uso de um microscópio eletrônico de emissão de campo, marca Philips, modelo XL30 S-FEG, utilizando-se uma tensão de aceleração de 10 kV e detectores de elétrons secundários e retroespalhado, equipamento pertencente à unidade de Serviço Interdepartamental de Pesquisa (SIDI) pertencente à Faculdade de Ciências Químicas pela Universidade Autônoma de Madri (UAM)/Espanha. Para a realização das análises foram realizadas pastilhas para cada catalisador, logo em seguida a pastilha foi colada em fita adesiva de dupla face de carbono e por fim a borda da pastilha foi envolvida com tinta preta.

3.8 SISTEMA FOTOCATALÍTICO

Os testes fotocatalíticos foram realizados em um sistema para reação fotocatalítica solar pertencente ao Instituto de Catalis e Petroleoquímica em Madri/Espanha (ICP-CSIC). Composto por um reator fotocatalítico de vidro Pyrex com capacidade de 247 mL (Figura 13), tendo como fonte de luz uma lâmpada de arco de xenônio (tipo LOT Oriel GmbH & CO KG, potência de 150 W e 1,36 W/m² UV), utilizada como fonte de radiação desenvolvida para

simular a radiação solar, cromatógrafo gasoso Varian, modelo Star 3400 CX, equipado com peneira molecular 5 A. Para assegurar a remoção dos gases antes das medições, a solução foi purgada com Argônio por 1 h 30 min. Foram extraídas periodicamente amostras dos gases envolvidos, inicialmente a cada 15 min, entre 1 min e 45 min e posteriormente a cada 30 min, entre 60 min e 270 min totalizando um tempo de reação total de 4,5 h.

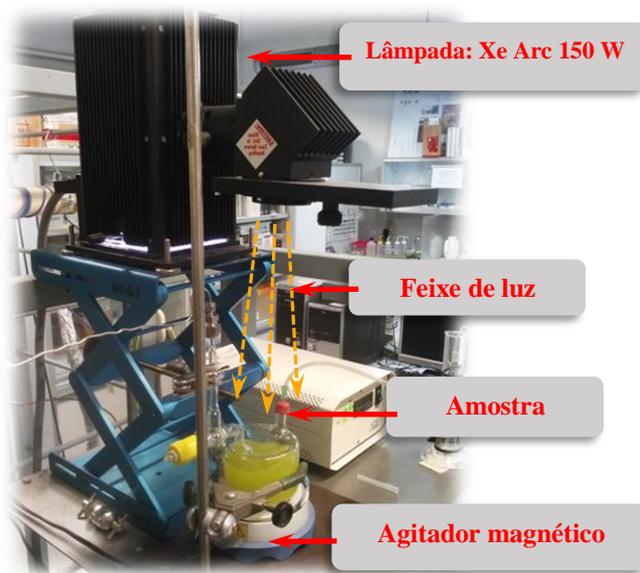


Figura 13: Reator fotocatalítico.

Os parâmetros das condições operacionais do sistema de reação estão descritos na Tabela 3.

Tabela 3: Condições operacionais do sistema de reação.

Condições operacionais do CG	
Gás de arraste	Argônio
Fluxo da coluna	50 mL/min
Pressão	0,1 bar
Condições isotérmicas	50 °C por 12 min
Tempo de reação (min)	Intervalo de tempo (min)
01-15-30-45	15
60-90-120-150	30
180-210-240-270	30

3.8.1 Medidas de atividade fotocatalítica

Esta etapa de atividade está dedicada à caracterização do comportamento fotocatalítico das amostras sintetizadas usando reatores fechados que permitam controle das condições de

operação (temperatura, pressão e irradiação) e a análise periódica dos produtos da reação mediante cromatografia gasosa. O objetivo desta etapa é analisar e discriminar as atividades fotocatalíticas das diferentes amostras preparadas. Dois tipos de medidas de fotoatividade foram realizadas: 1) medidas de discriminação de fotoatividade das amostras sob condições padrão, 2) sobre amostras selecionadas se realizaram análise do comportamento fotocatalítico em função dos seguintes parâmetros de atividade: (i) relação fotocatalisador/água, (ii) concentração de etanol e, (iii) temperatura de reação.

Foram realizadas medidas de atividade fotocatalítica das amostras na reação de produção de hidrogênio sob luz visível a partir de soluções aquosas (150 ml) contendo 0,05 M de etanol absoluto (Scharlau), 50 mg de catalisador em um reator de vidro pyrex com volume de 247 mL para o método de precipitação/impregnação incipiente. Já para o método solvotérmico/fotodeposição foi utilizado 15 mg de catalisador e 0,15 M de etanol como agente de sacrifício. A Tabela 4 apresenta as condições do cromatógrafo durante a calibração.

Tabela 4: Condições do cromatógrafo durante a calibração.

Coluna: 388; Pressão injetor: 39 psi; Fluxo ref. 21; Fluxo coluna: 20,8; linha base: -931,64			
%H₂	Área cromatográfica	ml/min H₂	μmolH₂
0,5	717448,6	21,3	0,03351496
	736061		
	718923,2		
	724144,2667		
1,0	1789133,8	4,26	0,06702993
	1806938,3		
	1784803,7		
	1793625,267		
2,5	4952083,5	10,65	0,16757481
	5089205		
	4971677,5		
	50044322		
3,0	5945553,5	12,78	0,20108978
	6092086		
	6035838,5		
	6024492,667		

ARTIGO I: A INFLUÊNCIA DO SOM NA FOTOATIVIDADE DO TiO₂ PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO SOB LUZ SOLAR SIMULADA

Este capítulo aborda sobre a influência sonora no processo de preparação, caracterização e fotoatividade dos fotocatalisadores para a produção de hidrogênio sob luz solar simulada. Para a síntese dos fotocatalisadores utilizou-se o método de precipitação a partir do precursor TiCl₃ (triclóreto de titânio). Foram realizadas as caracterizações físico-químicas: Análise Termogravimétrica TGA; Determinação de áreas superficiais (BET) e distribuições de tamanhos de poros (BJH) dos sólidos sintetizados por adsorção de N₂ a 77 K; Determinação de estruturas cristalinas e tamanhos de cristal por difração de raios X (DRX); Estudo da estrutura eletrônica e determinação de banda proibida mediante espectroscopia UV-vis (DRS); Determinação dos compostos orgânicos mediante Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e Determinação da morfologia das amostras por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

4.1 CONSTRUÇÃO DA CÂMARA DE PREPARAÇÃO

O trabalho propõe construir uma câmara onde ocorrerão as preparações dos sólidos. Esta câmara foi revestida com isolamento exterior para minimizar a interferência de sons externos no experimento e, com revestimento acústico interior para uniformizar e equalizar os sons a serem reproduzidos durante os experimentos. Espera-se que com estas medidas seja proporcionado um ambiente apropriado a execução dos experimentos sonoros durante a preparação dos sólidos propostos.

A proposta foi colocar sob a mesma metodologia, a partir do modelo apresentado por (CREATH & SCHWARTZ, 2004), 2 (dois) tipos de instrumentos musicais nesse estudo. Como indicador químico do efeito da influência sonora foram obtidos o dióxido de titânio (TiO₂), utilizando o método de precipitação para obtenção de fotocatalisadores com características estruturais, texturais e superficiais adequadas a um fotocatalisador ativo e seletivo a reação desejada. Portanto, espera-se que este estudo possa ser tomado como base para um

aprofundamento da pesquisa em trabalhos de estruturação da matéria. CREATH & SCHWARTZ (2004), em seus estudos utilizaram como indicador biológico do efeito sonoro a avaliação da germinação de sementes, onde foi explorado algumas das principais formas de sonicação utilizando tanto frequências simples na faixa audível e de ultra-som, como também música. De acordo com os experimentos realizados por (CREATH & SCHWARTZ, 2004) observou-se que o estímulo sonoro tem um caráter bidirecional, podendo tanto contribuir quanto inibir o desenvolvimento vegetal.

Os materiais e métodos, preparo de soluções e equipamentos estão descritos a seguir:

- Construção da câmara de preparação;
- Teste do isolamento e do acústico interno da câmara;
- Condições de temperatura, agitação e controle do pH da solução nos experimentos;
- Fonte sonora e os tratamentos sonoros que serão aplicados. O som, primeiro elemento do estudo musical, pode ser classificado de acordo com as seguintes características: **(i)** Segundo sua duração; **(ii)** Segundo sua elevação ou grau de altura; **(iii)** Segundo sua relação íntima ou de parentesco com outros sons, e **(iv)**, Segundo o modo como deve ser executado e enobrecer-se conforme o seu destino;
- O processo de precipitação (nucleação, crescimento dos cristais e precipitação);
- Maturação, filtração, secagem e calcinação.

Para a realização dos experimentos, foi construída a câmara de preparação dos catalisadores a partir do modelo apresentado por CREATH & SCHWARTZ (2004), com as seguintes características (Figura 14):

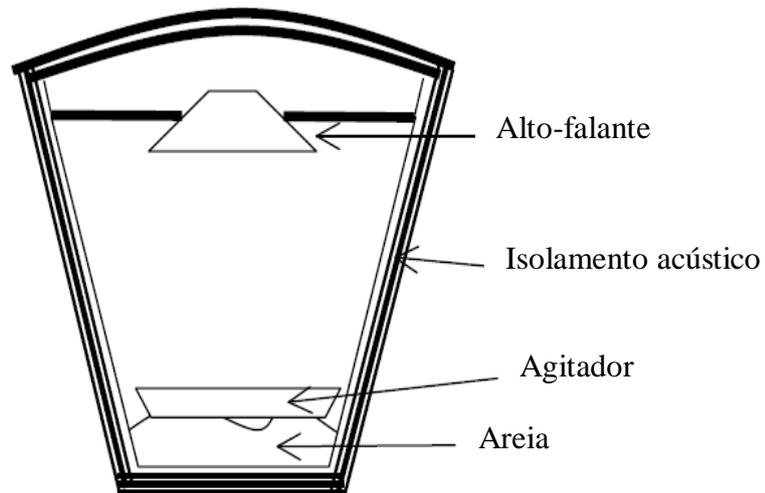


Figura 14: Esquema da Câmara de preparação.

Fonte: Adaptado de CREATH & SCHWARTZ, 2004.

- Corpo duplo feito com tambores plásticos para preencher com material acústico e isolante com volume interior de 100 e 60 L;
- Revestimento entre as paredes com duas camadas, a mais externa com lã de rocha (isolante ruídos externos) e material acústico para uniformizar as vibrações no interior da câmara;
- Tampa dupla com vidro isolante de ruídos e que permita a entrada de luz;
- A câmara recebeu uma camada de areia no fundo a fim de tornar-se mais estável e impedir que as vibrações sejam transmitidas diretamente para o agitador magnético;
- A câmara foi equipada com um termômetro para monitoramento da temperatura ao longo dos experimentos. E para controle das variáveis de precipitação foi instalado um pHmetro, placa de aquecimento com agitação e bomba dosadora para gotejamento da solução;
- Do isolamento e da acústica da câmara de preparação. Foram feitos testes para avaliar o isolamento e a acústica da câmara. As medições foram realizadas usando um decibelímetro;
- Das condições de temperatura nos experimentos. Ao longo dos experimentos a temperatura da câmara de coprecipitação foi monitorada com o objetivo de averiguar diferenças significativas destes parâmetros;
- Fonte sonora. Para padronizar a sonicação com diferentes tipos de instrumentos sobre o precipitado, foi utilizado sinais gravados. Estes foram reproduzidos com os seguintes equipamentos: **(i)** Alto-falantes conectados a um amplificador de 40 W, com quatro canais mono, equalizados no mesmo nível de saída; **(ii)** Duas saídas estéreo, utilizando um tocador de MP4 conectado às entradas do amplificador;

- As amostras sonoras, para os experimentos serão geradas usando um programa para Windows e todos os arquivos utilizados serão convertidos para MP4.

A Figura 15 apresenta de forma mais detalhada as partes constituintes da câmara de preparação dos catalisadores.

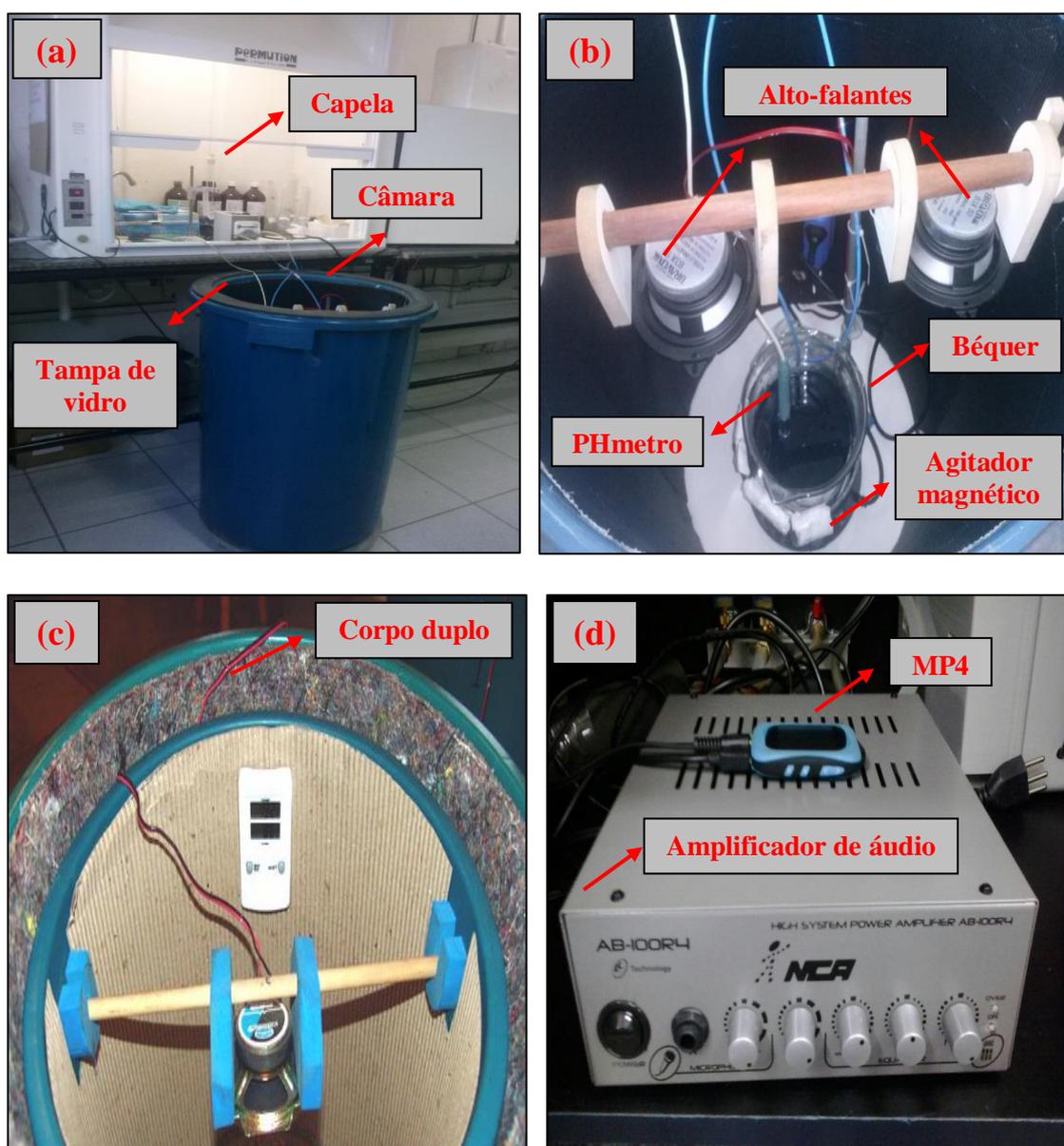


Figura 15: Partes constituintes da câmara: (a) Câmara de preparação; (b) Vista de cima da câmara; (c) Corpo duplo e (d) Amplificador de áudio e MP4.

O estudo aprofunda-se nas relações sonoro-musicais com processos de formação de um precipitado, com aplicação no campo da fotocatalise heterogênea. Notadamente procura-se promover o encontro entre a físico-química, engenharia química e a música.

4.2 ISOLAMENTO ACÚSTICO DA CÂMARA DE PRECIPITAÇÃO

Foram feitos testes para avaliar o isolamento acústico da câmara. As medições foram realizadas usando um decibelímetro da marca Minipa, modelo MSL-1325A. Foi constatado que:

Para um nível sonoro de 70-85 dB não foi detectada alteração no nível sonoro no interior da câmara de coprecipitação para as amostras preparadas com som do canto harmônico e para as amostras com som da tigela de quartzo, mantendo-se assim a uniformização do ambiente sonoro para os tipos de sons distintos utilizados sob mesmas condições de preparação. De acordo com CREATH & SCHWARTZ (2004), para essa mesma faixa de intensidade sonora registrada na câmara de germinação de sementes, os resultados foram considerados satisfatórios, indicando que de um tratamento para outro não haveria vazamento sonoro, nem influência significativa do som ambiente.

4.3 CONDIÇÕES DE TEMPERATURA, AGITAÇÃO E CONTROLE DO PH NOS EXPERIMENTOS

As medições foram realizadas usando um mini termômetro digital com precisão de ± 1 °C. Ao longo dos experimentos a temperatura da câmara foi monitorada com o objetivo de averiguar se haveriam diferenças significativas deste parâmetro entre os tipos de sons utilizados no interior da câmara, uma vez que, foram realizadas breves aberturas da tampa de vidro da câmara para a regulagem da altura do pHmetro no béquer, devido ao aumento do volume da solução, até atingir o pH 8 para a formação do precipitado, sob agitação constante. As amostras preparadas no interior da câmara sob a presença do som apresentaram um intervalo de temperatura de 20-27 °C. Por estarem em ambiente não controlado, foi registrada a variação natural da temperatura de um experimento para outro. As pequenas variações encontradas mantiveram-se dentro da margem de erro do aparelho que foi de ± 1 °C.

4.4 FONTE SONORA

Para que fosse possível padronizar a sonicação dos experimentos, trabalhou-se com sinais gravados. Estes foram reproduzidos com os seguintes equipamentos:

- Par de alto-falantes de 40 W_{RMS} cada (modelo B3X 50, marca Bravox), impedância de 4 Ω, foram conectados a um amplificador de 100 W_{RMS} (modelo AB-100R4, marca NCA), com quatro canais mono, equalizados no mesmo nível de saída (Figura 15).
- Duas saídas estéreo, utilizando um tocador de MP4 que foi conectado às entradas do amplificador.
- As amostras sonoras, para os experimentos foram geradas usando o programa Sound Forge para Windows, da empresa Sonic Foudry Inc. e todos os arquivos utilizados foram convertidos para MP3.

4.5 PREPARAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES

Foram sintetizados os catalisadores dióxido de titânio TiO₂ no Laboratório de Catálise, Energia e Materiais do Instituto de Tecnologia e Pesquisa – ITP. Os catalisadores obtidos pelo método de precipitação foram calcinados à 350 °C. Os reagentes utilizados na síntese são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Reagentes utilizados no método de precipitação.

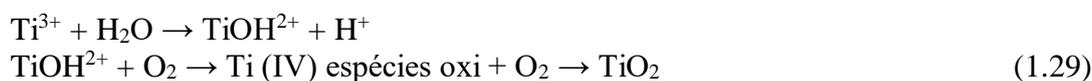
Reagente	Fórmula	Fornecedor
Ácido Clorídrico P.A.	HCl	Merck
Tricloreto de Titânio P.A. [15%]	TiCl ₃	Vetec
Hidróxido de Amônio P.A.	NH ₄ OH	Vetec

O método de precipitação consiste na formação de uma fase sólida a partir de um sistema homogêneo como uma fase líquida e envolve dois estágios elementares, nucleação e o crescimento que podem ocorrer de forma simultânea ou sequencialmente. Em geral a obtenção de hidróxidos metálicos ocorre pela adição de um agente precipitante a uma solução diluída contendo os cátions de interesse. O hidróxido de amônio mais especificamente, tem sido utilizado frequentemente devido ao seu baixo custo e conseqüentemente a possibilidade de remoção dos subprodutos de reação com lavagem de água.

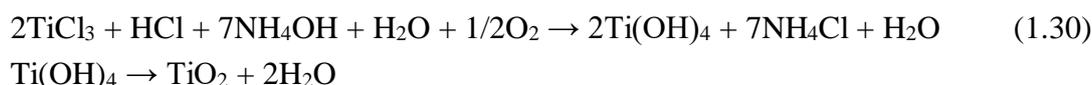
Os fotocatalisadores foram preparados via técnica de precipitação (TiO₂), onde foi utilizada uma radiação sonora natural durante a preparação dos fotocatalisadores. Em geral quase todas as pesquisas desenvolvidas via sonocatálise utiliza uma radiação sonora na região do ultrassom (DELIANG *et al.*, 2012).

