



Sabrina Guimarães Sanches

Síntese e caracterização de fotocatalisadores baseados em materiais mesoporosos para a produção fotocatalítica de H₂ a partir da água.

Tese de Doutorado

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da PUC-Rio como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Química.

Orientadora: Prof^a. Maria Isabel Pais da Silva

Rio de Janeiro
setembro de 2013



Sabrina Guimarães Sanches

Síntese e caracterização de fotocatalisadores baseados em materiais mesoporosos para a produção fotocatalítica de H₂ a partir da água.

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da PUC-Rio como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Química. Aprovada pela comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof^a. Maria Isabel Pais da Silva

Orientadora

Departamento de Química /PUC-Rio

Prof. Daniel Eduardo Weibel

Departamento de Físico-Química IQ/UFRGS

Prof^a. Elizabeth Roditi Lachter

Instituto de Química/UFRJ

Prof^a. Wilma de Araújo Gonzalez

Departamento de Engenharia Química/IME

Prof. Roberto Ribeiro de Avillez

Departamento de Engenharia dos Materiais/PUC-Rio

Prof. José Eugênio Leal

Coordenador Setorial do Centro

Técnico Científico – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 09 de setembro de 2013

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, da autora e do orientador.

Sabrina Guimarães Sanches

Graduou-se em Engenharia Química na PUC-Rio em 1996. Terminou o mestrado em Química Inorgânica na PUC-Rio na área de catálise em 2009. Participou de diversos congressos na área de catálise. Durante a graduação foi aluna de iniciação científica, desenvolvendo pesquisa na área de microbiologia, resultando na elaboração de trabalho para apresentação em congresso.

Ficha Catalográfica

Sanches, Sabrina Guimarães

Síntese e caracterização de fotocatalisadores baseados em materiais mesoporosos para a produção fotocatalítica de H_2 , a partir da água/ Sabrina Guimarães Sanches; orientadora: Maria Isabel Pais da Silva. – 2013.

162 f. : il. (color.) ; 30 cm

Tese (doutorado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química, 2013.

Inclui bibliografia

1. Química – Teses. 2. Fotocatálise. 3. Separação da água. 4. TiO_2 . 5. HMS. 6. SBA-15. 7. Hidrogênio. I. Silva, Maria Isabel Pais da. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. III. Título.

CDD: 540

Dedico este trabalho aos meus Pais, Sidney e Dulcileia, meu irmão Anderson, pelo apoio e compreensão. E ao meu anjo, companheiro e amigo, Jhonny, que permaneceu comigo ao longo desses anos me apoiando e ensinando a ser uma profissional e pessoa melhor.

Agradecimentos

À minha orientadora Maria Isabel pela confiança e disponibilidade para a realização deste trabalho.

Ao pesquisador do grupo de catálise da PUC-Rio, Dr. Jhonny O. Huertas Flores pelo apoio e ensinamentos dedicados a mim durante diversos momentos de angústias e dificuldades encontradas.

À CAPES, FAPERJ e PUC-Rio, pelos auxílios concedidos para o desenvolvimento do trabalho.

Ao técnico Henrique pelo suporte e ajuda na realização das análises de caracterizações dos materiais sempre que necessária.

Aos grupos de pesquisa do professor Dr. Roberto de Avillez e Roberto Rizzo do DEMA (PUC-Rio) pelas análises de DRX em baixos ângulos e microscopias (MEV e MET), respectivamente.

Ao prof. Dr. Roberto de Avillez por me receber inúmeras vezes em sua sala para discutirmos sobre as análises de DRX em baixos ângulos.

Ao grupo da professora Dra. Tatiana D. Saint'Pierre do departamento de química (PUC-Rio) pelas análises de ICP-OES.

À Dra. Sonia Letichevsky do INT pelas análises de DRS UV-Vis.

Aos pesquisadores: Dr. Michael A. Henderson do Laboratório Nacional Noroeste Pacífico-USA; e ao Dr. Ranjit T. Koodali da Universidade de Dakota do Sul- USA pela disponibilidade e rapidez em esclarecer dúvidas por email à respeito das dificuldades encontradas nos testes fotocatalíticos.

Aos funcionários do 3º andar que sempre me apoiaram e ajudaram, ora para desligar um equipamento ora nas mudanças de suas rotinas para que meus testes fossem realizados.

Aos professores, técnicos e funcionários do departamento de química pelos ensinamentos e ajuda.

Às minhas amigas (os), primas, afilhadas (o) e familiares pelo apoio e pela compreensão durante minha ausência em vários momentos especiais de suas vidas.

Enfim, à Nossa Senhora Aparecida e São Bento por intercederem por mim junto à Deus em minhas orações, ora nos momentos de aflição, ora nos agradecimentos por tudo que acontece em minha vida.

Resumo

Sanches, Guimarães Sabrina; Pais da Silva, Maria Isabel. **Síntese e caracterização de fotocatalisadores baseados em materiais mesoporosos para a produção fotocatalítica de H₂ a partir da água.** Rio de Janeiro, 2013. 162p. Tese de Doutorado – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Neste trabalho foram sintetizados fotocatalisadores baseados em Ti e suportados nas sílicas mesoporosas HMS e SBA-15 preparados pelos métodos de deposição estrutural e impregnação ao ponto úmido. Os fotocatalisadores foram testados na reação de separação da água para a produção de hidrogênio usando radiação UV. Estudou-se também a influência da razão molar Si/Ti de 20 e 40, e o uso de diferentes fontes de titânio como: isopropóxido de titânio, oxalato de titânio, butóxido de titânio, incluindo o óxido de titânio comercial P25. Também foi estudado o uso da platina e do cério como cocatalisadores. Os suportes e os fotocatalisadores foram caracterizados pelas técnicas de ICP-OES, FRX, DRX, isotermas de adsorção e dessorção de N₂, ATG, MET, MEV, DRS UV-Vis e espectroscopia de IV. Os resultados mostraram que a substituição parcial do Ti na rede da sílica mesoporosa modificou a estrutura sem destruir os canais cilíndricos dos suportes. Os fotocatalisadores preparados por deposição estrutural em HMS usando diferentes fontes de Ti apresentaram produções de H₂ diferentes, seguindo a ordem isopropóxido>oxalato>butóxido, devido à formação de diferentes espécies de Ti isoladas tetraedricamente e octaedricamente coordenadas. Foi comprovado também que com o aumento do teor de Ti a atividade fotocatalítica diminui. A comparação entre os suportes mostraram que a produção de H₂ para os fotocatalisadores baseados em HMS foram superiores aos preparados em SBA-15. Quanto aos métodos de preparo, a atividade fotocatalítica para as amostras preparadas por impregnação foi maior após 3 h de reação que nos fotocatalisadores preparados por deposição estrutural. O TiO₂-P25 incorporado na HMS também criou espécies octaédricas isoladas possibilitando uma produção de H₂ mais eficiente que o TiO₂-P25 puro.

Palavras-chaves

Fotocatálise; separação da água; TiO₂; HMS; SBA-15; hidrogênio.

Abstract

Sanches, Guimarães Sabrina; Pais da Silva, Maria Isabel (Advisor). **Synthesis and characterization of the photocatalysts based on mesoporous materials for photocatalytic production of H₂ from water.** Rio de Janeiro, 2013. 162 p. Doctoral Thesis – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Photocatalysts were synthesized based on Ti and supported on mesoporous silica SBA-15 and HMS. They were prepared by structural deposition and wet impregnation methods. The photocatalysts were tested in the reaction of water splitting to produce hydrogen using UV radiation. It was also studied the influence of the Si/Ti molar ratio of 20 and 40 and the use of different titanium sources: titanium isopropoxide, titanium oxalate, titanium butoxide and titanium oxide P25. Platinum and cerium were also studied as cocatalysts. The supports and photocatalysts were characterized by the techniques of ICP-OES, XRF, XRD, N₂ adsorption–desorption isotherms, TGA, TEM, SEM, FT-IR and UV-Vis DRS. The results showed that when Ti was partly substituted into the silica framework the structure was modified without destroying the supports cylindrical channels. The photocatalysts prepared by structural deposition into HMS using different sources of Ti showed different production of H₂, following the order: isopropoxide > oxalate > butoxide due to the formation of different isolated Ti species tetrahedrally and octahedrally coordinated. It was also demonstrated that increasing Ti content the photocatalytic activity decreases. The comparison between the supports showed that H₂ production for photocatalysts based on HMS were superior to those prepared with SBA-15. Regarding methods of preparation, the photocatalytic activity for the samples prepared by impregnation method was higher after 3 h of reaction than photocatalysts prepared by deposition structure. The TiO₂-P25 incorporated into HMS also create the octahedral isolated species enabling a H₂ production more efficient than pure TiO₂-P25.

Keywords

Photocatalysis; water splitting; TiO₂; HMS; SBA-15; hydrogen.

Sumário

1 . INTRODUÇÃO	18
2 . REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1. Princípios da reação fotoeletroquímica	23
2.2. Fotocatálise heterogênea	25
2.2.1. Mecanismo fotocatalítico	26
2.3. Radiação ultravioleta (UV), visível e solar	28
2.3.1. Uso da radiação UV e luz visível	28
2.3.2. Uso da radiação solar	30
2.4. Fotocatalisadores e o óxido de titânio	32
2.4.1. TiO_2 na reação de separação da água	33
2.5. TiO_2 suportado como fotocatalisador	35
2.5.1. Sílicas mesoporosas como suportes de fotocatalisadores	37
2.5.1.1. MCM-41	38
2.5.1.2. MCM-48	40
2.5.1.3. HMS	41
2.5.1.4. SBA-15	44
2.6. Parâmetros operacionais num fotoreator catalítico	47
2.6.1. Teor de fase ativa TiO_2	48
2.6.2. pH	48
2.6.3. Temperatura	49
2.6.4. Oxigênio dissolvido	50
2.6.5. Efeitos dos contaminantes e sua concentração	51
2.6.6. Comprimento de onda	51
2.6.7. Intensidade da radiação	52
2.7. Os reatores fotocatalíticos	52
2.7.1. Classificação dos reatores fotocatalíticos	53
3 OBJETIVO	57
4 . PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	58
4.1. Preparação dos materiais mesoporosos	58
4.1.1. Síntese da HMS	58

4.1.2. Síntese da SBA-15	59
4.2. Preparo dos fotocatalisadores baseados em Ti	60
4.2.1. Método de preparo por deposição estrutural	60
4.2.2. Método de impregnação ao ponto úmido	61
4.3. Caracterizações dos catalisadores	62
4.3.1. Composição química	62
4.3.2. Análise textural	62
4.3.3. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	62
4.3.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	63
4.3.5. Difração de raios-X (DRX)	63
4.3.6. Análise termogravimétrica (ATG)	63
4.3.7. Espectroscopia por infravermelho (IV)	64
4.3.8. Espectroscopia de refletância difusa UV-Vis (DRS UV-Vis)	64
4.3.9. Teste fotocatalítico	64
5 . RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
5.1. Composição química	67
5.1.1. Fotocatalisadores baseados em HMS	67
5.1.2. Fotocatalisadores baseados em SBA-15	68
5.2. DRX	70
5.2.1. DRX dos fotocatalisadores baseados em HMS	70
5.2.2. DRX baseados em SBA-15	75
5.3. ANÁLISE TEXTURAL	80
5.3.1. Fotocatalisadores suportados em HMS	80
5.3.2. Análise textural baseados em SBA-15	84
5.4. Resultados da Análise Termogravimétrica (ATG)	87
5.4.1. Análise termogravimétrica para HMS	87
5.4.2. Análise termogravimétrica para SBA-15	89
5.5. Análise por Espectroscopia de infravermelho (IV)	89
5.5.1. Análise de IV para as amostras baseadas em HMS	90
5.5.2. Análise de IV baseados em SBA-15	94
5.6. Análise de Espectroscopia de Refletância Difusa UV-Vis (DRS)	97
5.6.1. Análise de DRS UV-Vis baseados em HMS	98
5.6.2. Análise de DRS UV-Vis baseados em SBA-15	101
5.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	103
5.8. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	111

5.9. Teste fotocatalítico	119
6 . CONCLUSÕES	138
7 . SUGESTÕES	141
8 . APÊNDICE	142
8.1. Apêndice da curva de calibração	142
8.2. Apêndice de decomposição dos espectros de DRS UV-Vis	144
8.3. Apêndice do cálculo da produção de H ₂ e taxa de reação.	146
9 . ANEXO	148
9.1. Refinamento de Rietveld para a amostra TiO ₂ -P25	148
9.2. Espectros de H ₂ obtidos na análise de CG	149
10 .REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	150

Lista de figuras

Figura 1 – Esquema de espécies de TiO_4 dispersas sobre a estrutura da zeólita usadas na redução do CO_2 com H_2O e decomposição de no.(adaptado de Takeuchi <i>et. al.</i> 2009)	23
Figura 2 – Célula fotoeletroquímica de separação da água usando um fotoânodo de TiO_2 (adaptado de Maeda 2011)	24
Figura 3 - Diagrama de energia potencial para pares redox H_2/H_2O e O_2/H_2O relativo à posição limite da banda para TiO_2 , (adaptado de Maeda 2011).	26
Figura 4 – Exemplo de um sistema fotocatalítico heterogêneo para uma partícula semicondutora. (adaptado de Maeda 2011)	28
Figura 5 – Princípio básico da separação de água sobre semicondutores catalíticos. (adaptado de Jing <i>et al.</i> 2010)	30
Figura 6 – Esquema do processo fotocatalítico da água para produção de H_2 sobre luz solar. (adaptado de Jing <i>et al.</i> 2010)	31
Figura 7 - Conceito geral da síntese de uma sílica mesoporosa a partir da formação de micelas com direcionador. (adaptado de Vinu <i>et al.</i> 2006)	37
Figura 8 - Formação do estado excitado de transferência de carga numa espécie de Ti tetraedricamente coordenada. (adaptado de Yamashita & Anpo 2003)	41
Figura 9 - Mecanismo de transferência de carga através da reação fotocatalítica de decomposição do NO. (adaptado de Matsuoka & Anpo 2003)	43
Figura 10 - Esquema da formação do estado excitado de transferência de carga com cromo coordenado tetraedricamente após absorção de radiação UV e visível.(adaptado de Yamashita & Anpo 2003)	44
Figura 11 - Esquema representativo do método de impregnação de Ti sobre a sílica SBA-15 em (a) uma etapa de impregnação e (b) multietapas de impregnação. (adaptado de Wang e Song 2006).	46
Figura 12 - Difractogramas dos fotocatalisadores baseados em	

Ti-SBA-15 com diferentes razões mássicas de Ti/Si.(adaptado de Han <i>et al.</i> 2012).	47
Figura 13 – Fluxograma de preparação da HMS.	58
Figura 14 – Fluxograma de preparação da SBA-15.	59
Figura 15 – Esquema da unidade fotocatalítica	65
Figura 16 – Difração de raios-X para os fotocatalisadores 40Ti-HMS-iso e 20Ti-HMS-iso em (a) em baixos ângulos e (b) em altos ângulos, onde A – fase anatásio e R – fase rutilo.	71
Figura 17 – DRX para amostras preparadas com TiO ₂ -P25 comercial, em (a) baixo ângulo, (b) alto ângulo, onde A – anatásio e R – rutilo.	72
Figura 18 – DRX para amostras preparadas com diferentes fontes de Ti em (a) baixos ângulos e (b) altos ângulos.	73
Figura 19 – DRX para amostras preparadas por métodos diferentes.	75
Figura 20 – Difração de raios-X para os fotocatalisadores 40Ti-SBA-15-iso e 20Ti-SBA-15-iso em (a) em baixos ângulos e (b) em altos ângulos, onde A – anatásio e R - rutilo.	76
Figura 21 – Difração de raios-X para os fotocatalisadores 40Ti-SBA-15-P25 e 20Ti-SBA-15-P25 em (a) em baixos ângulos e (b) em altos ângulos, onde A – anatásio e R - rutilo.	77
Figura 22 – Difração de raios-X para os fotocatalisadores preparados pelo método de deposição estrutural (40Ti-SBA-15) e impregnação (40Ti/SBA-15) em (a) em baixos ângulos e (b) altos ângulos.	79
Figura 23 – (a) Isotermas de adsorção de N ₂ e (b) distribuição de poros para os fotocatalisadores preparados com razão molar Si/Ti 20 e 40 e com isopropóxido e TiO ₂ -P25 comercial incorporados no HMS.	82
Figura 24 – (a) Isotermas de adsorção de N ₂ e (b) distribuição de poros para os fotocatalisadores baseados em HMS preparados com diferentes fontes de titânio e razão molar Si/Ti = 40.	83
Figura 25 - a) Isotermas de adsorção de N ₂ e (b) distribuição de poros para os fotocatalisadores baseados em Ti/HMS preparados por impregnação contendo Pt e Ce.	84
Figura 26 – Isotermas de adsorção de N ₂ (a) e diâmetro de poros (b) para as amostras com razão molar Si/Ti 20 e 40.	86
Figura 27 – Isotermas de adsorção de N ₂ (a) e diâmetro de	

poros (b) para as amostras feitas por deposição estrutural, impregnação e Pt.	86
Figura 28 – Gráficos de (a) ATG e sua (b) derivada dTG para amostras com razão Si/Ti diferentes e fontes de Ti diferentes.	88
Figura 29 – Gráficos de (a) ATG e sua (b) derivada dTG para amostras com razão Si/Ti=40 e fontes de Ti diferentes.	88
Figura 30 – Gráficos de (a) ATG e sua (b) derivada para amostras suportadas em SBA-15.	89
Figura 31 – Espectros de infravermelho para os fotocatalisadores baseados em HMS para (a) diferentes razões Si/Ti, (b) diferentes precursores e métodos de preparo.	91
Figura 32 – Regiões dos espectros de infravermelho ampliado para a faixa de 2500 a 4000 cm^{-1} para os fotocatalisadores: (a) HMS; (b) 40Ti-HMS-iso; (c) 20Ti-HMS-iso; (d) 40Ti-HMS-P25 e (e) 20Ti-HMS-P25.	91
Figura 33 - Região dos espectros de infravermelho ampliado para a faixa de 750 a 1000 cm^{-1} para os fotocatalisadores: (a) HMS; (b) 40Ti-HMS-iso; (c) 20Ti-HMS-iso; (d) 40Ti-HMS-P25 e (e) 20Ti-HMS-P25.	92
Figura 34 - Região dos espectros de infravermelho ampliado para a faixa de 2500 a 4000 cm^{-1} para os fotocatalisadores: (a) HMS; (b) 40Ti-HMS-iso; (c) 40Ti-HMS-but; (d) 40Ti-HMS-oxa e (e) 40Ti-HMS-P25, (f) 40Ti/HMS.	93
Figura 35 - Região dos espectros de infravermelho ampliado para a faixa de 750 a 1000 cm^{-1} para os fotocatalisadores: (a) HMS; (b) 40Ti-HMS-iso; (c) 40Ti-HMS-but; (d) 40Ti-HMS-oxa e (e) 40Ti-HMS-P25, (f) 40Ti/HMS.	94
Figura 36 - Espectros de infravermelho para os fotocatalisadores baseados em SBA-15 para diferentes razões Si/Ti, diferentes precursores e métodos de preparo.	96
Figura 37 - Região dos espectros de infravermelho ampliado para a faixa de 2500 a 4000 cm^{-1} para os fotocatalisadores: a) SBA-15; b) 40Ti-SBA-15-iso; c) 20Ti-SBA-15-iso; d) 40Ti-SBA-15-p25; e) 20Ti-SBA-15-P25 e f) 40Ti/SBA-15.	96

Figura 38 - Região dos espectros de infravermelho ampliados na faixa de 750 a 1000 cm^{-1} para os fotocatalisadores: (a) SBA-15; (b) 40Ti-SBA-15-iso; (c) 20Ti-SBA-15-iso; (d) 40Ti-SBA-15-P25; (e) 20Ti-SBA-15-P25 e (f) 40Ti/SBA-15.	97
Figura 39 - Espectros de DRS UV-Vis para amostras com razão Si/Ti 20 e 40 suportadas em HMS.	99
Figura 40 - Espectros de DRS UV-Vis para os fotocatalisadores preparados por diferentes precursores.	101
Figura 41 - Espectros de DRS para amostras preparadas com razão Si/Ti 20 e 40 suportadas em SBA-15.	102
Figura 42– Micrografia de MEV do suporte HMS.	103
Figura 43 - Micrografias de MEV com EDS para o fotocatalisador 40Ti-HMS-iso.	104
Figura 44 - Espectroseds do fotocatalisador 40Ti-HMS-iso para as regiões 1 ao 5.	105
Figura 45 -Micrografias de MEV para o fotocatalisador 40Ti-HMS-oxa.	106
Figura 46 - Espectro EDS do fotocatalisador Ti-HMS para a região 1 da fig 45.	106
Figura 47 - Micrografia de MEV da sílica SBA-15 pura.	107
Figura 48 - Micrografia de EDS para o fotocatalisador 40Ti-SBA-15-iso.	108
Figura 49 - Espectros de EDS do fotocatalisador 40Ti-SBA-15 para as regiões 1,2 e 3.	109
Figura 50 – Micrografias de MEV para a amostra TiO_2 -P25.	110
Figura 51 – Micrografias de MET para a amostra 20Ti-HMS-iso (a - e) e f, o padrão de difração de uma região da fig. 51e.	112
Figura 52 - Micrografias de MET para o fotocatalisador 20Ti-HMS-P25.	113
Figura 53 - Micrografias de MET para o fotocatalisador 40Ti/HMS.	114
Figura 54 - Micrografias de MET da sílica mesoporosa SBA-15 pura.	115
Figura 55 –Micrografias de MET para o fotocatalisador 20Ti-SBA-15-iso.	117
Figura 56 -Micrografia de MET do fotocatalisador 40Ti/SBA-15.	118

Figura 57 – Espectro de radiação da lâmpada de 400W usada nos testes fotocatalíticos (adaptado de: <i>penray lamp of black light eastern corp.(u.s.)</i>)	119
Figura 58 - Teste da reação fotocatalítica com a lâmpada de 400W acesa e apagada, nas mesmas condições do experimento: purga com N ₂ por 60 min e temperatura de 40 °C.	121
Figura 59 - Resultados da produção de hidrogênio ao longo do tempo para os fotocatalisadores baseados em Ti e HMS.	122
Figura 60 - Resultados da produção de hidrogênio ao longo do tempo para os fotocatalisadores baseados em diferentes precursores de Ti em HMS.	123
Figura 61 - Resultados da produção de hidrogênio ao longo do tempo para os fotocatalisadores contendo Pt e Ce baseados em Ti/HMS.	124
Figura 62 – Produção de H ₂ para os fotocatalisadores baseados em SBA-15.	125
Figura 63 – Produção de H ₂ para os fotocatalisadores preparados por impregnação em SBA-15 contendo Ti e Pt.	126
Figura 64 – Efeito dos suportes e métodos de preparo na reação fotocatalítica.	128
Figura 65 - Produção de hidrogênio por massa de fotocatalisador para as amostras suportadas em HMS.	129
Figura 66 - Produção de hidrogênio por massa de fotocatalisador para as amostras suportadas em SBA-15.	129
Figura 67 - Produção de hidrogênio por massa de Ti para as amostras suportadas em HMS.	130
Figura 68 - Produção de hidrogênio por massa de Ti para as amostras suportadas em SBA-15.	131
Figura 69 - Correlação entre as intensidades das bandas do espectro de DRS UV-Vis versus a produção de hidrogênio para os fotocatalisadores suportados na sílica HMS preparados por diferentes fontes de titânio.	132
Figura 70 - Correlação entre as intensidades das bandas do espectro de DRS UV-Vis versus a produção de hidrogênio para os	

fotocatalisadores suportados na sílica HMS com diferentes razões molares Si/Ti usando isopróxido de Ti e P25 como fontes de titânio.	134
Figura 71 - Correlação entre as intensidades das bandas do espectro de DRS UV-Vis versus a produção de hidrogênio para os fotocatalisadores suportados na sílica SBA-15 com diferentes razões molares Si/Ti usando isopróxido de Ti e P25 como fontes de titânio.	135
Figura 72 - Relação entre a estrutura e o estado eletrônico do óxido de titânio. Esquema adaptado do trabalho de anpo <i>et al.</i> (2013).	137
Figura 73 – Curva de calibração para determinar a quantidade de H ₂ produzida nos testes fotocatalíticos.	143
Figura 74 – Exemplo da determinação da taxa de reação.	147

Lista de tabela

Tabela 1 - Tipos de reatores e aspectos operacionais utilizados na caracterização dos reatores fotocatalíticos.(adaptado de Torres 2007).	54
Tabela 2 - Reatores fotocatalíticos heterogêneos (Cassano e Alfano, 2000 do trabalho de tese de Oliveira Bispo (2005)	55
Tabela 3 - Parâmetros do método de análise de H ₂ no GC.	66
Tabela 4 – Composição química para as amostras baseadas em HMS.	68
Tabela 5 – Composição química para as amostras baseadas em SBA-15.	69
Tabela 6 – Parâmetros estruturais dos fotocatalisadores baseados em HMS	74
Tabela 7- Parâmetros estruturais dos fotocatalisadores suportados em SBA-15	78
Tabela 8 - Análise textural dos fotocatalisadores baseados em HMS	81
Tabela 9 – Análise textural para amostras suportadas em SBA-15	85
Tabela 10 - Razão entre as intensidades das bandas em torno de 960 cm ⁻¹ e 800 cm ⁻¹	97
Tabela 11 – Dados para obter a curva de calibração de H ₂ .	142

1. INTRODUÇÃO

A preocupação com a escassez do petróleo no futuro e o aquecimento global decorrente pelas emissões gasosas de poluentes oriundos, principalmente, da indústria petroquímica está fazendo com que novas fontes alternativas de energia sejam descobertas.

A busca por fontes energéticas menos poluentes têm sido um desafio para os pesquisadores. Diversas tentativas para o desenvolvimento de tecnologias baseadas na aplicação do hidrogênio como combustível do futuro têm sido feitas no lugar de combustíveis fósseis por diversos motivos, dentre estes o uso do combustível fóssil é responsável por mudanças climáticas, os seus reservatórios são limitados e o preço deste combustível está ficando cada vez mais caro. Portanto, existe uma necessidade em gerar combustíveis a partir de matérias-primas que estão disponíveis abundantemente na natureza e que sejam ambientalmente limpas, (Bak *et al.* 2002).

O hidrogênio é um dos combustíveis limpos que vem recebendo muita atenção nas últimas décadas. Ele é o elemento mais simples e mais abundante do universo, podendo ser facilmente usado nas células combustíveis para geração de eletricidade sem emissão de CO₂. Além disso, o rendimento energético do gás hidrogênio é alto 122 kJ.g⁻¹, ou seja, é 2,75 vezes maior que nos combustíveis fósseis e aproximadamente 5 vezes maior que o rendimento a partir de etanol e metanol. Entretanto, o hidrogênio ainda é obtido principalmente a partir de combustíveis fósseis, através das reações de reforma a vapor, craqueamento térmico de gás natural, gaseificação e eletrólise. Todos estes métodos têm alto consumo energético de combustíveis fósseis.

Surge, então, uma fonte alternativa de obtenção de hidrogênio a partir da separação da água (*water splitting*), usando a fotocatalise que emprega a radiação visível ou ultravioleta para criar, num material semicondutor, um par elétron/buraco que faz o papel de sítio ativo no processo fotocatalítico. Dessa forma a energia solar se torna uma esperança para a obtenção de energia a partir de fontes renováveis, sendo a fotocatalise de separação da água uma das mais promissoras reações para a produção de H₂, (Xing *et al.* 2012).

O processo de decomposição da água para a geração de hidrogênio possui duas vantagens importantes, a primeira é a abundância e o baixo custo da matéria-prima e a segunda é a natureza cíclica do processo, ou seja, o hidrogênio produzido via separação da água quando usado numa célula à combustível também produz água através da reação reversa de combustão entre H_2 e ar. Isso torna o processo, além de cíclico, não poluente, (Dubey *et al.* 2007).

Os estudos fotocatalíticos têm sido muito usados para a degradação de poluentes orgânicos, remoção de NO_x advindos da indústria, emissões de gás por combustão interna das máquinas – causadores da chuva ácida e poluição do ar. O início das pesquisas para a produção de hidrogênio tem somente 40 anos, e por isso ainda existe muito a ser desenvolvido, o que torna a pesquisa nesta área um grande atrativo para os pesquisadores.

O semicondutor tipo-n TiO_2 tem sido amplamente utilizado como fotocatalisador porque induz uma série de reações de redução e oxidação sobre sua superfície. O TiO_2 é considerado um fotocatalisador ideal em vários aspectos: é relativamente barato, quimicamente muito estável e os buracos eletrônicos foto gerados são altamente oxidantes, da mesma forma como os elétrons foto gerados são redutores. Mas, apesar das vantagens do TiO_2 como fotocatalisador, a ideia de realizar a fotocatalise usando o princípio de uma célula fotoeletroquímica, mas sem um circuito externo, se torna muito interessante se pensar no uso de suportes que desempenhem o papel de eletrodo.