Inicialmente foi preparado na câmara 03 (três) amostras, sendo 01 (uma) sem a presença do som (TiO₂), sendo posteriormente calcinado à 200 °C e 350 °C, obtendo assim, os catalisadores (TiO₂ 200 e TiO₂ 350) e 02 (duas) em dois ambientes sonoros diferentes (TiO₂-CH e TiO₂-TQ, em seguida os mesmos foram calcinados à 200 °C e 350 °C, resultando nos catalisadores (TiO₂-CH 200, TiO₂-CH 350, TiO₂-TQ 200 e TiO₂-TQ 350), totalizando assim, 06 (seis) catalisadores. Foram usados na preparação dos fotocatalisadores técnicas, processos vibratórios e musicais não convencionais na faixa de frequência do audível (tigela de quartzo – TQ: 409 Hz e o canto harmônico – CH: 274 Hz).

• *Síntese do catalisador básico TiO₂*: Em um béquer foi colocado 300 ml de água deionizada, em seguida foi adicionado ácido clorídrico (HCl) 1:1 para reduzir o pH até 1,0, utilizando o pHmetro Micronal modelo B474, sob agitação constante, através de uma placa com agitador IKA modelo RH-KT/C. Na etapa seguinte, acrescentou uma alíquota de 5,4 ml tricloreto de titânio P.A. (TiCl₃) a 15%. Em seguida, utilizando uma bomba peristáltica, gotejou-se a solução de hidróxido de amônio (NH₄OH) 0,5 M, iniciando assim o processo de precipitação, sendo interrompido o processo quando o pH atingiu o valor 8,0, deixando em agitação durante ± 10 min. O precipitado ficou em repouso por 24 h e então o mesmo foi filtrado utilizando uma bomba à vácuo e lavado com 3 L de água deionizada. Após esse procedimento, foi realizado o processo de secagem à 110 °C por 48 h e por fim, calcinado a temperaturas distintas de 200 °C e 350 °C por 5 h. O mecanismo de reação química foi proposto por ZHANG *et al.*, (2007), mediante as reações (1.29) e (1.30).



A reação geral:



Para melhor entendimento foi proposto uma Tabela com as nomenclaturas contendo as identificações individuais das amostras conforme descrito na Tabela 6.

Tabela 6: Nomenclatura das amostras pelo método de precipitação.

Nomenclatura	Amostras	Temperatura de calcinação (° C)
TiO ₂	TiO ₂ 200	200
	TiO ₂ 350	350
TiO ₂ CH	TiO ₂ -CH 200	200
	TiO ₂ -CH 350	350
TiO ₂ TQ	TiO ₂ -TQ 200	200
	TiO ₂ -TQ 350	350

TiO₂: Dióxido de titânio.

TiO₂-CH: Dióxido de titânio com som do Canto Harmônico.

TiO₂-TQ: Dióxido de titânio com som da Tigela de Quartzo.

4.6 CARACTERIZAÇÃO DO SOM

A gravação do som do instrumento musical tigela de quartzo foi realizada no estúdio do Complexo de Comunicação Social (CCS) da Universidade Tiradentes e para o canto harmônico utilizou-se um som já gravado. A Figura 16 ilustra o tipo de instrumento (tigela de quartzo) e a mesa de som que foram utilizados no estúdio.



Figura 16: Instrumentos utilizados: (a) Tigela de quartzo e (b) Mesa de som.

Na Figura 17 são apresentados os espectros de frequência dos instrumentos utilizados: (a) Tigela de quartzo; (b) Canto Harmônico. Foi utilizado o software Matlab para demonstração da análise espectral utilizando a Transformada Rápida de Fourier (FFT), a qual converte o sinal no domínio do tempo em sinal no domínio da frequência. O som pode ser representado pela soma de diversas ondas individuais, o que chamamos de “*componentes de Fourier*”.

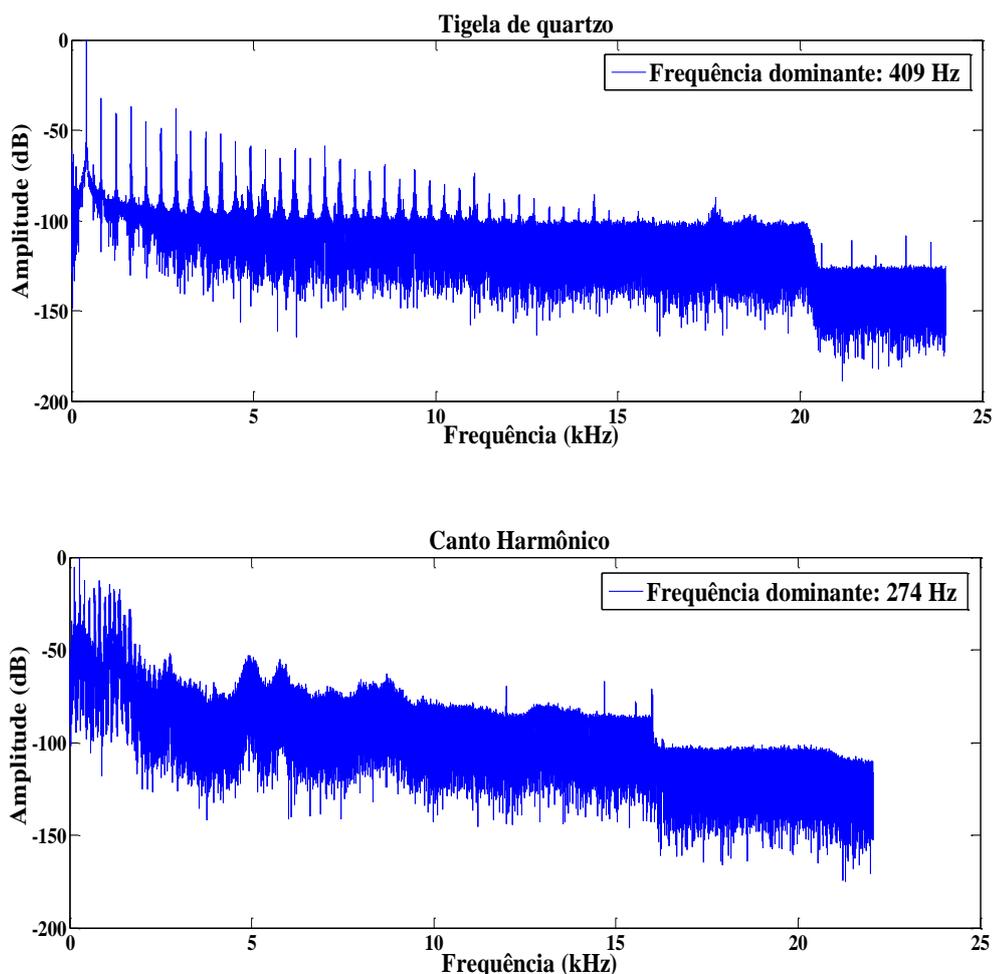


Figura 17: Espectros de frequência do instrumento/canto utilizados: **(a)** Tigela de quartzo e **(b)** Canto harmônico.

Nesses espectros é possível observar a frequência dominante, bem com a uniformidade das frequências no espectro de cada instrumento. Os experimentos foram realizados com 02 (dois) instrumentos, que foram: a tigela de quartzo (f : 409 Hz) e o som canto harmônico (f : 274 Hz), para verificação da influência do som de cada instrumento deste no processo de preparação dos catalisadores.

4.7 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.7.1 Análise Termogravimétrica (TG/DTA)

A decomposição térmica dos fotocatalisadores não calcinados preparados pelo método de precipitação foi estudada utilizando a Termogravimetria TG/DTA. A Figura 18 apresenta os

perfis TG/DTA das amostras TiO₂ sem/com a presença do som. Observou-se comportamentos semelhantes nos perfis TG/DTA apresentados, inicialmente nas curvas DTA das amostras verificou-se picos endotérmicos provenientes das perdas de água adsorvidas na superfície do material. Nos segundos eventos das respectivas amostras houve perdas de massa nas curvas TG de no intervalo de temperatura de 118 °C à 400 °C decorrentes da decomposição de intermediários, obtendo um produto mais estável com temperaturas acima de 400 °C. Adicionalmente foi observado que as amostras na presença dos sons apresentaram perdas de massa mais acentuadas comparadas ao TiO₂ puro, o que pode ser proveniente do efeito vibracional durante o processo de síntese.

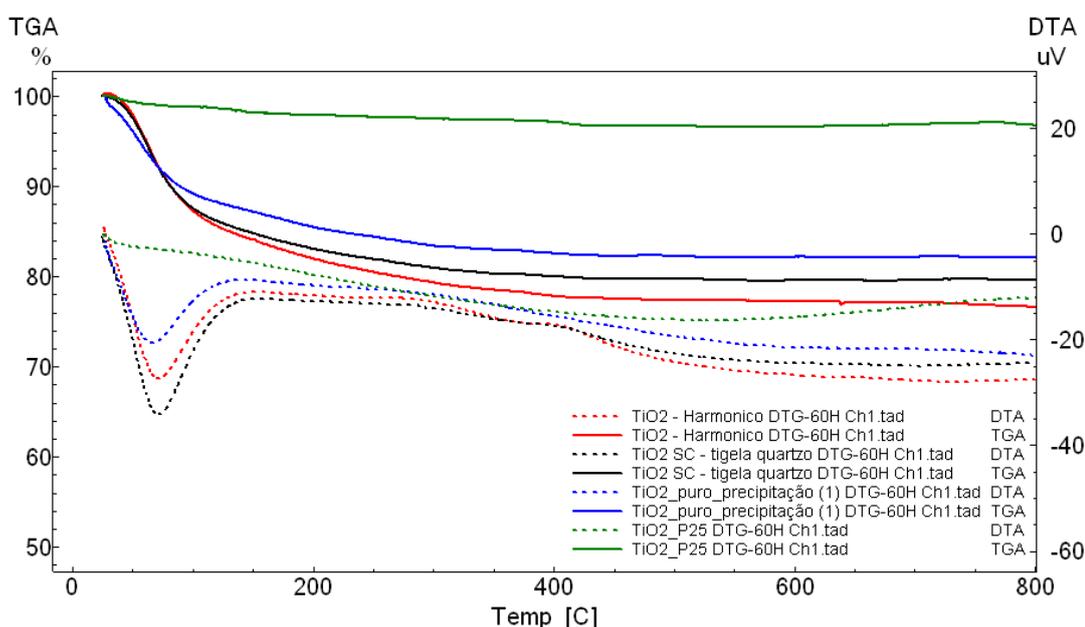


Figura 18: Perfis das curvas de TG/DTA das amostras com TiO₂.

4.7.2 Análise textural por adsorção de N₂ (BET)

A determinação da área superficial específica, do volume específico e do diâmetro médio de poros dos catalisadores, além da obtenção das isotermas de adsorção é importante, uma vez que esses parâmetros estão relacionados com a acessibilidade à superfície cataliticamente ativa. A área superficial específica, ou área por unidade de massa, constitui o somatório das áreas específicas externas e internas dos grãos de catalisador sendo gerada pelas condições estabelecidas durante a etapa de preparação dos catalisadores. A área específica está intimamente relacionada com o volume e o tamanho do poro. Os valores de área superficial, volume de poro e tamanho de poro dos fotocatalisadores são apresentados na Tabela 7.

Foram avaliados os efeitos da variação da temperatura do tratamento térmico e do tipo de som sobre a morfologia dos fotocatalisadores formados. Os resultados revelaram valores de áreas superficiais considerados elevados quando comparados ao fotocatalisador TiO₂ P25 comercial que é de 50m²/g (BIEBER *et. al*, 2007), devido ao processo de síntese dos catalisadores. Além disso, o aumento na temperatura de calcinação promoveu uma sinterização dos mesoporos, o que leva a uma diminuição nos volumes totais de poros, a um aumento no diâmetro médio dos mesmos e a uma diminuição da área superficial. Observou-se também que com o aumento da temperatura de calcinação as histereses nas isotermas de adsorção-dessorção de N₂ deslocaram-se para a região de maior valor de pressão relativa, comportamentos semelhantes foram observados nos estudos de TIAN e colaboradores (2009) com amostras de TiO₂-NH₃ calcinadas à 400, 600, 700, 800 e 900 °C.

Tabela 7: Dados da análise BET/BJH.

Amostras	S _{BET} (m ² /g)	Volume poro (cm ³ /g)	Diâmetro poro (nm)
TiO ₂ 200	312,4	0,41	4,55
TiO ₂ 350	106,2	0,32	9,44
TiO ₂ -CH 200	292,8	0,39	4,71
TiO ₂ -CH 350	175,7	0,32	5,54
TiO ₂ -TQ 200	295,5	0,36	4,22
TiO ₂ -TQ 350	181,9	0,28	4,98

As isotermas apresentadas na Figura 19 são do tipo IV com curvas de histerese H₂, de acordo com a classificação de Brunauer-Deming-Deming-Teller (BDDT), e a distribuição de diâmetro de poros permite afirmar que são estruturas com mesoporos com poros de diâmetro entre 4,22 - 9,44 nm (de acordo com a União Internacional de Química Aplicada – IUPAC).

A distribuição de tamanhos de poro é um parâmetro muito importante para o estudo da estrutura porosa, já que está intimamente relacionada à área total do sólido, a mesma será apresentada através do método BJH a partir das isotermas de dessorção.

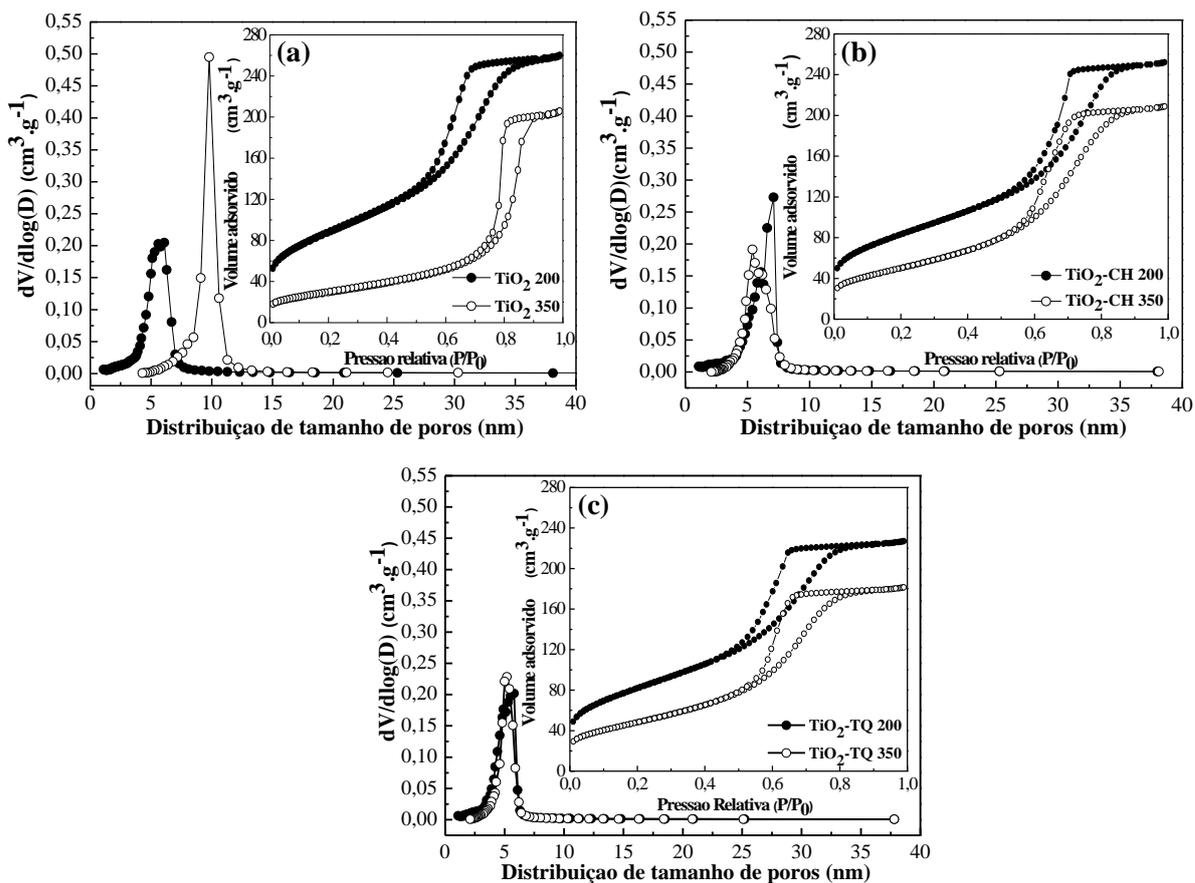


Figura 19: Isothermas de adsorção e dessorção N₂ e BJH – Método de Precipitação: (a) TiO₂ 200 e 350; (b) TiO₂-CH 200 e 350; (c) TiO₂-TQ 200 e 350.

4.7.3 Difração de Raios X (DRX)

O conhecimento estrutural de um catalisador é de suma importância, a obtenção de dados os quais permitem informações relacionadas à estrutura cristalina e estado químico dos elementos que constituem, bem como à dimensão dos seus cristalitas. A Tabela 8 apresenta os valores do tamanho do cristalito das amostras calcinadas preparadas pelo método de precipitação, calculados através da equação de Scherrer.

Tabela 8: Tamanho do cristalito das amostras calcinadas pelo método de precipitação.

Amostras	Tamanho do cristalito (nm)
TiO ₂ 200	6,61
TiO ₂ 350	8,9
TiO ₂ -CH 200	5,66
TiO ₂ -CH 350	7,85
TiO ₂ -TQ 200	6,50
TiO ₂ -TQ 350	8,35

Nos difratogramas das amostras calcinadas em diferentes temperaturas pelo método de precipitação conforme apresentado na Figura 20, observou-se que todos os picos de difração apresentaram a formação da fase cristalina anatásio que estão perfeitamente indexados conforme o código de referência da ficha padrão (JCPDS 84-1286).

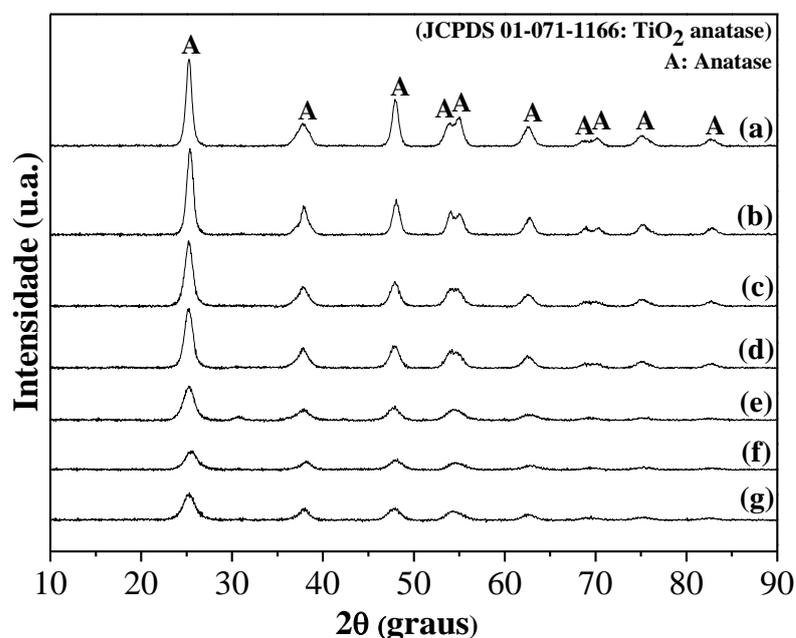


Figura 20: Difratogramas das amostras de TiO_2 : (a) TiO_2 ; (b) TiO_2 350; (c) $\text{TiO}_2\text{-CH}$ 350; (d) $\text{TiO}_2\text{-TQ}$ 350; (e) TiO_2 200; (f) $\text{TiO}_2\text{-CH}$ 200 e (g) $\text{TiO}_2\text{-CH}$ 350.

Com base no padrão de difração de fase do óxido de titânio (Tabela 9 - AMCSD database), observa-se na Figura 20 a presença de picos característicos à fase de anatase correspondente ao ângulo 2θ de 25, 38, 48, 54, 55 e 63°; e picos referente à fase de rutilo para os ângulos de 27, 36, 41 e 54°.

Tabela 9: Padrão de difração de fase do TiO_2 (Fonte: AMCSD database).

Anatase		Rutilo	
Ângulo 2θ	Intensidade	Ângulo 2θ	Intensidade
25,23	100	27,45	100
37,72	20,20	36,10	44,71
47,89	28,21	41,27	19,12
53,77	17,94	54,36	55,50
54,89	17,65	56,66	16,59
62,51	13,73	69,05	19,68
74,83	10,28	62,80	7,86

O aumento da temperatura de calcinação provoca aumento no tamanho das partículas, conforme pode ser observado na Tabela 8. Com a presença ou ausência do som esse comportamento manteve-se, porém quando são comparados os dois tipos de sons distintos (tigela de quartzo, f: 409 Hz e canto harmônico, f: 274 Hz) observou-se que os catalisadores com o som da tigela de quartzo apresentam um maior tamanho do cristalito associado às temperaturas de calcinação de 200 °C e 350 °C, o que pode ser justificado pela influência da maior frequência (f: 409 Hz) e uniformidade do espectro de frequência conforme mencionado anteriormente. LI *et al.*, 2012 em seus estudos avaliaram o efeito da frequência ultrassônica na caracterização estrutural DRX e observou-se que a amostra CdS/TiO₂-40 kHz apresentou um tamanho de partícula de 31,4 nm, enquanto que a amostra CdS/TiO₂-20 kHz a qual obteve 17,1 nm. Dessa forma pode-se relacionar o crescimento do tamanho dos cristalitos do catalisador com o aumento da temperatura de calcinação e com a frequência que apresenta maior amplitude e melhor uniformidade no espectro de frequência.

4.7.4 Espectroscopia de refletância difusa UV- visível (DRS)

A Tabela 10 apresenta os valores da energia de *band gap*, bem como o comprimento de onda para cada amostra preparada pelo método de precipitação.

Tabela 10: Energia de *band gap* e comprimento de onda dos fotocatalisadores.

Amostras	Energia de <i>band gap</i> (eV)	Comprimento de onda (nm)
TiO ₂ 200	3,45	359,42
TiO ₂ 350	3,46	358,38
TiO ₂ -CH 200	3,45	359,42
TiO ₂ -CH 350	3,46	358,38
TiO ₂ -TQ 200	3,44	360,47
TiO ₂ -TQ 350	3,45	359,42

Os fotocatalisadores apresentaram valores de *band gap* semelhantes (Tabela 10), entretanto o catalisador TiO₂-TQ 200 (3,44 eV) apresentou menor valor de *band gap*, o que pode ser atribuído à influência sonora do som da tigela de quartzo que possui uma frequência dominante maior comparado ao tipo de som canto harmônico.

LI *et al.*, (2012) em seus estudos sobre o efeito da frequência ultrassônica na estrutura e na sonofotocatálise referente às propriedades do nanocompósito CdS/TiO₂, observaram que a amostra CdS/TiO₂-20 kHz a qual obteve um valor de energia de *band gap* de 2,59 eV, enquanto que a amostra CdS/TiO₂-40 kHz apresentou um valor de *band gap* de 2,57 eV, ou seja, houve

um deslocamento ligeiramente do gap óptico (2,59-2,57) com o aumento da frequência ultrassônica. LI *et al.*, (2012) em seus estudos sobre o efeito da frequência ultrassônica observaram que a maior frequência proporcionou maiores nanopartículas (CdS/TiO₂), bem como maior atividade sonofotocatalítica.

É desejável que haja uma redução da energia de *band gap* para promover um aumento da atividade fotocatalítica dos catalisadores sob radiação da luz visível (400-800 nm), entretanto a absorção na região do visível, por si só, não garante que o catalisador terá uma boa atividade catalítica (IN *et. al.*, 2006).

4.7.5 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

De acordo com os espectros apresentados na Figuras 21 podem-se observar que com o aumento da temperatura de calcinação as bandas das ligações de estiramento vão diminuindo.

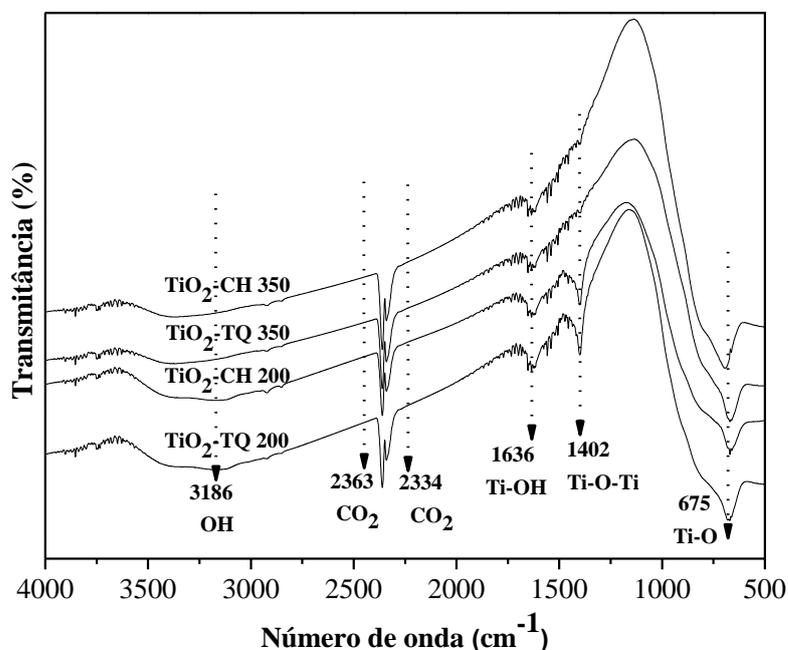


Figura 21: Espectros de infravermelho das amostras de TiO₂.

Na Figura 21 o pico 675 cm⁻¹ está localizado na região das ligações de estiramento metal-oxigênio (Ti-O). A banda de absorção 1402 cm⁻¹ é atribuída ao estiramento de vibrações formadas por grupos hidroxilas de TiO₂. O pico localizado em 1636 cm⁻¹ é atribuído à vibração de flexão referente ao modo de ligação OH de hidroxilas e água adsorvida. A presença de bandas entre 2300-2400 cm⁻¹ está associada à presença de CO₂ na fase gasosa (CUI *et al.*, 2012). A banda larga na faixa de 3200 a 3600 cm⁻¹ é devido às deformações axiais simétricas e assimétricas dos grupos hidroxilas ligadas na superfície do óxido e de água adsorvida.

4.7.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 22 mostra a distribuição de aglomerados determinada a partir das micrografias obtidas por MEV. Pode-se observar uma distribuição larga do tamanho dos aglomerados, o que comprova que os aglomerados apresentam tamanhos bastante heterogêneos. O tamanho médio dos aglomerados foi calculado utilizando-se o programa TM-1000, da Hitachi (analisador de imagens), a partir da contagem de 230-250 aglomerados e usando-se várias micrografias obtidas por MEV.

De acordo com as micrografias apresentadas, observou-se que a calcinação ocasionou uma maior aglomeração das partículas, o que pode ter contribuído para a redução da área superficial, à medida que a temperatura de calcinação aumenta.

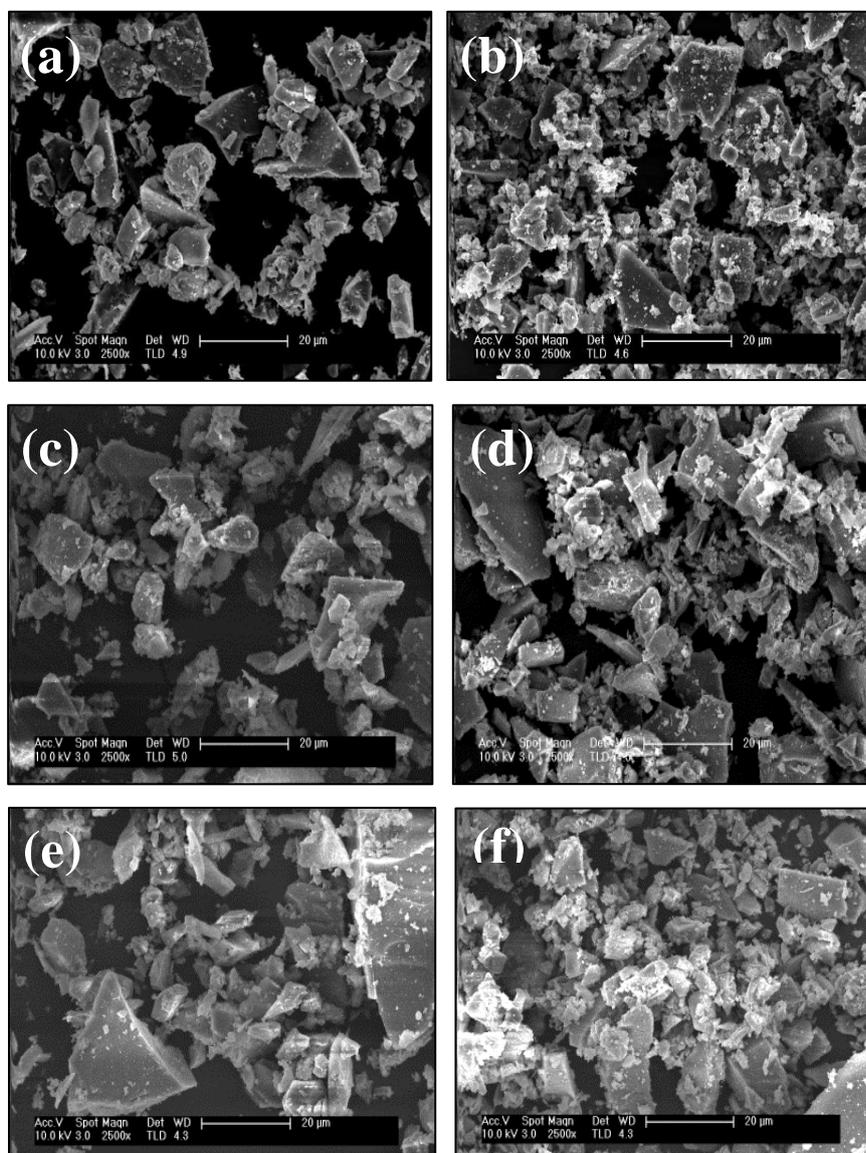


Figura 22: Micrografias Eletrônica de Varredura das amostras de TiO₂: (a) TiO₂ 200; (b) TiO₂ 350; (c) TiO₂-CH 200; (d) TiO₂ CH 350; (e) TiO₂-TQ 200 e (f) TiO₂-TQ 350.

4.7.7 Atividade fotocatalítica

A Figura 23 apresenta os resultados experimentais do desempenho dos fotocatalisadores via coprecipitação na reação de produção de hidrogênio em μmolH_2 em função do tempo de reação em horas.

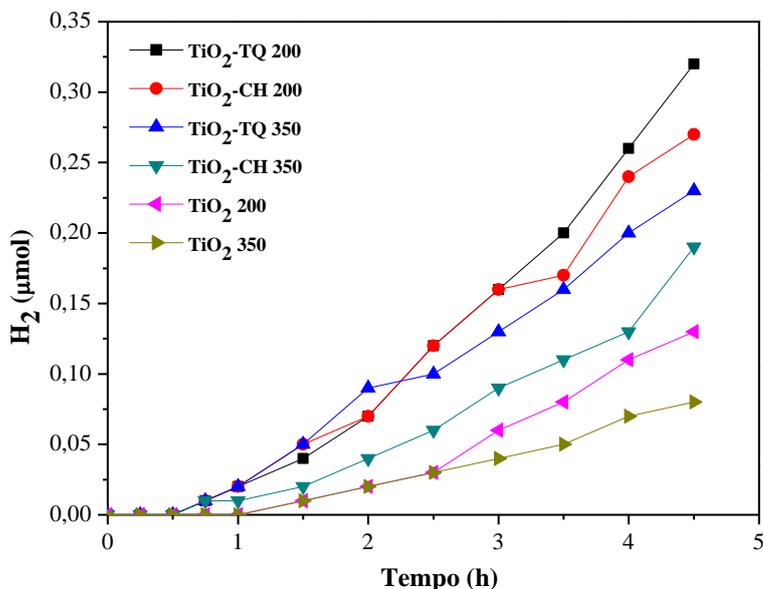


Figura 23: Produção de H_2 a partir de solução aquosa contendo etanol sobre TiO_2 .

De acordo com os resultados de produção de hidrogênio apresentados na Figura 23, observou-se que os catalisadores calcinados à 200 °C sem a presença do som e com a presença do som obtiveram maior produção de hidrogênio comparados com os catalisadores calcinados à 350 °C, o que pode ser atribuído ao aumento da área superficial para os catalisadores calcinados à 200 °C, o que implica em uma maior capacidade de absorção de luz e maior número de centros de superfície para reação, favorecendo assim a produção de hidrogênio ($\text{TiO}_2 - \text{TQ } 200 > \text{TiO}_2 - \text{CH } 200 > \text{TiO}_2 - \text{TQ } 350 > \text{TiO}_2 - \text{CH } 350 > \text{TiO}_2 \text{ } 200 > \text{TiO}_2 \text{ } 350$). Os valores de *band gap* foram considerados semelhantes, porém para os fotocatalisadores calcinados à temperatura de 200 °C os mesmos apresentaram valores menores comparados aos fotocatalisadores calcinados à 350 °C.

Os catalisadores sob influência sonora apresentaram menor influência na produção de hidrogênio comparada à temperatura de calcinação, o que pode ser atribuído à determinação dessas frequências na zona do audível. No entanto, os catalisadores sob influência sonora do tipo de som (tigela de quartzo – f: 409 Hz) apresentaram maior produção de hidrogênio,

proveniente de uma frequência dominante maior (409 Hz) comparado ao tipo de som (canto harmônico – f: 274 Hz), conforme espectros de frequência representados na Figura 17.

ARTIGO II: O EFEITO DA CARGA DE CELULOSE NA FOTOATIVIDADE DE HÍBRIDOS CELULOSE/TiO₂ PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO SOB LUZ SOLAR SIMULADA

Este capítulo relata o uso de híbridos celulose-TiO₂ como fotocatalisadores para a produção de hidrogênio a partir de soluções aquosas de etanol sob luz solar simulada. Foi estudada a influência da carga de celulose nos híbridos incorporados por impregnação. Os híbridos MCC/TiO₂ foram caracterizados por análise elementar (CHNS), termo-gravimétrica (TGA), isotermas de adsorção-dessorção N₂ (BET), difração de raios X (XRD), UV-Vis, espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e Microscopia eletrônica de varredura (SEM).

5.1 Introdução

A produção de hidrogênio solar a partir de soluções aquosas de etanol envolvendo processos fotocatalíticos em materiais semicondutores é progressivamente investigada como uma forma promissora de gerar hidrogênio de forma sustentável (LI *et al.*, 2011; JOVIC *et al.*, 2013; OLIVEIRA *et al.*, 2016). Os fotocatalisadores baseados em TiO₂ são os mais estudados para este processo devido à sua estabilidade fotoquímica e baixo custo (MIWA *et al.*, 2010; ZHANG *et al.*, 2012; LI *et al.*, 2013). No entanto, o TiO₂ não é fotoativo sob iluminação na região visível devido à sua grande folga de banda de energia (3,2 eV), excitável apenas na região UV. Portanto, o aumento da eficiência do fotocatalisador de TiO₂ sob luz visível é um grande desafio no desenvolvimento de fotocatalisadores para a produção de hidrogênio a partir de etanol usando energia solar. O desempenho fotocatalítico do TiO₂ depende fortemente dos seguintes fatores: estrutura cristalina (rutilo, anatase ou brokita), cristalinidade, nanomorfologia superficial e tamanho cristalino DAGHRIR *et al.*, 2013). Uma estratégia para melhorar a resposta do TiO₂ sob luz visível é por meio de sua hibridação com materiais que absorve no intervalo visível (LEE *et al.*, 2014). Os híbridos TiO₂-orgânicos constituem uma classe de nanocompósitos com propriedades ópticas, estruturais e superficiais variadas devido aos efeitos

sinérgicos resultantes das interações físicas e químicas que ocorrem entre os componentes (VIRKUTYTE *et al.*, 2012). Entre as estruturas orgânicas combinadas com nanopartículas de TiO₂, a celulose é uma das potenciais candidatas devido à sua estrutura de redes superfina que podem dispersar as nanopartículas de TiO₂, bem como melhorar a estabilidade das partículas e controlar o crescimento superficial das nanopartículas. Além disso, as interações entre TiO₂ e celulose poderiam promover as reações de portadores foto-gerados com etanol adsorvido em sua superfície (MOHAMED *et al.*, 2016).

A combinação de celulose com o TiO₂ é considerada difícil, porque a celulose é pouco solúvel em água e nos solventes orgânicos mais comuns. Esta fraca solubilidade da celulose está relacionada com o fechamento das cadeias por meio de ligações de hidrogênio intra e intermoleculares que são responsáveis pela sua alta cristalinidade (WITTMAR *et al.*, 2015). Apesar disso, observa-se que estudos relatados na literatura (SOBUE *et al.*, 1939; ZHANG *et al.*, 2010; KUNZE e FINK, 2005) sob certas condições, soluções de água e hidróxido de sódio são capazes de dissolver a celulose. Estes estudos relataram os efeitos significativos da concentração de NaOH, temperatura e velocidade de agitação sobre a solubilidade da celulose em soluções alcalinas. Verificou-se que a solubilidade da celulose varia significativamente com a concentração de NaOH, atingindo um máximo a 8% em peso de NaOH. A velocidade de agitação é também de grande importância para a preparação de soluções de celulose de elevada concentração, aumentando a solubilidade da celulose com o aumento da velocidade de agitação. A solubilidade da celulose em soluções aquosas de NaOH obteve um aumento com a diminuição da temperatura, atingindo dessa forma maior solubilidade a -10 °C. Esta solubilidade mais elevada à baixa temperatura relacionou-se com a rede de hidratos mais forte do solvente devido ao aumento na resistência de ligação de hidrogênio à medida que a temperatura diminui. A solubilidade da celulose em soluções aquosas de NaOH abre uma vertente para a aplicabilidade da metodologia de impregnação para a preparação de híbridos celulose-TiO₂. Nesse cenário, este trabalho propõe o estudo de sistemas híbridos baseados em TiO₂ com celulose microcristalina (MCC) preparada por impregnação. Até o momento, embora a imobilização de TiO₂ em matriz de celulose tenha sido estudada para degradação fotocatalítica de fenol sob fraca irradiação de luz UV (ZENG *et al.*, 2010; NAGAOKA *et al.*, 2002), o efeito das variações na carga de celulose sobre TiO₂ incorporado por impregnação não foi investigado em detalhes. Tendo em conta que as propriedades fotocatalíticas dos híbridos celulose-TiO₂ dependem fortemente da dispersão e do contato de ancoragem entre celulose e TiO₂, neste trabalho estudou-se o efeito da carga de celulose nas propriedades estruturais e superficiais do TiO₂ e como estas alterações influenciam as características físico-químicas e a fotoatividade de

híbridos de celulose/TiO₂ aplicados à produção de hidrogênio sob luz visível a partir de soluções aquosas de etanol sob luz solar simulada.

5.2 EXPERIMENTAL

5.2.1 Preparação dos fotocatalisadores

Foram preparados TiO₂ puro e híbridos TiO₂-microcristalina (MCC/TiO₂) pelo método de precipitação de TiO₂ e sua subsequente impregnação incipiente com celulose microcristalina (MCC). Para a preparação de TiO₂ puro, adicionou-se gota a gota a solução de HCl (0,1 mol/L, Merck, 97,0 %), 300 mL de água desionizada até a obtenção do pH 1,0. Em seguida, adicionou-se a esta solução uma quantidade desejada de TiCl₃ PA (15 % em HCl Vetec). Também adicionou-se gota a gota uma solução de NH₄OH (0,5 mol/L de Vetec, 94,2 %) à solução de TiCl₃, até à formação de precipitados à um pH de 8,0. O precipitado ficou em processo de amadurecimento por 24 h e assim, foi realizada a filtração e lavagem com água deionizada. O sólido foi seco sob ar a 110 °C durante 48 h. Depois disso, o sólido seco foi calcinado sob ar à 350 °C para obtenção do TiO₂ puro.

A celulose microcristalina foi incorporada ao TiO₂ pelo método de impregnação incipiente utilizando a celulose solubilizada em solução aquosa de NaOH. A celulose foi solubilizada (6 % em peso) numa solução de NaOH (8,5 % em peso) sob agitação à temperatura ambiente e em seguida a suspensão foi arrefecida a -5 °C durante 24 h. A solução de celulose foi utilizada para impregnar o TiO₂ pelo método de impregnação incipiente (carga de MCC = 0,5 % - 1 % - 2 % em peso). Após a impregnação, os sólidos foram lavados com água destilada (250 mL) e subsequentemente secos a 70 °C durante 2 h. Os híbridos foram designados como x% MCC/TiO₂ dependendo da carga de MCC (x). A Figura 24 apresenta o esquema ilustrativo da preparação do TiO₂ e dos híbridos MCC/TiO₂ pelo método de precipitação e impregnação incipiente respectivamente.