É necessário mencionar mais uma vez que a produção de hidrogênio via fotocatalise da água usando um semicondutor em meio líquido tem uma baixa eficiência. Entre as diversas razões pode-se numerar: i) a rápida recombinação do par elétron/buraco no *bulk* e na superfície das partículas do semicondutor, ii) à rápida reação reversa do oxigênio e hidrogênio para formar água na superfície do fotocatalisador e iii) à incapacidade para usar eficientemente toda a radiação.

Muitas pesquisas têm sido feitas usando novos materiais para diminuir a banda proibida dos fotocatalisadores, tornando possível o uso da radiação visível e conseqüentemente o aumento na produção de hidrogênio.

Os materiais mesoporosos, ainda pouco explorados nessa área, são bons candidatos para melhorar o desempenho deste processo, uma vez que esses materiais estão associados às altas áreas específicas e volume de poros elevados, e assim aumentariam a área disponível para dispersar a fase ativa. Além disso, os materiais mesoporosos podem atrasar a recombinação do par elétron/buraco e permitir a geração de espécies carregadas por mais tempo.

Neste sentido, os materiais mesoporosos têm apresentado melhor desempenho que as zeólitas. E entre os materiais mesoporosos existentes a sílica mesoporosa hexagonal, também conhecida como HMS e a sílica SBA-15, ainda não muito usadas como suportes dos fotocatalisadores para a decomposição da água, são materiais de alta área específica, volume de poros e espessura de parede maior que a MCM-41.

A proposta deste trabalho é então, estudar a reação de separação da água (*water splitting*) via fotocatalise usando como catalisador titânio a partir de diferentes precursores. Será verificada a influência das sílicas mesoporosas HMS e SBA-15 como suportes, nas propriedades físico-químicas e estruturais do fotocatalisador e, principalmente, a sua eficiência na reação. Dessa forma, será usado o método de deposição estrutural para incorporar o titânio na estrutura da sílica. Os fotocatalisadores preparados por este método de deposição estrutural serão comparados com os fotocatalisadores preparados pelo método convencional de impregnação, amplamente estudado na literatura.

2. Revisão Bibliográfica

Os pesquisadores Fujishima e Honda nos anos 70 conseguiram produzir H₂ pela fotoeletrolise de decomposição da água usando um eletrodo de óxido de titânio (TiO₂) e outro de platina (Pt). Desde então, as tentativas para se entender e melhorar o princípio, o mecanismo e a eficiência do processo fotocatalítico vem sendo estudado por pesquisadores de diversas áreas, que tem o óxido de titânio como principal catalisador, porque ele é mais estável, resistente à corrosão, atóxico, abundante e barato.

O mecanismo da fotocatalise ocorre de acordo com o desempenho da estrutura eletrônica de um semicondutor fotocatalítico. Ao contrário de um condutor, um semicondutor consiste de uma banda de valência (BV) e uma banda de condução (BC). A diferença de energia entre esses dois níveis é conhecida como banda proibida¹ (E_g). Os semicondutores precisam ser excitados pelos fótons com energia igual ou superior que a energia da banda proibida para que os elétrons sejam deslocados da BV para a BC formando um par elétron/buraco para promover a reação fotocatalítica. (Ni *et al.* 2007)

A energia da radiação necessária para a realização da reação fotocatalítica com óxido de titânio é de aproximadamente 3,2 eV. Esse potencial corresponde à energia da banda proibida, ou seja, a energia necessária para que o elétron efetue a transição da banda de valência para a banda de condução. Então, se a banda proibida do TiO₂ for reduzida usando adequados dopantes a radiação solar pode ser usada para efetuar a dita transição. Diferentes dopantes catiônicos, tais como Fe (Xin *et al.* 2007), Sn (Liqiang *et al.* 2006), Eu (Sasikala *et al.* 2008), Cu (Jin *et al.* 2007) e alguns dopantes aniônicos como: N (Cong *et al.* 2007), S (Yin *et al.* 2006), Cl e Br (Luo *et al.* 2004) têm sido empregados para reduzir a banda proibida do TiO₂ e assim, melhorar a absorção da luz visível e a atividade catalítica. A melhora da atividade catalítica aparece, também, a partir do estreitamento da banda proibida induzido pela presença de vacâncias de oxigênio, (Sasikala *et al.* 2009). Os óxidos baseados

¹ *band gap* (E_g).

em Nb (Kudo *et al.* 2000) e Ta (Kudo *et al.* 2001) também têm sido efetivos para a decomposição fotocatalítica da água.

A atividade fotocatalítica dos materiais também depende das propriedades físicas, por exemplo, área específica, cristalinidade, estrutura cristalina, etc. Estas propriedades influenciam nas etapas de absorção dos fótons para formar o par elétron-buraco, na separação de carga, migração do transporte dos fótons gerados e reação química superficial, etapas envolvidas na reação fotocatalítica, porém, são muito importantes. A separação das cargas e a migração do transporte dos fótons gerados dependem da estrutura cristalina e da cristalinidade, enquanto que a reação química superficial depende da área específica e do número de sítios ativos. Em geral, materiais cristalinos com ótima área específica são os candidatos ideais à bons fotocatalisadores. Para serem obtidos fotocatalisadores com as propriedades desejadas, diferentes métodos de preparação têm sido empregados, métodos que influenciam diretamente nas propriedades físicas dos fotocatalisadores. (Sasikala *et al.* 2009)

Os fotocatalisadores excitados por irradiação de luz visível ou luz solar são fortemente desejados para aplicações de purificações e sustento da nossa sobrevivência no meio-ambiente. (Takeuchi *et al.* 2009)

Takeuchi *et al.* (2009) encontraram que as nanopartículas de TiO_2 com menos de 10 nm apresentaram uma melhora significativa na atividade fotocatalítica. Este fenômeno se deve à modificação eletrônica dos semicondutores de TiO_2 caracterizada pela proximidade entre os pares elétrons/buracos eletrônicos formados, o que contribui de forma eficiente à fotoreação. Essa descoberta tem impulsionado o desenvolvimento de catalisadores altamente dispersos, formados com óxidos de metais de transição como um sítio único. Além disso, fotocatalisadores moleculares ou agrupamentos de um determinado tamanho (*nanoclusters*) baseados nestes óxidos metálicos podem ser introduzidos sobre vários suportes, tais como: SiO_2 , Al_2O_3 , várias zeólitas e materiais mesoporosos. A figura 1 mostra espécies de óxido de titânio que foram altamente dispersas quando incorporadas nas cavidades da zeólita. Isto é interessante por causa dos seus locais de estrutura única, possibilitando a formação de espécies com número de coordenação quatro, assim como, propriedades fotocatalíticas mais eficientes.

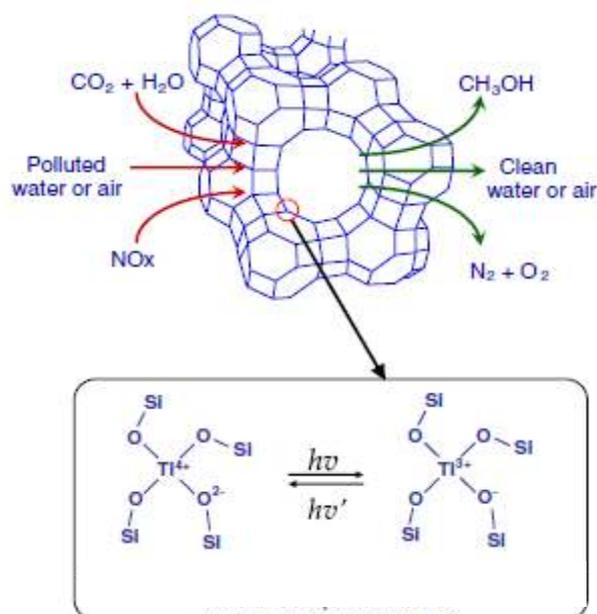


Figura 1 – Esquema de espécies de TiO_4 dispersas sobre a estrutura da zeólita usadas na redução do CO_2 com H_2O e decomposição de NO . (adaptado de Takeuchi *et. al.* 2009)

Por outro lado, há evidências de que a deposição de pequenas quantidades de platina como cocatalisador de TiO_2 melhora a atividade fotocatalítica, mas devido ao seu elevado custo, as zeólitas e os materiais mesoporosos passaram a ser usados com a mesma finalidade.

2.1. Princípios da reação fotoeletroquímica

O princípio fotoeletroquímico da decomposição da água é baseado na conversão da energia química em eletricidade dentro de uma célula fotoeletroquímica composta por dois eletrodos.

Os materiais necessários para serem usados como fotoeletrodos de uma célula fotoeletroquímica devem apresentar características fundamentais. Primeiro devem ter uma boa função óptica para obter a máxima absorção da fonte de radiação usada, por exemplo, a energia solar. Segundo, devem possuir uma função catalítica adequada para que ocorra a decomposição da água. Além disso, devem possuir algumas características específicas em termos de propriedades dos semicondutores e eletroquímicas como: banda proibida, resistência térmica, resistência corrosiva, etc. (Bak *et al.* 2002)

Então, uma célula fotoeletroquímica está formada por um ânodo de cristal de TiO_2 com estrutura cristalina, um cátodo de Pt e uma corrente externa como mostrado na figura 2. Quando o ânodo de TiO_2 , que é um semicondutor do tipo-n, é iluminado pela luz com energia maior que a energia da banda proibida do

TiO₂, os elétrons e buracos são gerados na banda de condução e na banda de valência, respectivamente. Quando um potencial anódico é aplicado através de um circuito externo, estes elétrons migram através do *bulk* até alcançar o lado do eletrodo de Pt, reduzindo assim H⁺ em H₂. Enquanto isso, os buracos que foram gerados anteriormente na superfície do TiO₂ oxidam a água, formando O₂. (Maeda 2011)

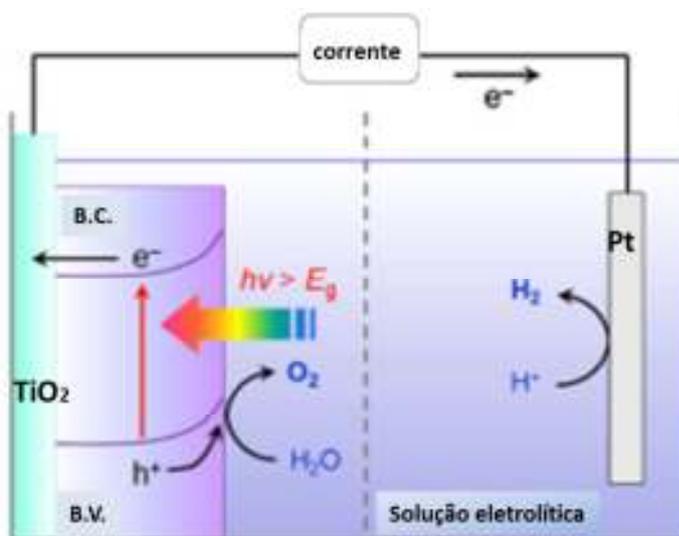


Figura 2 – Célula fotoeletroquímica de separação da água usando um fotoânodo de TiO₂ (Adaptado de Maeda 2011)

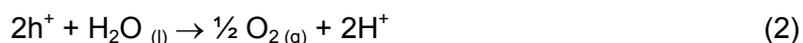
Os fótons emitidos pela radiação que são absorvidos pelo material semiconductor tipo-n resultam na formação de elétrons na banda de condução e buracos eletrônicos na banda de valência:



Onde, **h** é a constante de Planck's, **v** é a frequência, **e⁻** é o elétron e **h⁺** é o buraco eletrônico.

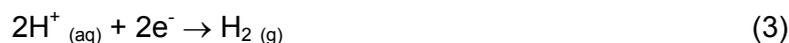
A reação (1) deve ocorrer quando a energia dos fótons (*hν*) for igual ou maior que a energia da banda proibida do semiconductor.

A luz induzida nos buracos eletrônicos resulta na separação das moléculas de água em íons gasosos de O₂ e H₂.

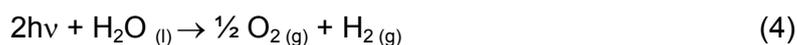


Este processo (2) ocorre no ânodo. Os oxigênios envolvidos no ânodo e os íons H⁺ migram para o cátodo através da solução. Simultaneamente, os elétrons gerados como resultados da reação (2) no ânodo são transferidos pelo

circuito externo para o cátodo, resultando na redução dos íons hidrogênio em hidrogênio gasoso.



A reação global que ocorre na PEC² pode ser escrita na forma:



O potencial de oxidação desta reação de acordo com o potencial padrão nas CNTP é $E^0 = -1,23$ eV. Portanto, de acordo com a equação termodinâmica para um processo eletroquímico, a variação da energia livre de Gibbs é dada por:

$$\Delta G^0 = -nF\Delta E^0 \quad (5)$$

Onde n é o número de elétrons igual a 2, F é a constante de Faraday valendo $96.500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$. Então, o ΔG^0 da reação não-espontânea de decomposição da água (4) é $237 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Teoricamente, a diferença de potencial entre o cátodo e o ânodo deve ser maior que 1,23 eV para que a decomposição da água seja possível de ocorrer. Essa diferença de potencial é equivalente à energia de um fóton com comprimento de onda em torno de 1010 nm, indicando que a luz visível seria energeticamente suficiente para decompor a água. Entretanto, a água é transparente à luz visível e pode ser decomposta somente pela luz ultravioleta de vácuo com comprimentos de onda menores que 190 nm, (Matsuoka *et al.* 2007).

2.2. Fotocatálise heterogênea

O processo fotocatalítico heterogêneo é iniciado quando o fotocatalisador absorve um fóton com energia igual ou superior que a energia da sua respectiva banda proibida, resultando numa excitação molecular. Para entender este processo deve se entender o mecanismo da reação de decomposição da água ou separação da água numa célula fotoeletroquímica. (Serpone e Emeline 2002)

² Photoelectrochemical (PEC)

2.2.1. Mecanismo fotocatalítico

Com respeito aos mecanismos de reação, o princípio fotocatalítico da decomposição da água é similar ao fotoeletroquímico. A principal diferença entre os dois consiste na localização dos sítios das reações (2) e (3), mostradas anteriormente. No processo fotoeletroquímico estas reações ocorrem no fotoânodo e no fotocátodo, respectivamente. No processo fotocatalítico, ambos, oxidação e redução ocorrem na superfície do fotocatalisador, que exibem ambas as funções de ânodo e cátodo. A diferença prática que existe entre estes dois processos é que, no fotoeletroquímico o oxigênio e o hidrogênio resultantes são desenvolvidos separadamente, e no fotocatalítico ocorre a formação de uma mistura dos gases, (Zhu *et al.* 2009).

A fig. 3 mostra o mecanismo fotocatalítico de produção de hidrogênio pelo semicondutor TiO_2 . Para uma produção adequada de H_2 a banda de condução deve ser mais negativa que o potencial redox de H_2 (H^+/H_2 , 0 eV x NHE³), enquanto a banda de valência deve ser mais positiva que o potencial redox da água ($\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, 1,23 eV x NHE) para uma produção eficiente de oxigênio a partir da água por fotocatalise, (Ni *et al.* 2007)

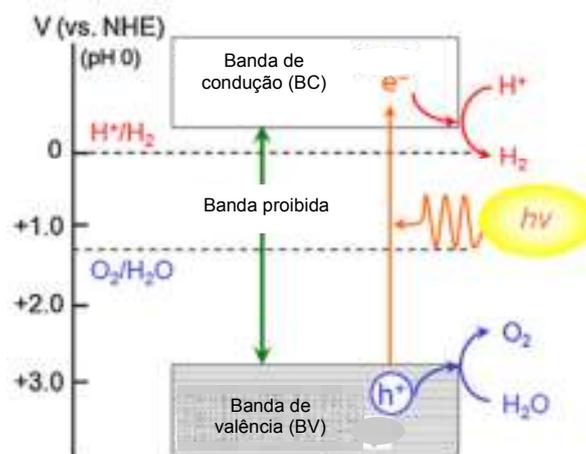


Figura 3 - Diagrama de energia potencial para pares redox $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ e $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ relativo à posição limite da banda para TiO_2 , (adaptado de Maeda 2011).

Teoricamente, qualquer semicondutor que satisfaça as condições mencionadas anteriormente poderia ser usado como fotocatalisador para a produção de hidrogênio. Entretanto, a maioria dos semicondutores, CdS e SiC, por exemplo que causam fotocorrosão, não são apropriados para a reação de

³ NHE (Normal Hydrogen Electrode)

separação da água. O óxido de titânio é amplamente o fotocatalisador mais usado por ter uma forte atividade catalítica, alta estabilidade química e tempo de vida longo do par elétron/buraco. Atualmente, a eficiência da conversão de energia usando a radiação solar para produzir H_2 a partir do TiO_2 ainda é baixa, principalmente por três razões. A primeira é a recombinação do par elétron/buraco fotogerado, ou seja, os elétrons da BC podem ser recombinados com os buracos eletrônicos da BV rapidamente, liberando energia não produtiva na forma de calor ou fótons. O segundo problema é a ocorrência da reação reversa de forma rápida, pois a decomposição da água em H_2 e O_2 aumenta a energia do processo, facilitando a recombinação do H_2 e O_2 facilmente, uma vez que nesse sentido a reação é espontânea. A terceira razão diz respeito à incapacidade de se utilizar a luz visível tendo o TiO_2 como fotocatalisador porque a sua banda proibida é de aproximadamente 3,2 eV, e neste caso, somente a luz ultravioleta (UV) é capaz de ativá-lo para produzir H_2 . Além disso, a energia solar tem aproximadamente apenas 4% de luz UV que alcança a superfície da terra, enquanto que a luz visível corresponde à aproximadamente 50%, o que limitaria a eficiência fotocatalítica usando a energia solar para a produção de H_2 (Ni *et al.* 2007).

Então, para resolver esses problemas listados e tornar possível o uso da energia solar como fonte de radiação para o processo fotocatalítico, contínuas tentativas têm sido feitas para promover a atividade fotocatalítica e aumentar a resposta com a luz visível. As tentativas são diversas: adição de elétrons doadores, sais de carbonatos, introdução de metal nobre, deposição de íons metálicos, compostos de semicondutores, etc, têm sido estudados para minimizar o efeito de recombinação e estender o uso para a radiação solar. (Ni *et al.* 2007)

A figura 4 mostra as três etapas fotocatalíticas da reação de separação da água. Na etapa 1 o par elétron/buraco é formado pela excitação dos fótons incidentes. Quando a energia da luz incidente é maior que a energia da banda proibida os elétrons na banda de valência ficam excitados e são promovidos para a banda de condução. Simultaneamente, os buracos são gerados na banda de valência. A etapa 2 mostra que as cargas excitadas se separam e migram para a superfície do fotocatalisador, que pode ser drasticamente afetada pela estrutura cristalina, cristalinidade e pelo tamanho de partícula do fotocatalisador. Quanto maior a cristalinidade do catalisador e menor o número de defeitos melhor será a migração das cargas. Os defeitos agem como centros de captura (*trapping*) e de recombinação entre os pares elétrons/buracos fotogerados, que

resulta numa diminuição da atividade fotocatalítica. A etapa 3 mostra que a reação de separação da água ocorre através da redução dos íons H^+ em H_2 pelos elétrons foto-gerados e a oxidação da H_2O em O_2 pelos buracos, respectivamente. Nesta etapa, os sítios ativos do fotocatalisador na superfície desempenham um papel importante para que a reação ocorra. Mesmo quando o potencial redox dos pares elétrons/buracos foto-gerados é termodinamicamente suficiente para a decomposição da água, eles podem não ser capazes de separar a água em H_2 e O_2 se houver falta de sítios ativos na superfície fotocatalítica. Entretanto, a reação reversa para formar água a partir de H_2 e O_2 também ocorre rapidamente devido a sua espontaneidade. Logo, alguns cocatalisadores, como a Pt, Pd, RuO_2 e NiO_x são usualmente adicionados para introduzir sítios ativos para a evolução de H_2 . Todos esses processos afetam a eficiência total de geração de hidrogênio a partir do sistema do semicondutor fotocatalítico. (Maeda 2011 e Xing *et al.* 2012)

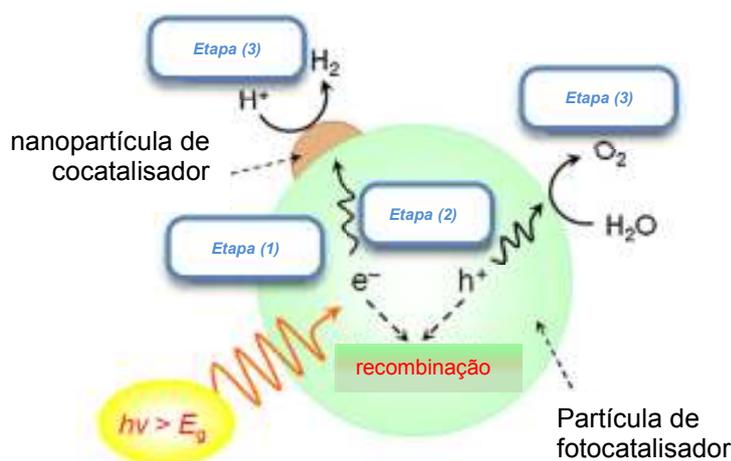


Figura 4 – Exemplo de um sistema fotocatalítico heterogêneo para uma partícula semicondutora. (adaptado de Maeda 2011)

2.3. Radiação ultravioleta (UV), visível e solar

2.3.1. Uso da radiação UV e luz visível

Para a decomposição eletroquímica da água ocorrer vimos que é necessário haver uma diferença de potencial igual ou superior que 1,23 eV, logo as bandas *gap* dos óxidos usados como fotocatalisadores devem estar na faixa de configuração d^0 a d^{10} , que por sua vez, têm bandas *gap* maiores que 3,0 eV, e por isso absorvem na região de luz UV.

O fluxo de fótons necessário para iniciar o processo de fotocatalise pode ser adquirido por luz solar ou por lâmpadas artificiais. Quando o trabalho é feito em laboratório existe uma grande variedade de fontes de radiações artificiais: preta, germicida, lâmpadas que simulam a radiação solar, etc. Frequentemente, as lâmpadas de mercúrio de alta, média ou baixa pressão e a lâmpada de xenônio são as mais usadas para a geração de radiação ultravioleta (UV), (Bayarri *et al.* 2007).

Os estudos fotocatalíticos são normalmente realizados sobre as faixas de radiação UVA (320 – 380 nm) e UVB (280 – 320 nm), visto que esta é a faixa espectral da radiação solar na faixa do UV que chega à superfície da terra e do fotocatalisador, logo é um processo que pode ser ativado usando a energia solar. As lâmpadas artificiais emitem a radiação na faixa UVA, UVB e UVC (100 – 280 nm), que não é de interesse fotocatalítico e por isso, normalmente um filtro é usado para isolar essa faixa UVC dos experimentos, (Bayari *et al.* 2007).

Apesar de algumas controvérsias entre autores, vários estudos mostraram que as radiações realizadas em baixos comprimentos de ondas têm proporcionado uma melhor eficiência da radiação emitida. Alguns dos estudos não consideram a incidência do fluxo de fótons como um parâmetro importante. Quando um filtro é colocado entre a lâmpada e o reator, parte da radiação disponível é perdida, e então, uma menor degradação seria esperada para um mesmo tempo de irradiação. O mesmo pode ocorrer quando uma lâmpada é trocada, e por isso é tão importante o controle de envelhecimento da lâmpada, visto que a distribuição da energia espectral e a intensidade podem sofrer alterações ao longo do tempo, (Bayari *et al.* 2007).

Alguns autores citam ainda que os efeitos fotoquímicos das fontes de luz emitidas em diferentes faixas de comprimentos de ondas têm consequências profundas sobre a taxa de reação fotocatalítica, dependendo do tipo de focalisador usado, (Chong *et al.* 2010).

O pesquisador Kudo (2007) mostrou que o uso de fotocatalisadores dopados têm sido uma tentativa, para preparar fotocatalisadores mais ativos guiados por luz visível. O TiO_2 é usualmente o fotocatalisador usado quando se faz dopagem com outro elemento. O pó de coloração branca do TiO_2 torna-se colorido com a dopagem de cátions metálicos de transição e em geral, a atividade fotocatalítica cai drasticamente por causa da formação dos centros recombinados entre a fotogeração dos elétrons e os buracos eletrônicos, até sob a excitação da banda proibida. Tem-se que ter muita atenção quando o fotocatalisador é o SrTiO_3 que tem uma ampla banda proibida, assim como o

TiO₂. A pesquisa com aproximadamente 1% de dopante SrTiO₃ revelou que a codopagem do (Cr³⁺ - Ta⁵⁺), (Cr³⁺ - Sb⁵⁺) e a dopagem dos cátions de Rh foram efetivas na estrutura do SrTiO₃ com luz visível. Essas amostras de SrTiO₃ cocatalisadas com Pt mostraram atividades fotocatalíticas para evolução de H₂ a partir de soluções aquosas de metanol sob irradiação de luz visível. O fotocatalisador SrTiO₃ dopado com Rh é um dos óxidos raros que pode produzir H₂ sob irradiação de luz visível. Por outro lado, TiO₂ codopado com (Cr³⁺ - Sb⁵⁺) e (Ni²⁺ - Nb⁵⁺) é ativo para a formação de O₂ a partir de solução aquosa de nitrato de prata. Nestes fotocatalisadores dopados, o dopante gera um elétron doador no mesmo nível da banda proibida do composto principal SrTiO₃ resultando na reação com luz visível. Quando Ti⁴⁺ é substituído por Cr³⁺ ou Ni²⁺, a carga fica desbalanceada. Isto pode resultar na formação de recombinação dos núcleos. Os cátions metálicos codopados, Nb⁵⁺, Ta⁵⁺ e Sb⁵⁺, compensam a carga desbalanceada resultando no impedimento de formação dos centros recombinados e mantendo a qualidade de absorção da luz visível. Então, estes fotocatalisadores codopados proporcionam melhores atividades fotocatalíticas.

2.3.2. Uso da radiação solar

No futuro, se a tecnologia do processo de fotocatalise para obtenção de hidrogênio a partir da água usando energia solar for obtida com sucesso e viabilidade econômica, ela contribuirá para a solução de problemas energéticos e ambientais.

Do ponto de vista termodinâmico, a reação de separação da água em H₂ e O₂ é difícil de ocorrer porque tem uma variação positiva da energia de Gibbs ($\Delta G = 238 \text{ kJ mol}^{-1}$). A eficiência da ionização da água é determinada pela banda proibida, pela banda da estrutura do semiconductor e pelo processo de transferência de elétrons conforme ilustra a figura 5.

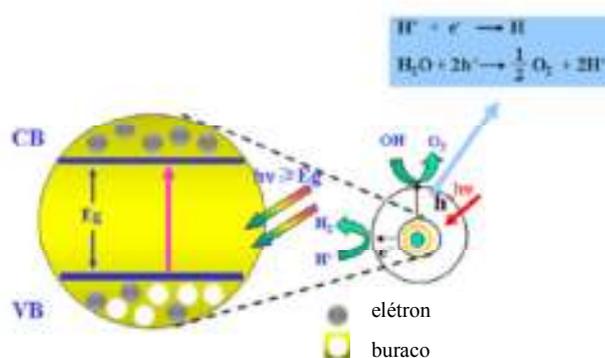


Figura 5 – Princípio básico da separação de água sobre semicondutores catalíticos. (adaptado de Jing *et al.* 2010)

O uso da energia solar como geradora de luz visível tem sido muito discutido. Uma questão levantada é o desenvolvimento de um fotocatalisador eficiente guiado por luz solar e a outra questão é de como fazer esse uso eficiente.

As principais desvantagens que os autores apontam em relação ao uso da energia solar são: a maneira variável e alternada com que a luz solar chega à superfície da terra e com o armazenamento dessa energia. A primeira desvantagem pode ser resolvida com a conversão da energia solar em energia de hidrogênio armazenada. Já para a segunda desvantagem a opção seria usar um armazenador solar, conforme o esquema ilustrativo da figura 6.

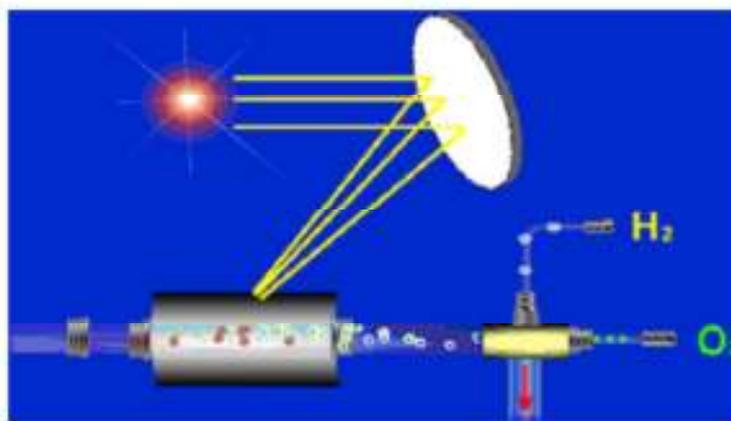


Figura 6 – Esquema do processo fotocatalítico da água para produção de H₂ sobre luz solar. (adaptado de Jing *et al.* 2010)

De acordo com a figura 6, se o desenvolvimento deste projeto de reator fotocatalítico for realizado, coisas essenciais como as limitações de transferência de fóton e massa (no caso de reações em fase líquida) devem ser levadas em consideração. Então, para otimizar a transferência de fóton deverá existir uma preocupação com a escolha do fotocatalisador, do meio reacional e da configuração. Neste exemplo, o meio reacional é aquoso contendo vários agentes de sacrifício para a eliminação dos buracos eletrônicos foto gerados e também para a melhora da eficiência fotocatalítica ou decomposição simultânea de compostos orgânicos tóxicos. O material fotocatalítico deveria absorver os fótons, eficientemente, e separar as cargas foto geradas. Transportes rápidos de portadores foto gerados deveriam ser garantidos para evitar recombinação mássica do par elétron/espaço vazio. A separação entre o elétron e o espaço vazio age como agente redutor e oxidante, respectivamente, na decomposição da água sobre os semicondutores para produzir hidrogênio e oxigênio. Para

otimizar a transferência de massa, muitos reatores e configuração de reatores tem sido investigado para seu uso em fotocatalise, (Jing *et al.* 2010).