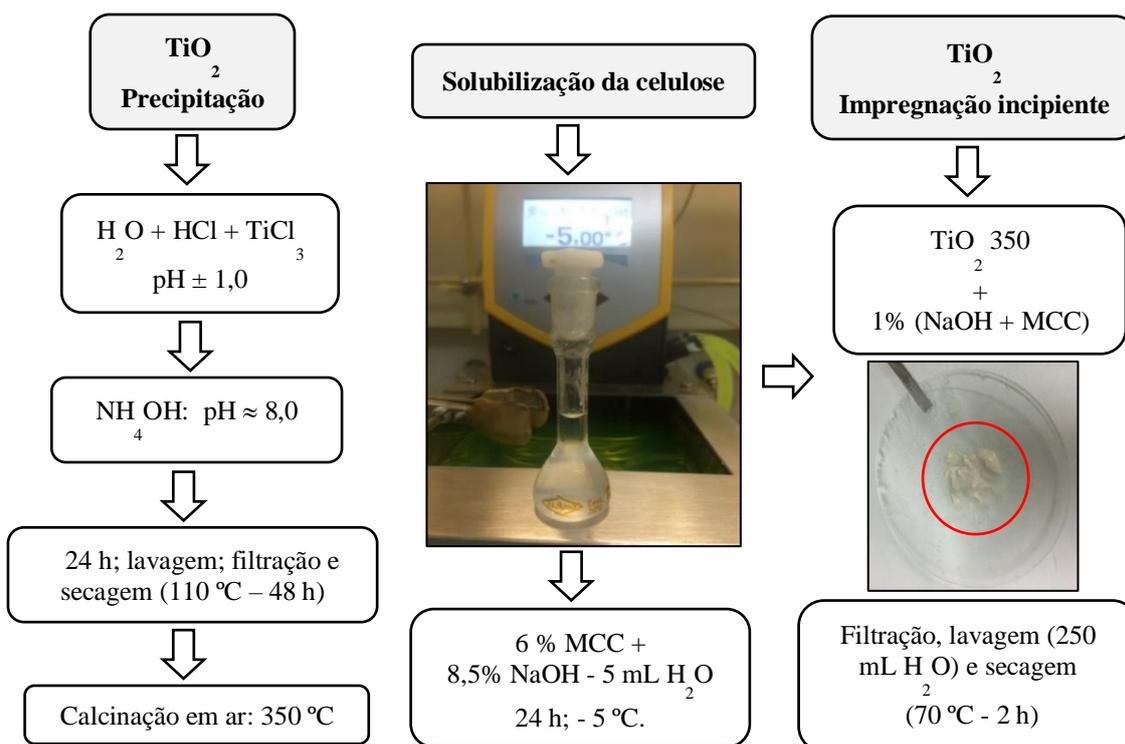


Figura 24: Esquema ilustrativo da preparação do TiO_2 e dos híbridos MCC/TiO_2 pelo método de precipitação e impregnação incipiente respectivamente.

5.2.2 Caracterização dos fotocatalisadores

Análise elementar CHNS (equipamento Analítico LECO CHNS-932) nos híbridos MCC/TiO_2 foi realizada para quantificar a carga de celulose nas amostras. A carga de celulose nos híbridos MCC/TiO_2 também foi determinada por análise termogravimétrica (Mettler Toledo TGA/SDTA851e), à $10\text{ °C}/\text{min}$ usando fluxo de $50\text{ ml}/\text{min}$ em atmosfera ar.

As propriedades texturais do TiO_2 puro e dos híbridos MCC/TiO_2 foram realizadas por isotermas de adsorção-dessorção à -196 °C utilizando um equipamento (ASAP 2100 automatic Micromeritics) em amostras previamente desgaseificadas a 150 °C durante 12 h. As áreas superficiais específicas dos catalisadores foram calculadas utilizando o método BET e a distribuição do volume de poros foi analisada pelo método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

Os padrões DRX do TiO_2 puro e dos híbridos MCC/TiO_2 foram obtidos utilizando X'Pert Pro PANalytical difratômetro e radiação $\text{Cu-K}\alpha$ (X-ray fonte operada à 45 kV e 40 mA , $\lambda\text{ Cu-K}\alpha_1 = 0,1540598\text{ nm}$ e $\lambda\text{ Cu-K}\alpha_2 = 0,1544426\text{ nm}$ com razão de $\text{K}\alpha_1/\text{K}\alpha_2 = 0,5$). Para cada amostra, foram analisados ângulos de Bragg entre 4° e 90° , com um tamanho de passo de $0,0335^\circ$ e um tempo de acumulação de $19,685\text{ s}$. O tamanho de cristalito foi estimado a partir

do alargamento da largura da linha de raios X utilizando a equação de Scherrer. A largura (t) foi identificada através da largura total na metade da intensidade máxima dos picos mais intensos e menos sobrepostos (VIRKUTYTE *et al.*, 2012).

Os espectros UV-visível do TiO₂ puro e dos híbridos MCC/TiO₂ foram registrados em um equipamento (Shimadzu UV2100) equipado com um acessório de refletância difusa Labsphere. O tamanho do intervalo de banda foi determinado traçando uma linha tangente ao declive dos espectros UV-vis e prolongando-o para $f(R) = 0$. O valor do comprimento de onda obtido foi convertido em [eV], onde $E_{ph} = hc^2$, em que h ($4,166 \times 10^{-15}$ eV.s) é a constante Plank e c ($2,998 \times 10^{17}$ nm.s⁻¹) a velocidade da luz (NAVARRO *et al.*, 2013).

Os espectros de infravermelhos de transformada de Fourier (FT-IR) do TiO₂ puro e dos híbridos e MCC/TiO₂ foram registrados com um espectrômetro Jasco FTIR-6300A equipado com um detector MCT refrigerado com N₂ líquido. Os espectros foram registados à temperatura ambiente na faixa de 400-4000 cm⁻¹, com uma resolução de 4 cm⁻¹ e acumulação de 150 scans.

A morfologia superficial do TiO₂ puro e dos híbridos e MCC/TiO₂ foi analisada por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FE-SEM) utilizando um microscópio eletrônico de varredura de pistola de campo Philips XL30 S-FEG. O tamanho médio dos aglomerados foi calculado utilizando o programa Hitachi TM-1000 (analisador de imagem), contando de 160-180 aglomerados e utilizando várias micrografias obtidas por MEV.

5.2.3 Medidas fotocatalíticas

A atividade fotocatalítica do TiO₂ puro e dos híbridos MCC/TiO₂ foram analisadas em um reator de vidro Pyrex fechado (247 mL) à temperatura ambiente sob atmosfera de Ar. O fotocatalisador (0,05 g) foi transferido para o reator fotocatalítico e disperso por agitação magnética numa solução aquosa (150 mL) contendo etanol 0,05 M. O fotocatalisador foi irradiado com uma lâmpada de arco Xe que simula a luz solar (150 W, LOT Oriel GmbH & CO KG). As amostras foram extraídas periodicamente totalizando um tempo de reação total de 4,5 h e analisadas por CG com TCD (Cromatógrafo Varian Modelo Star 3400 CX), peneira molecular 5A, utilizando Ar como o gás portador.

5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.3.1 Análise química e textural

A Tabela 11 apresenta os teores de celulose presentes nos híbridos MCC/TiO₂, expresso em % peso, obtido a partir da análise elementar. A Tabela 11 indica que há um aumento na porcentagem de carbono (% C) com o aumento da carga de celulose nos híbridos, o que confirma a incorporação da celulose no TiO₂. A celulose incorporada nos híbridos MCC/TiO₂ foi calculada a partir dos valores de teor de carbono tendo em conta o teor de carbono (42,25 % C em peso) determinado a partir da celulose microcristalina pura (MCC). Em todos os híbridos MCC/TiO₂, o teor de celulose aumenta à medida que a carga nominal aumenta. No entanto, o teor de celulose em todos os híbridos MCC/TiO₂ foi ligeiramente inferior aos valores nominais, indicando algumas perdas de celulose no método de impregnação.

Tabela 11: Teores de Celulose nos híbridos MCC/TiO₂ provenientes de dados de análise elementar e análise termogravimétrica.

Amostras	Análise Elementar		TGA
	C (wt%)	Celulose (wt%)	Perda de massa (wt%)
0,5% MCC/TiO ₂	0,16 ± 0,01	0,38	3,11
1% MCC/TiO ₂	0,24 ± 0,03	0,57	3,97
2% MCC/TiO ₂	0,64 ± 0,02	1,50	5,54

Também foram realizadas análises termogravimétricas do TiO₂ puro e dos híbridos MCC/TiO₂ para o cálculo da quantidade de celulose nos híbridos através da perda de massa durante o processo de oxidação programada por temperatura sob fluxo de ar. Na Figura 25a está representado o perfil TG-TPO da celulose microcristalina pura (MCC). Comportamentos semelhantes foram relatados na literatura (DENG *et al.*, 2016; SUNDAR *et al.*, 2010; SUFLET *et al.*, 2006; JAIN *et al.*, 1986), a decomposição térmica da celulose microcristalina ocorre em três estágios, o primeiro, a temperaturas abaixo de 100 °C que está relacionado à perda de umidade, o segundo, entre 300° e 386 °C, o qual está relacionado à decomposição das cadeias de celulose com geração de material carbonizado e, finalmente, o terceiro estágio, que corresponde à combustão deste material acima de 386 °C. A Figura 25b mostra os perfis TG-TPO dos híbridos MCC/TiO₂. Os perfis TG-TPO em todos os híbridos MCC/TiO₂ apresentaram uma perda de massa contínua entre 100 e 350 °C. A perda de oxidação abaixo de 230 °C é provavelmente atribuída à desidroxilação de TiO₂ juntamente com a oxidação de produtos

orgânicos a partir da celulose. A oxidação destes compostos orgânicos foi deslocada para uma região de temperatura inferior comparada à amostra de celulose pura (Figura 25a). A baixa estabilidade térmica da celulose nos híbridos pode estar relacionada com o caráter catalítico do TiO_2 , conforme relatado por (WANG *et al.*, 2005). Além disso, a baixa estabilidade térmica da celulose também poderia estar relacionada com a modificação das interações intermoleculares das cadeias poliméricas de celulose pelo grande número de grupos hidroxilas no TiO_2 (YU *et al.*, 2008). Como foi observado na Tabela 11, a quantificação da perda de massa de TG-TPO dos híbridos aumenta com o aumento na carga nominal de celulose nos híbridos. No entanto, a perda de massa obtida a partir das análises de TG-TPO foi considerada maior do que a carga de celulose obtida por análise elementar, devido aos valores obtidos a partir de TG-TPO que também incluem a desidroxilação de TiO_2 .

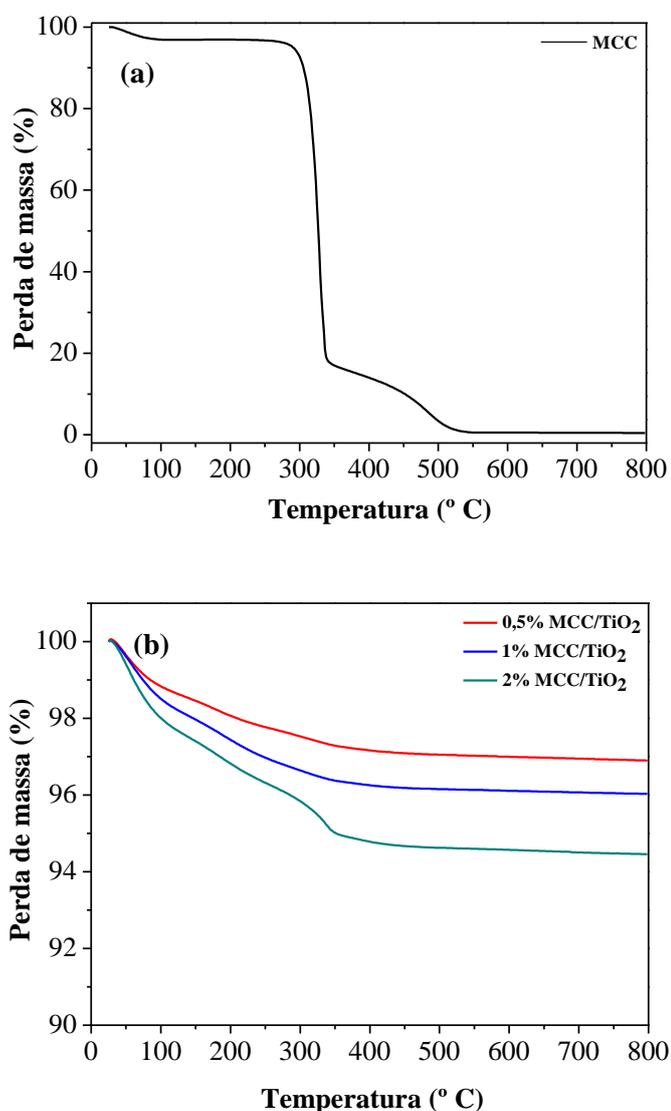


Figura 25: Curvas de TG-TPO correspondentes a MCC pura (a) e híbridos MCC/ TiO_2 (b).

O efeito da variação na carga de celulose sobre a área superficial e a estrutura de poros dos híbridos MCC/TiO₂ foi estudado a partir das isotermas de adsorção-dessorção de N₂. As isotermas dos híbridos MCC/TiO₂ e a distribuição de tamanho de poro são apresentadas na Figura 26.

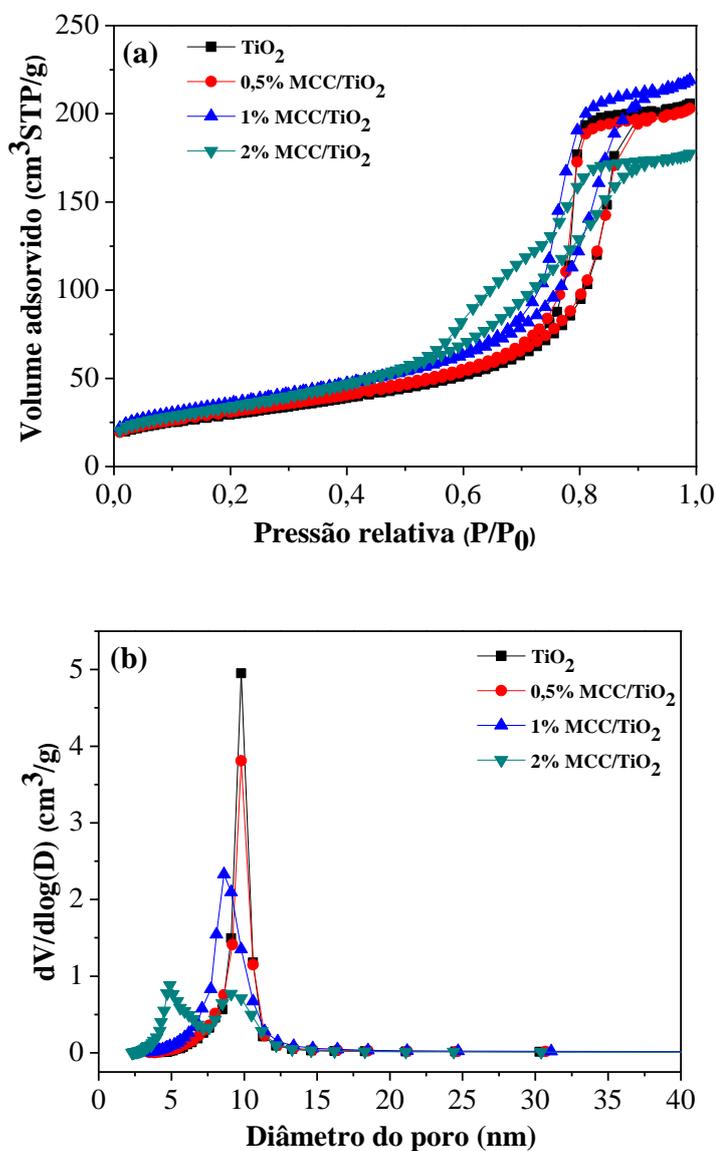


Figura 26: Isotermas de adsorção-dessorção N₂ (a) e as curvas de distribuição de tamanho de poro correspondentes (b) do TiO₂ e híbridos MCC/TiO₂: (■) TiO₂; (●) 0,5% MCC/TiO₂; (▲) 1% MCC/TiO₂ e (▼) 2% MCC/TiO₂.

Tanto o TiO₂ puro como os híbridos MCC/TiO₂ exibiram isotermas de N₂, tipo IV (classificação IUPAC) com um ciclo de histerese H₂, pressão relativa entre 0,2 a 1,0, indicando uma estrutura mesoporosa com um diâmetro médio de poro entre 2-50 nm (VAQUERO *et al.*, 2016). O ciclo de histerese dos híbridos MCC/TiO₂ deslocou-se para a região de menor pressão

relativa com o aumento no teor de celulose nas amostras. Os dados de textura derivados das isotermas de adsorção-dessorção de N₂ dos híbridos MCC/TiO₂ (Tabela 12) mostram que a área superficial específica, volume de poro e diâmetro de poro diminuem ligeiramente com o aumento da concentração de celulose. A maior diminuição na área superficial específica e volume de poros em contrapartida com o TiO₂ puro, foi observada no híbrido com a maior concentração de celulose. Esta diminuição é atribuída ao bloqueio parcial da estrutura mesoporosa do TiO₂ pelas entidades de celulose.

Tabela 12: Dados texturais (a partir de adsorção de N₂) do TiO₂ e híbridos MCC/TiO₂.

Amostras	S _{BET} (m ² /g)	Volume poro (cm ³ /g)	Diâmetro poro (nm)
TiO ₂	106,2	0,32	9,44
0,5% MCC/TiO ₂	123,4	0,31	9,36
1% MCC/TiO ₂	127,9	0,34	8,61
2% MCC/TiO ₂	124,1	0,27	6,38

5.3.2 Difração de raios X (DRX)

A Figura 27 apresenta os padrões de difração DRX do TiO₂ puro e híbridos MCC/TiO₂. Os padrões DRX de todas as amostras exibiram apenas planos correspondentes à formação de TiO₂ com estrutura cristalina de anatase (JCPDS 01-077-1166). Não foram detectados picos correspondentes à celulose cristalina. De acordo com os difratogramas dos híbridos MCC/ TiO₂, a incorporação da celulose por método de impregnação incipiente não alterou o grau cristalino das partículas de TiO₂.

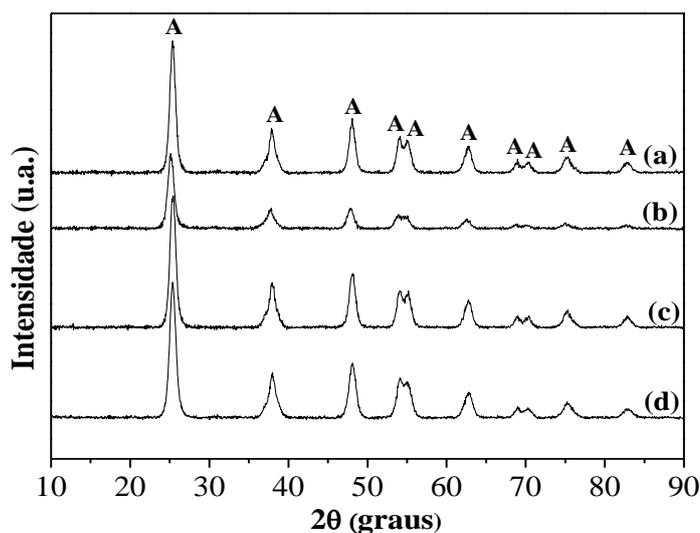


Figura 27: Padrões DRX do TiO₂ e híbridos MCC/TiO₂ (a) TiO₂; (b) 0,5% MCC/TiO₂; (c) 1% MCC/TiO₂ e (d) 2% MCC/TiO₂. (A = anatase).

A estimativa quantitativa dos tamanhos de cristalitos de TiO₂ por aplicação da equação de Scherrer foi calculada a partir do alargamento da (101) reflexão de TiO₂ (Tabela 13). Os valores de tamanho de cristalito indicam que a impregnação de TiO₂ com celulose não altera significativamente a cristalinidade nem o tamanho de partícula dos cristais de anatase (8,9 nm) nos híbridos celulose/TiO₂.

5.3.3 Espectroscopia de Refletância Difusa de UV-Vis (DRS)

As propriedades ópticas do TiO₂ e dos híbridos MCC/TiO₂ foram analisadas a partir dos espectros de refletância difusa UV-Vis registrados na Figura 28. Nenhum dos híbridos MCC/TiO₂ apresentaram capacidade de absorção associada às entidades de celulose microcristalina em regiões UV e visíveis, conforme relatado anteriormente (MOHAMED *et al.*, 2016). A intensidade de absorbância a um comprimento de onda inferior a 400 nm apresentou diferenças entre os híbridos MCC/TiO₂ dependendo da carga de celulose. No entanto, não há correlação entre a intensidade de absorbância e carga de celulose, mostrando que a amostra com 1% em peso de celulose apresentou maior capacidade de absorção de fótons com comprimento de onda inferior a 400 nm. As diferenças na cobertura das superfícies de TiO₂ por entidades de celulose contribuem para as alterações observadas na intensidade de absorbância porque as superfícies livres de TiO₂ favorecem a penetração profunda da radiação nas partículas. Os valores de band gap de todas as amostras foram calculados a partir dos espectros de refletância Uv-vis aplicando o método de traçado de Tauc (Tabela 13). A amostra de TiO₂ puro mostra um valor de band gap próximo de 3,46 eV, ligeiramente superior ao valor reportado para o TiO₂ referência (3,4 eV). O ligeiro aumento no intervalo de banda indicou um fraco efeito de confinamento associado à presença de nanoestruturas de TiO₂ de baixo tamanho de partícula (5-10 nm). Todos os híbridos de MCC/TiO₂ mostraram valores de band gap semelhantes aos observados no TiO₂ sem alteração da estrutura eletrônica do TiO₂. Esse resultado em contrapartida com o obtido por ((MOHAMED *et al.*, 2016), relatou que a presença de carbono em TiO₂ (C-MTiO₂) usando membrana de celulose regenerada (RCM) foi relevante para diminuição do valor de band gap de TiO₂, o que melhorou a capacidade de absorção de luz visível.

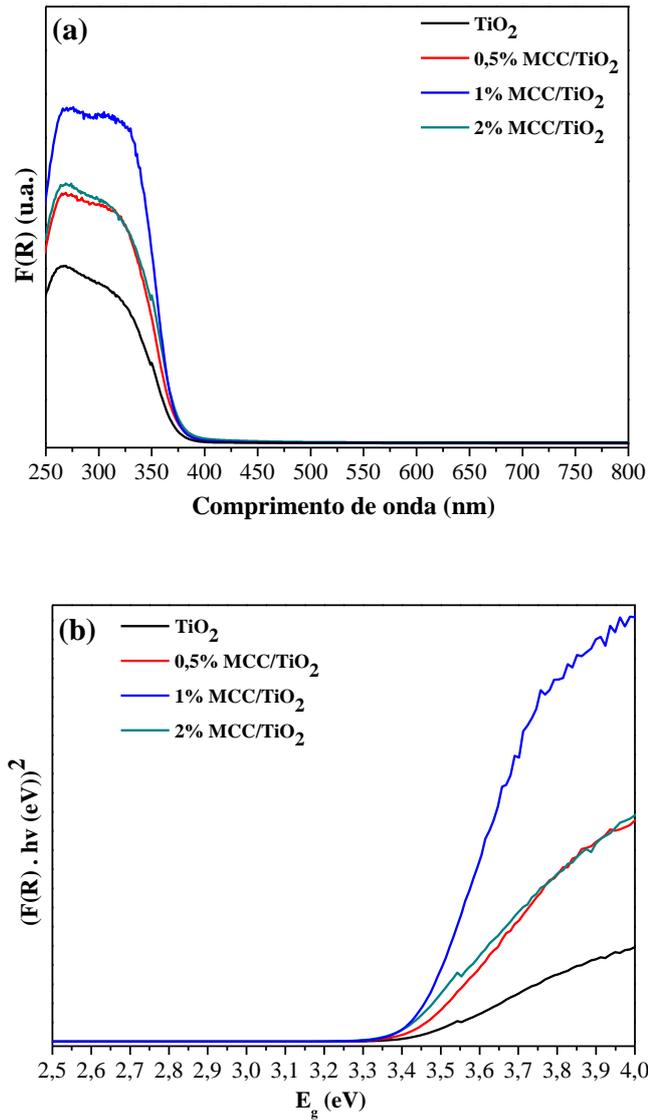


Figura 28: Espectros de refletância difusa UV-vis (a) e $(F(R) \cdot hv \text{ (eV)})^2$ versus a energia de luz absorvida (b) TiO₂ puro e híbridos MCC/TiO₂.

Tabela 13: Tamanho das partículas (DRX) e tamanho de *band gap* (UV-vis) de TiO₂ e híbridos MCC/TiO₂.

Amostras	TiO ₂ (1 0 1) Dp (nm)	Band gap E _g (eV)
TiO ₂	8,9	3,46
0,5% MCC/TiO ₂	7,6	3,45
1% MCC/TiO ₂	8,9	3,41
2% MCC/TiO ₂	8,9	3,44

5.3.4 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

O efeito da variação na concentração de celulose dos grupos oxigenados presentes na superfície dos híbridos MCC/TiO₂ foi analisado por FTIR. O espectro da celulose microcristalina (Figura 29a) mostra uma banda larga à 3380 cm⁻¹ característica do estiramento da ligação O-H dos grupos hidroxilas da celulose. A celulose também apresenta uma banda de 2897 cm⁻¹ atribuída à vibração de estiramento C-H (TRACHE *et al.*, 2014) e duas bandas à 1436 e 1370 cm⁻¹ características das deformações assimétricas e simétricas, respectivamente, do grupo CH₂. As bandas observadas à 1165 e 1063 cm⁻¹ correspondem ao alongamento das ligações C-O-C e C-O, presentes na estrutura celulósica e a banda em torno de 1114 cm⁻¹ é típica do alongamento assimétrico do anel (KARIM *et al.*, 2014; PANDEY, 1999; CIOLACU *et al.*, 2011). E por fim, o pico observado a 1655 cm⁻¹ pode ser atribuído ao modo de dobra da água presente na estrutura da celulose (KARIM *et al.*, 2014; DAS *et al.*, 2010).

Os espectros de todos os híbridos MCC/TiO₂ (Figura 29b) mostraram bandas associadas ao alongamento Ti-O à 689 cm⁻¹, Ti-OH à 1396 cm⁻¹ e uma banda larga na faixa de 3200 a 3600 cm⁻¹ devido às deformações axiais simétricas e assimétricas dos grupos hidroxilas presentes na superfície do TiO₂ e água adsorvida. Os espectros dos híbridos MCC/TiO₂ também mostraram pequenas bandas em torno de 1100 cm⁻¹ correspondentes aos alongamentos de ligações C-O-C e C-O de entidades de celulose. Como foi observado na Figura 28b, a intensidade destas bandas foi afetada pela concentração de celulose no híbrido. Neste sentido, os espectros das amostras com maior concentração de celulose apresentaram um aumento de bandas relacionadas aos grupos oxigenados presentes na celulose.

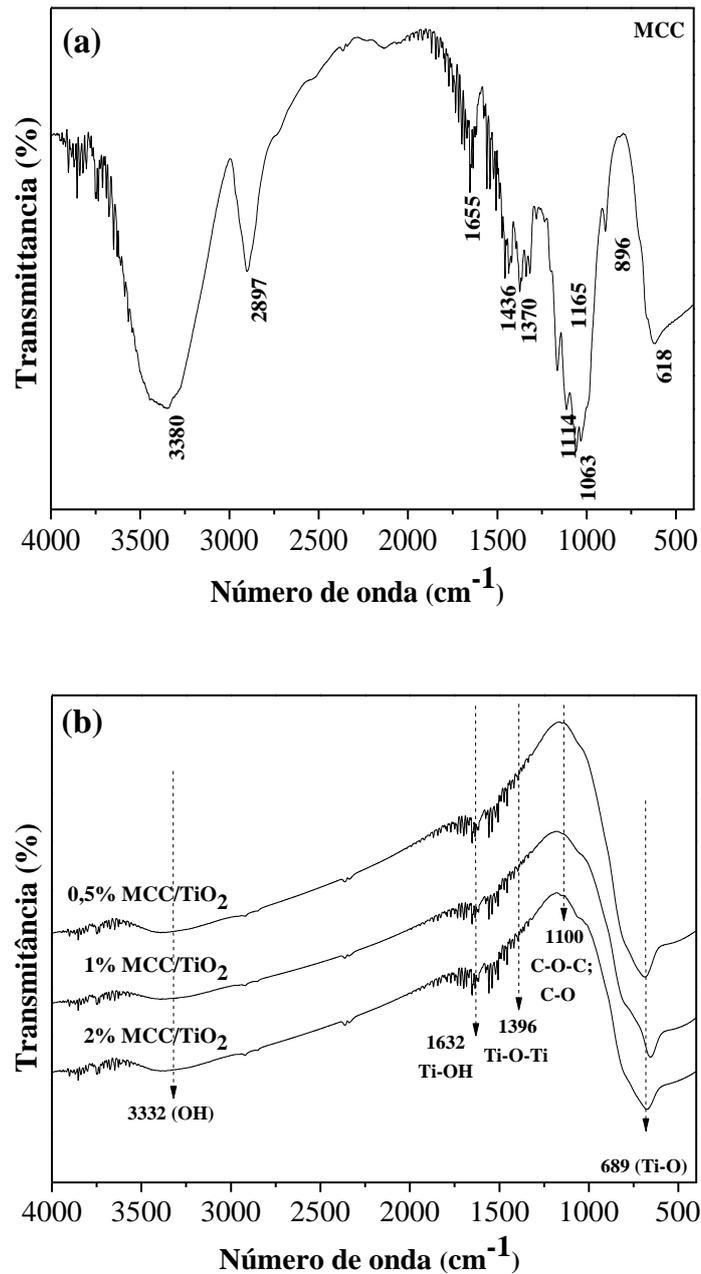


Figura 29: Espectros FTIR: MCC (a) e híbridos MCC/TiO₂ (b).

5.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A topografia de superfície da celulose, do TiO₂ puro e dos híbridos MCC/TiO₂ foi estudada por MEV e imagens representativas que estão apresentadas na Figura 30. A celulose pura (Figura 30a) apresentou uma estrutura superficial formada por folhas agregadas mais finas. O TiO₂ puro (Figura 30b) é composto por agregados irregulares de tamanho heterogêneo. Os híbridos MCC/TiO₂ apresentaram agregados com morfologia semelhante à do TiO₂ puro, mas

com alguma diminuição no tamanho da agregação com o aumento da carga de celulose nos híbridos (Tabela 14).

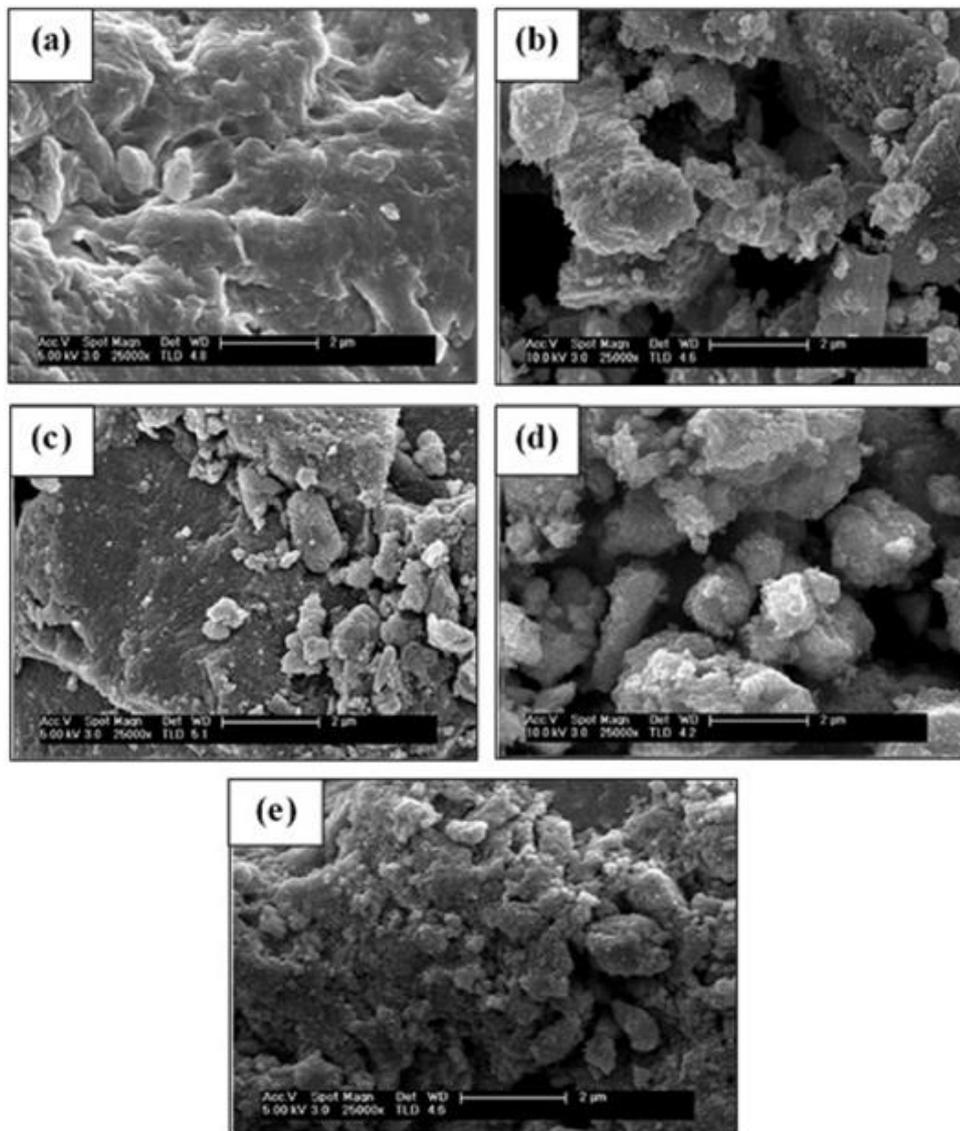


Figura 30: Imagens MEV de MCC (a); TiO_2 puro (b) e híbridos MCC/ TiO_2 : 0,5% MCC/ TiO_2 (c); 1% MCC/ TiO_2 (d) e 2% MCC/ TiO_2 (e).

Tabela 14: Range do tamanho dos aglomerados do TiO_2 puro e híbridos MCC/ TiO_2 determinado por MEV.

Amostras	Range do tamanho dos aglomerados (μm)
TiO_2	1,0 – 3,4
0,5% MCC/ TiO_2	0,8 – 2,7
1% MCC/ TiO_2	0,5 – 1,7
2% MCC/ TiO_2	0,3 – 0,9

5.3.6 Atividade fotocatalítica

A taxa de hidrogênio fotocatalítica a partir de solução aquosa contendo etanol (0,05 M) foi medida sob luz solar simulada. A Figura 31 ilustra a taxa de produção de hidrogênio sobre a TiO_2 referência e os híbridos MCC/TiO_2 . Entre os híbridos MCC/TiO_2 foram observadas diferenças na fotoatividade com a carga de celulose. A Figura 31 mostra que a amostra 1% MCC/TiO_2 apresentou maior taxa de produção de hidrogênio (0,13 $\mu\text{mol}/\text{h}$), seguida da amostra 2% MCC/TiO_2 (0,027 $\mu\text{mol}/\text{h}$) e por fim a amostra 0,5% MCC/TiO_2 (0,022 $\mu\text{mol}/\text{h}$) que apresentou fotoatividade semelhante à obtida com TiO_2 puro (0,018 $\mu\text{mol}/\text{h}$). Estes resultados indicaram que as alterações na estrutura e características de superfície do TiO_2 associado à diferentes cargas de celulose desempenharam um papel importante na fotoatividade dos híbridos MCC/TiO_2 .

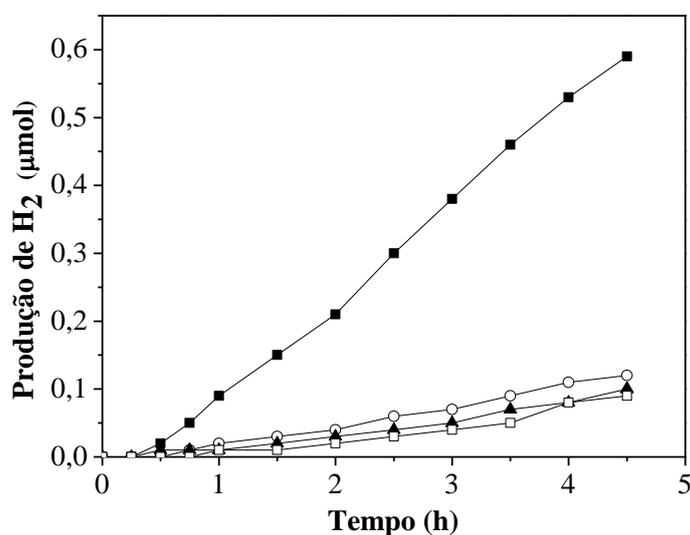


Figura 31: Produção de H_2 a partir de solução aquosa contendo etanol sobre TiO_2 (□) e híbridos MCC/TiO_2 : (▲) 0,5% MCC/TiO_2 ; (■) 1% MCC/TiO_2 ; (○) 2% MCC/TiO_2 .

5.3.7 Fotoatividade versus estrutura dos híbridos MCC/TiO_2

As diferenças na fotoatividade para a produção de hidrogênio dos híbridos MCC/TiO_2 (1% $\text{MCC}/\text{TiO}_2 > 2\% \text{MCC}/\text{TiO}_2 > 0,5\% \text{MCC}/\text{TiO}_2 = \text{TiO}_2$ referência, Figura 31) devem ser analisados com base na sua capacidade de absorção fótons e sua eficiência na geração, separação, transporte e reação dos portadores de carga fotogerados. A área superficial dos fotocatalisadores é um parâmetro que deve ser levado em conta ao analisar o comportamento da fotoatividade dos híbridos MCC/TiO_2 , porque áreas superficiais maiores implicam em maior

capacidade de absorção de luz e maior número de centros de superfície para reação. No entanto, como se observa na Tabela 12, todos os híbridos MCC/TiO₂ apresentaram áreas superficiais semelhantes o que implica que existem características além da superfície dos fotocatalisadores que afetam a sua fotoatividade. A estrutura cristalina, o tamanho do cristal e o contato do TiO₂ com celulose podem afetar a eficiência da migração e transporte de cargas nos híbridos MCC/TiO₂. O TiO₂ referência e os híbridos MCC/TiO₂ mostraram padrões de difração semelhantes ao TiO₂ com estrutura cristalina anatase (Figura 27). Apesar da cristalinidade similar das nanoestruturas do TiO₂ referência e dos híbridos MCC/TiO₂ existem diferenças significativas na fotoatividade. Nesse sentido, o contato e a exposição superficial da celulose podem contribuir para as diferenças observadas na fotoatividade dos híbridos MCC/TiO₂. Em relação às propriedades fotofísicas dos híbridos de MCC/TiO₂, os espectros UV-Vis (Figura 28) mostraram que os valores de band gap para todos os híbridos foram semelhantes, mas sua capacidade de absorção de luz em um comprimento de onda inferior a 400 nm apresentou diferenças entre os híbridos MCC/TiO₂ dependendo da carga de celulose. Comparando a fotoatividade dos híbridos com a sua capacidade de absorção a um comprimento de onda inferior a 400 nm, pode-se deduzir que as diferenças na fotoatividade dos híbridos podem estar associadas à sua capacidade de absorção de fótons, o que é considerada maior para a amostra 1% MCC/TiO₂. Além da capacidade de absorção de luz dos híbridos MCC/TiO₂, outros parâmetros relacionados com a separação e transporte de carga também poderiam estar envolvidos na fotoatividade dos híbridos, uma vez que as amostras 0,5% MCC/TiO₂ e 2% MCC/TiO₂ apresentaram menor capacidade de absorção (Figura 28), enquanto que a sua fotoatividade difere consideravelmente (Figura 31). Nesse sentido, o contato e a exposição superficial de entidades celulósicas podem contribuir para as diferenças observadas na fotoatividade dos híbridos, pois a celulose pode aumentar a adsorção superficial de H₂O e etanol, melhorando sua interação com os elétrons-buracos gerados facilitando desta forma as reações interfaciais para geração de hidrogênio. Por conseguinte, as diferenças na concentração superficial da celulose em TiO₂ proveniente das diferentes cargas de celulose utilizadas na impregnação do TiO₂, determinam a fotoatividade observada nos híbridos MCC/TiO₂.

ARTIGO III: SÍNTESE DE FOCATALISADORES TiO₂ E Pt/TiO₂ PELO MÉTODO SOLVOTERMAL E FOTODEPOSIÇÃO PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DO ETANOL SOB LUZ SOLAR SIMULADA

Este capítulo faz um relato sobre a sintetização dos sólidos via alcoólise do TiF₄ sob condições solvotérmicas e em seguida a realização da fotodeposição com 0,5 wt.% Pt. Os sólidos foram caracterizados por Difractometria de raios X (DRX), Espectroscopia de refletância difusa UV-visível (UV-Vis) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A presença de H₂O promoveu o processo de hidrólise e a transformação de fase do cristal de TiOF₂ em TiO₂ anatase. Foi investigado o efeito da carga de Pt na taxa de produção fotocatalítica de hidrogênio das amostras preparadas em solução aquosa de etanol.