2.4. Fotocatalisadores e o óxido de titânio

São sólidos semicondutores capazes de transformar a energia contida em fótons (luz) em energia eletroquímica.

O dióxido de titânio (TiO_2) é o sólido semicondutor melhor conhecido e com maior atividade fotocatalítica, que tem sido testado com diversas classes de substâncias poluentes. A utilização de fotocatalisadores de TiO_2 mássicos, predominantemente compostos pela forma cristalina anatásio, na degradação de substâncias em efluentes líquidos, tem sido muito difundida. A fotocatalise vem sendo usada também na eliminação de compostos tóxicos de emissões atmosféricas.

O TiO_2 é um semicondutor capaz de gerar e manter pares de elétron/buraco com altos potenciais de oxidação e redução. Esses pares são gerados quando o fotocatalisador é iluminado com fótons de energia na região do UV. Os sólidos de TiO_2 têm sido obtidos por diversas rotas e métodos, como pode ser visto em Sasikala *et al.* 2009 e Durgakumari *et al.* 2002.

O TiO_2 é, sem dúvidas, o material mais utilizado na fotocatalise. É utilizado puro ou a partir de alguma outra forma derivada associada a uma superfície ou membrana. Os fotocatalisadores usualmente empregados têm uma superfície específica entre 30 e 150 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, como o P25 fabricado pela Degussa que tem 50 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, cuja composição é de 80% anatásio e 20% rutilo. Os cristais do anatásio e do rutilo têm estruturas octaédricas e se diferenciam pela distorção e arranjo de cada octaedro, (Allen *et al.* 2008). O TiO_2 P25 da Degussa é o fotocatalisador mais estudado. (Kiwi *et al.* 1984 e Litter *et al.* 1999).

Estudos têm mostrado que existem diferenças de comportamento entre o anatásio e as outras formas cristalinas (alotrópicas) do óxido de titânio (rutilo e brookita), mostrando que a primeira é mais eficiente para a aplicação em fotocatalise, (Miyagi *et al.* 2004). O uso de fotocatalisadores suportados, também tem sido relatado em vários trabalhos, para os quais a forma cristalina predominante tem sido também o anatásio. No caso dos catalisadores suportados, a principal vantagem é a alta superfície específica, que é uma característica proporcionada pelo suporte utilizado, (Loddo *et al.* 1999).

Existe uma interessante hipótese de que o processo de formação do par elétron/buraco ocorre somente na superfície do sólido, mas que a sua difusão e

recombinação ocorrem também em profundidade, (Serpone & Pelizzetti 1989). Baseado nisto, uma estrutura cristalina compatível abaixo da camada superficial fornecerá ao fotocatalisador, com fase ativa mássica, uma maior atividade fotocatalítica, pois proporcionará uma maior dispersão das cargas. Conseqüentemente, cargas mais dispersas têm menores chances de se recombinar, (Tôres *et al.* 2007).

O uso do fotocatalisador no reator é um aspecto bastante discutido nos processos fotocatalíticos, principalmente de poluentes. A aplicação em suspensão tem uma característica muito desfavorável que é a necessidade de separação do fotocatalisador empregado na etapa posterior à reação. A aplicação em filme elimina este problema, entretanto apresenta limitações de transporte de massa. Estas limitações de transporte são facilmente superáveis com o aumento da agitação dentro do próprio reator fotocatalítico.

2.4.1. TiO₂ na reação de separação da água

A reação fotocatalítica para a produção de hidrogênio a partir da água é um desafio quando se considera como fonte de radiação a luz visível. Portanto, o uso do TiO₂, fotocatalisador mais utilizado, ficaria limitado porque ele usa como fonte de radiação a luz UV. Muitas pesquisas direcionadas a reduzir a banda proibida do TiO₂ procuram torná-lo capaz de absorver a radiação visível. Então, existem muitos trabalhos na literatura baseados em diferentes estratégias que estão orientadas a tornar o TiO₂ um fotocatalisador capaz de absorver radiação visível.

Como mencionado anteriormente quando se discutiu o uso da radiação UV e visível na fotocatalise da água, o uso de diversos dopantes têm sido uma das estratégias mais utilizadas pelos pesquisadores para modificar a banda proibida. Este esforço de pesquisa tem criado uma nova área chamada de “engenharia do *gap*”. Dopantes catiônicos como Fe, Sn, Eu, Cu, etc (Xin *et al.* 2007; Wang *et al.* 2003; Sasikala *et al.* 2008), assim como aniônicos: N, S, Cl, Br, etc (Cong *et al.* 2007; Sreethawong *et al.* 2008; Yin *et al.* 2006; Luo *et al.* 2004) têm sido empregados para reduzir a banda proibida do TiO₂ e realçar sua absorção da luz visível.

Quando íons metálicos ou óxidos são incorporados dentro do TiO₂ por algum método de dopagem química, impurezas nos níveis de energia formados na banda proibida do TiO₂ podem causar um aumento na recombinação entre os pares de elétrons/buracos formados.

Anpo *et al.* (1997; 1999a; 2000a; 2002 e 2003) reportaram que o TiO_2 é capaz de absorver radiação visível até 500 nm pela incorporação de íon metálico a partir de diversos métodos, (Cr, V, Ni, Fe, etc). Além disso, os autores verificaram que os íons metálicos são incorporados na rede do TiO_2 ocupando posições correspondentes ao Ti^{4+} . Isto sugere que a forte interação entre estes íons e o TiO_2 causa uma modificação na estrutura das bandas (valência e condução), permitindo a absorção de luz visível pelo catalisador agora dopado.

Por outro lado, tem sido observado que a atividade fotocatalítica dos materiais também depende das suas propriedades físicas como área específica, cristalinidade, estrutura do cristal, etc. Isto é devido a diferentes etapas como: absorção de fótons para formar o par elétron/buraco, separação das cargas e migração das cargas fotogeradas e a reação química superficial, que estão envolvidas numa reação fotocatalítica.

Entre os trabalhos mais relevantes que usam o TiO_2 como fotocatalisador para a reação de separação temos o trabalho feito por Sasikala *et al.* (2009) que teve como estratégia a autodopagem de nanopartículas de TiO_2 com íons Ti^{3+} para estender a sua absorção na faixa da luz visível. Os autores usaram diferentes métodos para sintetizar os fotocatalisadores, o que favoreceu uma diversidade de propriedades texturais entre eles, mas a natureza química das espécies de Ti nos diferentes fotocatalisadores foi muito semelhante entre si. Conseqüentemente as diferenças na produção de hidrogênio encontradas foram atribuídas às diferenças texturais e cristalinas entre os fotocatalisadores.

Um trabalho muito interessante sobre o uso do TiO_2 como fotocatalisador na reação de separação da água foi o realizado por Deshpande *et al.* (2011), onde o TiO_2 preparado pelo método de combustão-gel, foi estudado desde o ponto de vista físico-químico, fotofísico, microestrutural e fotocatalítico. Os autores encontraram uma relação entre a atividade fotocatalítica e a morfologia do grão e os defeitos na rede, e também uma relação com o mecanismo de reação envolvido no processo fotocatalítico. Defeitos estruturais produzidos pelo íon Ti^{3+} dentro da rede do TiO_2 promoveram a reação de foto-oxidação.

Trabalhos feitos por Kawai e Sakata (1980) assim como, Domen *et al.* (1980) demonstraram que a produção de hidrogênio pode ser melhorada em sistemas do tipo $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ e $\text{NiO}/\text{SrTiO}_3$, respectivamente, só que usando radiação UV.

Por outro lado, Sato *et al.* (1980 e 1981) mostraram o enorme sucesso dos fotocatalisadores baseados em Pt/TiO_2 usando também radiação UV. Usando estes fotocatalisadores a eficiência da reação aumentou em 7% logo no

início da reação. Estes resultados sugeriram que ao adicionar pequenas quantidades de Pt sobre o TiO_2 a taxa da reação aumenta devido a um aumento na separação de cargas dos elétrons e buracos fotogerados.

Sato e White (1980) verificaram que de fato a Pt realça a produção de hidrogênio a partir da água já que também reduz o sobre-potencial para a produção de hidrogênio. No entanto, platina pode aumentar a taxa da reação reversa de formação de água a partir de H_2 e O_2 . Apesar de tudo isto, a reação de fotocatalise da água em meio líquido (fotocatalisador suspenso em água), e com irradiação interna (lâmpada dentro da água), produz quantidades muito pequenas de hidrogênio pelo fato de que os produtos H_2 e O_2 rapidamente se recombinam sobre as partículas de Pt antes de sair para a fase gasosa. No entanto, foi reportado que a eficiência da separação da água depende fortemente da irradiação UV, por exemplo, Tabata *et al.* (1995) desenvolveram um sistema fotocatalítico com irradiação na parte superior do fotoreator.

Moon *et al.* (1998) trabalharam com TiO_2 modificado com óxido de boro ($\text{B}_3\text{O}_2/\text{TiO}_2$), e preparado pelo método sol-gel. Como se sabe óxido de boro interage fortemente com a água se tornando úmido rapidamente, o que é considerado uma grande vantagem. Quando foi usado o sistema Pt- $\text{B}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ a atividade catalítica foi melhorada ainda mais. Um detalhe importante observado neste sistema foi a formação estequiométrica de H_2 e O_2 na fase gasosa, o que deixa em evidência que esta estequiometria na fase gasosa, nem sempre é conseguida, provavelmente pela dissolução destes gases.

2.5. TiO_2 suportado como fotocatalisador

Os estudos feitos com nanopartículas de TiO_2 geraram bons resultados fotocatalíticos e a partir daí surgiu a ideia de se tentar fazer uma boa dispersão ou incorporação dos óxidos de titânio sobre os suportes inertes. Isso se tornou uma investigação interessante de como seria a reatividade do fotocatalisador sobre diferentes tipos de suporte porosos do tipo sílica e zeólita, uma vez que óxidos metálicos altamente dispersos poderiam ocasionar grandes modificações nas propriedades eletrônicas e reativas, resultando num aumento da reatividade e seletividade fotocatalíticas de diversas reações, (Anpo *et al.* 2003).

No desenvolvimento de um fotocatalisador de TiO_2 altamente reativo para decomposição de NO e redução de CO_2 com água para formar CH_3OH e CH_4 sob irradiação UV, Anpo *et al.* (2003), encontraram através dos estudos

espectroscópicos de EXAFS⁴ e EPR⁵ que os óxidos de Ti suportados em diferentes materiais preparados pelo método de impregnação podem ser incorporados dentro da estrutura ficando mais dispersos com coordenação tetraédrica numa posição única, tornando o fotocatalisador mais ativo e seletivo. Por outro lado também são encontrados agregados de espécies de TiO₂ com coordenação octaédrica. Estes resultados mostram que espécies de óxido de Ti coordenados tetraedricamente trabalham com sítios ativos acessíveis para a adição do reagente (NO) e, além disso, a fácil adição do NO interage com a carga transferida do estado excitado (Ti³⁺-O⁻)*, ou seja, com o par elétron/buraco do óxido de titânio tetraédrico.

Outros estudos também mostram que os semicondutores incorporados às zeólitas e aos materiais mesoporosos apresentam um grande potencial quando usados como fotocatalisadores, (Reddy *et al.* 2003). A atividade fotocatalítica do óxido de titânio suportado em materiais baseados em sílica tem se mostrado melhor, quando comparado com o fotocatalisador de TiO₂ mássico. Especialmente, quando o TiO₂ é preparado dentro dos poros e estruturas das zeólitas e materiais mesoporosos, pois nessa situação apresenta um íon Ti³⁺ com alta reatividade usado para várias reações fotocatalíticas na fase gasosa, (Yamashita *et al.* 2007a).

A afinidade da água com as zeólitas β contendo titânio depende muito do método de preparação, e suas propriedades hidrofóbicas-hidrofílicas podem modificar não somente as propriedades catalíticas, mas também os processos fotoquímicos nos poros das zeólitas, (Ikeue *et al.* 2001). Por outro lado, vários tipos de sílicas mesoporosas têm sido usados de maneira eficaz como suporte de Ti para a fotocatalise. Geralmente, as sílicas mesoporosas apresentam propriedades superficiais hidrofílicas que frequentemente afetam as reações fotocatalíticas. (Yamashita *et al.* 2007a).

Entre as reações fotocatalíticas usando zeólitas e materiais mesoporosos estudadas na literatura tem-se: a captura do CO₂ a partir da água (Yamashita *et al.* 1998), a decomposição de NO_x em O₂ e N₂ (Louis *et al.* 1996) e a degradação de poluentes orgânicos (Reddy *et al.* 2003, Aprile *et al.* 2008, Allen *et al.* 2008, Ökte *et al.* 2009). O uso desses materiais aplicados à fotocatalise para produção de H₂ ainda é pouco explorado e torna-se interessante para a pesquisa na área. Já existem trabalhos com as zeólitas Y, ZSM-5 e os materiais

⁴ EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure)

⁵ EPR (Electron Paramagnetic Resonance)

mesoporos MCM-41 (Reddy *et al.* 2009, Shen *et al.* 2007, Dubey *et al.* 2007) e MCM-48 (Zhao *et al.* 2010) para a produção de H_2 a partir da água.

Materiais naturais também têm sido usados como suportes do TiO_2 pelas suas altas capacidades de adsorção. Dentre estes materiais temos a bentonita (Sun *et al.* 2002), sepiolita (Xie *et al.* 2009), montmorillonita (Kun *et al.* 2006), zeólita (Fukahori *et al.* 2003) e kaolinita (Chong *et al.* 2009a). Apesar desses materiais serem cataliticamente inativos, sua capacidade superior de adsorção tem sido um atrativo para aumentar o contato superficial durante a reação fotocatalítica.

2.5.1. Sílicas mesoporosas como suportes de fotocatalisadores

Como mencionado anteriormente, as sílicas mesoporosas têm se mostrado interessantes materiais na fotocatalise porque tornam os metais de transição como o titânio, mais ativos para reações redox ou ácidas. As sílicas mesoporosas fornecem uma grande área que ajuda dispersar os sítios ativos catalíticos. Os agregados do óxido de metal de transição quando isolados e bem dispersos dentro da estrutura de um material mesoporoso absorvem radiação UV e visível e agem como sítios ativos para iniciar reações fotocatalíticas.

Como mostra a figura 7, as sílicas mesoporosas são basicamente preparadas através da formação de sílica ao redor de direcionadores de estruturas compostos por micelas e seguida por uma eficiente remoção deste direcionador, geralmente através de processo de calcinação ou com o uso de solventes.

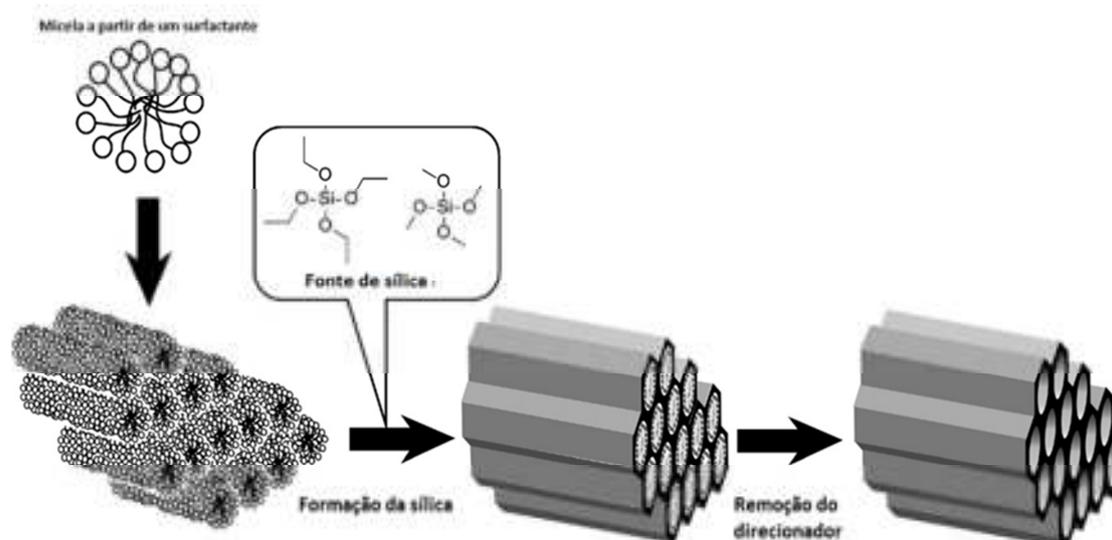


Figura 7 - Conceito geral da síntese de uma sílica mesoporosa a partir da formação de micelas com direcionador. (adaptado de Vinu *et al.* 2006)

Então, as sílicas mesoporosas podem participar como sistemas fotocatalíticos para a produção de hidrogênio via separação da água porque agem como estruturas hospedeiras para nanopartículas de semicondutores inorgânicos ou para elementos isolados tetraedricamente coordenados à estrutura. (Li *et al.* 2007)

Baseado nesta última afirmação, quando o titânio é incorporado no material mesoporoso a sua localização dentro da estrutura se torna o fator mais importante que influencia na atividade e seletividade fotocatalítica, (Anpo *et al.* 2009). Então, de forma geral, pode-se afirmar que os íons de metais de transição incorporados dentro dos materiais mesoporosos fornecem uma alternativa para sintetizar novos fotocatalisadores. Entre as sílicas mesoporosas mais estudadas temos:

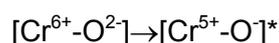
2.5.1.1. MCM-41

Shen *et al.* (2007) reportaram um trabalho usando Cr e Ti incorporado ao material mesoporoso MCM-41 por deposição estrutural e usado na reação de separação da água com radiação visível. Foram testados diversos teores de Ti e Cr incorporados na estrutura, assim como, fotocatalisadores contendo os dois íons metálicos. Os autores encontraram que é possível incorporar com sucesso Ti ou Cr na estrutura da sílica mesoporosa MCM-41 por deposição estrutural e que no caso do Cr foi encontrado uma alta dispersão deste metal na estrutura com quase nenhuma formação de material *bulk* para teores abaixo de Si/Cr iguais a 100. Mas os autores alertam para o fato de que o aumento da quantidade de Cr no material MCM-41 pode destruir as estruturas mesoporosas, que resultariam na diminuição dos sítios ativos fotocatalíticos e, por conseguinte, a uma menor produção de H₂.

O fotocatalisador mais ativo encontrado foi o Cr-Ti-MCM-41, baseado em duas fases ativas. Então, foi concluído, a partir dos testes de atividade fotocatalítica, que o íon metálico incorporado aos materiais mesoporosos pode fornecer uma nova classe de fotocatalisadores estáveis e sensíveis à luz visível para redução da água.

A sílica mesoporosa MCM-41 também foi utilizada como suporte para outras fases ativas como o cromo, como demonstrado por Rodrigues *et al.* (2005) que estudaram a influência da incorporação de Cr na estrutura da sílica Al-MCM-41 (razão Si/Cr = 20) para a reação de oxidação do tricloroetileno gasoso (TCE), ou seja, foi estudado a degradação de um composto orgânico

volátil. Os autores encontraram através de análises de DRS⁶ que os íons cromo se encontram altamente dispersos e que estão num estado isolado sobre o suporte MCM-41. Isto foi concluído a partir dos resultados de DRX⁷ onde não foram encontrados picos de Cr₂O₃ levando-os a conclusão de que isso poderia ser devido à fase oxidada de cromo estar no estado amorfo ou que não há fase oxidada de cromo presente. Consequentemente, para espécies de cromo altamente dispersas os autores sugerem a presença de um estado excitado de transferência de carga envolvendo a transferência de elétron de O²⁻ para Cr⁶⁺ da forma:



Este estado excitado de transferência de carga tem elevada reatividade devido aos pares de elétrons/buracos estarem próximos entre si comparados com os pares elétrons/buracos de um semicondutor puro tradicional (TiO₂, ZnO, CdS, etc).

Anpo *et al.* (2006), também estudaram a influência de diferentes teores de Ti na sílica mesoporosa MCM-41 (0,15 – 2,0%) preparados pela deposição de um filme fino sobre o material mesoporoso usando o método da evaporação de um solvente. Os autores encontraram espécies de Ti tetraedricamente coordenados à estrutura da sílica mesmo em teores altos de 2,0%. Também foi encontrado que este titânio está altamente disperso, consequentemente apresentou uma alta atividade fotocatalítica para as reações de decomposição de NO em N₂ e O₂ e redução do CO₂ em que foi testado. Os autores encontraram que os fotocatalisadores podem ser testados usando tanto irradiação UV como visível.

Por outro lado, embora não tenham sido usados em processos fotocatalíticos, Corma *et al.* (1994) e Tanev *et al.* (1994) sintetizaram novos materiais baseados na substituição isomórfica do Si pelo Ti na sílica mesoporosa MCM-41 gerando uma nova família de catalisadores. Concluíram de forma clara que o Ti pode ser incorporado na sílica ocupando posições tetraédricas substituindo o Si, mas também é possível obter Ti octaédrico.

⁶ DRS – UV-Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy (Espectroscopia de refletância difusa UV-Vis)

⁷ DRX- Difração de raios-X

2.5.1.2.MCM-48

Zhao *et al.* (2010) estudaram a reação fotocatalítica de decomposição da água usando irradiação UV para avaliar a produção de H₂ em fotocatalisadores com Ti incorporado durante a síntese do material mesoporoso MCM-48. O isopropóxido de titânio foi usado como fonte de Ti.

A adição da fonte de titânio durante o processo de preparação foi feita em diferentes etapas no processo de separação (antes e depois da adição da fonte de sílica TEOS⁸).

Os autores encontraram que o Ti foi incorporado tetraedricamente na estrutura da sílica MCM-48 e a localização deste metal é o fator determinante na atividade catalítica. Afirmaram também que as espécies tetraedricamente coordenadas agem como sítios ativos para a fotocatalise da água na ausência de platina como cocatalisador. Isto é interessante, pois sabendo que o cocatalisador platina é indispensável para a fase anatásio na fotocatalise da água quando se considera que o sistema age como uma célula fotoeletroquímica. Então, numa célula fotoeletroquímica é preciso impregnar nanopartículas de platina sobre uma superfície de TiO₂ para evitar a recombinação do par elétron/buraco.

Além disso, Zhao *et al.* (2010), afirmaram que a espécie de titânio coordenada tetraedricamente na estrutura da sílica estaria como Ti³⁺ e ajudaria a reduzir o potencial facilitando a redução da água e a formação de hidrogênio. Há também um aumento do tempo de vida das cargas fotogeradas e uma alta separação entre elas favorecidas por estas espécies de Ti tetraedricamente coordenadas.

Além disso, estudos feitos por Yamashita e Anpo (2003) em sílicas mesoporosas MCM-48 com Ti incorporado durante o processo de síntese hidrotérmica demonstraram, a partir de espectros de fotoluminescência, que o Ti pode ser amplamente disperso na estrutura da sílica se encontrando coordenado como se fosse um tetraedro. Dessa forma quando um material preparado por este método for irradiado com energia UV, ele pode se tornar um eficiente fotocatalisador em reações para a formação de metanol e metano a partir do CO₂ e a H₂O. O processo fotocatalítico numa espécie de Ti tetracoordenada é possível graças à formação de um estado excitado de transferência de carga quando energia UV é irradiada sobre o fotocatalisador, fig. 8.

⁸ TEOS – Tetraetilortosilicato

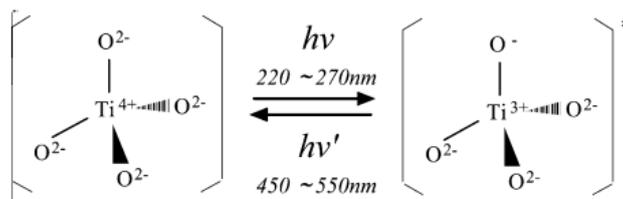


Figura 8 - Formação do estado excitado de transferência de carga numa espécie de Ti tetraedricamente coordenada. (adaptado de Yamashita & Anpo 2003)

2.5.1.3. HMS

A sílica mesoporosa hexagonal, HMS, é um material que possui cavidades esféricas com uma estrutura porosa ordenada, e seu uso tem sido muito atrativo pelo seu vasto potencial de aplicações, desde armazenamento de remédios, catálise, cromatografia, etc, (Guo *et al.* 2009)

A HMS é preparada por um mecanismo neutro (S^0I^0) que envolve interações de ligação de hidrogênio, geralmente, entre uma amina primária (S^0) e um precursor inorgânico, tetraetilortosilicato (TEOS) (I^0). A HMS preparada pelo mecanismo neutro apresenta além de uma estrutura neutra, paredes mais espessas do que as que são formadas pelo mecanismo eletrostático. Além disso, exibe tipicamente, estrutura tridimensional, com mesoporos menores, com canais mais curtos, permitindo um acesso mais rápido dos reagentes aos centros ativos e melhor difusão dos produtos, (Tanev *et al.* 1996).

A HMS também foi usada em estudos fotocatalíticos, principalmente de degradação, como o realizado por Zhuang *et al.* (2010) onde fotocatalisadores baseados em Ti incorporados em HMS foram usados na fotodegradação do benzeno. Em comparação com o fotocatalisador convencional de TiO_2 o novo material baseado em Ti-HMS demonstrou ser um fotocatalisador ativo e sem dúvida um promissor material a ser considerado nesta área. Os autores incorporaram o Ti durante o processo de síntese hidrotérmica da sílica usando como fonte de titânio tetrabutílorotitanato (TBOT).

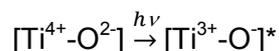
Os autores encontraram espécies de íons Ti (IV) tetracoordenados dentro da estrutura da HMS e pelos resultados de DRS observaram um pico que foi atribuído à transição da transferência de carga metal-ligante envolvendo um elétron que é transferido do oxigênio para o Ti tetracoordenado. Não foram encontradas espécies segregadas da fase TiO_2 anatásio. Os fotocatalisadores se mostraram ativos para tempos de reação de até 12 horas. Além disso, foram melhores que o TiO_2 comercial P25 da Degussa.

Por outro lado, Mohamed *et al.* (2008) estudaram fotocatalisadores com Ti incorporado na síntese hidrotérmica e Ti impregnado na sílica mesoporosa HMS, adicionando Ni a este material para ser testado na reação de fotodegradação do 2-propanol. Neste trabalho, os autores encontraram uma maior atividade no fotocatalisador preparado pela incorporação hidrotérmica quando comparado com o Ti impregnado. As observações com respeito à localização do Ti no primeiro caso foram as mesmas encontradas em outros trabalhos. Para os autores, o titânio se encontra tetracoordenado na sílica mesoporosa.

Quando platina é depositada por deposição fotoassistida sobre um suporte baseado em Ti-HMS preparado por deposição estrutural (titânio incorporado durante a síntese hidrotérmica) são formadas nanopartículas de Pt sobre este suporte modificado, o que torna o fotocatalisador um material muito interessante como demonstrado por Yamashita *et al.* (2007).

Segundo Anpo *et al.* (2009), TiO₂ ancorado dentro da estrutura de uma zeólita exibe uma única e elevada atividade fotocatalítica. No entanto, quando o Ti se encontra tetracoordenado numa sílica mesoporosa como a HMS, ele é capaz de absorver a radiação UV com energia abaixo de 300 nm. Isto significa que Ti incorporado dentro da sílica não é um bom candidato para atuar em luz visível e UV ao mesmo tempo. O uso de metais como V ou Cr pode torná-los mais fotoativos numa faixa maior de radiação.

Um trabalho feito por Matsuoka e Anpo (2003) demonstrou a partir dos espectros de fotoluminescência a observação de um processo de decaimento radiativo⁹, onde há um estado excitado de transferência de carga de espécies de Ti altamente dispersos com coordenação tetraédrica que estaria baseado no seguinte esquema reativo:



Este resultado só foi encontrado em fotocatalisadores onde o Ti foi incorporado durante o processo de síntese hidrotérmica, ou como aqui chamado, pelo método de deposição estrutural. No entanto, em fotocatalisadores onde o Ti foi impregnado não foram observadas evidências desta espécie nos espectros de fotoluminescência.