6.1 INTRODUÇÃO

O dióxido de titânio (TiO₂) é um semicondutor extensivamente investigado em várias aplicações fotocatalíticas tais como a geração de hidrogênio, fotodegradação de corantes etc. devido ao seu baixo custo, não toxicidade e resistência à corrosão. Além disso, o mesmo é considerado estável, ambientalmente amigável, barato e facilmente sintetizado em baixas temperaturas (ALI *et al.*, 2016). A eficiência fotocatalítica do TiO₂ é limitada devido à alta taxa de recombinação de pares de elétrons-buracos fotogerados. Para resolver este problema, existem muitos métodos que visam aumentar a atividade fotocatalítica do TiO₂, incluindo a dopagem de metais de transição ou íons não metálicos, bem como a deposição de metais nobres (YU *et al.*, 2010).

A utilização do método solvotérmico tem sido relatada como uma estratégia para obtenção de aglomerados estruturalmente ordenados sob a forma de esferas, naocubos, flocos, bolachas, por exemplo, em curta duração de tempo (MEKASUWANDUMRONGA *et al.*, 2008; NASKAR, 2009). O desenvolvimento dessa estrutura orientada contribue para a modificação de propriedades físicas, tais como a área superficial e a porosidade dos sólidos, afetando assim

o fluxo de reagentes e produtos gasosos sobre a superfície das partículas durante aplicações catalíticas (MEKASUWANDUMRONGA *et al.*, 2008; KOVANDA *et al.*, 2009). A maioria dos produtos solvotérmicos tem tamanhos de partículas finos e, por conseguinte, os óxidos derivados destes produtos têm propriedades físicas significativamente diferentes dos óxidos metálicos obtidos por métodos convencionais (INOUE, 2013).

Uma alternativa para cristalização sem o uso de tratamento térmico a altas temperaturas tem sido o uso de condições hidrotérmicas e solvotérmicas. Estudos têm relatado que partículas de TiO₂ nanoestruturadas de diferentes morfologias têm desempenhado um papel importante na fotoeletricidade e fotocatalise. As partículas de TiO₂ com morfologias bem definidas, como fibrosa, couve-flor, nanocubo e octaédrica foram sintetizadas por via solvotérmica com controle efetivo da taxa de alcoólise de TiF₄ (ZHA e GUO, 2015). A alcoolise solvotérmica tem sido amplamente utilizada recentemente na síntese de nanomateriais com alta cristalização (WANG *et al.*, 2014).

No presente trabalho, estudamos a influência das variáveis físicas e químicas através da síntese solvotérmica na gênese das nanoestruturas cristalinas dos novos fotocatalisadores, para compreender e melhorar o crescimento dos fotocatalisadores TiO₂. Foram avaliados os parâmetros físicos (temperatura, pressão e tempo) e químicos (solventes, composição química de precursores metálicos, concentração de precursores, pH, presença de agentes complexos e presença de agentes redutores/ oxidantes), que influenciam a cinética e a termodinâmica da geração de nanoestruturas, com o objetivo final de preparar estruturas anisotrópicas de alta cristalinidade, especialmente estruturas 1D com controle de tamanho e forma.

6.2 EXPERIMENTAL

6.2.1 Materiais

Os fotocatalisadores TiO₂ e Pt/TiO₂ foram preparados pelo método solvotérmico e fotodeposição. Tetrafluoreto de titânio (IV) (TiF₄, 98,0%) Alfa Aesar, como precursor de titânio. Etanol absoluto (C₂H₅OH, 99,5 %) Scharlau, Óxido de titânio (IV), catalisador suporte 1/8" pellets 100% anatase Alfa Aesar, Hidrato de ácido cloroplátinico (IV) (H₂PtCl₆, 99,9%) Alfa Aesar, Metanol Multisolvente (CH₃OH, 99,9%), Scharlau. Água destilada foi utilizada durante todo o experimento Todos os reagentes utilizados neste estudo foram de grau analítico.

6.2.2 Preparação dos fotocatalisadores

Numa série típica de síntese solvotermal, dissolveu-se 0,3 g TiF_4 em 61 mL de etanol absoluto e 0,638 mL de água destilada sob agitação contínua. Em seguida, a solução foi transferida para um reator autoclave de 125 mL e mantida a 170 °C numa mufla à 5 °C/min para a obtenção do catalisador TiO_2 170 e em seguida à 185 °C para a obtenção do catalisador TiO_2 185 durante 24 h. Os sólidos foram precipitados, centrifugados à 14000 rpm, lavados cuidadosamente com água destilada e etanol absoluto, e secos a 70 °C durante 2 h. Após o processo de síntese para obtenção do catalisador TiO_2 185, observou-se uma alteração na cor da solução, de cor branco para cor azul, que resulta de vacâncias de oxigênio formadas na presença de flúor. ZHU *et al.*, (2014) relatam que o TiF_4 atua como o competidor, inibindo a oxidação, e desempenha um papel fundamental no crescimento do cristal de titânio azul auto-dopado.

Para a síntese de catalisadores pelo método de fotodeposição (Figura 32) foi utilizado 0,66 mg de H_2PtCl_6 (0,5 wt.%) dissolvido em 15 mL de metanol e 50 mg de catalisador. A solução foi transferida para a uma ampola de vidro fechada à temperatura ambiente sob atmosfera de Ar. A inertização foi realizada durante 20 minutos para remoção dos gases e em seguida o fotocatalisador foi irradiado com uma lâmpada de arco Xe (150 W, LOT Oriel GmbH & CO KG) durante 3 h. A solução foi filtrada, depois lavada com metanol e finalmente seca a 80 °C durante 24 h para obtenção dos catalisadores finais. Todas as amostras de Pt/ TiO_2 foram preparadas para obtenção de uma carga de (0,5 wt.% Pt). As amostras preparadas foram designadas como se segue: (i) 0,5% Pt/ TiO_2 , (ii) 0,5% Pt/ TiO_2 170 e (iii) 0,5% Pt/ TiO_2 185.

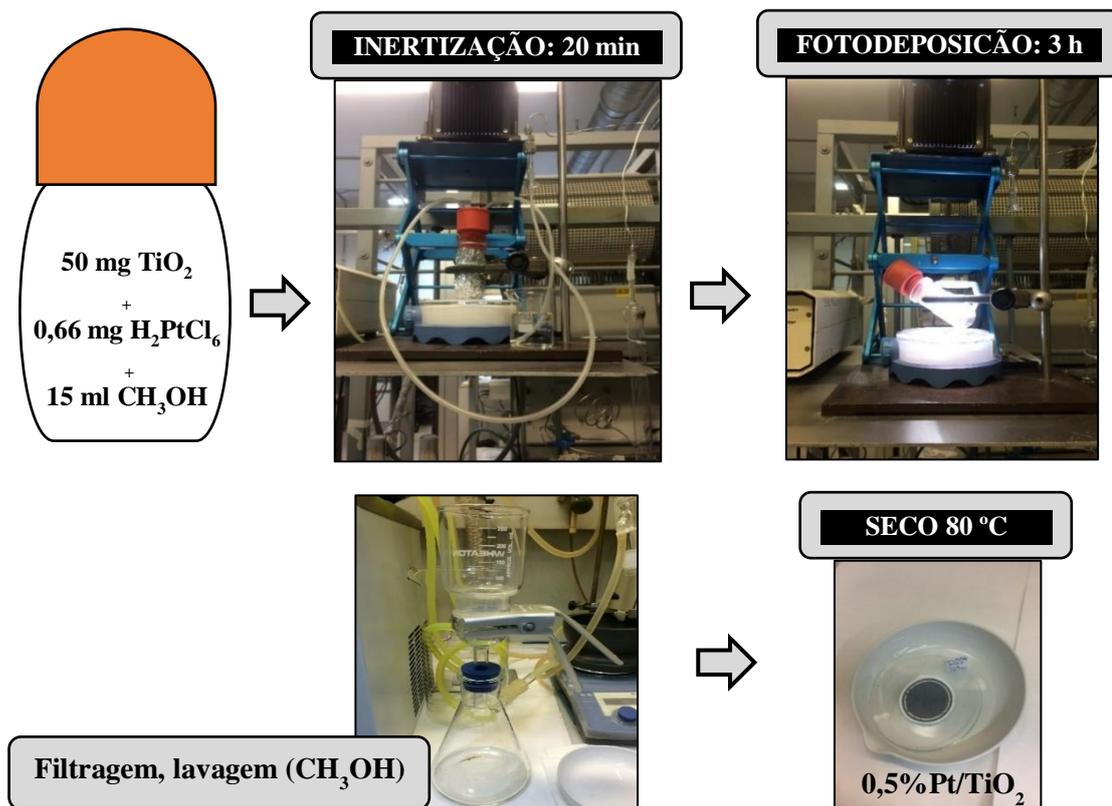
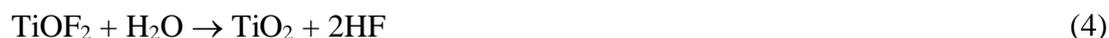
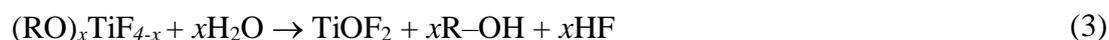
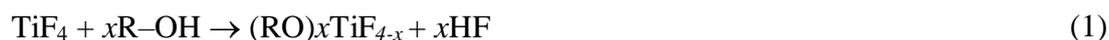


Figura 32: Esquema ilustrativo do método de fotodeposição com Pt das amostras 0,5 Pt/TiO₂.

O mecanismo geral de alcoolização do TiOF₂ em conjunto com a transformação de fase envolve as seguintes reações 1-4 (WANG *et al.*, 2014).



A reação 1 apresenta a formação do precursor (RO)_xTiF_{4-x} e baixo grau de cristalização devido à alcoolização parcial do TiF₄ em conjunto com HF para produzir éter benzílico e H₂O (reação 2). Na reação 3 com a adição de H₂O, o precursor (RO)_xTiF_{4-x} sofreu hidrólise para a formação de TiOF₂. Em tempos solvotérmicos longos, o teor de H₂O foi considerado alto para a ocorrência de hidrólise completa de TiOF₂ em TiO₂ anatase (reação 4).

6.2.3 Caracterização dos fotocatalisadores

A composição de fase dos sólidos foi identificada por difração de raios X (DRX) utilizando um difratômetro vertical Seifert 3000P, radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,1538$ nm). O ângulo de difração variou de 4° a 90° utilizando um passo de $0,04^\circ$. O diâmetro dos cristalitos foi calculado a partir do alargamento da linha da largura dos picos de difração de raios X principal com base na equação de Scherrer. As propriedades ópticas foram determinadas por espectroscopia de refletância difusa na região UV-visível de 190 a 900 nm utilizando um acessório de refletância difusa Labsphere. O valor de band gap foi obtido traçando uma linha tangente sobre a inclinação dos espectros UV-vis e prolongando-o para $f(R) = 0$. O valor do comprimento de onda obtido foi convertido em [eV] dado $E_{\text{ph}} = hc/\lambda$, onde h é a constante de Plank e c a velocidade da luz. A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada para estudar a morfologia, distribuição de tamanho dos aglomerados, estrutura cristalina e composição do fotocatalisador. A análise de morfologia foi realizada utilizando um microscópio Hitachi (TM-1000 Tabletop 1000), com uma tensão de aceleração de 15 kV, detectores de elétrons secundários e retroespalhamento.

6.2.4 Medidas fotocatalíticas

A atividade fotocatalítica dos fotocatalisadores TiO_2 e 0,5 % Pt/TiO_2 foi analisada em um reator de vidro Pyrex fechado (247 mL) à temperatura ambiente sob atmosfera de Ar. O fotocatalisador (15 mg) foi transferido para o reator fotocatalítico e disperso por agitação magnética numa solução aquosa (150 mL) contendo etanol 0,15 M como agente de sacrifício. O fotocatalisador foi irradiado com uma lâmpada de arco Xe (150 W, LOT Oriel GmbH & CO KG). As amostras dos gases foram extraídas totalizando um tempo total de reação de 4,5 h e analisadas por GC com TCD (Varian chromatograph Model Star 3400 CX), peneira molecular 5A utilizando Ar como o gás portador.

6.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.3.1 Difração de raios X (DRX)

A Figura 33 apresenta os padrões DRX das partículas de TiO_2 obtidos pelo método solvotérmico à diferentes temperaturas (170 e 185 ° C). De acordo com os difratogramas da Figura 33, observou-se que a presença de H_2O promoveu o processo de hidrólise e a transformação de fase do cristal TiOF_2 em TiO_2 anatase a partir da hidrólise de TiF_4 . WANG *et al.*, (2014) obtiveram resultados semelhantes.

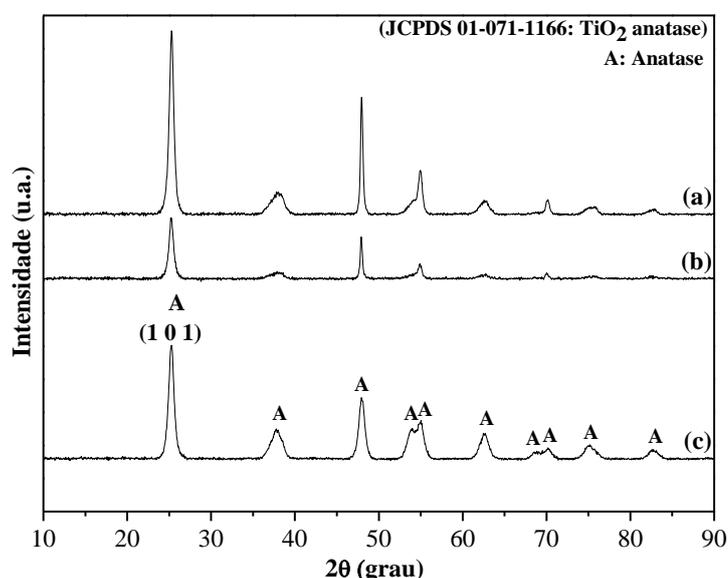


Figura 33: Padrões DRX das amostras de TiO_2 : (a) TiO_2 185; (b) TiO_2 170 e (c) TiO_2 .

A intensidade do plano de difração (101) da fase anatase torna-se mais pronunciada com o aumento da temperatura, indicando que um maior nível de cristalização foi obtido, conforme apresentado na Tabela 15. Comportamentos similares também foram observados em estudos anteriores (TSENG e KAO, 2015; ZHAO *et al.*, 2015). Observaram-se ângulos de difração 25,3 °, 37,8 ° e 48,1 °, característicos da estrutura anatase do TiO_2 , (JCPDS 01-071-1166) nos difratogramas obtidos.

Tabela 15: Range do tamanho de partículas (DRX) dos fotocatalisadores TiO_2 .

Amostras	TiO_2 (1 0 1) Dp (nm)
TiO_2	10,8
TiO_2 170	13,7
TiO_2 185	17,0

6.3.2 Espectroscopia de Refletância Difusa de UV-Vis (DRS)

A Figura 34 (a) e (b) apresenta o espectro de absorção UV-vis dos fotocatalisadores TiO₂ e 0,5% Pt/TiO₂.

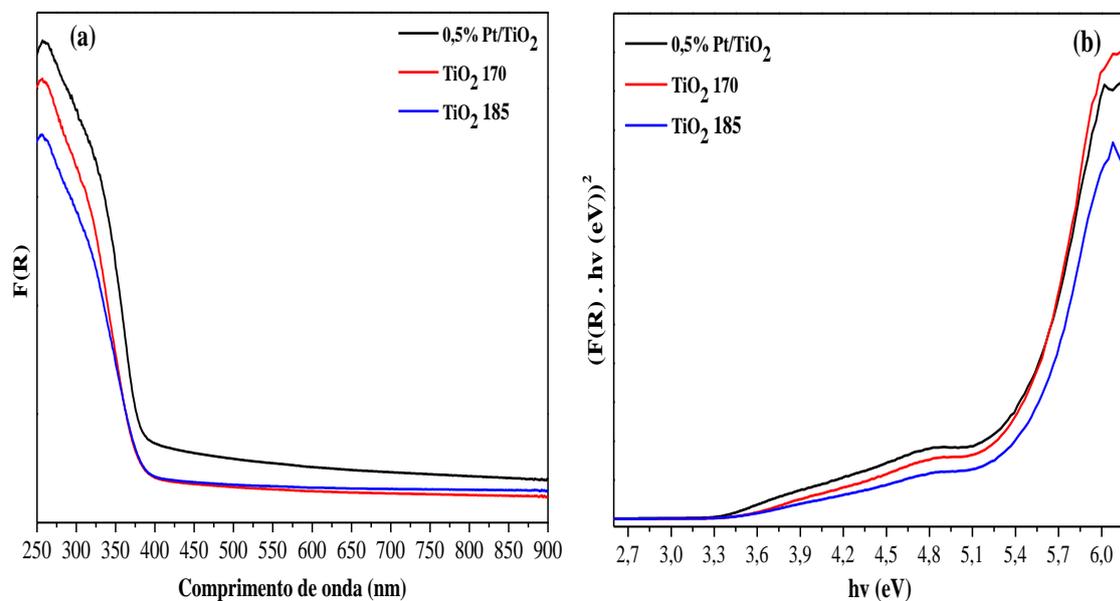


Figura 34: (a) Espectros UV-vis dos fotocatalisadores TiO₂ 170; TiO₂ 185 e 0,5% Pt/TiO₂ e (b) $(F(R) \cdot hv(eV))^2$ versus energia de *band gap*.

Os dados apresentados na Tabela 16 mostram que a adição de platina à composição do catalisador proporcionou uma redução no intervalo de *band gap* (3,37 eV) em comparação com os outros catalisadores. YU *et al.*, (2010) Geralmente, baixa taxa de recombinação de elétrons-buracos está associada com a alta atividade fotocatalítica. ZHU *et al.*, (2014) em seus estudos teóricos demonstraram que uma alta concentração de vacância de oxigênio pode formar uma banda de vacância de estado eletrônico abaixo da banda de condução.

Tabela 16: Valores de *band gap* e comprimento de onda (UV-Vis) dos fotocatalisadores TiO₂ e 0,5% Pt/TiO₂.

Amostras	<i>Band gap</i> E _g (eV)	Comprimento de onda (nm)
TiO ₂	3,46	358,38
0,5% Pt/TiO ₂	3,37	367,95
TiO ₂ 170	3,43	361,52
TiO ₂ 185	3,46	358,38

6.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens MEV das amostras de TiO₂ sintetizadas à diferentes temperaturas solvotermais e o TiO₂ comercial, conforme ilustrado na Figura 35.

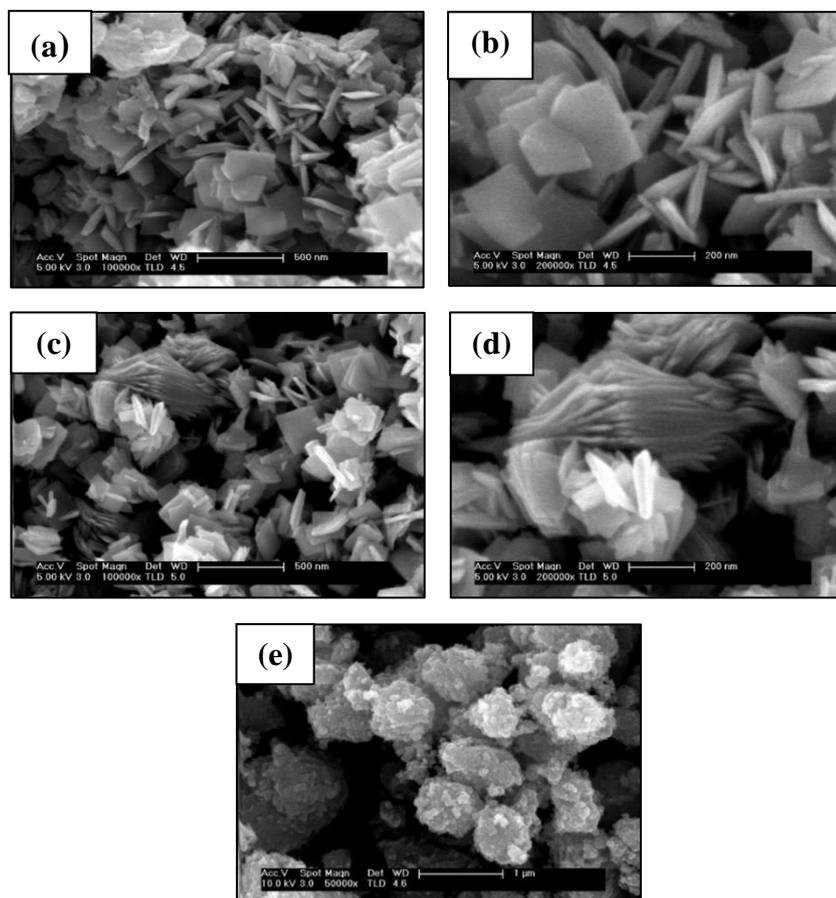


Figura 35: Imagens MEV das amostras de TiO₂ (a, b) TiO₂ 170; (c, d) TiO₂ 185 e (e) TiO₂.

A partir do processo de hidrólise com a transformação de fase de cristais de TiOF₂ para a fase anatase TiO₂, observou-se que o aumento da temperatura solvotérmica promoveu a formação de nano-folhas conforme apresentado na Figura 35 (a-d) e na Figura 36 (a-d) (WANG *et al.*, 2014). A Tabela 17 apresenta o tamanho dos aglomerados dos fotocatalisadores TiO₂ e 0,5% Pt / TiO₂.

Tabela 17: Range do tamanho dos aglomerados dos fotocatalisadores determinados por MEV.

Amostras	Range do tamanho dos aglomerados (μm)
TiO ₂ 170	0,14 – 0,30
TiO ₂ 185	0,19 – 0,37
0,5% Pt/TiO ₂ 170	0,09 – 0,29
0,5% Pt/TiO ₂ 185	0,12 – 0,25

A Figura 36 apresenta as imagens MEV das amostras 0,5% Pt/TiO₂ preparadas à diferentes temperaturas solvotermiais e o TiO₂ comercial.

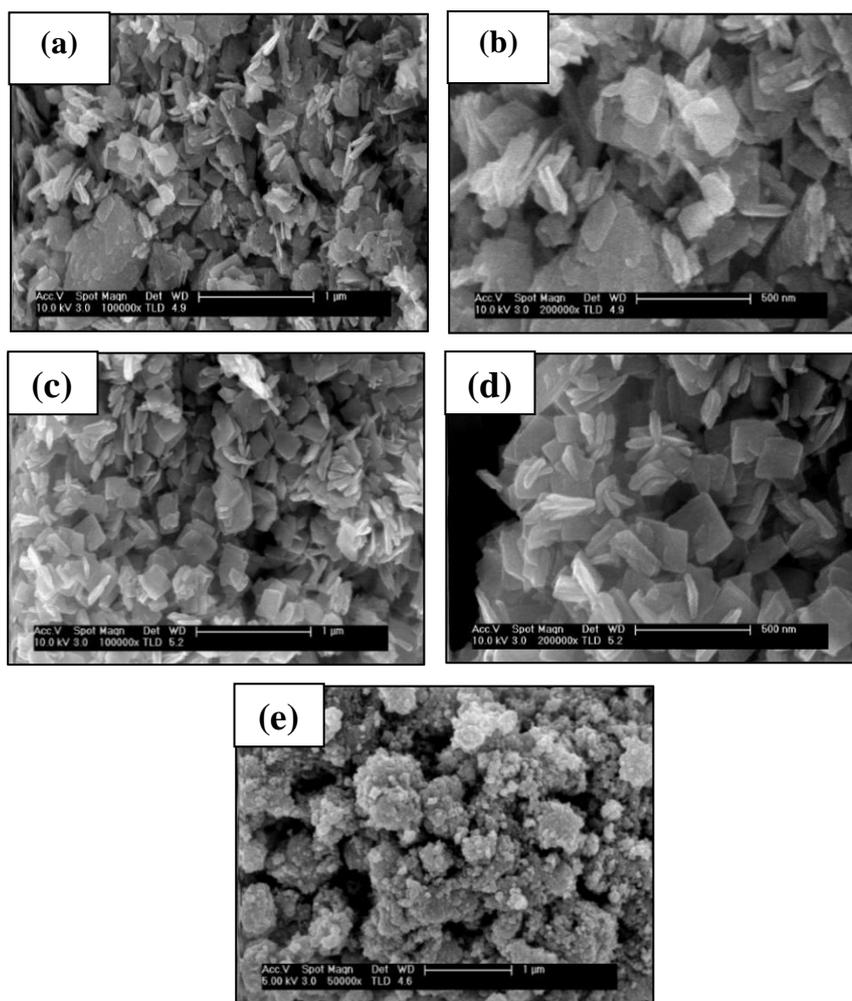


Figura 36: Imagens MEV das amostras de 0,5% Pt/TiO₂: (a, b) 0,5% Pt/TiO₂ 170; (c, d) 0,5% Pt/TiO₂ 185 e (e) 0,5% Pt/TiO₂.

6.3.4 Atividade fotocatalítica

A Figura 37 apresenta a atividade fotocatalítica das amostras de TiO_2 obtidas por alcoolização solvotermal do TiF_4 , a qual apresentou um comportamento semelhante à amostra TiO_2 comercial. A adição de 0,5 wt.% Pt pelo método de fotodeposição promoveu um aumento significativo na atividade fotocatalítica ($25,68 \mu\text{molH}_2$) em comparação com os catalisadores obtidos pelo método solvotérmico, devido ao metal platina ser bastante ativo em reforma a vapor de etanol.

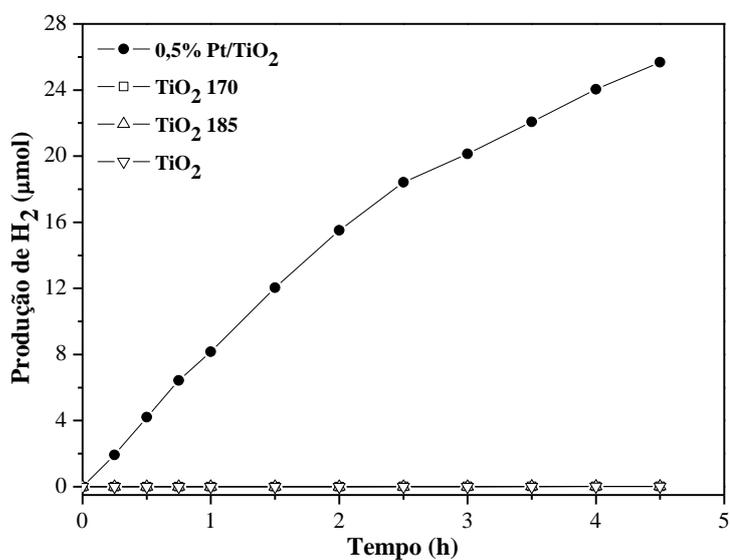


Figura 37: Produção de hidrogênio a partir de uma solução aquosa contendo etanol sobre os fotocatalisadores TiO_2 e 0,5% Pt/ TiO_2 : (●) 0,5% Pt/ TiO_2 ; (□) TiO_2 170; (△) TiO_2 185 e (▽) TiO_2 .

7. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

No capítulo 4 (Artigo I), os resultados experimentais indicaram que a temperatura de calcinação apresentou uma maior influência nas propriedades físico-químicas e na produção de hidrogênio a partir de etanol sob luz solar simulada, comparado aos tipos de sons utilizados no processo de síntese. Os resultados de fotoatividade para a produção de hidrogênio mostraram que o catalisador $\text{TiO}_2\text{-TQ 200}$ ($0,32 \mu\text{mol.H}_2$) apresentou o valor de fotoatividade mais elevado, atribuído ao efeito da temperatura de calcinação de $200 \text{ }^\circ\text{C}$ por proporcionar um aumento da área superficial comparado à temperatura de calcinação de $350 \text{ }^\circ\text{C}$, o que implica em uma maior capacidade de absorção de luz e maior número de centros de superfície para reação, favorecendo assim a produção de hidrogênio. Os catalisadores sob influência sonora apresentaram menor influência na produção de hidrogênio comparada à temperatura de calcinação, o que pode ser atribuído à localização dessas frequências na zona do audível. Entretanto, os catalisadores sintetizados com o tipo de som (tigela de quartzo – f: 409 Hz) apresentaram maiores valores de produção de hidrogênio) comparado ao tipo de som (canto harmônico – f: 274 Hz), proveniente da frequência dominante maior, conforme espectros de frequência representados na Figura 17.

Na análise DRX observou-se que os valores dos tamanhos dos cristalitos foram afetados diretamente pela temperatura de calcinação, ou seja, maior temperatura de calcinação promoveu aumento do tamanho dos cristalitos. O catalisador $\text{TiO}_2\text{-TQ 200}$ apresentou menor valor de *band gap* (3,44 eV), o que pode ser atribuído à influência sonora do som da tigela de quartzo que possui uma frequência dominante maior comparado ao tipo de som canto harmônico. Nos espectros FTIR observou-se que com o aumento da temperatura de calcinação as bandas das ligações de estiramento vão diminuindo. Na análise MEV, o TiO_2 apresentou aglomerados irregulares de tamanho heterogêneo e o processo de calcinação ocasionou uma maior aglomeração das partículas, o que pode ter contribuído para a redução da área superficial, à medida que a temperatura de calcinação aumenta.

No capítulo 5 (Artigo II), os híbridos MCC/TiO₂ foram sintetizados com êxito neste estudo por metodologia de impregnação utilizando soluções aquosas de celulose com NaOH. Os resultados experimentais indicaram que a carga de celulose nos híbridos MCC/TiO₂ influencia suas propriedades físico-químicas e fotoatividade na produção de H₂ a partir de etanol sob luz solar simulada. Os resultados de fotoatividade para a produção de hidrogênio mostraram que o híbrido 1% MCC/TiO₂ atingiu o valor de fotoatividade mais elevado. As diferenças na fotoatividade para a produção de hidrogênio de híbridos MCC/TiO₂ foram analisadas com base na sua capacidade de absorção de fótons e na sua eficiência de geração, separação, transporte e reação dos portadores de carga fotogerados. A incorporação de celulose ao TiO₂ por impregnação incipiente não alterou consideravelmente a estrutura cristalina do TiO₂. Os espectros UV-Vis dos híbridos MCC/TiO₂ mostraram que os valores de *band gap* para todos os híbridos foram semelhantes, mas sua capacidade de absorção de luz em um comprimento de onda menor que 400 nm alterou de acordo com a carga de celulose, atingindo um máximo na amostra 1% MCC/TiO₂. Além da capacidade de absorção de luz da celulose, o contato e a exposição superficial de entidades celulósicas obtidas na amostra 1% MCC/TiO₂ podem contribuir para as diferenças observadas na fotoatividade dos híbridos, porque a celulose pode aumentar a adsorção superficial de H₂O e etanol melhorando sua interação com os elétrons-buracos gerados. É essencial enfatizar que o uso de híbrido orgânico/inorgânico verde neste estudo fornece uma contribuição importante para o desenvolvimento de um fotocatalisador verde.

No capítulo 6 (Artigo III), o método solvotérmico apresentou vantagens em comparação com outros métodos, por exemplo, no ajustamento da composição, formação da morfologia, montagem da estrutura do poro, regulação do crescimento do cristal, etc. devido à taxa de reação controlável. Nos experimentos realizados, observou-se a formação de pequenas partículas de TiO₂ estruturalmente ordenadas provenientes dos parâmetros físicos e químicos adotados que influenciam na cinética e termodinâmica da geração de nanoestruturas. Na análise DRX observou-se um maior crescimento dos cristais de TiO₂ com o aumento da temperatura estabelecida no processo de síntese, ou seja, para o catalisador TiO₂ 185 (17,0 nm), para o catalisador TiO₂ 170 (13,7 nm), já para o catalisador comercial TiO₂ (10,8 nm). A presença de H₂O promoveu o processo de hidrólise e a transformação de fase do cristal TiOF₂ em anatase TiO₂ a partir da hidrólise de TiF₄. Os espectros UV-Vis apresentaram uma diminuição do valor de energia de *band gap* com a adição do teor de 0,5 wt.% de platina no catalisador 0,5% Pt/TiO₂ (3,37 eV) comparado ao catalisador comercial TiO₂ (3,46 eV), favorecendo assim de forma significativa a atividade de hidrogênio. A adição de 0,5 wt.% Pt (0,5% Pt/TiO₂) favoreceu a

atividade de hidrogênio com 25,68 $\mu\text{mol H}_2$ comparado aos catalisador TiO_2 comercial e os catalisadores preparados via solvotérmica unicamente.

Contudo, com o intuito de aprimorar os resultados já alcançados aqui descritos, a seguir são apresentadas algumas propostas tidas como perspectivas futuras:

- Preparar em uma segunda etapa sistemas híbridos mediante depósito de promotores metálicos sobre os fotocatalisadores suportados, mediante as formulações mais ativas obtidas pelo método precipitação-impregnação incipiente, como exemplo realizar a fotodeposição com platina a fim de melhorar a atividade fotocatalítica.

- Realizar a fotodeposição com platina (0,5 wt.%) das amostras TiO_2 170 e TiO_2 185 obtidas pelo método solvotérmico e por fim testar a fotoatividade para a produção de hidrogênio sob luz solar simulada.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACAR, C.; DINCER, I. Comparative assessment of hydrogen production methods from renewable and non-renewable sources. Review, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, p. 1-12, 2014.
- AGUILERA, C.L.M.C.; ROMANO, F.M.; GIL, M.L.A., RODRÍGUEZ, N.I.; CISNEROS, H.H.J.L.; SANTANDER, P.J.M. New, fast and green procedure for the synthesis of gold nanoparticles based on sonocatalysis, *Ultrasonics Sonochemistry*, 18, p. 789–794, 2011.
- ALI, M.M.S.M.Y. and SANDHYA, K. Y. One step solvothermal synthesis of ultra-fine Ndoped TiO₂ with enhanced visible light catalytic properties. *RSC Advances*, 6, p. 60522-60529, 2016.
- ALONSO, H. D. M.; FRESNO, F.; SUÁREZ, S.; CORONADO, M. J. Development of alternative photocatalysts to TiO₂: Challenges and opportunities, *Energy & Environmental Science*, 2, p. 1231-1257, 2009.
- ALPERT, N. L.; KEISER, W. E.; SZYMANSKI, H. A. IR: Theory and Practice of Infrared Spectroscopy. Editora Springer Science & Business Media, 381 p., 2012.
- ALVARENGA, V.O. Síntese e caracterização de géis de acetato de celulose reticulados com dianidrido piromelítico e dianidrido do ácido 3,3',4,4'benzofenona tetracarboxílico. Dissertação de Mestrado, UFOP, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG, Brasil, 2008.
- ASLAM, M.; LINSTID, H.C.; DAVENPORT, K.G.; Hoechst Cleanese Corp., Us Patent, 5,087,769, 1992.
- BAIRD, C. Química Ambiental, 2 ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.
- BAMWENDA, G.R.; TSUBOTA, S.; NAKAMURA, T.; HARUTTA, M. Photoassisted hydrogen production from a waterethanol solution: a comparison of activities of Au-TiO₂ and Pt-TiO₂, *J. Photochem Photobiol A: Chem*, 89, p. 177–89, 1995.

- BANDARA, J.; UDAWATTA, C.P.K.; RAJAPAKSE, C.S.K. Highly Stable CuO Incorporated TiO₂ Catalyst for Photocatalytic Hydrogen Production from H₂O, *Photochem Photobiol Sci*, 4(11), p. 857–861, 2005.
- BI, J.-L.; HONG, Y.-Y.; LEE, C.-C.; YEH, C.-T.; WANG, C.-B. Novel zircônia-supported catalysts for low-temperature oxidative steam reforming of ethanol, *Catalysis Today*, 129, p. 322-329, 2007.
- BIEBER, H., GILLIOT, P., GALLART, M., KELLER, N., KELLER, V., COLIN, S.B., PIGHINI, C., MILLOT, N. Temperature dependent photoluminescence of photocatalytically active titania nanopowders, *Catalysis Today*, 122, p. 101–108, 2007.
- CARP, O., HUISMAN, C.L., RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide, *Prog. Solid State Chem.*, 32, p. 33-177, 2004.
- CASILDA, V. C.; ARANDA, R. M. M.; PEINADO, A. J. L.; BEJBLOVÁ, M.; CEJKA. Sonocatalysis and zeolites: An efficient route to prepare N-alkylimidazoles: Kinetic aspects, *J. Applied Catalysis A General*, 338, p. 130-135, 2008.
- CHEN, W-T.; CHAN, A.; SUN-WATERHOUSE, D.; MORIGA, T.; IDRIS, H., I.N. WATERHOUSE, G. 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, W.T.; JOVIC, V.; WATERHOUSE D. S.; IDRIS H.; WATERHOUSE G. I.N. The role of CuO in promoting photocatalytic hydrogen production over TiO₂. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, p. 15036-15048, 2013.
- CIOLACU, D.; CIOLACU, F.; POPA, V. Amorphous cellulose-structure and characterization. *Cellulose Chemistry Technology*, 45, p. 13–21, 2011.
- CLARK, J.H. Green chemistry: today (and tomorrow) (Review), *Green Chem.*, 8(1), p. 17 -21, 2006.
- CREATH, K.; SCHWARTZ, G. E. Measuring effects of music, noise, and healing energy using a seed germination bioassay, *The Journal of Alternative and Complementary Medicine*, 10(1), p. 113–122, 2004.
- CUI, M.; TIAN, S.; ZHAO, H.; JIN, R.; CHEN, Y.; LIU, B.; YANG, H. Solvothermal synthesis and enhanced photocatalytic activity of flowerlike nanoarchitectures assembled from anatase TiO₂ nanoflakes, *Physica E*, 44, p. 2110–2117, 2012.

- DAGHRIR, R.; DROGUI, P.; ROBERT, D. Modified TiO₂ for environmental photocatalytic applications: a review. *Industrial & Engineering Chemistry Research.*, 52(10), p. 3581–3599, 2013.
- DAS, K.; RAY, D.; BANDYOPADHYAY, N.R.; SENGUPTA, S. Study of the properties of Microcrystalline cellulose particles from different renewable resources by XRD, FTIR, Nanoindentation, TGA and SEM. *Journal of Polymers Environment*, 18(3), p. 355–363, 2010.
- DELIANG, L.; WANG, J.; Li, X.; LIU, H. Effect of ultrasonic frequency on the structure and sonophotocatalytic property of CDS/TiO₂ nanocomposite, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 15(2), p. 152–158, 2012.
- DENG, S.; BINAULD, S.; MANGIANTE, G.; FRANCES, J.M.; CHARLOT, A.; BERNARD, J.; ZHOU, X.; FLEURY, E. Microcrystalline cellulose as reinforcing agent in silicone elastomers. *Carbohydrate Polymers*, 151, p. 899–906, 2016.
- DENG, X.; SUN, J.; YU, S.; XI, J.; ZHU, W.; QUI, X. Steam reforming of ethanol for hydrogen production over NiO/ZnO/ZrO₂ catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, p. 1008-1013, 2008.
- ERTL, G.; KŃOZINGER, H.; SCHUTH, F.; WEITKAMP, J. Handbook of Heterogeneous Catalysis. Editora: John Wiley Reference, 1, 2008.
- FRANK, S.N.; BARD, A.J. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solutions at titanium dioxide powder. *J. Am. Chem. Soc.*, 99, p. 303-304, 1977.
- FU, X.; LEUNG, D.Y.C.; WANG, X.; XUE, W.; FU, X. Photocatalytic reforming of ethanol to H₂ and CH₄ over ZnSn(OH)₆ nanocubes, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, p. 1524-1530, 2011.
- FUJISHIMA, A., HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature*, 238, p. 37-38, 1972.
- FUJISHIMA, A., RAO, T.N., TRYK, D.A. Titanium dioxide photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, 1, p. 1-21, 2000.
- GARNWEITNER, G.; NIEDERBERGER, M. Nonaqueous and surfactant-free synthesis routes to metal oxide nanoparticles, *J. Am. Ceram. Soc.*, 89, p. 1801-1808, 2006.

- GOLDMAN, J. **Sonidos sanadores. El poder de los armónicos.** Gaia Ediciones. Madrid, España, 2011.
- GOODEVE, C.F., KITCHENER, J.A. The Mechanism of photosensitization by solids, *Trans. Faraday. Soc.*, 34, p. 902-908, 1938.
- GUIBAL, E. Heterogeneous catalysis on chitosan-based materials: a review, *Prog. Polym. Sci.*, 30(1), p. 71-109, 2005.
- GUILLARD, C.; DISDIER, J.; MONNET, C.; DUSSAUD, J.; MALATO, S.; BLANCO, J.; MALDONADO, M.I.; HERRMANN, J. M. Solar efficiency of a new deposited titania photocatalyst: chlorophenol, pesticide and dye removal applications, *Appl. Catal. B*, 46, p. 319-332, 2003.
- GUO, L.J.; ZHAO, L.; JING, D.W.; LU, Y.J.; YANG, H.H.; BAI, B.F.; ZHANG, X.M.; MA, L.J.; WU, X.M. Solar hydrogen production and its development in China, *Energy*, 34(9), p. 1073-1090, 2009.
- HA, S.P.; DONG, H.K.; SUN, J.K.; KYUNG, S.L. The photocatalytic activity of 2.5 wt% Cu-doped TiO₂ nano powders synthesized by mechanical alloying, *Journal of Alloys and Compounds*, 415(1-2), p. 51–55, 2006.
- HASHAIKEH, R.; ABUSHAMMALA, H. Acid mediated networked cellulose: Preparation and characterization, *Carbohydrate Polymers*, 83, p. 1088–1094, 2011.
- HATAKEYAMA, T.; QUINN, F.X. Thermal Analysis, John Wiley and Sons, Chinchester, England, 1994.
- HOLLADAY, J.D.; HU, J.; KING, D.L.; WANG, Y. An overview of hydrogen production Technologies. Review. *Catalysis Today*, 139, p. 244–260, 2009.
- IN, S.; ORLOV, A.; GARCIA, F.; TIKHOV, M.; WRIGHT, D. S.; LAMBERT, R. M. Efficient visible light-active n-doped TiO₂ photocatalysts by a reproducible and controllable synthetic route, *Chem. Commun.*, 40, 4236-8, 2006.
- INOUE, M. Solvothermal Synthesis of Metal Oxides. Handbook of Advanced Ceramics. Materials, Applications, Processing, and Properties. 2 ed. Chapter 11.1.4., p. 927-948, 2013.
- JAIN, R.K.; LAL, K.; BHATNAGAR, H.L. *Thermochimica Acta*, p. 97-99, 1986.