O esquema na fig.9 mostra através da reação fotocatalítica de decomposição do NO em N₂ e O₂ o mecanismo de transferência de carga numa

⁹ Transferência radiativa é o fenômeno físico de transferência de energia na forma de radiação eletromagnética.

espécie de Ti tetraedricamente coordenado. Neste caso as espécies NO são capazes de adsorver sobre as espécies de Ti com ligações fracas para formar uma espécie precursora. Depois, quando o fotocatalisador é irradiado com energia UV, complexos excitados capazes de transferir carga são formados, $[\text{Ti}^{3+}\text{-O}]^*$. Este processo ocorre num tempo extremamente pequeno onde o elétron é transferido a partir do Ti^{3+} para o orbital antiligante π do NO, e simultaneamente o elétron é transferido a partir do orbital ligante π para um outro NO do buraco formado, O-. Esta transferência de elétron é responsável pela decomposição direta do NO sobre o $[\text{Ti}^{3+}\text{-O}]^*$.

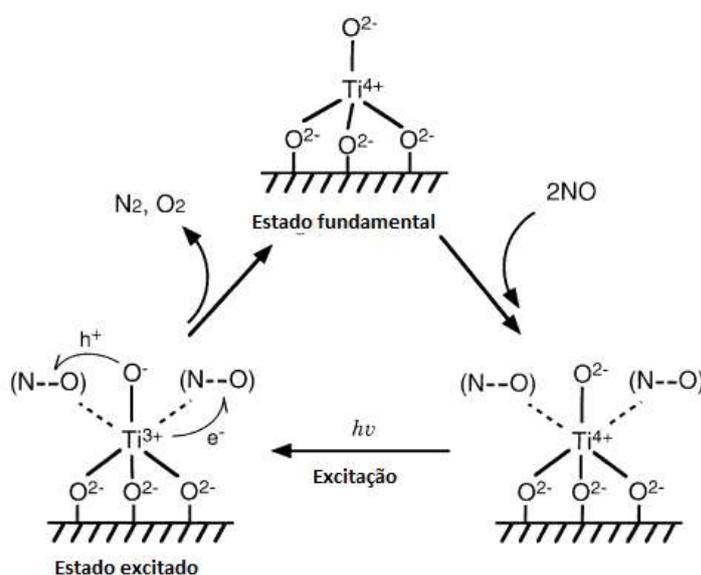


Figura 9 - Mecanismo de transferência de carga através da reação fotocatalítica de decomposição do NO. (adaptado de Matsuoka & Anpo 2003)

Por outro lado, em fotocatalisadores onde o Ti se encontra como agregados de TiO_2 ou *bulk*, os elétrons e buracos fotoformados rapidamente se separam entre si gerando grandes espaços entre eles, evitando dessa forma a simultânea ativação de duas moléculas de NO sobre o mesmo sítio ativo.

Yamashita e Anpo (2003) também estudaram a incorporação de metais de transição na sílica mesoporosa HMS. No entanto, usaram Cr como metal incorporado durante o processo de síntese hidrotérmico, aqui chamado de deposição estrutural, e compararam este material com outro preparado por impregnação. Da mesma forma como os estudos anteriores, os autores encontraram também a presença de Cr coordenado tetraedricamente na estrutura da sílica HMS, mas com terminais $\text{Cr}=\text{O}$ como mostrado na fig. 10.

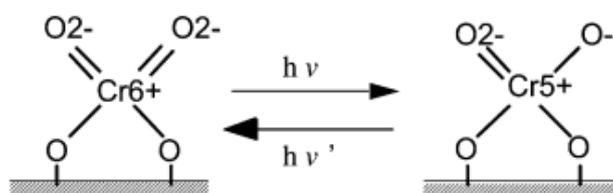


Figura 10 - Esquema da formação do estado excitado de transferência de carga com cromo coordenado tetraedricamente após absorção de radiação UV e visível. (adaptado de Yamashita & Anpo 2003)

Isto significa que a sílica mesoporosa HMS com Ti incorporado por deposição estrutural após ser irradiada com luz UV pode gerar um estado excitado de transferência de carga na espécie de Cr isolada tetraédrica que finalmente pode interagir com moléculas de reagentes para realizar um processo fotocatalítico.

2.5.1.4. SBA-15

É uma sílica mesoporosa que deve seu nome à equipe de pesquisadores da Universidade da Califórnia, em Santa Bárbara, (Santa Barbara Amorfous). Esta sílica mesoporosa se caracteriza por apresentar um arranjo hexagonal e poros de 30 nm de diâmetro.

O copolímero orgânico tribloco (EOx POy EOx) é usado como agente direcionador de estrutura para sintetizar a sílica mesoporosa SBA-15 com estrutura hexagonal altamente ordenada. O P123 (EO₂₀ PO₇₀ EO₂₀) é um copolímero tribloco constituído de um bloco central de polioxipropileno (PPO) e blocos laterais de polioxietileno (PEO). As unidades de PEO interagem com as espécies catiônicas formando as mesoestruturas. A remoção do polímero pode ser realizada por calcinação em temperaturas elevadas ou por extração com etanol e ácido, (Zhao *et al.* 1998).

A sílica mesoporosa SBA-15 contém um número de microporos significantes na sua estrutura (na parede do mesoporo) resultante da formação de ramificações do direcionador da sílica (PEO) que forma uma coroa em torno da cada micela. Em outras palavras, estes microporos resultam da inserção hidrofílica do surfactante PEO na parede da sílica. A temperatura de síntese influencia na formação dos microporos e o uso de um sal inorgânico (HCl) tem a função de inibir a formação de microporos durante a síntese. (Xu *et al.* 2007)

Então, baseado no fato de que a incorporação de metais de transição dentro da estrutura de materiais mesoporosos cria fotocatalisadores com sítio

ativo único, Jung *et al.* (2008) sintetizaram fotocatalisadores baseados em Ti incorporado na sílica SBA-15 pelo método de deposição estrutural e os compararam com fotocatalisadores de TiO_2 impregnado na sílica. Os autores encontraram mudanças texturais na sílica principalmente na diminuição do diâmetro e do volume de poros devido à presença de Ti na estrutura da sílica (átomo de Ti é maior que o de Si), e observaram um aumento na atividade com o aumento no teor de Ti.

Trabalhos incorporando o Ti por deposição estrutural na sílica SBA-15 também foram realizados por Das *et al.* (2010), que sintetizaram fotocatalisadores incorporando Ti durante o processo de síntese hidrotérmica da sílica SBA-15, encontrando espécies de Ti altamente dispersas na estrutura da sílica, com coordenação tetraédrica. Mas, foi encontrado neste trabalho, que além de espécies tetraédricas foram encontradas concentrações consideráveis de espécies octaédricas também dentro da estrutura da sílica SBA-15, comportamento que foi atribuído às condições fortemente ácidas da síntese hidrotérmica. Os autores comprovaram que o material mesoporoso é capaz de suportar teores razoáveis de Ti na sua estrutura sem perturbar seu ordenamento estrutural.

Qiao *et al.* (2009) também introduziram Ti no processo de síntese da sílica mesoporosa SBA-15 e apesar dos elevados teores do íon metálico, (Ti/Si: 25:75, 40:60, 50:50 e 75:25), os autores não observaram colapso na sua estrutura. No entanto, há uma consequência relacionada ao teor de Ti, e é a diminuição no diâmetro dos poros, que são bloqueados pelo material incorporado. Para reduzir este problema, Wang e Song (2006) prepararam vários fotocatalisadores usando SBA-15 e impregnaram Ti em várias etapas com o objetivo de diminuir o bloqueio dos mesoporos devido ao elevado teor de Ti (24,4%). O efeito deste método pode ser entendido melhor no esquema da fig. 11:

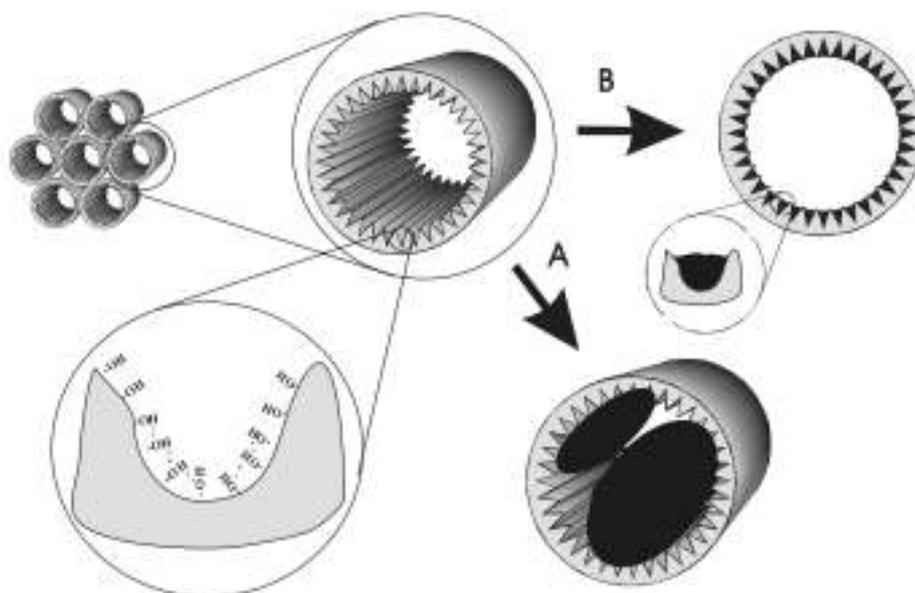


Figura 11 - Esquema representativo do método de impregnação de Ti sobre a sílica SBA-15 em (A) uma etapa de impregnação e (B) multi-etapas de impregnação. (adaptado de Wang e Song 2006).

Seguindo esta linha de pesquisa, Zhao *et al.* (2011) sintetizaram fotocatalisadores usando como suporta a sílica SBA-15 preparada com um surfactante que permite a formação de micelas que favorece a expansão dos poros, tornando a sílica com cavidades mais acessíveis que a sílica SBA-15 convencional. O titânio foi depositado sobre a estrutura por impregnação usando butóxido de titânio num solvente alcoólico com a SBA-15 em suspensão e evaporando a solução até secar. Estes materiais apresentam vantagens em processos fotocatalíticos de moléculas grandes.

Por outro lado, com o intuito de saber qual seria a quantidade que Ti incorporado na sílica SBA-15 que ela pode suportar sem sua estrutura mesoporosa entrar em colapso, Han *et al.* (2012) realizaram um estudo através da síntese de vários fotocatalisadores com razões mássica Ti/Si de 0,1 até 1 para descobrir esse limite de Ti incorporado na matriz de sílica. Usaram como método de preparação a deposição estrutural que consiste na incorporação de uma fonte de Ti durante o processo de síntese hidrotérmica da SBA-15. Os resultados de difração confirmaram que em níveis elevados de Ti a estrutura mesoporosa de fato entra em colapso como pode ser visto na figura 12. A diminuição na intensidade do pico principal correspondente ao plano d_{100} confirma a perda da estrutura mesoporosa ordenada.

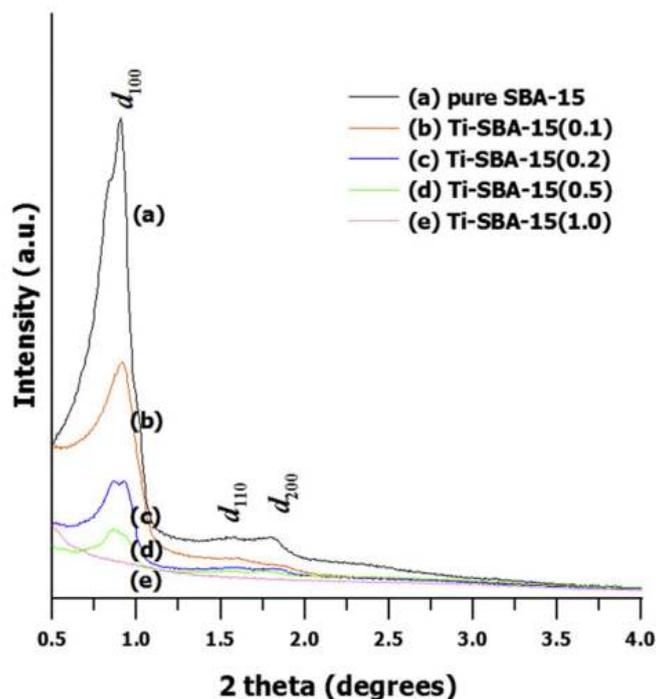


Figura 12 - Difratogramas dos fotocatalisadores baseados em Ti-SBA-15 com diferentes razões mássicas de Ti/Si.(adaptado de Han *et al.* 2012).

Finalmente, mas não menos importante, temos na literatura trabalhos baseados em Ti depositado sobre a sílica SBA-15 por diversas formas de impregnação, métodos de preparação também chamados de deposição de Ti pós-síntese. Entre os trabalhos mais atuais que podemos mencionar temos os trabalhos de Lachheb *et al.* (2011), Yang *et al.* (2006), Acosta-Silva *et al.* (2011) e Busuioc *et al.* (2007). Nestes trabalhos são usadas diferentes fontes de Ti que se baseiam na hidrólise do composto precursor de Ti ou na deposição do titânio sobre a superfície da sílica sólida em suspensão, previamente formada. Em todos estes trabalhos são estudados diferentes razões de Ti/Si, mas se faz um alerta a espécie de Ti que é formada através deste método já que ela não é coordenada tetraedricamente.

2.6. Parâmetros operacionais num fotoreator catalítico

Após colocar o fotocatalisador no reator, a taxa de formação de hidrogênio e a eficiência do sistema fotocatalítico dependem fortemente de um número de parâmetros de operação que governam a cinética da fotocatalise.

2.6.1. Teor de fase ativa TiO_2

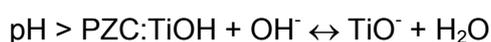
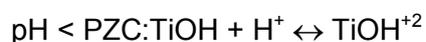
A concentração de TiO_2 no fotocatalisador afeta a taxa de reação total já que ela é diretamente proporcional ao teor de TiO_2 , (Gaya e Abdullah, 2008). Existe uma dependência linear até um certo ponto, principalmente quando a reação começa, depois chega a um ponto onde a taxa da reação se torna independente da concentração de TiO_2 . Isto é atribuído à geometria e as condições de trabalho do fotoreator onde a reação fotocatalítica acontece, (Bamba *et al.* 2008). Quando a quantidade de TiO_2 atinge um nível de saturação (estado de alta turbidez), o coeficiente de absorção dos fótons de luz usualmente diminui de forma radial. O excesso de partículas de TiO_2 pode criar efeitos de blindagem da luz que reduz a área superficial do TiO_2 reduzindo sua eficiência fotocatalítica. Então, em qualquer escolha do fotoreator deverá ser considerado o nível de saturação de TiO_2 usado para evitar o excesso de catalisador e garantir a eficiência de absorção dos fótons.

Os estudos realizados sobre este tema são muito variados e não podem ser comparados, no entanto, pode se dizer que a quantidade adequada de fotocatalisador a usar depende principalmente das dimensões do fotoreator. Além disso, a determinação do diâmetro do fotoreator é crucial, mas não somente para melhorar o efeito de absorção, senão também para ter um fluxo hidrodinâmico de água, (Malato *et al.* 2009). Regiões de fluxo uniformes ajudam para que o estado estacionário da reação seja atingido, enquanto fluxos turbulentos criam muitas regiões heterogêneas que não são adequadas para a reação, (Malato *et al.* 2003). Reatores de diâmetros menores que 20-25 mm não foram adequados para fluxo turbulentos, enquanto reatores com diâmetros maiores que 50-60 mm são impraticáveis. Isto porque diâmetros grandes usualmente tem níveis menores de saturação do catalisador e eficiência.

2.6.2. pH

Em sistemas fotocatalíticos heterogêneos, sólido-líquido, que utilizam água o pH é um dos mais importantes parâmetros operacionais que pode afetar diversas características como: carga das partículas do fotocatalisador, tamanho dos agregados do catalisador e até as bandas de valência e condução. Devido à natureza dos fotocatalisadores de TiO_2 usados, qualquer variação no pH afeta o ponto isoelétrico ou carga da superfície. Muitos trabalhos têm sido realizados no ponto de carga zero (PCZ) do TiO_2 para estudar o impacto do pH sobre o

desempenho fotocatalítico. (Chong *et al.* 2009b, Ochuma *et al.* 2007, Chin *et al.* 2006). O PCZ é uma condição onde a carga superficial do TiO₂ é zero ou neutra e se encontra na faixa de 4,5 a 7,0 dependendo do catalisador usado. Quando o TiO₂ está no seu PCZ a interação entre as partículas do fotocatalisador e os contaminantes da água é mínima devido à ausência de força eletrostática. Quando o pH do meio aquoso é menor que o PCZ, a carga da superfície do fotocatalisador se torna positiva e gradualmente exerce uma atração eletrostática para os compostos carregados. Quando o pH do meio é maior que o PCZ a superfície do fotocatalisador estará carregada negativamente e haverá repulsão dos compostos orgânicos na água. Então o comportamento do pH afetará a superfície do fotocatalisador de TiO₂ seguindo as reações:



A distribuição da densidade de cargas superficiais é altamente dependente do pH do sistema. Foi reportado que a distribuição de TiOH é maior que 80% em pH's entre 3 e 10; TiO⁻ é maior que 20% a pH maior de 10 e TiOH⁺ é maior que 20% a pH menor que 3.

Além disso, a interação entre as partículas do fotocatalisador é dependente do pH de operação. O tamanho de partículas dos mesmos fotocatalisadores pode variar de 300 nm até 4 micrometros dependendo do PCZ do TiO₂. Quando o pH = PCZ, a carga superficial neutra das partículas de fotocatalisador favorece a aglomeração do fotocatalisador tornando-o maior e produzindo à sedimentação, (Blanco *et al.* 2001).

2.6.3. Temperatura

Numerosos estudos têm sido conduzidos sobre a dependência de reações fotocatalíticas com a temperatura de reação, (Muradov *et al.* 1996, Fu *et al.* 1996, Chen e Ray 1998). A maioria das investigações declara que um aumento na temperatura da reação fotocatalítica (maior que 80 °C) promove a recombinação dos carregadores de carga e desfavorece a adsorção dos compostos orgânicos sobre a superfície de TiO₂, (Gaya e Abdullah 2008). Quando as temperaturas de reação são maiores que 80 °C, a reação

fotocatalítica é interpretada com o mecanismo Langmuir-Hinshelwood (L-H) onde a adsorção dos reagentes é desfavorecida.

De acordo com a literatura então, o aumento da temperatura reduz drasticamente a atividade fotocatalítica do TiO_2 . A dessorção dos produtos degradados a partir da superfície de TiO_2 é a etapa limitante quando a temperatura aumenta. Contrariamente, abaixo de $80\text{ }^\circ\text{C}$ a adsorção é favorecida, já que é um fenômeno exotérmico espontâneo. Além disso, a reação em temperatura abaixo de $0\text{ }^\circ\text{C}$ causaria um aumento na energia de ativação aparente. Como consequência a temperatura ótima para a fotomineralização de compostos orgânicos está na faixa de 20 a $80\text{ }^\circ\text{C}$.

2.6.4.Oxigênio dissolvido

O oxigênio dissolvido tem um papel importante na reação fotocatalítica com TiO_2 . Ele tem o papel de manter presente uma quantidade suficiente de removedores eletrônicos para prender os elétrons da banda de condução excitados e evitar a recombinação, (Chong *et al.* 2009c). O oxigênio não afeta a adsorção sobre o TiO_2 já que a redução acontece em lugares diferentes de onde acontece a oxidação. Outro papel do oxigênio dissolvido consiste na estabilização dos radicais intermediários. A quantidade total de oxigênio dissolvido no reator depende de poucas considerações técnicas. Para um fotoreator o oxigênio dissolvido total transferido não somente age como um reservatório de elétrons, mas também fornece suficiente força flutuante para uma completa suspensão das partículas de TiO_2 . Geralmente a lei de Henry pode ser usada para ter uma boa aproximação da quantidade de oxigênio dissolvido sob condições experimentais.

Nesta lei de equilíbrio é também necessário considerar o decréscimo na solubilidade do oxigênio com o aumento da temperatura de reação. Como discutido, é melhor trabalhar em condições ambiente para evitar custos elevados e não precisar injetar ar ou oxigênio pulverizado para realçar a taxa de reação.

As moléculas de oxigênio dissolvido agem também como um filtro interno e causam uma forte atenuação na intensidade da radiação UV principalmente na região UVC. Não há trabalhos que reportam o efeito do oxigênio dissolvido sobre a radiação UVA ou UVB.

2.6.5. Efeitos dos contaminantes e sua concentração

Pesquisas têm reportado a dependência que a taxa de reação, para um fotocatalisador de TiO_2 , tem com a concentração dos contaminantes da água, (Ochuma *et al.* 2007, Toor *et al.* 2006). Sob condições operacionais semelhantes uma variação na concentração inicial dos contaminantes na água resultará em tempos de irradiação diferentes para atingir os objetivos. Alta concentração de substrato satura a superfície do TiO_2 e reduz a eficiência fotônica levando a desativação, (Saquib e Muneer 2003).

Nem todos os substratos orgânicos têm o mesmo efeito sobre o tempo de irradiação, e isto depende da natureza química correspondente ao composto para a reação de fotocatalise com TiO_2 como fotocatalisador.

2.6.6. Comprimento de onda

Os efeitos fotoquímicos das fontes de luz com diferentes comprimentos de onda têm uma profunda influência sobre a taxa de reação fotocatalítica, dependendo do tipo de fotocatalisador usado, fase cristalina, composição anatásio-rutilo e qualquer estado de modificação do fotocatalisador. Para o fotocatalisador do tipo TiO_2 -P25 da Degussa que tem uma estrutura cristalina com razão anatásio:rutilo em torno de 70:30 ou 80:20

um comprimento de onda menor que 380 nm é suficiente para ativar sua superfície, (Herrmann *et al.* 1999, Bahnemann *et al.* 2004). A fase cristalina rutilo, TiO_2 , tem uma pequena banda proibida, com energia $E_b \sim 3,02$ eV, comparada à anatásio, TiO_2 , de 3,2 eV, (Gaya e Abdullah 2008). Isto indica que rutilo TiO_2 pode ser ativado com radiação com comprimento de onda de até 400 nm, dependendo do tipo de rutilo usado.

Já vimos no item 2.3.1 que a radiação UV apresenta um espectro eletromagnético que pode ser classificado como UVA, UVB e UVC de acordo com o comprimento de onda. A radiação UVA tem seu comprimento de onda na faixa de 320 - 400 nm (3.10 – 3.94 eV) enquanto UVB tem comprimento de onda na faixa de 280 - 320 nm (3.94 – 4.43 eV) e a faixa germicida de radiação UVC tem comprimento de onda de 100 até 280 nm (4.43 – 12.4 eV), (Rincón e Pulgarin 2005). Para a maioria dos trabalhos feitos, a radiação UVA fornece fótons de luz suficientes para ativar um fotocatalisador. Como a radiação UVC é absorvida pela atmosfera e não atinge a superfície, fontes artificiais de radiação UVC são utilizadas para ativar os fotocatalisadores para uma reação específica.

2.6.7. Intensidade da radiação

A natureza fotônica da reação fotocatalítica tem definido a dependência da taxa fotocatalítica total sobre a fonte de luz usada. A intensidade da radiação é um dos poucos parâmetros que afeta o grau de reação fotocatalítica. Fujishima *et al.* (2000) indicaram que no início de uma reação fotocatalítica usando TiO_2 a taxa da reação não é muito dependente da intensidade da radiação. Neste estágio de reação uns poucos fótons de energia podem ser suficientes para induzir a reação superficial.

Para atingir uma alta taxa de reação, como pode ser visto em processos fotocatalíticos de tratamento de água, uma intensidade relativamente alta é requerida para fornecer a cada sítio superficial ativo de TiO_2 suficientes fótons de energia. No entanto, quando usamos partículas de TiO_2 sem modificações a reação superficial é restrita a fótons com comprimento de onda menores que 400 nm.

Curcó *et al.* (2002) e Qamar *et al.* (2006) descobriram que a dependência da taxa de reação sobre a intensidade de radiação se comporta indiferente sob as diferentes condições de irradiação.

A dependência linear da taxa de uma reação devido ao fluxo de energia muda para um fator exponencial de 1/2 em determinados valores. Essa dependência foi postulada devido à quantidade de buracos foto gerados disponíveis durante a formação do par elétron/buraco. No catalisador TiO_2 a geração fotoinduzida dos buracos na banda de condução estão em menor quantidade que os elétrons disponíveis na banda de valência. Neste momento os buracos fotoinduzidos são a etapa limitante.

Em altas intensidades a dependência da taxa sobre o fluxo é reduzida a zero. Isto pode ser explicado porque a cobertura da superfície se torna saturada, então a taxa passa a ser limitada pela transferência de massa na adsorção e dessorção, e assim não sendo mais relevante o efeito da intensidade da radiação. Um aumento na turbulência do fluido pode ajudar a aliviar o problema de transferência de massa sobre a superfície do catalisador.

2.7. Os reatores fotocatalíticos

No trabalho de tese de Torres (2007), foi realizado um amplo estudo dos diferentes tipos de fotoreatores que têm sido estudados na literatura. O desafio

de projetar um fotoreator está relacionado com diversas variáveis, pois no sistema ocorrem vários fenômenos simultaneamente. Na revisão do trabalho de Torres se afirma que existem trabalhos orientados a descrever os fotoreatores dependendo da reação, como exemplo, o trabalho Gogate & Pandit (2004) que está orientado à oxidação fotocatalítica. Em sua tese de doutorado, Azevedo (2003) reuniu referências de 14 tipos diferentes de reatores fotocatalíticos, tendo utilizado experimentalmente dois deles: reator de batelada e reator tubular anular. Blake *et al.* (2001) afirmam que existe uma série de reatores fotocatalíticos que foram depositados como patentes, originários daqueles que foram utilizados em pesquisas.

2.7.1. Classificação dos reatores fotocatalíticos

Na revisão feita por Torres (2007), a literatura coleciona diversas estruturas e concepções de reatores fotocatalíticos para diversas aplicações. Uma tabela resume os diversos reatores e os aspectos operacionais que podem ser utilizados para classificar os reatores fotocatalíticos também é mostrado aqui como referência, tabela 1.

Tabela 1 - Tipos de reatores e aspectos operacionais utilizados na caracterização dos reatores fotocatalíticos.(adaptado de Torres 2007).

Aspecto	Variações 1	Variações 2	Variações 3
Fase móvel	Homogêneo	Membrana com catalisador Filme suportado do catalisador	Aerador externo Aerador externo
Fotocatalisador	Heterogêneo Suspensão (leito móvel) Leito fixo (granulado) Membrana Filme	Catalisadores em suspensão Reação no seio da fase lâmina fina Leito de jorro Fluxo contínuo Fluxo pulsado Cerâmica Polimérica Material particulado Fixado na superfície Formado (sintetizado) Sobre o suporte	Aeração dentro do reator
Fluidodinâmica	Reator de mistura perfeita	Suspensão Filme Membrana	
	Reator de fluxo empistonado	Anular Cilíndrico Anular todo iluminado	Lâmpada no eixo central Lâmpadas externas Lâmpadas externas e no eixo central
	Lâmina de fluido	Canal em U Plana Disco giratório Canal aberto Tambor rotativo	Vertical horizontal
Posição da fonte luminosa	Central Radial Superficial no fundo		
Trajectoria da luz	ar → suspensão ar → solução → filme direta na suspensão corpo* → suspensão corpo → solução → filme corpo → filme		
Refletores	Parabólicos Elípticos Em V		
Fonte de luz	Monocromática Policromática		
Emissão na fonte	Superficial Volumétrica		
Fase onde está o poluente	Gasosa Líquida		

*corpo = corpo do reator

Já no trabalho de tese de Oliveira Bispo (2005), os diferentes tipos de reatores utilizados em reações fotocatalíticas foram classificados de acordo com a tabela 2.

Tabela 2 - Reatores fotocatalíticos heterogêneos (Cassano e Alfano, 2000 do trabalho de tese de Oliveira Bispo (2005))

Sistema gás-sólido	Monolíticos ² Leitos empacotados ³ Paredes catalíticas ² Leitos fluidizados
Sistemas líquido-sólido	Reatores tipo lama com mistura perfeita ² Leitos fluidizados ³ Leitos empacotados ³ Paredes catalíticas ^{1,2}
Sistema gás-líquido-sólido	Leitos de percolação Colunas de borbulhamento empacotadas Reatores tipo lama com mistura perfeita ³ Reatores tipo lama com coluna de borbulhamento ³ Leitos fluidizados Leitos móveis

¹ Inclui reatores de membrana e de fibra ótica.

² Reatores fotocatalíticos mais comumente utilizados.

³ Reatores menos utilizados.

Segundo a revisão do trabalho de Oliveira Bispo (2005), a maioria das configurações dos reatores fotocatalíticos estudadas apresenta o catalisador em suspensão no meio ou imobilizado (leito fixo ou fluidizado) em suportes.

Segundo Pozzo *et al.* (1997), a configuração com o catalisador em suspensão (lama) tem-se mostrado mais eficiente em relação aos sistemas com o catalisador imobilizado. A grande área de contato é responsável por isso, já que fornece uma grande área superficial para ser iluminada por unidade de volume de catalisador.

No entanto, existe uma grande desvantagem que está relacionada com a necessidade de uma etapa de separação (microfiltração, ultracentrifugação ou coagulação/floculação) do catalisador no final do processo devido ao pequeno tamanho das partículas. Estas etapas adicionais podem aumentar a complexidade do processo global diminuindo a sua viabilidade econômica segundo Legrine *et al.* (1993).

Para evitar a etapa de separação é melhor usar um catalisador suportado (leito fluidizado ou fixo), no entanto, segundo Hoffmann *et al.* (1995) as taxas de reação se tornam limitadas devido à limitação de transferência de massa e à baixa razão entre a área de superfície iluminada e o volume do catalisador imobilizado. Conclui-se, então, que devido ao grande número de variáveis envolvidas no processo fotocatalítico se torna difícil encontrar uma base comum de comparação entre o desempenho dessas duas configurações.

O uso de fontes de radiação UV artificiais tem sido amplamente usado nos fotoreatores. Fontes de radiação solar também estão entre as fontes usadas nas pesquisas bibliográficas. No entanto, tem sido mais atraente usar fonte de radiação solar no processo fotocatalítico. Mas, existe um grande impedimento para isso que seria devido ao baixo fluxo de radiação solar útil para ativar o TiO_2 que chega à superfície da Terra, não mais de 3-4%. Para ativar, a radiação deve estar em torno de 380 - 390nm, mas se torna significativa abaixo de 350 - 360 nm.

Cassano e Alfano, (2000) têm realizados estudos com diferentes configurações de reatores fotocatalíticos, empregando essa fonte UV, visando o melhor aproveitamento do fluxo solar nesses sistemas.

Em relação a sistemas fotocatalíticos disponíveis em escala comercial para tratamento de correntes líquidas, pode-se citar o sistema MATRIX® da Matrix Photocatalytic Inc. e o Photo-Cat® reactor da Purifics Environmental Technologies Inc. O sistema MATRIX é composto de vários módulos contendo pequenos reatores tubulares dispostos em série. Nesses reatores, o catalisador (TiO_2 anatásio) se encontra imobilizado em suportes de fibra de vidro em uma jaqueta de aço inoxidável concêntrica ao tubo externo. A fonte UV se encontra protegida por um tubo de quartzo coaxial ao tubo externo.

3 Objetivo

Este trabalho de tese teve os seguintes objetivos:

- ✓ Sintetizar catalisadores baseados em Ti e suportados nas sílicas mesoporosas HMS e SBA-15, com propriedades texturais diferentes;
- ✓ Usar diferentes fontes de titânio no preparo das amostras como: isopropóxido de Ti, oxalato de Ti, butóxido de Ti e TiO_2 puro, P25 da Degussa;
- ✓ Estudar a influência de duas razões molares Si/Ti (20 e 40);
- ✓ Preparar os fotocatalisadores usando os métodos de deposição estrutural, na tentativa de formar espécies tetraédricas isoladas de TiO_2 , e impregnação ao ponto úmido, para aumentar a área de absorção de fótons devido à maior dispersão do TiO_2 na superfície dos suportes;
- ✓ Usar dois cocatalisadores: platina e cério para avaliar se haveria um aumento da atividade fotocatalítica;
- ✓ Avaliar os fotocatalisadores sintetizados na reação fotocatalítica de separação da água para a produção de H_2 usando como fonte de irradiação uma lâmpada de Hg de alta pressão de 400 W.

4. Procedimento Experimental

4.1. Preparação dos materiais mesoporosos

4.1.1. Síntese da HMS

A sílica mesoporosa HMS foi preparada de acordo com o descrito por Tanev *et al.* (1996). A síntese foi realizada pela hidrólise do tetraetilortosilicato (TEOS) da Merck na presença de 5,0 g dodecilamina (DDA) da Aldrich, 53,0 mL água deionizada e 53,3 mL etanol da Vetec como cosolvente para melhorar a solubilidade do agente direcionador de estrutura. 20,8 g de TEOS foi gotejado lentamente após a dissolução da DDA em água e etanol, sob vigorosa agitação. O envelhecimento da mistura ocorreu durante 18 h sob agitação vigorosa na temperatura ambiente. No final, o gel foi lavado com água deionizada, seco à temperatura ambiente por 24 h e calcinado em atmosfera de ar sintético com vazão de 50 mL/min em temperatura de 550 °C, alcançada com taxa de aquecimento de 1 °C/min, durante 10 h, fig.13.

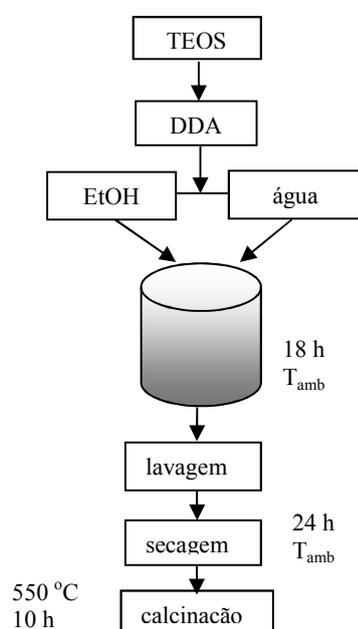


Figura 13 – Fluxograma de preparação da HMS.

4.1.2. Síntese da SBA-15

A sílica mesoporosa SBA-15 foi preparada de acordo com o descrito por Zhao *et al.* (2000). A fig. 14 mostra o fluxograma de preparação da SBA-15, onde 4g do copolímero P123 da Basf que atua como agente direcionador de estrutura, foram dispersos em 30 g de água deionizada e 90 g de HCl 2M (Isofar) sob agitação. Após a dissolução completa do P123, 11,84 g de tetraetilortosilicato (TEOS), usado como fonte de sílica, foram adicionados lentamente à solução. A agitação foi mantida por 24 horas com temperatura bem controlada de 40 °C. Após esse tempo, a mistura foi transferida para uma autoclave e aquecida em estufa, na temperatura de 100 °C, por 48 h. No final, o gel foi lavado com água deionizada, seco à temperatura ambiente por 24 h e calcinado em atmosfera de ar sintético com vazão de 50 mL/min, à temperatura de 500 °C, com taxa de aquecimento de 1 °C/min, durante 10 h.

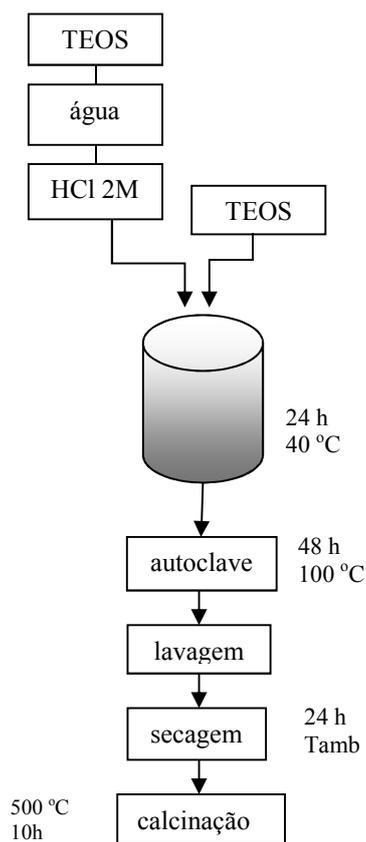


Figura 14 – Fluxograma de preparação da SBA-15.

4.2. Preparo dos fotocatalisadores baseados em Ti

Foram preparados fotocatalisadores suportados nas sílicas mesoporosas HMS e SBA-15 por dois métodos: deposição estrutural e impregnação ao ponto úmido. No primeiro método foram utilizadas diferentes fontes de titânio: isopropóxido de Ti, oxalato de Ti e óxido de titânio comercial (P-25). Além disso, foram estudadas as razões Si/Ti de 20 e 40 para as fontes de titânio isopropóxido de titânio e P25 e sobre ambos os suportes. Foram também sintetizados por deposição estrutural fotocatalisadores com cério, incorporado como segunda fase ativa junto ao titânio.

Nos fotocatalisadores preparados por impregnação ao ponto úmido, foi usado isopropóxido de Ti na razão molar Si/Ti de 40 sobre ambos os suportes puros. Também, foram preparados por este método fotocatalisadores baseados em cério usando nitrato de Ce. Além disso, foi impregnada platina sobre fotocatalisadores baseados em Ti previamente preparados por deposição estrutural.

4.2.1. Método de preparo por deposição estrutural

Este método consiste na incorporação do precursor de Ti durante o preparo do material mesoporoso. Então, inicialmente os suportes são preparados de acordo com o procedimento já descrito, e 2 horas após o início do envelhecimento, os precursores de Ti são adicionados à síntese, previamente dissolvidos em 2 mL de etanol, mantendo o tempo final de envelhecimento igual aos suportes puros, ou seja, 18 h para a HMS e 24 h para a SBA-15. Os reagentes utilizados foram: **isopropóxido** de titânio ($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$), **butóxido** de titânio ($\text{Ti}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_4$) e **oxalato** de titânio amônio ($(\text{NH}_4)_2[\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$) da Aldrich, óxido de titânio comercial **P25** da Degussa ($\text{TiO}_2\text{-P25}$) e nitrato de cério hidratado ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) da Vetec. As etapas de lavagem, secagem e calcinação foram conduzidas do mesmo modo que os materiais mesoporosos puros.

A nomenclatura utilizada para definir os fotocatalisadores consistiu em: um número inicial que representa a razão molar Si/Ti (20 ou 40), em seguida duas letras que representam a fase ativa utilizada (titânio), depois três letras que representam o suporte ou material mesoporoso (HMS ou SBA-15) e finalmente a fonte ou precursor de titânio, onde: iso=isopropóxido de Ti, but=butóxido de Ti,

oxa=oxalato de Ti e P25=óxido de Ti comercial. Cada item considerado nesta nomenclatura foi separado por um traço.

Então, os fotocatalisadores suportados em HMS foram: **40Ti-HMS-iso**; **40Ti-HMS-but**; **40Ti-HMS-oxa**; **40Ti-HMS-P25**; **20Ti-HMS-iso** e **20Ti-HMS-P25**. E os fotocatalisadores suportados em SBA-15 foram: **40Ti-SBA-15-iso**; **40Ti-SBA-15-P25**; **20Ti-SBA-15-iso** e **20Ti-SBA-15-P25**.

4.2.2. Método de impregnação ao ponto úmido

As amostras preparadas pelo método de impregnação ao ponto úmido foram feitas com razão molar Si/Ti igual a 40, Si/(Ti+Ce) igual a 40 e em algumas amostras foram inseridas 0,5% molar de platina. Os precursores utilizados para este método foram: isopropóxido de titânio, nitrato de cério e tetramino dicloreto de platina ($H_{12}Cl_2N_4Pt.xH_2O$) da Sigma-Aldrich. Suportes puros de HMS e SBA-15 previamente calcinados foram utilizados para impregnar a fase ativa. As concentrações das soluções aquosas contendo os precursores foi em torno de $0,163 \text{ mol.L}^{-1}$ para uma massa de suporte utilizada em torno de 1,2 g, com o cálculo baseado na razão molar Si/Ti igual a 40. As soluções com os precursores foram adicionadas sobre a massa de suporte e misturadas até formar uma pasta homogênea. A deposição de platina pelo método de impregnação com teor de 0,5% molar como cocatalisador foi feita por dois modos diferentes: impregnação simultânea da solução de platina e da solução aquosa de isopropóxido de titânio no suporte e impregnação só da solução de Pt numa amostra 40Ti-HMS-iso preparada previamente pelo método de deposição estrutural. Em seguida, a amostra permaneceu durante a noite na estufa à temperatura de $100 \text{ }^\circ\text{C}$ para secar. Posteriormente, as amostras foram maceradas, peneiradas e calcinadas em atmosfera de ar sintético com vazão de 50 mL/min, a temperatura de $500 \text{ }^\circ\text{C}$ para SBA-15 e $550 \text{ }^\circ\text{C}$ para HMS, com taxa de aquecimento de $1 \text{ }^\circ\text{C/min}$, durante 5 h. A nomenclatura utilizada para nomear estes fotocatalisadores foi a mesma que no método anterior considerando como única diferença para os catalisadores preparados por este método uma barra para separar a fase ativa do suporte.

Então, os fotocatalisadores impregnados em HMS foram denotados por: **40Ti/HMS**; **0,5Pt-40Ti/HMS**; **0,5Pt/40Ti-HMS**; **40Ce-40Ti/HMS**. E os fotocatalisadores impregnados em SBA-15 foram denotados por **40Ti/SBA-15** e **0,5Pt-40Ti/SBA-15**.

4.3. Caracterizações dos catalisadores

4.3.1. Composição química

A análise da composição química foi realizada para quantificar os teores dos metais efetivamente incorporados ou impregnados aos materiais mesoporosos. No procedimento de abertura das amostras foi utilizado o método de fusão, onde 100 mg de fotocatalisador juntamente com 1,0 g de material fundente (metaborato de lítio) foram colocados num cadinho de platina e aquecidos em torno de 1000 °C numa mufla, até que toda a amostra fosse totalmente fundida. A amostra fundida foi então, recuperada para um tubo tipo falcon, utilizando-se uma solução de ácido nítrico 10%, sob aquecimento e agitação. Após a dissolução total, avolumou-se com ácido nítrico para 50 mL. Para avaliar os teores metálicos, foi feito, também, um branco contendo só os reagentes. As amostras foram analisadas num espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) modelo Optima 4300 DV da PerkinElmer. As amostras contendo Pt foram analisadas por fluorescência de raios-X de energia dispersiva marca Shimadzu modelo EDX-700.

4.3.2. Análise textural

A área específica total, o volume e a distribuição de poros foram determinados num aparelho ASAP 2010 da Micromeritics, a partir da adsorção e dessorção de nitrogênio à temperatura de -196 °C. A área específica foi calculada pelo método BET (Brunauer-Emmet-Teller), o diâmetro médio dos poros e o volume total de poros foram calculados usando a isoterma de adsorção pela técnica BJH. As amostras calcinadas foram pré-tratadas a temperatura de 400 °C, sob vácuo. Foram analisados os materiais mesoporosos puros, assim como, todos os fotocatalisadores preparados.

4.3.3. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

O estudo morfológico de alguns catalisadores foi feito num Microscópio Eletrônico de Transmissão, JEOL, modelo JEM-2010 com aceleração de 200 kV e câmera CCD acoplada. Aproximadamente, 10 mg de fotocatalisador calcinado foram adicionados num béquer contendo 80 mL de álcool isopropílico dispersão usando um banho de ultrassom por três minutos. Após esse tempo, com um conta-gotas de vidro foi recolhido uma alíquota da suspensão, da parte mais

próxima à superfície, onde se encontram as partículas mais finas, que foram gotejadas sobre o porta-amostra. Esperou-se a evaporação do álcool para analisar a amostra no microscópio. Foram feitas micrografias de diversas partículas e regiões com vários aumentos, identificando a morfologia de algumas amostras.

4.3.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O estudo morfológico de alguns catalisadores também foi feito usando Microscópio Eletrônico de Varredura, JEOL, modelo JSM-6510LV com aceleração de 20 kV. As amostras foram previamente cobertas por um filme de carbono. Análises de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) de alguns pontos das superfícies de algumas amostras foram feitas para verificar a introdução do Ti nos materiais mesoporosos.

4.3.5. Difração de raios-X (DRX)

As análises de difração de raios-X podem fornecer informações sobre a estrutura e a composição de materiais cristalinos. Os difratogramas, em baixo ângulo, obtidos para os materiais mesoporosos antes e depois da introdução dos óxidos de Ti e Ce, foram feitos num aparelho Siemens modelo D5000 usando monocromador de grafite e fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,15406$ nm) operando com tensão de 40 kV e corrente de 30 mA, na faixa angular 2θ de $0,1 - 10$ graus. As varreduras foram realizadas usando um tempo de contagem de 3 s com intervalos de $0,02^\circ$.

Também foram feitas análises de DRX em alto ângulo após a incorporação dos metais Ti, Ce e Pt nos materiais mesoporosos, as amostras calcinadas foram analisadas num difratômetro MiniFlex da Rigaku com radiação de $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 0,15406$ nm) com tensão de 40 kV e corrente de 30 mA, na faixa angular de $5^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$, ambas com passo angular de $0,01^\circ/\text{min}$.

4.3.6. Análise termogravimétrica (ATG)

As análises termogravimétricas dos suportes HMS, SBA-15 e alguns fotocatalisadores contendo os metais sem calcinar foram feitas num aparelho da Shimadzu modelo DTG-60, utilizando gás N_2 (99,997%) com vazão de 30 mL/min. A massa usada em cada análise foi de aproximadamente 11 mg e as

amostras foram aquecidas até 600 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min. Esta técnica pode fornecer informações sobre a estabilidade térmica e a decomposição do agente direcionador de estrutura dos materiais mesoporosos.

4.3.7. Espectroscopia por infravermelho (IV)

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

4.3.8. Espectroscopia de refletância difusa UV-Vis (DRS UV-Vis)

A técnica de DRS é adequada para o estudo da especiação de íons de metais de transição suportados, uma vez que mede não só as bandas das transições d-d, assim como também, as de transferência de carga. A análise das estruturas de algumas amostras usando refletância difusa foi feita na faixa espectral UV-Vis de 200 -500 nm no espectrômetro Cary 5 UV-VIS-NIR (Varian) equipado com Praying Mantis (Harrick). Antes das medidas, as amostras foram secas a 100 °C por 1 h. As medições de UV-Vis foram feitas no modo refletância difusa (R) e transformadas na magnitude proporcional através da função Kubelka–Munk F(R).

4.3.9. Teste fotocatalítico

Os fotocatalisadores foram testados na reação de separação da água (*water splitting*). Estes testes foram conduzidos num reator de quartzo de 14 cm de altura por 3 cm de diâmetro com duas bocas, uma maior para colocar os reagentes e uma saída lateral mais fina para fazer as amostragens via seringa analítica. Foi utilizada como fonte de radiação UV uma lâmpada de mercúrio de alta pressão de 400W modelo HL400BH-8. A lâmpada ficava embutida numa camisa resfriada por água para garantir a estabilidade da temperatura em 40 °C.

A irradiação da lâmpada sobre o fotoreator foi feita a uma distância de 15 cm aproximadamente. O esquema da unidade está apresentado na fig.15.

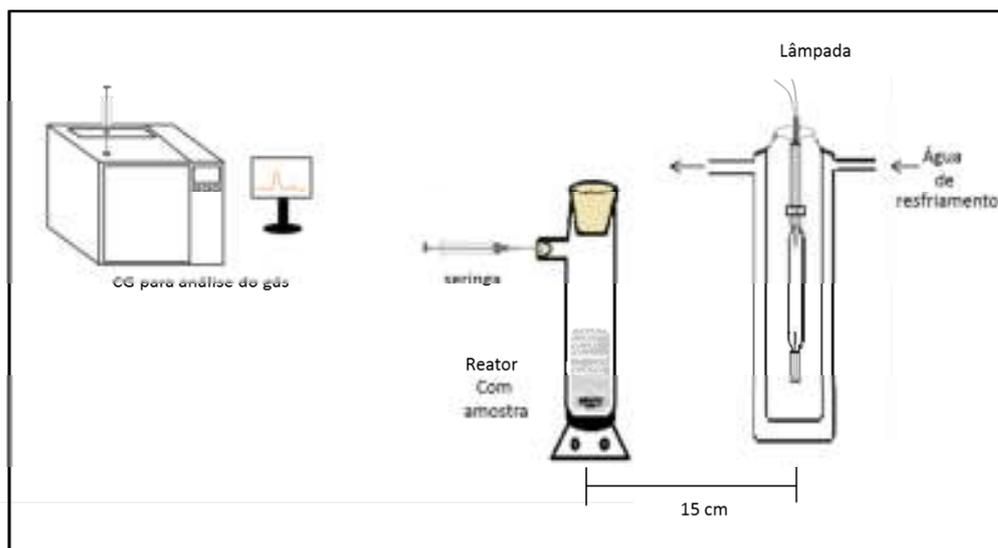


Figura 15 – Esquema da unidade fotocatalítica

Os testes fotocatalíticos foram feitos com 20 mg de fotocatalisador calcinado suspensos em 20 mL de água deionizada sob agitação contínua. Inicialmente, o sistema foi purgado com gás N_2 durante 60 minutos para eliminar os gases dissolvidos. Os gases produzidos na reação e acumulados na parte superior do fotoreator foram coletados com uma seringa apropriada em alíquotas de 300 μL e analisados num cromatógrafo da Agilent, modelo 7820A, com detector de TCD, gás de arraste N_2 e uma peneira molecular 5A como coluna. As amostras da fase gasosa foram coletadas em tempos de 0, 60, 90, 120, 180 e 300 min de reação usando uma seringa da marca Hamilton, tipo *Gastight*, volume de 500 μL . A temperatura da reação foi obtida usando um termopar introduzido no fotoreator, e após 30min, se estabilizou em 40 $^{\circ}\text{C}$, mantendo-se constante ao longo do experimento. A tabela 3 apresenta os parâmetros do método cromatográfico usado para a análise da quantidade de hidrogênio obtida nos vários testes realizados. Os testes realizados para a água pura e os suportes HMS e SBA-15 não apresentaram atividade.

Tabela 3 - Parâmetros do método de análise de H₂ no GC.

Parâmetro	Condição de análise
Detector	TCD
Coluna	Peneira Molecular 5A
Gás de arraste	Nitrogênio
Temperatura do injetor	150 °C
Temperatura da coluna	35 °C
Temperatura do detector	200 °C
Vazão do gás de arraste	30 mL.min ⁻¹
Volume de amostra	300 µL
Volume injetado (Split 5)	60 µL
Tempo de análise	5 min

A curva de calibração realizada para determinar os teores de hidrogênio encontrados nas amostras foi feita através da injeção de volumes conhecidos de uma mistura 1,61% H₂/Ar nas mesmas condições do experimento. O gráfico da curva de calibração pode ser visto no apêndice 6.1. A curva de calibração gerada relaciona a quantidade de hidrogênio formada com o volume de hidrogênio injetado.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Composição química

A composição química dos fotocatalisadores está baseada nos teores percentuais dos metais silício e titânio. Os teores mássicos obtidos na análise química foram convertidos em percentagens molares para determinar a razão molar experimental Si/Ti. Foi também determinado a percentagem molar do cério e da platina como cocatalisadores em algumas das amostras.

5.1.1. Fotocatalisadores baseados em HMS

As percentagens molares experimentais, assim como, as razões molares Si/Ti apresentadas na tabela 4 correspondem aos fotocatalisadores suportados na sílica HMS, previamente calcinados e preparados pelos métodos de deposição estrutural e impregnação e com distintas razões Si/Ti.

Os resultados dos fotocatalisadores baseados em diferentes fontes de Ti apresentaram um teor de Ti um pouco menor que o planejado (2,5% Ti) que se refletiu também no leve aumento da razão Si/Ti. Dentre eles o fotocatalisador 40Ti-HMS-iso apresentou o menor teor de titânio (2,1%). Nos fotocatalisadores com maior teor de Ti, com razão Si/Ti de 20, foi verificado uma boa aproximação da razão molar com valores de 24 e 20 para as amostras 20Ti-HMS-iso e 20Ti-HMS-P25, respectivamente.

Nos fotocatalisadores preparados por impregnação foram observados teores de Ti abaixo do esperado, como consequência uma razão Si/Ti muito maior que a planejada, com exceção do fotocatalisador 0,5Pt/40Ti-HMS cuja razão Si/Ti foi de 30.

As razões molares de Si/Ti maiores que as planejadas (20 ou 40) equivalem a um menor teor de titânio no fotocatalisador. Nos fotocatalisadores preparados por deposição estrutural as perdas de titânio encontradas não foram relevantes na maioria dos fotocatalisadores. Estas pequenas perdas podem ser devido a não incorporação do titânio dentro da estrutura ou dentro da matriz da sílica durante o processo hidrotérmico. Este titânio não incorporado pode ter sido eliminado depois da síntese hidrotérmica durante o processo de lavagem.

Teores menores de titânio encontrados nos fotocatalisadores preparados por impregnação podem ser atribuídos a perdas do reagente usado como fonte de titânio no momento da impregnação devido a uma mistura não homogênea durante o processo de dispersão do reagente. A água de hidratação da sílica também pode ter influenciado à baixa dispersão da fonte de titânio durante a impregnação e conduzido à uma impregnação incompleta, com conseqüente perda de parte do reagente usado como fonte de titânio nas paredes do recipiente.

Para os fotocatalisadores contendo platina os resultados da análise química foram satisfatórios já que o teor proposto de 0,5% foi alcançado. Na amostra contendo Ce os percentuais de cério e titânio inseridos foram menores que a razão Si/(Ti+Ce) igual a 40 planejada.

Tabela 4 – Composição química para as amostras baseadas em HMS.

Amostra	Composição molar experimental %			Razão molar Si/Ti
	Ti	Ce	Pt	
40Ti-HMS-iso	2,1	-		47
40Ti-HMS-P25	2,4	-		40
40Ti-HMS-but	2,2	-		44
40TiHMS-oxa	2,3	-		43
40Ti/HMS	1,8	-		56
20Ti-HMS-iso	4,0	-		24
20Ti-HMS-P25	4,7	-		20
0,5Pt-40Ti/HMS	1,5	-	0,5	69
0,5Pt/40Ti-HMS	3,2	-	0,5	30
40Ce-40Ti/HMS	0,7	0,8		66

5.1.2. Fotocatalisadores baseados em SBA-15

As composições químicas experimentais dos fotocatalisadores suportados na sílica mesoporosa SBA-15 preparadas pelo método de deposição estrutural e impregnação ao ponto úmido são apresentadas na tabela 5.

A amostra 40Ti-SBA-15-iso preparada pelo método de deposição estrutural com o precursor isopropóxido de titânio apresentou um teor molar de titânio menor que o proposto. Já as amostras preparadas com o TiO₂-P25 e com

razão molar Si/Ti igual a 20 apresentaram teores experimentais próximos ao proposto.

O fotocatalisador 40Ti/SBA-15 preparado pelo método de impregnação usando como fonte de titânio isopropóxido apresentou um teor molar inferior ao proposto, porém similar ao que foi inserido no método de deposição estrutural. Já a amostra contendo platina teve um teor de Pt abaixo do esperado, que era de 0,5% molar, e um teor de Ti acima do proposto devido aos cálculos de balanço de massa da composição.

Tabela 5 – Composição química para as amostras baseadas em SBA-15.

Amostra	Composição molar experimental %		Razão molar Si/Ti
	Ti	Pt	
40Ti-SBA-15-iso	1,9	-	53
40Ti-SBA-15-P25	2,4	-	40
20Ti-SBA-15-iso	4,4	-	22
20Ti-SBA-15-P25	4,8	-	20
40Ti/SBA-15-iso	1,8	-	55
0,5Pt-40Ti/SBA-15	3,3	0,3	30

5.2.DRX

As análises de difração de raios-X, foram feitas em ângulos baixos para identificar se a estrutura mesoporosa do material foi preservada após a tentativa de inserir o Ti na estrutura do suporte, e em ângulos altos para identificar, se houve a formação de fases cristalinas de TiO_2 .

Segundo a classificação cristalográfica, os materiais mesoporosos são considerados amorfos e não ordenados a nível atômico, mas seus poros ou canais regulares são ordenados a níveis nanométricos. Os materiais porosos cristalinos possuem uma distribuição de poros muito estreita porque seus canais ou poros são determinados por sua estrutura ordenada ou cristalina. (Xu *et al.* 2007)

O TiO_2 pode ser encontrado na fase anatásio e rutilo, mas de acordo com o refinamento de Rietveld feito para a titânia P25 da Degussa, usada neste trabalho, a fase anatásio correspondeu a 90% como pode ser visto no difratograma do refinamento no anexo 7.1.

5.2.1. DRX dos fotocatalisadores baseados em HMS

As análises de DRX dos fotocatalisadores preparados com isopropóxido de titânio como fonte de Ti e razão Si/Ti 40 e 20 em baixo e alto ângulo são apresentadas nas figuras 16a e 16b. O difratograma do suporte puro HMS também é apresentado na figura 16a. O material mesoporoso HMS puro apresentou um pico característico em baixo ângulo correspondente ao plano de reflexão d_{100} localizado em 2θ em torno de $2,1^\circ$ que indica a presença de um material com estrutura de poro ordenada, (Tanev *et al.* (1996); Guo *et al.* (2009)). Este resultado confirma que o método de preparação utilizado para a síntese da sílica HMS foi adequado.

As amostras 40Ti-HMS-iso e 20Ti-HMS-iso também apresentaram um pico em ângulos menores correspondente ao plano d_{100} , indicando que a estrutura mesoporosa do HMS foi preservada. No entanto, foi observada uma defasagem da reflexão d_{100} para ângulos 2θ inferiores à $2,1^\circ$ da HMS pura, indicando que a rede cristalina da estrutura mesoporosa HMS sofreu uma expansão, provavelmente devido ao maior tamanho do Ti incorporado dentro da rede de sílica. A fig. 16b mostra os difratogramas na faixa angular $5^\circ \leq 2\theta \leq 65^\circ$, dos fotocatalisadores, assim como, do óxido de titânio comercial P25. O material comercial (P25), apresentou claramente picos intensos e estreitos característicos

da fase cristalina TiO_2 . No entanto, os fotocatalisadores apresentaram picos largos em torno de 13° e 25° característicos de material amorfo, correspondente à sílica mesoporosa ou ao suporte. Não foram encontrados picos atribuídos à fase de titânia cristalina. A ausência de picos de TiO_2 nos fotocatalisadores pode ser devido a vários fatores. Primeiro, o titânio parece ter sido incorporado completamente na rede da sílica substituindo o Si no tetraedro TO_4 , que é o objetivo do método. Segundo, o titânio pode estar altamente disperso, tanto na superfície ou dentro dos mesoporos, formando *clusters* de TiO_2 que não são perceptíveis por DRX devido ao seu tamanho muito pequeno. Terceiro, é possível que o Ti, em ambas as formas, incorporado ou como *clusters*, esteja presente nos fotocatalisadores.