- JIMÉNEZ, D. B.; PEINADO, A. J. L.; ARANDA, R. M. M.; ZIOLEK, M.; SOBCHAK, I. Sonocatalysis in Solvent-Free Conditions: An Efficient Eco-Friendly Methodology to prepare N-Alkyl Imidazoles Using Amino-Grafted NbMCM-41, *Catalysis Today*, 142, p. 283-287, 2009.
- JOVIC, V.; CHEN, W-T.; SUN-WATERHOUSE, D.; BLACKFORD, M.G.; IDRIS, H.; I.N. WATERHOUSE, G. 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.
- KARIM, M.Z.; CHOWDHURY, Z.Z.; HAMID, S.B.A.; ALI, M.E. Statistical optimization for acid hydrolysis of microcrystalline cellulose and its physiochemical characterization by using metal ion catalyst. *Materials*, 7, p. 6982–6999, 2014.
- KATO, S., MASHIO, F. Autooxidation by TiO₂ as a photocatalyst. Abstr. Book Annu, *Meet Chemical Society of Japan*, 223, 1956.
- KOELSCH, M.; CASSAIGNON, S.; MINH, C.; GUILLEMOLES, J.-F.; JOLIVET, J.-P. Electrochemical comparative study of titania (anatase, brookite and rutile) nanoparticles synthesized in aqueous medium, *Thin Solid Films*, 451–452, p. 86–92, 2004.
- KORN, M.; SANTANA, M. V. A.; BORGES, S. S. Procedimentos Analíticos assistidos por ultra-som. *Revista Analytica* • N° 03, 2003.
- KOVANDA, F.; ROJKA, T.; BEZDICKA, P.; JIRÁTOVÁ, K.; OBALOVÁ, L.; PACULTOVÁ, K.; BASTL, Z.; GRYGAR, T. Effect of hydrothermal treatment on properties of Ni-Al layered double hydroxides and related mixed oxides. *Solid State Chemistry*, 182, p. 27-36, 2009.
- KUCHEROV, A.V.; KRAMAREVA, N.V.; FINASHINA, E.D.; KOKLIN, A. E.; KUSTOV, L.M. Heterogenized redox catalysts on the basis of the chitosan matrix: 1. Copper complexes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 198(1-2), p. 377-389, 2003.
- KUNZE, J. & FINK, H. P. Structural changes and activation of cellulose by caustic soda solution with urea. *Macromolecular Symposia*, 223, p. 175–188, 2005.
- KUO, Y.N.; HONG, J. A new method for cellulose membrane fabrication and the determination of its characteristics, *Journal of Colloid and Interface Science*, 285, p. 232–238, 2005.
- KAWAI, T.; SAKATA, T. Heterogeneous photocatalytic production of hydrogen and methane from ethanol and water, *Chem Phys Lett*, 80(2), p. 341-344, 1981.

- LEE, K.; MAZARE, A.; SCHMUKI, P. One-Dimensional Titanium Dioxide Nanomaterials: Nanotubes. *Chemical Reviews*, 114(19), p. 9385–9454, 2014.
- LI, C.; WANG, J.; FENG, S.; YANG, Z.; DING, S. Low-temperature synthesis of heterogeneous crystalline TiO₂–halloysite nanotubes and their visible light photocatalytic activity. *Journal of Materials Chemistry A*, 1, p. 8045, 2013.
- LI, D.; WANG, J.; LI, X.; LIU, H. Effect of ultrasonic frequency on the structure and sonophotocatalytic property of CdS/TiO₂ nanocomposite, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 15, p. 152–158, 2012.
- LI, Q.; GUO, B.; YU, J.; RAN, J.; ZHANG, B.; YAN, H.; GONG, JR. Highly Efficient Visible-Light-Driven Photocatalytic Hydrogen Production of CdS-Cluster-Decorated Graphene Nanosheets. *J. Am. Chem. Soc.*, 133(28), p.10878–10884, 2011.
- LU, H.; GUI, Y.; ZHENG, L.; LIU, X. Morphological, crystalline, thermal and physicochemical properties of cellulose nanocrystals obtained from sweet potato residue, *Food Research International*, 50, p. 121-128, 2013.
- MA, Yi.; WANG, X.; JIA, Y.; CHEN, X.; HAN, H. and LI, C. Titanium Dioxide-Based Nanomaterials for Photocatalytic Fuel Generations, *Chem. Rev.*, 114(19), p. 9987–10043, 2014.
- MARQUES, P.A.A.P.; TRINDADE, T.; NETO, C.P. Titanium dioxide/cellulose nanocomposites prepared by a controlled hydrolysis method, *Composites Science and Technology*, 66(7–8), p. 1038–1044, 2006.
- MARTINES, M. A. U.; DAVOLOS, M. R.; JÚNIOR, M. J. O efeito do ultra-som em reações químicas. *Química Nova*, 23(2), p. 251-256, 2000.
- MATSUNAGA, T., TOMATO, R., NAKAJIMA, T., WAKE, H. Photoelectrochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders, *Fems Microbiol. Lett.*, (29), p. 211-214, 1985.
- MAYA, E. R. **Crystal Bowls – Musicoterapia I**, 2004.
- MEDRONHO, B.; ROMANO, A.; MIGUEL, M. G.; L. STIGSSON; LINDMAN, B. Rationalizing cellulose (in) solubility: Reviewing basic physicochemical aspects and role of hydrophobic interactions. *Cellulose*, 19(3), p. 581-587, 2012.

- MEKASUWANDUMRONGA, O.; WONGWARANON, N.; PANPRANOT, J.; PRASERTHDAM, P. Effect of Ni-modified α -Al₂O₃ prepared by sol-gel and solvothermal methods on the characteristics and catalytic properties of Pd/ α -Al₂O₃ catalysts. *Materials Chemistry and Physics*, 111, p. 431-437, 2008.
- MERCER, J. and mercerization, 1844. Sister Virginia Heines. *J. Chem. Educ.*, 21 (9), p 430, 1944.
- MESSINA, P.V.; SCHULZ, P.C. Adsorption of reactive dyes on titania–silica mesoporous materials, *Journal of Colloid and Interface Science*, 299(1), p. 305–320, 2006.
- MIWA, T.; KANECO, S.; KATSUMATA, H.; SUZUKI, T.; OHTA, K.; VERMA, S.C.; SUGIHARA, K. Photocatalytic hydrogen production from aqueous methanol solution with CuO/Al₂O₃/TiO₂ nanocomposite. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, p. 6554-6560, 2010.
- MOHAMMAD T.T.; ABDOLLAHI R. Sonolytic, sonocatalytic and sonophotocatalytic degradation of chitosan in the presence of TiO₂ nanoparticles, *Ultrasonics sonochemistry*, 18(1), p. 149–157, 2011.
- MOHAMED, M.A.; SALLEH, W.N.W.; JAAFAR, J.; HIR, Z.A.M.; ROSMI, M.S.; MUTALIB, M.A.B.D.; ISMAIL, F.A.; TANEMURA, M. Regenerated cellulose membrane as bio-template for in-situ growth of visible-light driven C-modified mesoporous titania. *Carbohydrate Polymers*, 146, p. 166–173, 2016.
- MOHAMED, M.A.; SALLEH, W.N.W.; JAAFAR, J.; ISMAIL, A.F.; MUTALIB, M.A.B.D.; SANI, N.A.A.; ASRI, S.E.A.M.; ONG, C.S. Physicochemical characteristic of regenerated cellulose/N-doped TiO₂ nanocomposite membrane fabricated from recycled newspaper with photocatalytic activity under UV and visible light irradiation. *Chemical Engineering Journal*, 284, p. 202–215, 2016.
- NAGAOKA, S.; HAMASAKI, Y.; ISHIHARA, S.-I.; NAGATA, M.; IIO, K.; NAGASAWA, C.; IHARA, H. Preparation of carbon/TiO₂ microsphere composites from cellulose/TiO₂ microsphere composites and their evaluation, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 177(2), p. 255–263, 2002.
- NAKATA, K.; FUJISHIMA, A. TiO₂ photocatalysis: Design and applications, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* (13), p. 169–189, 2012.

- NASKAR, M.K. Hydrothermal synthesis of petal-like alumina flakes. *Journal of the American Ceramic Society*, 92, p. 2392-2395, 2009.
- 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.
- NEIMO, L. Editor. Papermaking science technology, Papermaking Chemistry, V. 4. Helsinki, finland: fapet oy, 1999.
- NI, M.; MICHEAL, K.H.; DENNIS, Y.C.L.; LEUNG, K.S. A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production, *Renew Sust Energ Rev*, 11(3), p. 401–425, 2007.
- NI, M.; LEUNG, D.Y.C.; LEUNG, M.K.H. A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(15), p. 3238–3247, 2007.
- NIEDERBERGER, M. Nonaqueous Sol–Gel Routes to Metal Oxide Nanoparticles, *Acc. Chem. Res.*, 40, p. 793–800, 2007.
- OLIVEIRA, A.C.M.; SANTOS, M.S.; BRANDÃO, L.M.S.; YERGA, R.M.; FIERRO, J.L.G.; LEITE, M.S.; CAVALCANTI, E.B.; FIGUEIREDO, R.T. Chitosan-modified TiO₂ as photocatalyst for ethanol reforming under visible light. *Chemical Paper*, 2016.
- ØSTERGAARD, E. Composing Einstein: exploring the kinship of art and science, *Interdisciplinary Science Reviews*, 31(3), p. 261-274, 2006.
- PANDEY, K.K. A study of chemical structure of soft and hard wood and wood polymers by FTIR spectroscopy. *Journal of Applied Polymer Science*, 71, p. 1969–1975, 1999.
- PANG, Y. L.; ABDULLAH, A. Z. Fe³⁺ doped TiO₂ nanotubes for combined adsorption–sonocatalytic degradation of real textile wastewater, *Applied Catalysis B: Environmental*, 129, p. 473-481, 2013.
- PANIWNYK, L. **Emerging Technologies for Food Processing**. 2 ed. Chapter 15 – Application of Ultrasound, p. 271–291, 2014.
- PELTON, R.; GENG, X.; BROOK, M. Photocatalytic paper from colloidal TiO₂-fact or fantasy, *Advances in Colloid and Interface Science*, 127(1), p. 43–53, 2006.
- PENNER, S. S. Steps toward the hydrogen economy, *Energy*, 31(1), p. 33–43, 2006.

- RAYMOND, A. Y. Cross-linked cellulose and cellulose derivatives. In: CHATTERJEE, P. K.; GUPTA, B. S., *Absorbent technology*, p. 233-277, 2002.
- ROBERTS, J.C. Paper Chemistry. Second ed. Glasgow, uk: Backi Academic & Professional, 1996.
- RONDÓN, E. P.; ARANDA, R. M. M.; CASAL, B.; VALLE, C. J. D.; LAU, W. N.; ZHANG, X. F.; YEUNG, K. L. Sonocatalysis in solvent free conditions: An efficient eco-friendly methodology to prepare chalcones using a new type of amino grafted zeolites, *Catalysis Today*, 114(2-3), p. 183-187, 2006.
- SAGE, V.; CLARK, J.H.; MACQUARRIE, D.J. Supported copper triflate as catalyst for the cationic polymerization of styrene, *Journal of Catalysis*, 227(2), p. 502-511, 2004.
- SEOK, S.I.; KIM, J. H. TiO₂ nanoparticles formed in silica sol-gel matrix, *Materials Chemistry and Physics*, 86(1), p. 176-179, 2004.
- SILVA, R.; HARAGUCHI, S. K.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A. F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. *Quím. Nova*, 32(3), 2009.
- SIMONSEN, M. E. Heterogeneous Photocatalysis. Chemistry of Advanced Environmental Purification Processes of Water. *Chemistry and Environmental Engineering, Aalborg University Esbjerg*, Niels Bohrs Vej 8, DK 6700 Esbjerg, Denmark, 2014.
- SOBUE, H.; KIESSING; HESS, K. The cellulose-sodium hydroxide-water system subject to the temperature. *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie-Abteilung B-Chemie Der Elementarprozesse Aufbau Der Materie* 43(5), p. 309-328, 1939.
- SREETHAWONG, S.; SUZUKI, Y.; YOSHIKAWA, S. Photocatalytic evolution of hydrogen over mesoporous TiO₂ supported NiO photocatalyst prepared by single-step sol-gel process with surfactant template, *International Journal of Hydrogen Energy*, 30(10), p. 1053-1062, 2005.
- SUFLET, D.M.; CHITANU, G.C.; POPA, V.I. Phosphorylation of polysaccharides: New results on synthesis and characterisation of phosphorylated cellulose. *Reactive and Functional Polymers*, 66, p.1240-1249, 2006.
- SUNDAR, S.T.; SAIN, M.M.; OKSMAN, K. Characterization of microcrystalline cellulose and cellulose long fiber modified by iron salt. *Carbohydrate Polymers*, 80, p. 35-43, 2010.

- TAGHIZADEH, M.; ABDOLLAHI, R. Sonolytic, sonocatalytic and sonophotocatalytic degradation of chitosan in the presence of TiO₂ nanoparticles, *Ultrasonics Sonochemistry*, 18, p. 149–157, 2011.
- THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A.V.; OLIVIER, J.P.; RODRIGUEZ-R.F.; ROUQUEROL, J.; SING, K.S.W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87, p.1051–1069, 2015.
- THOSTENSON, ET.; LI, C.; CHOU, TW. Nanocomposites in context, *Comp Sci Tech*, 65, p. 491–516, 2005.
- TIAN, G.; FU, H.; JING, L.; TIAN C. Synthesis and photocatalytic activity of stable nanocrystalline TiO₂ with high crystallinity and large surface área, *Journal of Hazardous Materials*, 161, p. 1122–1123, 2009.
- TORRES, R.A.; NIETO J.I.; COMBET E.; PÉTRIER, C.; PULGARIN C. Influence of TiO₂ concentration on the synergistic effect between photocatalysis and high-frequency ultrasound for organic pollutant mineralization in water, *Applied Catalysis B: Environmental*, 80, p. 168–175, 2008.
- TRACHE, D.; DONNOT, A.; KHIMECHE, K.; BENELMIR, R.; BROSSE, N. Physico-chemical properties and thermal stability of microcrystalline cellulose isolated from Alfa fibres. *Carbohydrate Polymers*, 104, p. 223–230, 2014.
- TSENG, I.H.; JEFFREY, C.S.W. Chemical states of metal-loaded titania in the photoreduction of CO₂, *Catal Today*, 97, p. 113–119, 2004.
- TSENG, W.J.; KAO, S.M. Effect of seed particles on crystallization and crystallite size of anatase TiO₂ nanocrystals by solvothermal treatment. *Advanced Powder Technology*, 26(4), p.1225–1229, 2015.
- VALLE, C. J. D.; FONSECA, I. M.; CASILDA, V. C.; PICALLO, M.; PEINADO, A. J. L.; ARANDA, R. M. M. Sonocatalysis and alkaline-doped carbons: an efficient method for the synthesis of chalcones in heterogeneous media, *Catalysis Today*, 2005.
- VAQUERO, F.; FIERRO, J.L.G.; YERGA, R.M.N. From Nanorods to Nanowires of CdS Synthesized by a Solvothermal Method: Influence of the Morphology on the Photoactivity for Hydrogen Evolution from Water. *Molecules*, 21(401), p. 1-17, 2016.

- VIEZBICKE, B. D.; PATEL, S.; DAVIS, B. E. and BIRNIE III, D. P. Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination: ZnO thin films as a model system. *Phys. Status Solidi B*, p. 1–11, 2015.
- VIRKUTYTE, J.; JEGATHEESAN, V.; VARMA, R. S. Visible light activated TiO₂/microcrystalline cellulose nanocatalyst to destroy organic contaminants in water, *Bioresource Technology*, 113, p. 288–293, 2012.
- VIZCAÍNO, A. J.; CARRERO, A.; CALLES J. A. Hydrogen production by ethanol steam reforming over Cu–Ni supported catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, p. 1450–1461, 2007.
- WANG, H.; ZHONG, W.; XU, P.; DU, Q. Polyimide/silica/titania nanohybrids via a novel non-hydrolytic sol–gel route. *Composites Part A*, 36, p. 909–914, 2005.
- WANG, J.; CAO, F.; BIAN, Z.; LEUNG, M.K.H.; LI, H. Ultrafine single-crystal TiOF₂ nanocubes with mesoporous structure, high activity and durability in visible light driven photocatalysis. *Nanoscale*, 6(897), 2014.
- WANG, R., HASHIMOTO, K., FUJISHIMA, A., CHIKUNI, M., KOJIMA, E., KITAMURA, A., SHIMOHIGOSHI, M., WATANABE, T. Light-induced amphiphilic surfaces. *Nature*, 388, p. 431–432, 1998.
- WITTMAR, A.; THIERFELD, H.; KÖCHERA, S.; ULBRICHT M. Routes towards catalytically active TiO₂ doped porous cellulose. *RSC Advances*, 5, p. 35866, 2015.
- YU, J.; QI, L.; JARONIEC, M. Hydrogen production by photocatalytic water splitting over Pt/TiO₂ nanosheets with exposed (001) facets. *Journal of Physical Chemistry C*, 114, p. 13118–13125, 2010.
- YU, Q.; WU, P.; XU, P.; LI, L.; LIU, T.; ZHAO, L. Synthesis of cellulose/titanium dioxide hybrids in supercritical carbon dioxide, *Green Chem.*, 10, p. 1061–1067, 2008.
- ZENG, J.; LIU, S.; CAI, J.; ZHANG, L. TiO₂ Immobilized in cellulose matrix for photocatalytic degradation of phenol under weak UV light irradiation. *Journal Physical Chemistry C*, 114, p. 7806–7811, 2010.
- ZHA, R., NADIMICHERLA, R., GUO, X. Morphology engineering of nanostructured TiO₂ particles, *RSC Adv.*, 5, p. 6481–6488, 2015.

- ZHANG, L.; LIU, P.; SU, Z. A new route for preparation of TiO₂/C hybrids and their photocatalytic properties, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 248(1–2), p. 189–197, 2006.
- ZHANG, S.; LI, F.-X.; YU, J.-Y.; HSIEH, Y.-L. Dissolution behaviour and solubility of cellulose in NaOH complex solution. *Carbohydrate Polymers*, 81, p. 668–674, 2010.
- ZHANG, X.; SUN, Y.; CUI, X.; JIANG, Z. A green and facile synthesis of TiO₂/graphene nanocomposites and their photocatalytic activity for hydrogen evolution. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, p. 811–815, 2012.
- 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.
- ZHAO, J.; XING, W.; LI, Y.; LU, K. Solvothermal synthesis and visible light absorption of anatase TiO₂. *Materials Letters*, 145, p. 332–335, 2015.
- ZHOU, Y.; DING, E.-Y.; LI, W. D. Polysaccharide-based nanocrystals: chemistry and applications, *Mater. Lett.*, 61(28), p. 5050–5052, 2007.
- ZHU, Q.; PENG, Y.; LIN, L.; FAN, C.M.; GAO, G.Q.; WANG, R.X.; XU, A.W. Stable blue TiO_{2-x} nanoparticles for efficient visible light photocatalysts. *Journal of Materials Chemistry A*, 2, p. 4429–4437, 2014.
- ZUBIETA, C.E.; MESSINA, P.V.; LUENGO, C.; DENNEHY, M.; PIERONI, O.; SCHULZ, P.C. Reactive dyes remotion by porous TiO₂-chitosan materials, *J. Hazard. Mater.*, 152(2), p. 765–777, 2008.

ANEXOS

Anexo 1: Curva de calibração do cromatógrafo gasoso