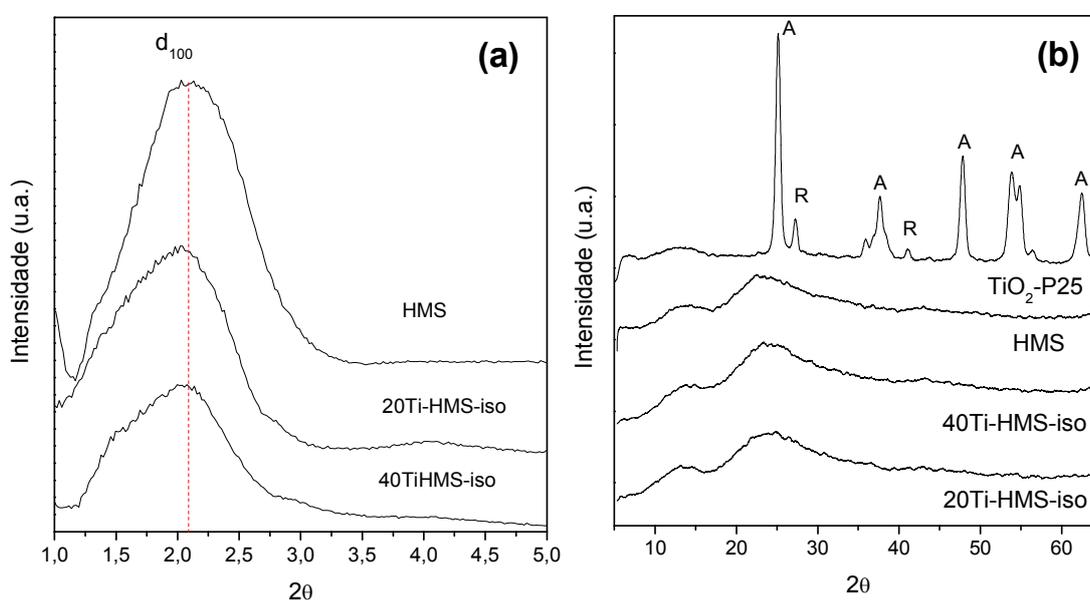


Figura 16 – Difração de raios-X para os fotocatalisadores 40Ti-HMS-iso e 20Ti-HMS-iso em (a) em baixos ângulos e (b) em altos ângulos, onde A – fase Anatásio e R – fase Rutilo.

As difrações de raios-X para as amostras preparadas com óxido de titânio comercial P25 como fonte de Ti realizadas em baixos e altos ângulos são apresentadas na fig. 17a e 17b, respectivamente. Difrátogramas da sílica HMS pura e do TiO_2 comercial P25 puro também são apresentados para fins comparativos. Os difratogramas em baixo ângulo, fig. 17a, das amostras preparadas com TiO_2 -P25 também apresentaram o pico correspondente ao plano de reflexão d_{100} da estrutura mesoporosa HMS conforme mostrado nos resultados anteriores (fig. 16a). No entanto, a posição do único pico de reflexão mostrou um comportamento diferente. No fotocatalisador com razão Si/Ti igual a 20 este pico de reflexão foi defasado para ângulos maiores, enquanto que, quando a razão Si/Ti foi 40 houve uma pequena defasagem do pico para

ângulos menores. No caso da amostra 20Ti-HMS-P25 com maior teor de óxido de titânio parece ter havido uma contração da rede que poderia ser explicada por uma ruptura parcial da estrutura do material mesoporoso. Por outro lado, no fotocatalisador 40Ti-HMS-P25, o baixo teor de TiO_2 pode não ter tido grande influência na estrutura da sílica, considerando a possibilidade do TiO_2 ter ficado dentro dos poros ou simplesmente formando *nanoclusters* de TiO_2 .

Os difratogramas da fig. 17b para ângulos maiores mostraram claramente picos pouco intensos correspondentes à fase TiO_2 , comprovando a consideração de que parte do TiO_2 ficou dentro dos poros ou na forma de *nanoclusters*. Estes picos são um pouco mais intensos na amostra com maior teor de Ti, razão Si/Ti 20. Este resultado é completamente coerente, já que o precursor de Ti usado nesta parte foi precisamente o óxido do metal. A partir destes resultados poderia se afirmar que existiu uma dificuldade na tentativa de inserir o Ti na forma de óxido, mas não é possível ter certeza devido a uma provável migração do Ti a partir do TiO_2 na rede da sílica.

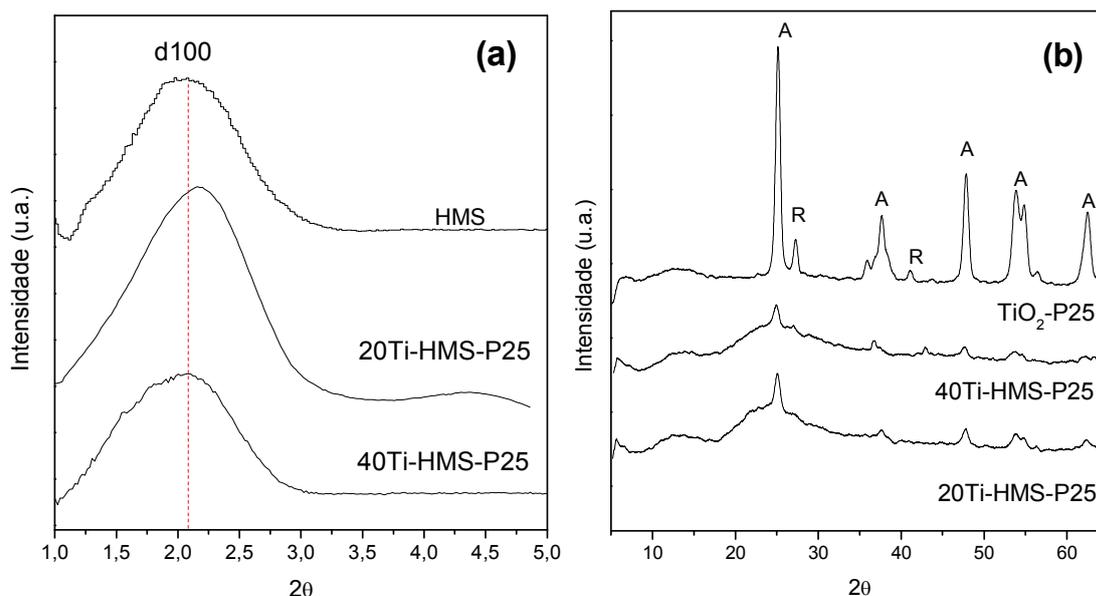


Figura 17 – DRX para amostras preparadas com TiO_2 -P25 comercial, em (a) baixo ângulo, (b) alto ângulo, onde A – Anatásio e R – Rutilo.

Os difratogramas apresentados na fig.18a e 18b correspondem aos fotocatalisadores preparados com diferentes fontes de titânio. Os resultados mostram que todas as amostras também apresentaram o pico de reflexão d_{100} característico do material mesoporoso.

Os fotocatalisadores 40Ti-HMS-oxa e 40Ti-HMS-but apresentaram o pico de difração defasado para ângulos maiores. Além disso, o fotocatalisador 40Ti-HMS-but apresentou um pico muito menos intenso. Por outro lado, como

verificado anteriormente, o fotocatalisador 40Ti-HMS-iso, apresentou o único pico de reflexão em baixo ângulo, defasado para a esquerda. Aparentemente, no caso do fotocatalisador 40Ti-HMS-P25 não foi observado evidências de deslocamento do pico de reflexão, mas os resultados da tabela 6 mostram que houve um deslocamento para ângulos menores que o suporte HMS.

A figura 18b mostra a difração de raios-X em ângulos maiores. Com exceção do fotocatalisador 40Ti-HMS-P25, todas as amostras mostraram ausência de picos da fase TiO_2 . Picos largos em torno de 13° e 25° foram observado em todas as amostras, característicos de sílicas amorfas.

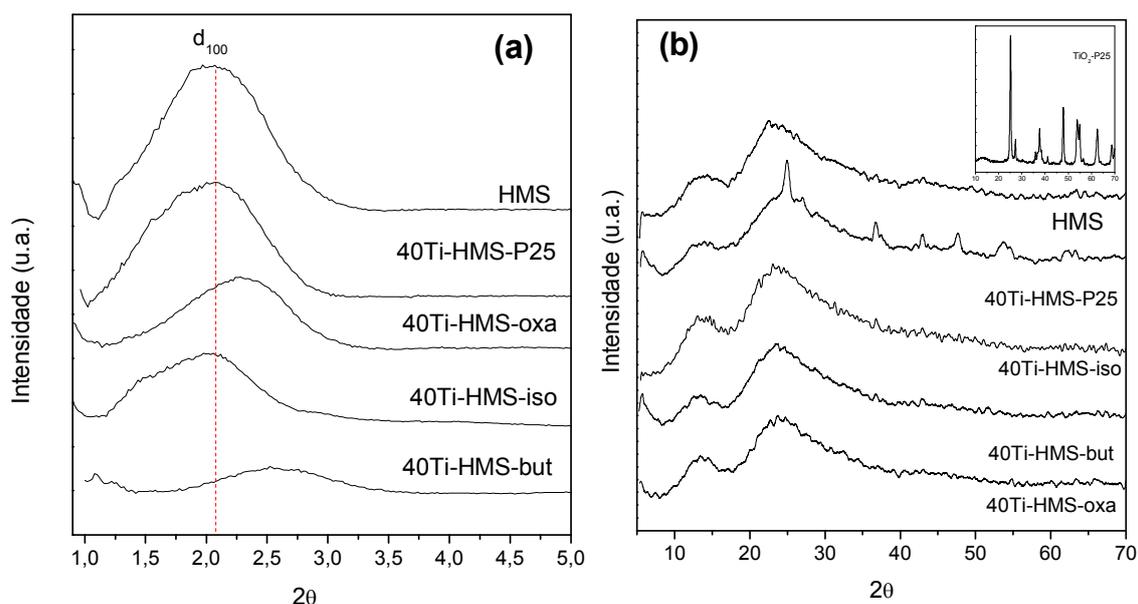


Figura 18 – DRX para amostras preparadas com diferentes fontes de Ti em (a) baixos ângulos e (b) altos ângulos.

A tabela 6 apresenta os resultados da análise da estrutura dos fotocatalisadores. Encontram-se nesta tabela, a distância interplanar d_{100} definida pela posição do pico em baixo ângulo, o parâmetro de rede (a_0), o diâmetro de poros obtido pelos resultados da análise textural e a espessura da parede.

O parâmetro a_0 que corresponde ao parâmetro da sílica mesoporosa HMS, foi afetado pela presença do Ti, apresentando uma mudança significativa para alguns fotocatalisadores. Quando a_0 foi maior que 4,8 nm, valor correspondente à HMS pura, pode-se afirmar que houve uma expansão da rede, devido, provavelmente, à substituição do Si pelo Ti nas unidades tetraédricas TO_4 . Por outro lado, quando a_0 apresentou valores menores que 4,8 nm houve uma contração da rede. Este último comportamento não é comum quando se trata da incorporação de átomos de um metal de maior tamanho. No entanto,

provavelmente em alguns casos onde houve a contração da rede pode ter ocorrido a formação de *nanoclusters* de TiO_2 localizadas dentro da estrutura, que podem ter distorcido, a nível manométrico, a rede da sílica favorecendo a sua contração. Estes resultados confirmariam que nos fotocatalisadores baseados em isopropóxido houve incorporação substitutiva do Ti.

A espessura da parede é uma medida indireta obtida a partir de dois tipos de resultados, da DRX e da análise textural. Um aumento na espessura da parede pode revelar alguns fatos, o primeiro seria que o Ti estaria na rede da sílica como TiO_4 produzindo uma contração que também seria refletida na espessura da sua parede. Segundo, o Ti estaria dentro dos poros de forma não muito bem definida ou de difícil diferenciação por DRX. Mas, também é possível ter a incorporação do Ti dentro da rede de forma não bem definida, não substituindo o Si nas unidades tetraédricas. Esta última afirmação pode ser confirmada na amostra 40Ti-HMS-oxa cuja análise estrutural revelou uma contração na parede dos poros, no entanto, apresentou um aumento na dimensão da rede (espessura da parede). Os resultados das amostras preparadas usando isopropóxido confirmam a introdução do Ti na rede de sílica nestas amostras. No caso das amostras preparadas com P25 o aumento na espessura da parede pode ser devido à presença do P25 também nos poros do suporte.

Tabela 6 – Parâmetros estruturais dos fotocatalisadores baseados em HMS

amostras	2θ	d_{100} (nm)	a_0 (nm)	diâmetro de poros ^a (nm)	espessura parede ^b (nm)
HMS	2,1019	4,20	4,8	3,34	1,51
40TiHMS-iso	2,0673	4,27	4,9	2,72	2,21
40TiHMS-but	2,6564	3,32	3,8	2,73	1,10
40TiHM-Soxa	2,3101	3,82	4,4	2,85	1,56
40TiHMS-P25	2,0852	4,23	4,9	2,80	2,08
20TiHMS-iso	2,0159	4,38	5,1	2,80	2,26
20TiHMS-P25	2,1290	4,15	4,8	3,10	1,69

^a método BJH; ^b espessura = a_0 - diâmetro de poro, onde $a_0 = 2 \cdot d(100) / \sqrt{3}$ e d_{100} é a distância interplanar.

A difração de raios-X para as amostras preparadas pelos métodos de deposição estrutural e impregnação usando o mesmo precursor isopropóxido de titânio é apresentada na fig. 19. A amostra 40Ti-HMS preparada pelo método de deposição estrutural teve um deslocamento angular como visto anteriormente. Mas, o fotocatalisador 40Ti/HMS preparado pelo método de impregnação ao

ponto úmido, não mostrou deslocamento aparente que sugerisse que a estrutura do HMS foi afetada, uma vez que, o método de impregnação tenta apenas dispersar o semiconductor sobre a superfície do suporte. Os difratogramas na fig. 18b, para ângulos altos mostraram que só foram identificados os picos em torno de 13° e 25° característicos do material amorfo da matriz de sílica mesoporosa. Na amostra 40Ti/HMS era esperada a presença de picos cristalinos característicos de TiO_2 , mas conforme os resultados da composição química apresentados, a quantidade de Ti depositada foi menor que 2%, logo, a detecção desses picos foi dificultada pelo baixo teor de Ti ou pela alta dispersão do Ti sobre a sílica e dentro dos poros. E no caso da amostra 40Ti-HMS não houve detecção de picos cristalinos de TiO_2 e conforme já mencionado anteriormente o Ti deve ter sido incorporado à estrutura da HMS.

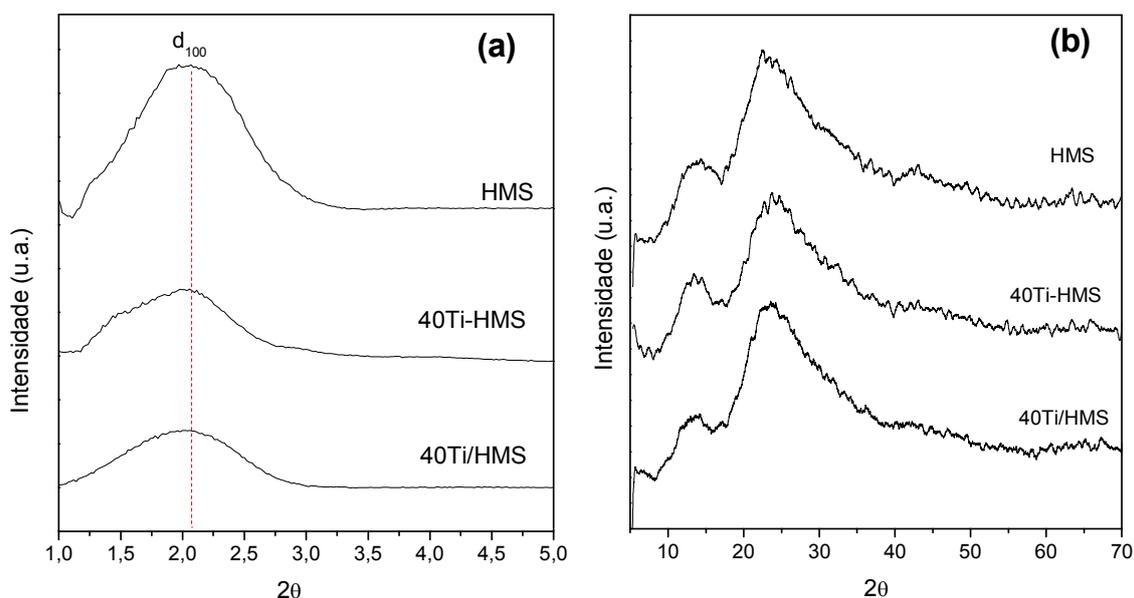


Figura 19 – DRX para amostras preparadas por métodos diferentes.

5.2.2. DRX baseados em SBA-15

A seguir são apresentados os resultados de difração de raios-X para os fotocatalisadores baseados na sílica mesoporosa SBA-15, preparadas usando como precursor de Ti: isopropóxido de titânio (fig.20) TiO_2 -P25 (fig.21) com razões Si/Ti 40 e 20.

O difratograma do suporte puro SBA-15 apresentado na figura 20 mostra que o material apresentou uma mesoestrutura de duas dimensões hexagonais bem ordenadas com picos característicos do plano de reflexão (100) intenso, e dois planos menos intensos (110) e (200), conforme reportado por Zhao *et al.*

(1998). As amostras com titânio incorporado apresentaram um leve deslocamento do plano de reflexão d_{100} para ângulos superiores, que seria uma contração da rede.

Os difratogramas apresentados na fig.20b feitos em altos ângulos mostraram um pico em torno de 13° e 25° amorfos característicos da sílica mesoporosa. Além disso, foi observado também um pico cristalino de maior intensidade no ângulo de 25° que coincide com o maior pico observado na amostra TiO_2 -P25. Assim, nas amostras contendo Ti foi possível detectar a presença de uma pequena quantidade de titânia, indicando que de fato, não houve incorporação substitutiva do Ti na rede da sílica mesoporosa SBA-15. A baixa intensidade dos picos é devido ao baixo teor de TiO_2 usado nas amostras suportadas.

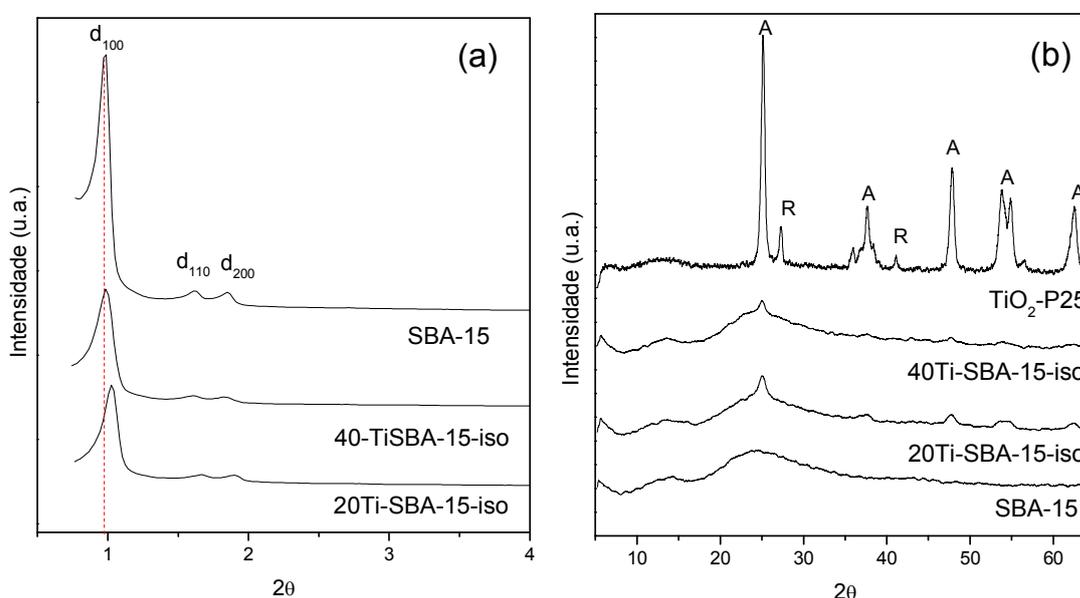


Figura 20 – Difração de raios-X para os fotocatalisadores 40Ti-SBA-15-iso e 20Ti-SBA-15-iso em (a) em baixos ângulos e (b) em altos ângulos, onde A – Anatásio e R - Rutilo.

Os difratogramas para as amostras preparadas com óxido de titânio P25 pelo método de deposição estrutural na fig. 21 mostram que em baixos ângulos a intensidade dos planos de reflexão dos fotocatalisadores baseados SBA-15 diminuíram e que houve um leve deslocamento dos picos de reflexão para os ângulos mais altos quando comparadas com a sílica mesoporosa SBA-15 pura. Isto indicaria que houve uma contração da rede e pela baixa intensidade dos picos poderia se dizer que houve um bloqueio parcial dos poros. (Chen *et al.* 2012)

A fig 21b, mostra a presença de picos pouco intensos da fase cristalina de titânia em ambas as amostras. A baixa intensidade destes picos foi devido ao

baixo teor existente do P25. Estes resultados aparentemente indicam que o Ti na forma de TiO_2 (como é o caso do P25) não foi incorporado na rede do suporte, o que era de se esperar porque o TiO_2 é colocado na forma de óxido e não é praticamente dissolvido. Conforme apresentado anteriormente, nessas amostras também foram identificadas o pico característico da fase amorfa do suporte em torno de 25° .

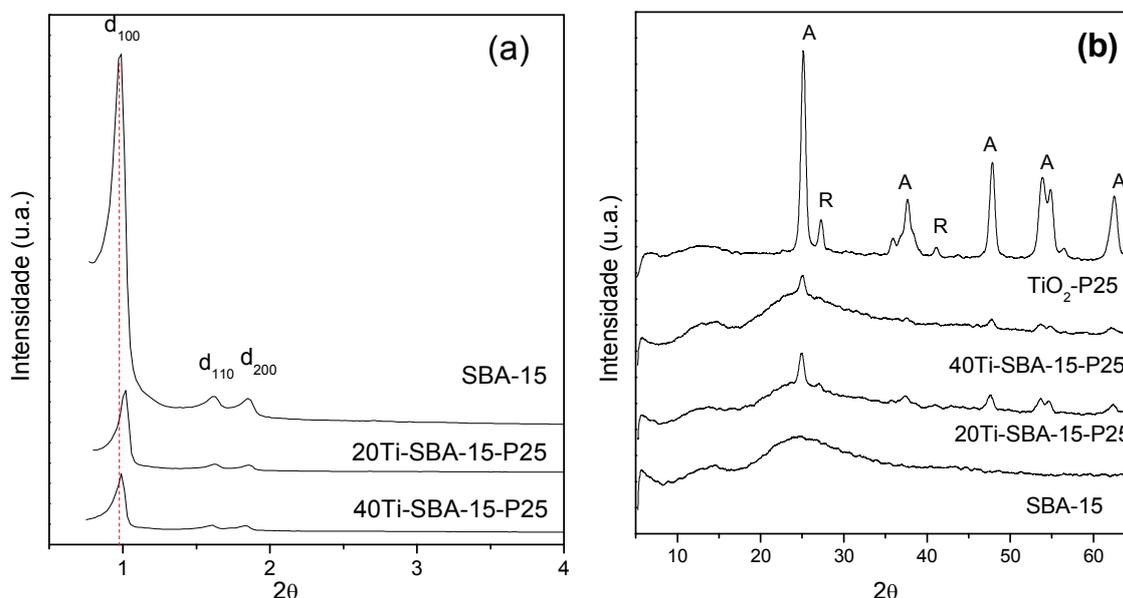


Figura 21 – Difração de raios-X para os fotocatalisadores 40Ti-SBA-15-P25 e 20Ti-SBA-15-P25 em (a) em baixos ângulos e (b) em altos ângulos, onde A – Anatásio e R - Rutílio.

Os resultados da tabela 7 mostram que os parâmetros estruturais d_{100} e a_0 não variaram para a amostra 40Ti-SBA-15-iso em relação à SBA-15 pura, apenas o diâmetro de poros variou levemente e como consequência houve uma pequena diminuição da espessura da parede que poderia ser considerada desprezível. No entanto, quando a quantidade de titânio inserida aumentou, os parâmetros foram modificados provavelmente pela formação de TiO_2 dentro da matriz de sílica produzindo uma contração na rede, devido a uma ruptura parcial da estrutura da SBA-15, uma vez que as intensidades dos picos dos fotocatalisadores também diminuíram bastante, (Zhang *et al.* (2010)).

Os resultados da tabela 7 apresentados para os fotocatalisadores preparados por TiO_2 -P25 mostram que os parâmetros para essas amostras apresentaram uma leve variação indicando ter havido uma contração da rede, que também poderia ser explicada por uma ruptura parcial da estrutura do material mesoporoso, do mesmo modo como mencionado anteriormente para a HMS.

Tabela 7- Parâmetros estruturais dos fotocatalisadores suportados em SBA-15

Amostras	2θ	d_{100} (nm)	a_0 (nm)	diâmetro de poros ^a (nm)	espessura parede ^b (nm)
SBA-15	0,9769	9,04	10,4	5,76	4,67
40Ti-SBA-15-iso	0,9766	9,04	10,4	5,82	4,61
20Ti-SBA-15-iso	1,0292	8,67	10,0	5,61	4,38
40Ti-SBA-15-P25	0,9886	8,93	10,3	5,81	4,50
20Ti-SBA-15-P25	1,0151	8,69	10,0	6,01	4,03

^a método BJH; ^b espessura = $a_0 - d_{100}$ - diâmetro de poro, onde $a_0 = 2 \cdot d(100) / \sqrt{3}$ e d_{100} é a distância interplanar.

Os resultados apresentados mostraram que no caso dos fotocatalisadores baseados em isopropóxido, não houve grandes mudanças na espessura da parede, só a amostra com maior teor de titânio (Si/Ti 20) mostrou uma diminuição no diâmetro de poros e uma diminuição na espessura da parede. Segundo Zhao et al (1998) e Meynen (2009) ambos os suportes (HMS e SBA-15) têm espessura de parede grossa, o que os tornam mais resistentes comparados a outros materiais mesoporosos encontrados na literatura.

Não foram observadas grandes mudanças nos difratogramas dos fotocatalisadores baseados em SBA-15 onde o Ti foi introduzido por deposição estrutural e impregnado sobre o suporte puro, usando em ambos os casos isopropóxido de titânio, fig 22 (a) e (b). Picos característicos da estrutura de poros ordenados foram observados nos fotocatalisadores preparados por ambos os métodos. Não foi observada defasagem do pico mais intenso em baixo ângulo no fotocatalisador preparado por impregnação, confirmando que não houve incorporação do titânio na rede da sílica, o que é coerente com o método de impregnação. No entanto, houve uma diminuição na intensidade dos picos que poderia ser atribuída à menor quantidade de material mesoporoso.

Os resultados da DRX em ângulos maiores confirmaram a ausência de picos da fase TiO_2 no fotocatalisador preparado por impregnação, no entanto, como mencionado anteriormente, o fotocatalisador preparado por deposição estrutural mostrou um comportamento contrário, picos muito pequenos de TiO_2 confirmam a presença desta fase. A ausência de picos de TiO_2 no fotocatalisador 40Ti/SBA-15 pode ser devido à uma alta dispersão desta fase sobre o material mesoporoso, assim como, dentro dos mesoporos.

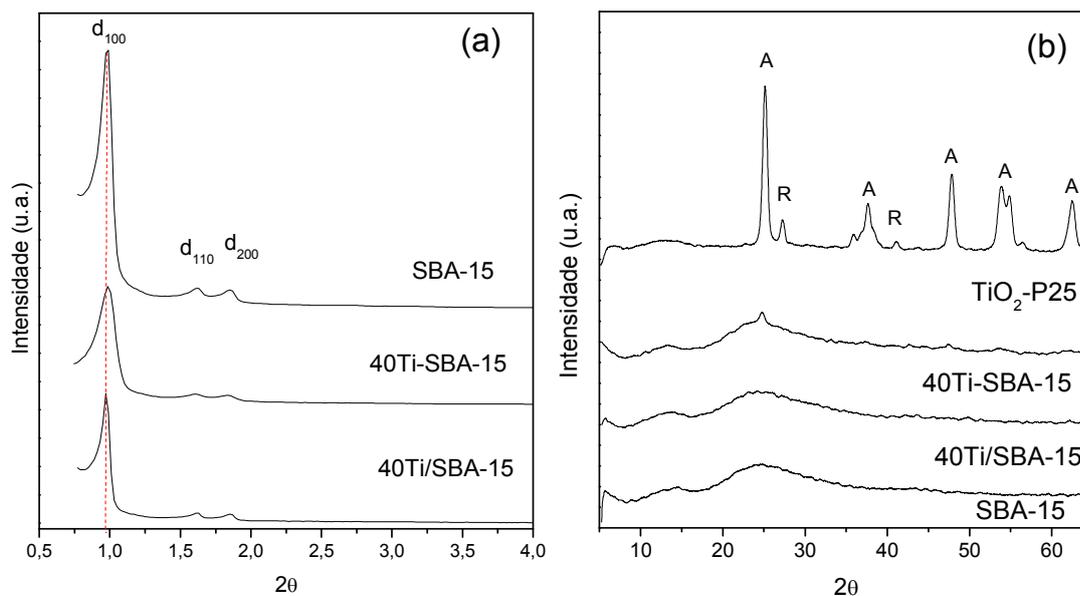


Figura 22 – Difração de raios-X para os fotocatalisadores preparados pelo método de deposição estrutural (40Ti-SBA-15) e impregnação (40Ti/SBA-15) em (a) em baixos ângulos e (b) altos ângulos.

As intensidades dos picos em geral podem estar relacionadas com a quantidade de material existente, mas neste trabalho a intensidade também poderia estar relacionada com as condições de contagem do difratômetro. Segundo Meynen *et al.* (2009) a intensidade dos picos pode quase desaparecer apesar do sistema de poros ordenados estar perfeitamente presente. Portanto, outras técnicas de caracterização são necessárias para avaliar a quantidade de material existente no suporte.

5.3. ANÁLISE TEXTURAL

5.3.1. Fotocatalisadores suportados em HMS

Os resultados da análise textural apresentados na tabela 8, de modo geral, mostram que houve um aumento nas áreas superficiais e uma diminuição do diâmetro de poros em relação ao HMS pura para todas as amostras preparadas pelo método de deposição estrutural, com uma pequena variação nos volumes totais de poros dos fotocatalisadores.

As amostras preparadas por diferentes precursores de titânio apresentaram áreas específicas diferentes entre si. A amostra baseada em isopropóxido apresentou um aumento na área específica devido, provavelmente, a um maior ordenamento da estrutura causado pela incorporação substitutiva do Ti apesar do DRX não mostrar isso. Por outro lado, apesar do Ti não ter sido incorporado nos tetraedros de Si substituindo-o na amostra baseada em butóxido, conforme apresentado nos resultados do DRX, o valor da área específica observada neste fotocatalisador foi o maior dentre todos e poderia ser devido, também, a um maior ordenamento da estrutura do suporte, mas com outra forma de incorporação do Ti. Zhao *et al.* (2010) afirmam que uma melhora na área específica do material mesoporoso após a incorporação de outro metal pode ser devido à substituição dos sítios defeituosos da estrutura mesoporosa pelos metais incorporados.

Nas amostras com maior teor de Ti, 20Ti-HMS-iso e 20Ti-HMS-P25, foi observado que a área específica e o volume total de poros diminuíram em relação as amostras com razão Si/Ti de 40 usando a mesma fonte de titânio. Isto pode ter ocorrido porque com o aumento do teor de Ti as espécies poderiam estar bloqueando parcialmente os poros da estrutura, ou estariam formando outras espécies de Ti, (Gotier *et al.* 1995).

Os resultados das análises texturais para as amostras preparadas pelo método de impregnação, feita com o precursor de isopropóxido de titânio, mostraram que houve uma diminuição da sua área específica em relação ao suporte puro, com diminuição do volume total de poros e diâmetro de poros. Isso nos leva a concluir que *clusters* de TiO_2 ocuparam os poros do material mesoporoso diminuindo suas propriedades texturais. Os catalisadores contendo Pt e Ce também apresentaram áreas inferiores ao suporte com diminuição do volume de poros, mas com um aumento no diâmetro de poros.

Tabela 8 - Análise textural dos fotocatalisadores baseados em HMS

Amostra	Área específica ¹ (m ² /g)	Volume total de poros ² (cm ³ /g)	Diâmetro de poros médios ² (nm)
HMS	778	0,90	3,34
40Ti-HMS-iso	954	0,89	2,72
20Ti-HMS-iso	886	0,85	2,80
40Ti-HMS-P25	963	0,99	2,80
20Ti-HMS-P25	900	0,96	3,10
40Ti-HMS-but	996	0,98	2,73
40Ti-HMS-oxa	881	0,79	2,85
40Ti/HMS	763	0,84	3,26
0,5Pt-40Ti/HMS	682	0,78	3,51
0,5Pt/40Ti-HMS	773	0,80	4,47
40Ce-40Ti/HMS	654	0,80	3,68

¹Método BET e ²BJH

As isotermas de adsorção de N₂ para todas as amostras mostradas na fig.23 são do tipo IV características de materiais mesoporosos de acordo com a classificação da IUPAC. As amostras apresentaram histereses tipo I características de mesoporos cilíndricos com P/P₀ em torno de 0,30 menores que a HMS pura, independente da razão Si/Ti e precursor usados. Estas isotermas confirmam que as estruturas ordenadas dos materiais mesoporosos foram preservadas, (Gontier *et al.*, 1995; Zepeda *et al.* 2008). Este resultado é interessante, principalmente nos fotocatalisadores baseados em P25, pois devido à natureza da fonte de titânio ser uma fase sólida com estrutura definida, quando usada no método de deposição estrutural não rompeu a estrutura do suporte. No caso dos fotocatalisadores baseados em isopropóxido as isotermas de adsorção confirmam o encontrado nos resultados de DRX que apontaram para uma melhora na ordenação.

Além disso, foi encontrada uma distribuição de tamanhos de poros estreitas conforme mostra a fig 23b. Essa distribuição apresentou uma diminuição do tamanho dos poros que, como discutidos nos resultados da

análise estrutural dos fotocatalisadores, pode ter ocorrido por diversos fatores. Fatores que vão desde o aumento da espessura da parede devido à incorporação substitutiva do Ti, até a presença de espécies de Ti nas paredes dos poros. Além disso, não se pode descartar a possibilidade da presença de *nanoclusters* de TiO_2 dentro dos poros da sílica mesoporosa.

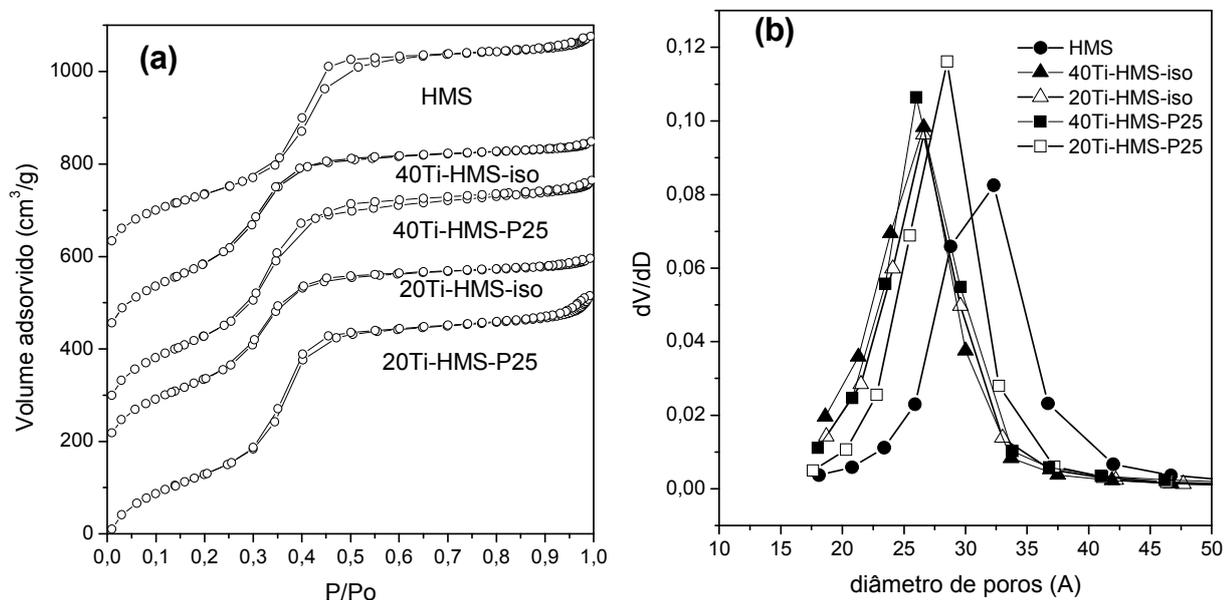


Figura 23 – (a) Isothermas de adsorção de N_2 e (b) distribuição de poros para os fotocatalisadores preparados com razão molar Si/Ti 20 e 40 e com isopropóxido e TiO_2 -P25 comercial incorporados no HMS.

As figuras 24a e 24b mostram as isothermas de adsorção de N_2 e a distribuição de poros, respectivamente, para as amostras baseadas na sílica HMS preparadas por diferentes fontes de Ti. As isothermas de adsorção de N_2 para todas as amostras também são do tipo IV de acordo com a classificação da IUPAC para materiais mesoporosos. Assim, como nos fotocatalisadores anteriores, as histereses são do tipo I com P/P_0 em torno de 0,30 independentemente das fontes de titânio usadas, mas com P/P_0 menores que a HMS pura. Os resultados das isothermas mostraram que o uso das diferentes fontes de titânio não alterou a estrutura ordenada de poros nas amostras, mas o deslocamento da histerese para menor valor de P/P_0 corrobora que a introdução de titânio alterou o diâmetro de poros do material mesoporoso.

Além disso, o volume adsorvido de N_2 em algumas amostras foi menor que em outras, fazendo com que a isoterma ficasse mais achatada, como pode ser visto nas amostras baseadas em oxalato de titânio amônio e isopropóxido de titânio. O butóxido de Ti que é um isômero da família dos alcóxidos teve um comportamento diferente. Segundo Iglesias *et al.* (2010), os alcóxidos se

hidrolisam facilmente e condensam sob condições de síntese em meio básico, o que levaria à formação de um material de estrutura menos ordenada. A fig. 24 b, mostra que a distribuição estreita dos tamanhos de poros e as estruturas bem ordenadas foram preservadas.

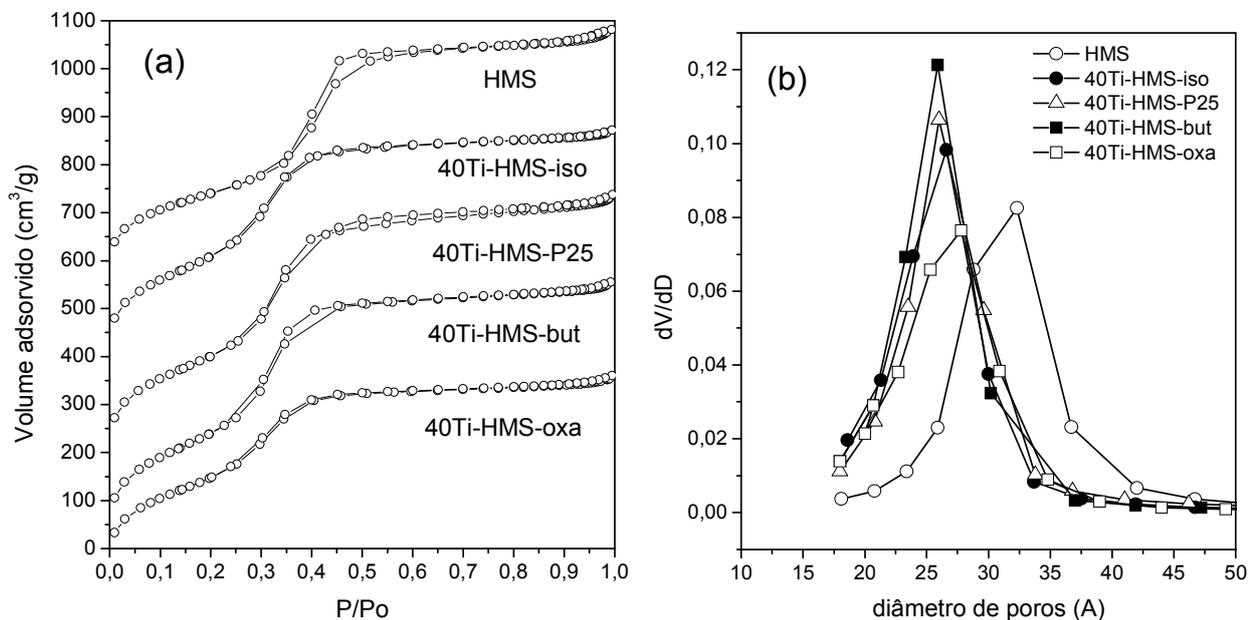


Figura 24 – (a) Isotermas de adsorção de N_2 e (b) distribuição de poros para os fotocatalisadores baseados em HMS preparados com diferentes fontes de titânio e razão molar Si/Ti = 40.

As isothermas para os fotocatalisadores baseados em Ti/HMS contendo Pt e Ce são apresentados na fig. 25. As curvas de adsorção e dessorção de N_2 mostram que a introdução de um baixo teor de Pt e Ce impregnados juntos com o Ti sobre o suporte puro manteve a histerese do tipo I com P/P_0 em torno de 0,35. Já a impregnação de Pt no fotocatalisador 40Ti-HMS preparado previamente pelo método de deposição estrutural apresentou uma histerese diferente das outras amostras que é classificada pela IUPAC como tipo IV com 2 etapas de condensação capilar, uma com P/P_0 em torno de 0,45 que é característico de material mesoporoso e outra em P/P_0 em torno 0,9 que é característico de mesoporosidade textural entre partículas ou macroporosidade.

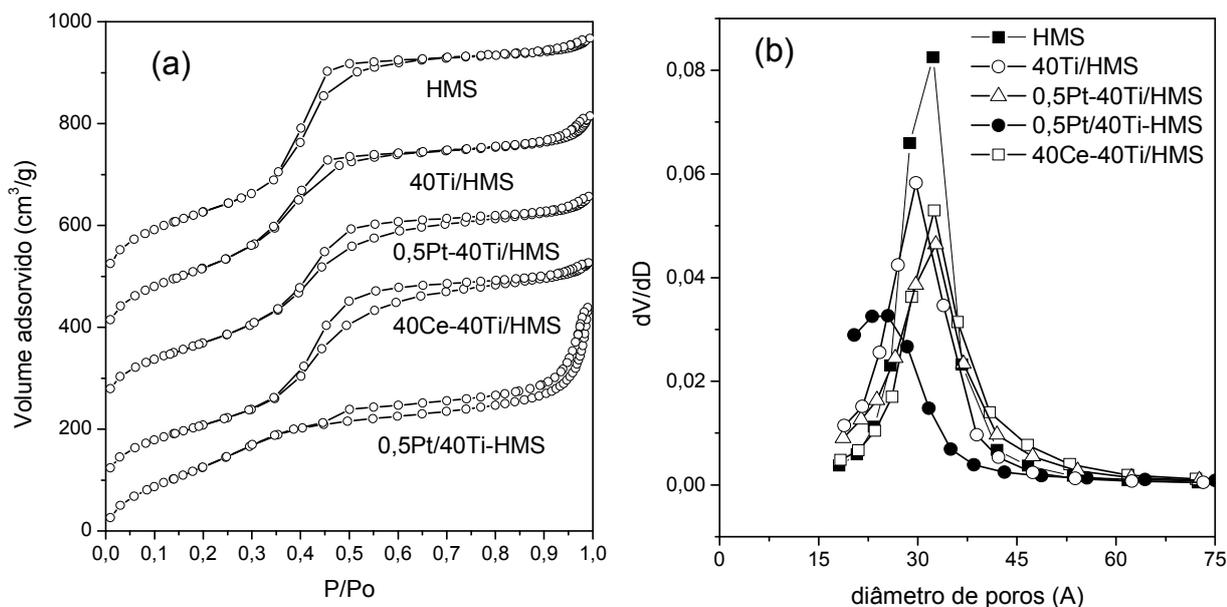


Figura 25 - a) Isothermas de adsorção de N_2 e (b) distribuição de poros para os fotocatalisadores baseados em Ti/HMS preparados por impregnação contendo Pt e Ce.

Em resumo, todas as amostras tiveram as estruturas preservadas, mas diferente dos suportes puros, as histereses das amostras contendo Ti foram levemente diferentes indicando que os canais dos poros não foram idealmente cilíndricos, devido provavelmente, à presença do Ti na sílica mesoporosa, que provocou a deformação dos poros. (Chu *et al.* 2009)

5.3.2. Análise textural baseados em SBA-15

A análise textural, tabela 9, para os fotocatalisadores suportados na sílica mesoporosa SBA-15 com razão molar Si/Ti 40 e 20, e fonte de titânio isopropóxido e P25 apresentaram um aumento nas áreas superficiais que foram maiores para as amostras preparadas com isopropóxido de Ti quando comparadas com as que utilizaram TiO_2 -P25. O diâmetro de poros aumentou levemente para os fotocatalisadores com razão Si/Ti 40 e para a 20Ti-SBA-15-P25. Já a amostra 20Ti-SBA-15-iso apresentou o menor diâmetro de poros. No entanto, o volume total de poros de todos os fotocatalisadores foram maiores quando comparados com a SBA-15 pura, sendo que o fotocatalisador 40Ti-SBA-15-iso apresentou o maior volume total de poros.

O aumento dos valores das propriedades texturais para as amostras preparadas pelo método de deposição estrutural pode estar indicando que houve uma melhora no ordenamento da estrutura com a introdução do Ti na sílica SBA-15 ou houve formação de outras espécies de Ti que não bloquearam os poros,

mas contribuíram para o aumento dessas propriedades. No entanto, os fotocatalisadores que foram preparados por impregnação tiveram uma redução da área específica e nos volume total de poros com leve alteração nos diâmetros de poros, o que indicaria que houve um bloqueio parcial dos poros, sendo característico desse método de preparo.

Tabela 9 – Análise textural para amostras suportadas em SBA-15

Amostra	Área específica ¹ (m ² /g)	Volume total de poros ² (cm ³ /g)	Diâmetro de poros médio ² (nm)
SBA-15	860	0,85	5,76
40Ti-SBA-15-iso	995	1,04	5,82
20Ti-SBA-15-iso	929	0,97	5,61
40Ti-SBA-15-P25	900	0,92	5,81
20Ti-SBA-15-P25	876	0,94	6,01
40Ti/SBA-15	765	0,77	5,75
0,5Pt-40Ti/SBA-15	662	0,76	5,98

¹Método BET e ²BJH

As isotermas de adsorção e dessorção de N₂ para os fotocatalisadores suportados em SBA-15 apresentaram um perfil de isoterma do tipo IV com condensação capilar nítida de histerese tipo I em torno de P/P₀ igual a 0,75, característico deste material. (Chu *et al.* 2009) As amostras contendo Ti apresentaram as mesmas características da SBA-15 mostrando que a estrutura mesoporosa se manteve a mesma, provavelmente devido à pouca ou nenhuma incorporação do titânio na estrutura tetraédrica da sílica.

Os fotocatalisadores 20Ti-SBA-15-iso e 40Ti-SBA-15-P25 apresentaram um aumento de tamanho de poros que foi coerente com os resultados encontrados na análise de DRX que estaria relacionado com a contração da rede.

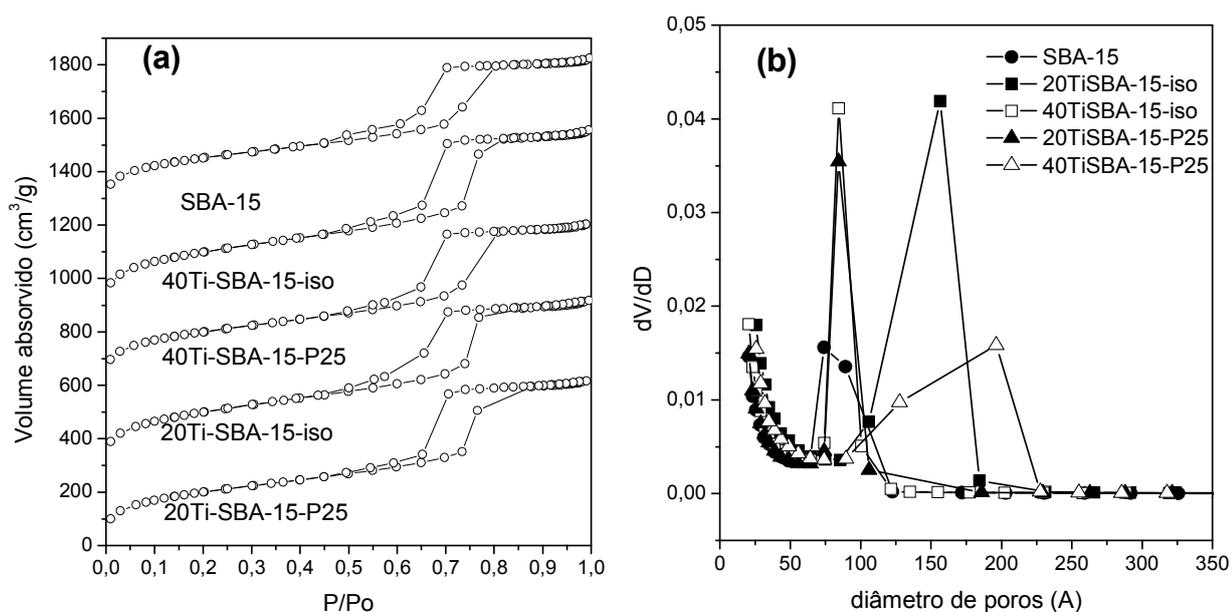


Figura 26 – Isothermas de adsorção de N_2 (a) e diâmetro de poros (b) para as amostras com razão molar Si/Ti 20 e 40.

Os fotocatalisadores contendo Pt e Ti preparados pelo método de impregnação apresentaram as isothermas do tipo IV características e bem semelhantes ao suporte SBA-15 de acordo com o apresentado na fig. 27a. As histereses tipo I foram preservadas e os diâmetros de poros, fig.27b, variaram pouco em relação ao suporte mostrando que a estrutura também foi preservada.

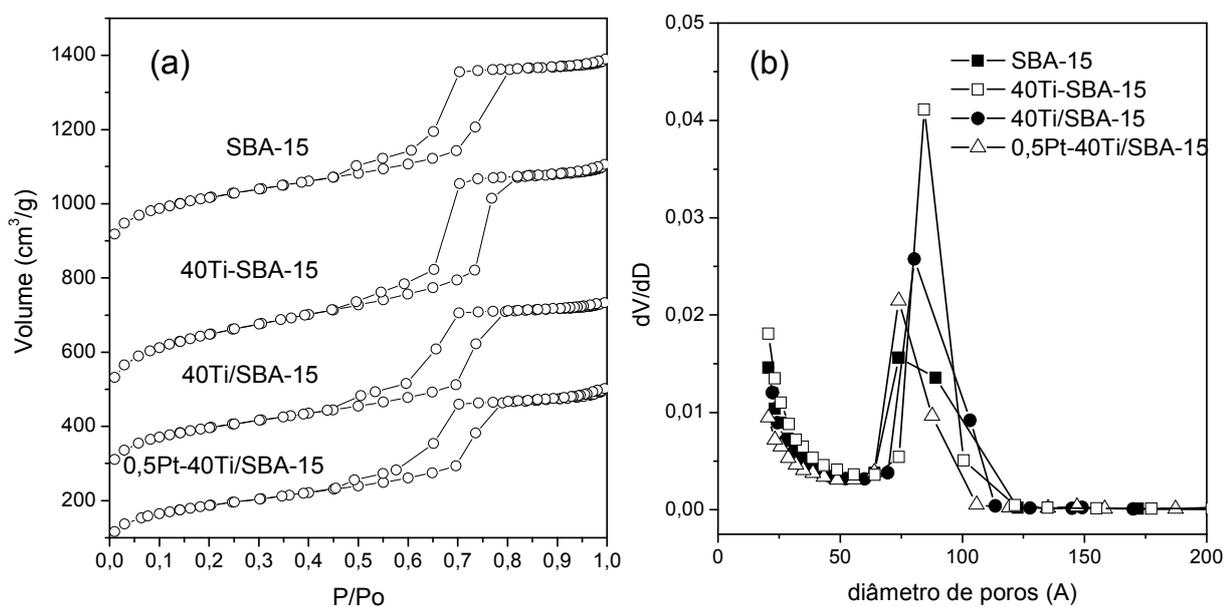


Figura 27 – Isothermas de adsorção de N_2 (a) e diâmetro de poros (b) para as amostras feitas por deposição estrutural, impregnação e Pt.

Os resultados mostraram que a introdução do Ti na sílica SBA-15, aparentemente, preservaram as estruturas e os canais cilíndricos dos poros mais

que na HMS, concordando com as análises de DRX, o que poderia significar a não incorporação de Ti na estrutura.

5.4. Resultados da Análise Termogravimétrica (ATG)

5.4.1. Análise termogravimétrica para HMS

A análise termogravimétrica feita para as amostras contendo TiO_2 com diferentes razões molares incorporadas à HMS são apresentadas na figura 28a. A figura 28b mostra as curvas da derivada (dTG) da ATG, feitas para melhorar a resolução e identificação das perdas de massas mais acentuadas. O suporte HMS apresentou um perda de massa total de 30,4% sendo a 1ª etapa uma perda em torno de 60 °C que corresponde a água de hidratação, a 2ª etapa com pico mais intenso em torno 230 °C que corresponde a principal perda, atribuída à decomposição dos agentes direcionadores de estrutura e uma 3ª etapa, menos intensa em torno de 350 °C atribuída à evaporação residual desses orgânicos ou condensação de grupos silanóis (Si-OH), (Cheng *et al.* 2007). As amostras 40Ti-HMS-iso, 20Ti-HMS-iso e 20Ti-HMS-P25 também apresentaram 3 etapas de perda de massas na faixa de temperatura de 50 a 400 °C, com perda total respectivamente de 34,6%; 36,7% e 39,4%. O aumento das perdas de massas das amostras contendo Ti em relação ao suporte puro é provavelmente devido à decomposição dos precursores na faixa de 150-300 °C usados durante a síntese, pois a perda da 1ª etapa foi em torno de 6% para todas as amostras. As perdas de massa na terceira etapa diminuíram com o uso de precursores de Ti de 6% para a HMS e em torno de 4% para os fotocalisadores que apresentaram essa 3ª etapa de perda de massa.

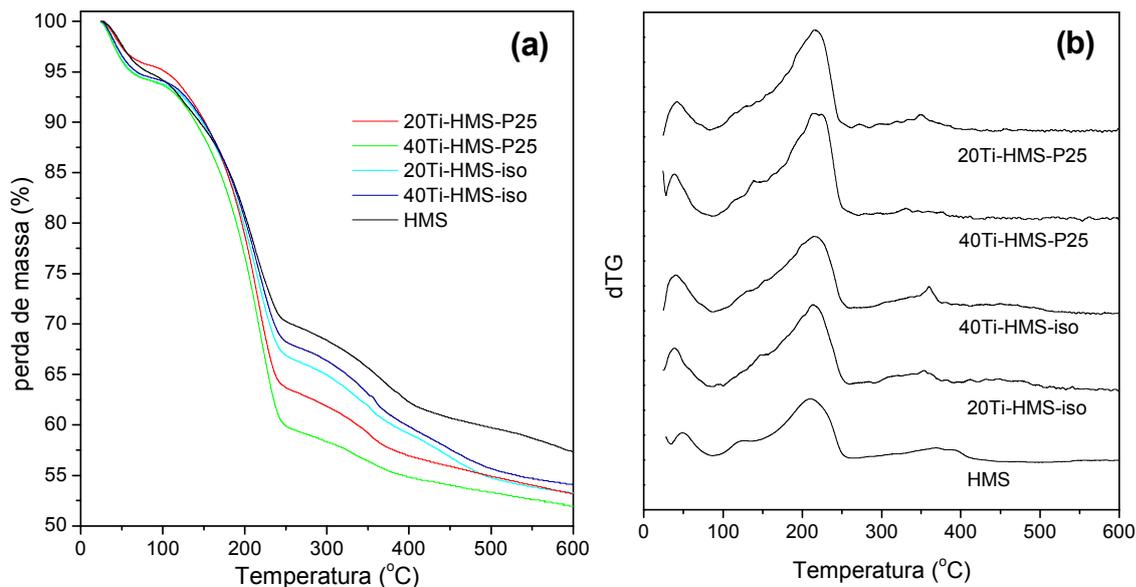


Figura 28 – Gráficos de (a) ATG e sua (b) derivada dTG para amostras com razão Si/Ti diferentes e fontes de Ti diferentes.

As análises termogravimétricas para as amostras sem calcinar preparadas com oxalato de titânio amônio e butóxido de titânio como fontes de titânio são apresentadas na fig.29a e 29b. As perdas de massa ocorreram também, em 3 etapas como o suporte HMS. A perda de massa total para a amostra 40Ti-HMS-but foi de 42% e para a 40Ti-HMS-oxa foi de 31%, mostrando que o aumento de perda de massa na 2^a etapa é do direcionador de estrutura e também da decomposição dos precursores de titânio.

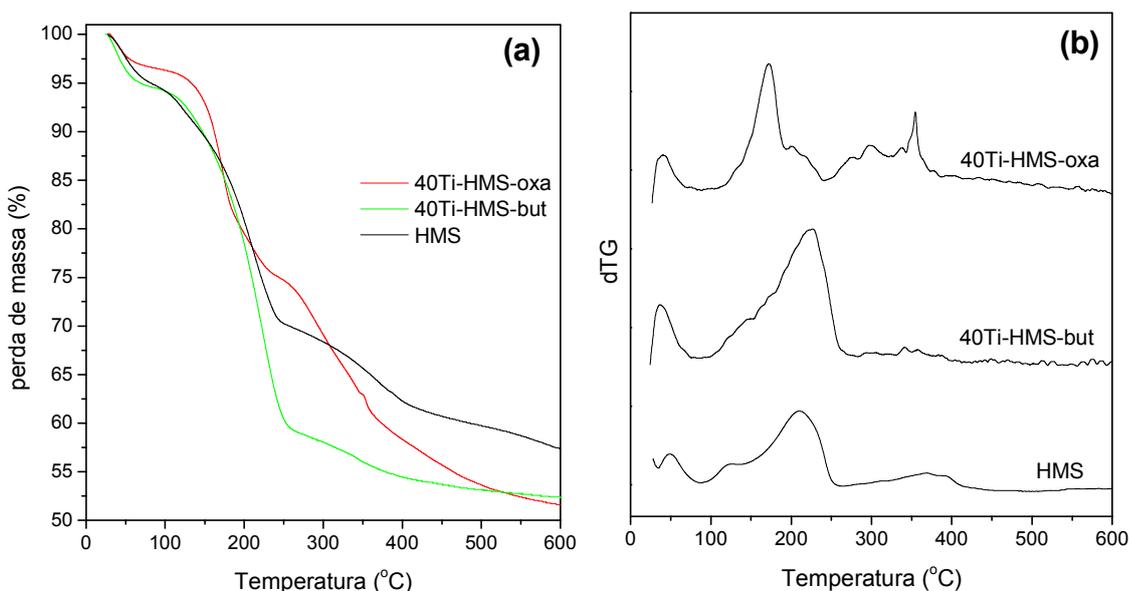


Figura 29 – Gráficos de (a) ATG e sua (b) derivada dTG para amostras com razão Si/Ti=40 e fontes de Ti diferentes.

5.4.2. Análise termogravimétrica para SBA-15

A análise termogravimétrica para as amostras sem calcinar usando a SBA-15 como suporte é apresentado nas figuras 30a e 30b. O suporte SBA-15 sem calcinar apresentou 2 etapas de perdas de massa, totalizando 33%, na faixa de temperatura de 30 a 300 °C. A primeira etapa foi atribuída à decomposição de água adsorvida pelo material e a segunda etapa atribuída à decomposição do agente direcionador de estruturas P123, (Coutinho *et al*, 2007). As amostras 40Ti-SBA-15-iso e 20Ti-SBA-15-P25 apresentaram perdas de massa total aproximadamente de 39% e 37%, respectivamente. A dTG das amostras 40Ti-SBA-15-P25 e 20Ti-SBA-15-iso não foram apresentados aqui por falta de resolução, mas apresentaram perdas semelhantes às respectivas amostras anteriores. Esse aumento de perda de massa dos fotocatalisadores contendo Ti em relação à SBA-15 é devido ao acréscimo da decomposição dos precursores usados como mencionado anteriormente.

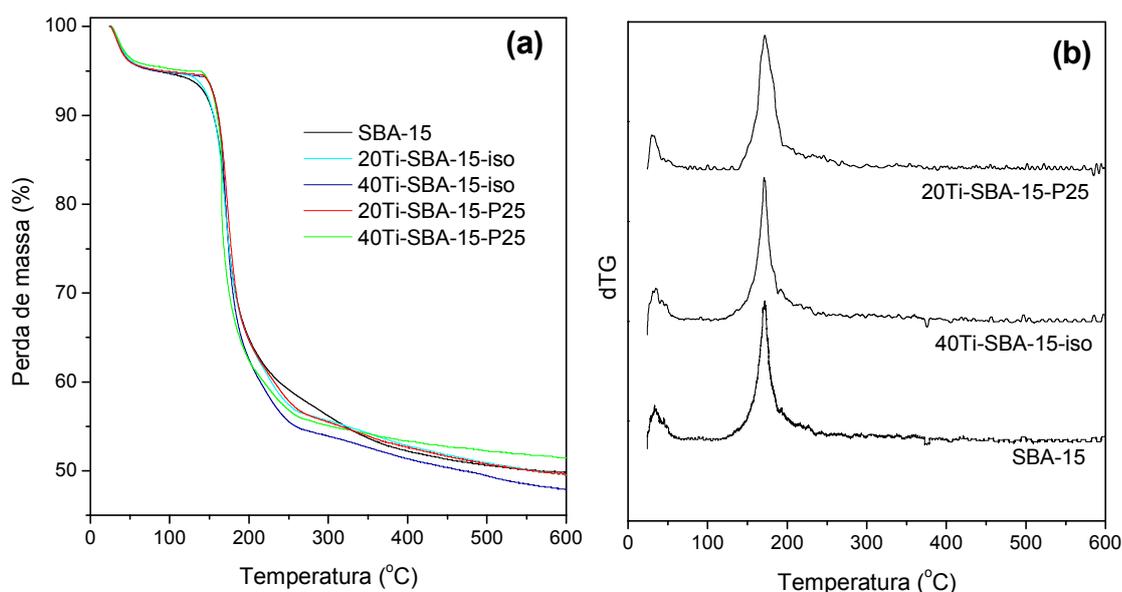


Figura 30 – Gráficos de (a) ATG e sua (b) derivada para amostras suportadas em SBA-15.

Esses resultados garantem que a temperatura de calcinação utilizada neste trabalho foi suficiente para eliminar os agentes direcionadores de estruturas e os precursores de titânio para todos os fotocatalisadores baseados em HMS e SBA-15.

5.5. Análise por Espectroscopia de infravermelho (IV)

Os espectros de infravermelho para os fotocatalisadores calcinados diluídos em KBr 1% p/p são apresentados na fig 31. Todos os fotocatalisadores

apresentaram espectros com bandas características de materiais mesoporosos, mas com intensidades diferentes, trazendo informações sobre a localização das espécies de Ti na estrutura.

5.5.1. Análise de IV para as amostras baseadas em HMS

Nas figuras fig. 31a e 31b são mostradas as faixas espectrais de 400 até 4000 cm^{-1} para todas as amostras no modo transmitância. Em todas foram observadas as bandas com número de ondas em torno de 460, 800, 960, 1081, 1643 e 3465 cm^{-1} . Com o intuito de explicitar melhor algumas bandas, as figuras de 32 a 35 mostram regiões dos espectros da fig.31 no modo absorvância que foram ampliadas e tiveram ajuste da linha base.

As bandas com picos em torno de 460 e 800 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento simétrico e deformação da ligação Si-O-Si. (Hung *et al.* 2013)

Na fig. 31a são apresentadas os espectros dos fotocatalisadores baseados em sílica HMS e com fonte de titânio isopropóxido e P25 com razões Si/Ti de 20 e 40. As bandas em torno de 3465 cm^{-1} e em torno de 1643 cm^{-1} podem ser atribuídas ao estiramento O-H dos grupos silanóis via ligações de hidrogênio, $\nu_{\text{OH}}(\text{Si-O-H})$. Uma banda em torno de 1085 cm^{-1} também foi observada para todos os fotocatalisadores, e em todos os casos com intensidades maiores que a HMS. Esta banda seria atribuída à vibração do estiramento assimétrico e mudanças na deformação do Si-O-Si. (Bohene *et al.* 2011; Lee *et al.* 2001).

A variação na intensidade da banda em 3465 cm^{-1} poderia indicar uma alteração na estrutura da sílica provavelmente devido à presença do titânio. A ampliação desta banda pode ser vista na fig. 32, onde claramente se percebe que as intensidades desta banda nos fotocatalisadores foram diferentes quando comparadas com a intensidade da sílica HMS pura. Nesta figura, também foi observado que nos fotocatalisadores com menores teores de titânio, incorporados durante a síntese hidrotérmica da sílica (Si/Ti = 40), houve uma diminuição da intensidade da banda em 3465 cm^{-1} quando comparada com a sílica HMS pura. Por outro lado, quando o teor de titânio incorporado na HMS foi aumentado, uma maior intensidade desta banda foi observada, sendo mais evidente o aumento da intensidade no fotocatalisador 20Ti-HMS-P25 comprovando a incorporação do Ti à estrutura.

A fig. 32 também mostra que nos espectros dos fotocatalisadores com razão Si/Ti de 20 (maior teor de titânio) houve um aumento na largura da banda em 3465 cm^{-1} o que poderia indicar que neste caso a estrutura da sílica

mesoporosa HMS foi modificada de forma mais pronunciada pela introdução do Ti.

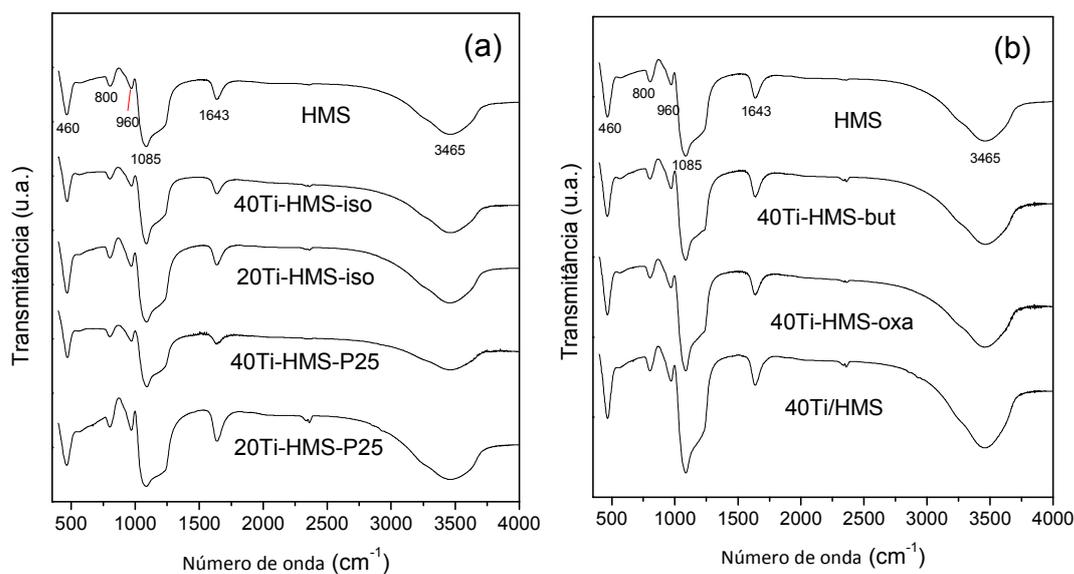


Figura 31 – Espectros de infravermelho para os fotocatalisadores baseados em HMS para (a) diferentes razões Si/Ti, (b) diferentes precursores e métodos de preparo.

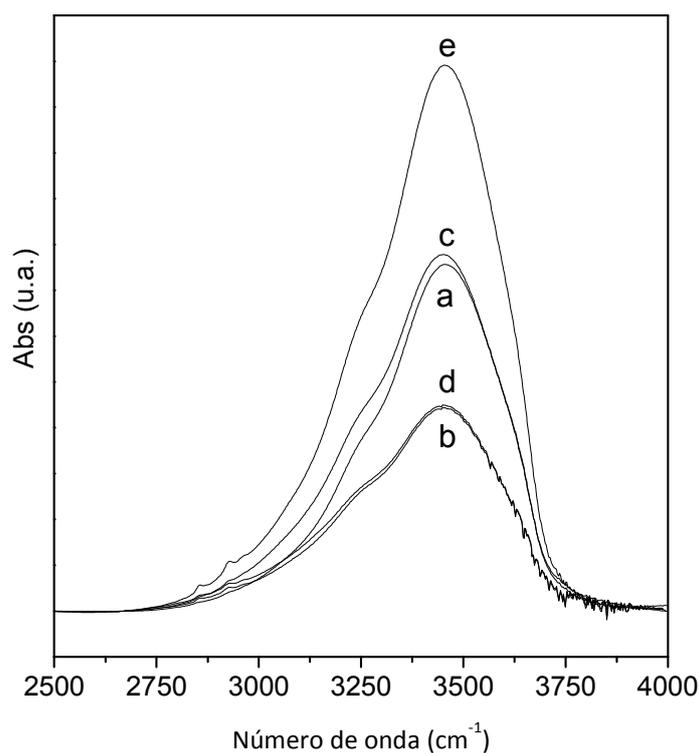


Figura 32 – Regiões dos espectros de infravermelho ampliado na faixa de 2500 a 4000 cm^{-1} para os fotocatalisadores: (a) HMS; (b) 40Ti-HMS-iso; (c) 20Ti-HMS-iso; (d) 40Ti-HMS-P25 e (e) 20Ti-HMS-P25.

As bandas em torno de 800 e 960 cm^{-1} apresentaram diferentes intensidades como pode ser observado na figura 33 que correspondem aos

fotocatalisadores baseados em HMS com diferentes fontes de titânio e razões Si/Ti de 20 e 40.

Segundo Sayari, a banda em 960 cm^{-1} pode ser atribuída à pelo menos 5 tipos diferentes de estiramento: (i) ligações do íon Ti com o grupo SiO_4 ($\text{Si-O}\cdots\text{Ti}$), (ii) grupos titanol (Ti=O), (iii) ligação Si-O dentro dos grupos $\text{O}\cdots\text{H}$, (iv) ligação Ti-O dentro de tetraedros de TiO_4 e (v) ligações Si-O dentro de sítios defeituosos $\text{SiOH}\cdots(\text{OH})\text{Ti}$.

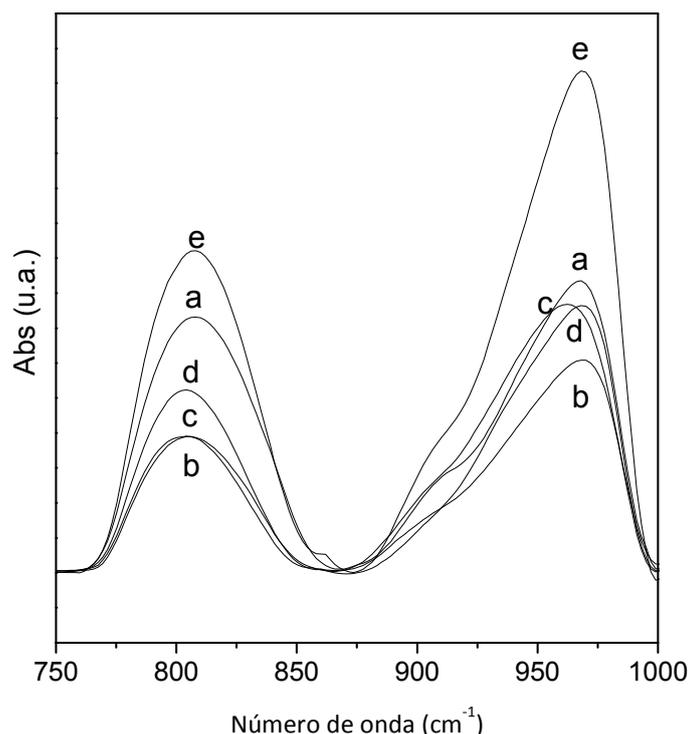


Figura 33 - Região dos espectros de infravermelho ampliado na faixa de 750 a 1000 cm^{-1} para os fotocatalisadores: (a) HMS; (b) 40Ti-HMS-iso; (c) 20Ti-HMS-iso; (d) 40Ti-HMS-P25 e (e) 20Ti-HMS-P25.

Então, como a HMS pura também apresenta esta banda em 960 cm^{-1} , foi preciso observar o aumento da razão entre as intensidades das bandas $960/800\text{ cm}^{-1}$ para saber se o Ti foi incorporado à estrutura da sílica mesoporosa. Pelos resultados mostrados na tabela 10 pode se observar que houve um aumento na razão das intensidades $960/800$ para todos os fotocatalisadores, sugerindo que houve a incorporação do Ti na estrutura da sílica HMS. Resultados muito semelhantes foram observados nos fotocatalisadores baseados em diferentes fontes de titânio e suportados na sílica HMS, onde as mesmas bandas características de uma estrutura de sílica mesoporosa foram observadas, fig. 31b. A banda em 3465 cm^{-1} apresentou uma diminuição para todos os fotocatalisadores quando comparada com a sílica HMS pura, fig. 34. Esta

diminuição pode estar relacionada com a presença do titânio na estrutura e foi mais pronunciada nos fotocatalisadores 40Ti-HMS-iso e 40Ti-HMS-P25.

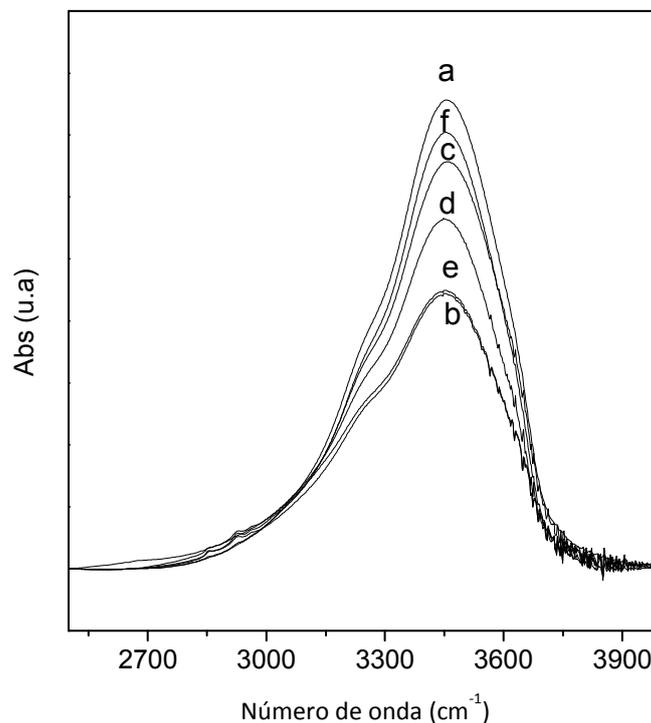


Figura 34 - Região dos espectros de infravermelho ampliado na faixa de 2500 a 4000 cm^{-1} para os fotocatalisadores: (a) HMS; (b) 40Ti-HMS-iso; (c) 40Ti-HMS-but; (d) 40Ti-HMS-oxa e (e) 40Ti-HMS-P25, (f) 40Ti/HMS.

As bandas em torno de 800 cm^{-1} e 960 cm^{-1} para todos os fotocatalisadores preparados por diferentes fontes de Ti e a amostra 40Ti/HMS preparada por impregnação na fig.35, apresentaram um aumento da razão 960/800 entre as intensidades quando comparados com a sílica HMS pura conforme mostrado na tabela 10. No grupo da HMS, o fotocatalisador 40Ti-HMS-but foi o que apresentou a maior razão entre as intensidades das bandas 960/800. No entanto, se observou nitidamente, que a amostra preparada por impregnação não apresentou intensidade diferente do suporte na banda em 960 cm^{-1} , sugerindo que não houve interações dos grupos funcionais do HMS com o Ti, sendo coerente com a natureza deste método de preparo. Mas, devido à diminuição na intensidade da banda em 800 cm^{-1} em relação ao suporte, a amostra 40Ti/HMS apresentou uma razão 960/800 maior que a HMS puro.

Analisando apenas estes resultados de IV não é possível afirmar como estaria incorporado o titânio e quanto deste titânio poderia estar tetraedricamente coordenado, mas é possível afirmar que houve uma modificação na estrutura da sílica. Porém, a partir dos resultados da análise textural se poderia sugerir que parte do Ti, de fato, estaria incorporado substituindo os sítios defeituosos das

ligações Si-O por SiOH...(OH)Ti nos fotocatalisadores preparados por deposição estrutural, confirmando a justificativa exposta anteriormente de que o aumento da área específica para as amostras contendo Ti preparadas por deposição estrutural foi devido ao rearranjo dos sítios defeituosos.

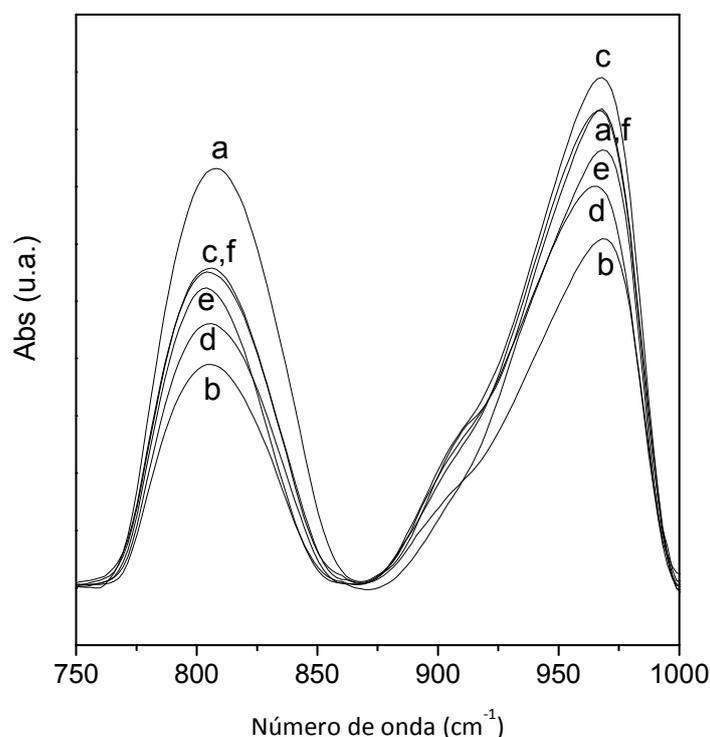


Figura 35 - Região dos espectros de infravermelho ampliado para a faixa de 750 a 1000 cm^{-1} para os fotocatalisadores: (a) HMS; (b) 40Ti-HMS-iso; (c) 40Ti-HMS-but; (d) 40Ti-HMS-oxa e (e) 40Ti-HMS-P25, (f) 40Ti/HMS.

5.5.2. Análise de IV baseados em SBA-15

Os espectros de infravermelho apresentados na fig. 36 para os fotocatalisadores suportados na sílica SBA-15 apresentaram bandas de absorção com número de ondas semelhantes aos encontrados nos fotocatalisadores suportados na sílica HMS. As Bandas em torno de 3450 cm^{-1} e 1647 cm^{-1} também encontradas nestes fotocatalisadores foram atribuídas às interações do grupo silanóis via ligação de hidrogênio $\nu_{\text{OH}}(\text{Si-O-H})$. Um aumento na intensidade da banda em 3450 cm^{-1} foi observado para todos os fotocatalisadores como pode ser visto na fig. 37. Neste caso, o aumento na intensidade desta banda, assim como, seu leve deslocamento para número de ondas menores significaria a presença de mais interações entre os grupos silanóis via ligações de hidrogênio, provavelmente devido à presença do titânio. Isto também poderia estar relacionado à presença de mais sítios defeituosos,

(Bohene et al. 2011). O fotocatalisador preparado por impregnação apresentou a maior intensidade da banda em 3450 cm^{-1} , que indicaria que os grupos silanóis foram influenciados na superfície do fotocatalisador devido ao método de preparação, que se caracteriza pela deposição superficial de titânio sobre o suporte. Isto também descartaria a influência sobre os grupos silanóis por titânio dentro da estrutura. No entanto, não se deve descartar a possibilidade de influência dos grupos silanóis por titânio estrutural, já que também foi observado um aumento na intensidade da banda em 3450 cm^{-1} para os fotocatalisadores preparados por deposição estrutural, onde pela natureza do método é mais provável que algum titânio tenha sido introduzido na estrutura da sílica SBA-15.

As amostras também apresentaram a banda em torno de 1081 cm^{-1} com intensidades maiores e mais largas que a SBA-15 pura, que corresponderiam à vibração do estiramento assimétrico e mudanças na deformação do Si-O-Si.

Apesar do aparente aumento na intensidade da banda em 960 cm^{-1} , a razão entre as intensidades das bandas de 960/800 não apresentou resultados tão significantes, como pode ser observado na tabela 10 para os fotocatalisadores suportados em SBA-15. Quando comparado com a sílica SBA-15 pura, apenas os fotocatalisadores baseados em isopropóxido como fonte de titânio apresentaram um aumento da razão de intensidade 960/800 que poderia ser considerado relevante. Nos fotocatalisadores baseados em fonte de titânio P25 foram observados que com o aumento da razão de Si/Ti=40 para Si/Ti=20 houve um aumento perceptível na razão 960/800. Isto revelaria que nos fotocatalisadores onde houve um aumento desta razão o titânio poderia ter sido incorporado dentro da estrutura da sílica mesoporosa SBA-15, enquanto que aqueles que mostraram um diminuição poderiam ter tido uma influência maior do titânio na superfície do fotocatalisador, o que estaria de acordo com o encontrado no fotocatalisador preparado por impregnação 40Ti/SBA-15.

Por outro lado, segundo Bohene *et al.* 2011 e Hung *et al.* 2013, o titânio depositado por impregnação sobre um material mesoporoso interage mais com os sítios defeituosos na superfície do suporte, o que poderia explicar a leve diminuição na razão 960/800.

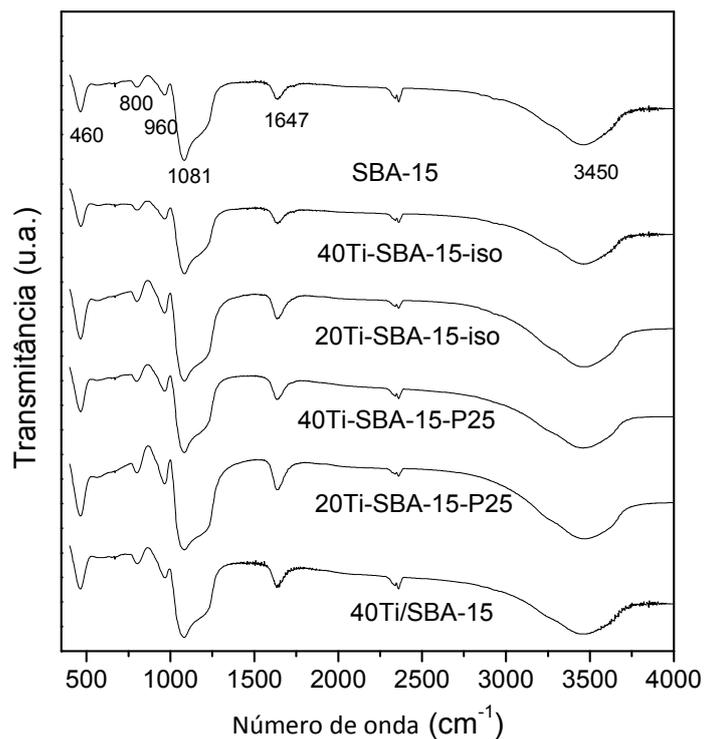


Figura 36 - Espectros de infravermelho para os fotocatalisadores baseados em SBA-15 para diferentes razões Si/Ti, diferentes precursores e métodos de preparo.

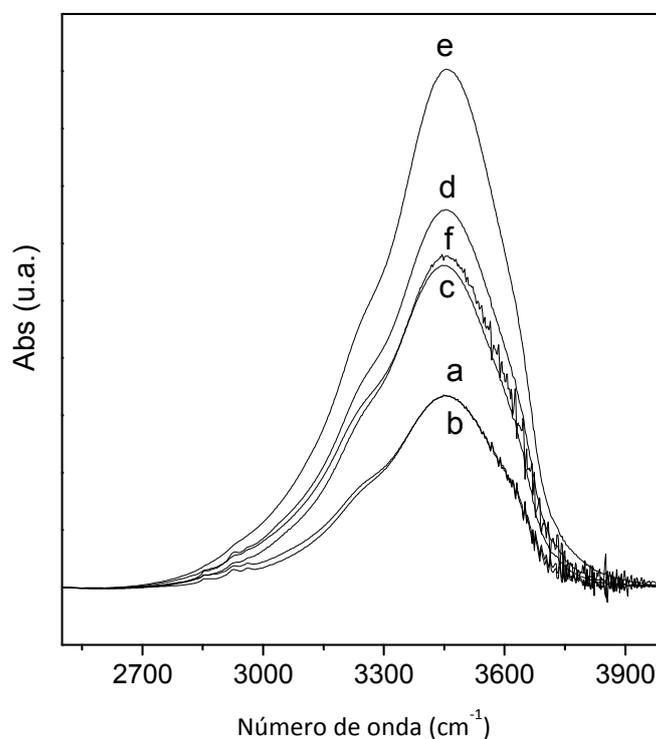


Figura 37 - Região dos espectros de infravermelho ampliado na faixa de 2500 a 4000 cm^{-1} para os fotocatalisadores: a) SBA-15; b) 40Ti-SBA-15-iso; c) 20Ti-SBA-15-iso; d) 40Ti-SBA-15-P25; e) 20Ti-SBA-15-P25 e f) 40Ti/SBA-15.

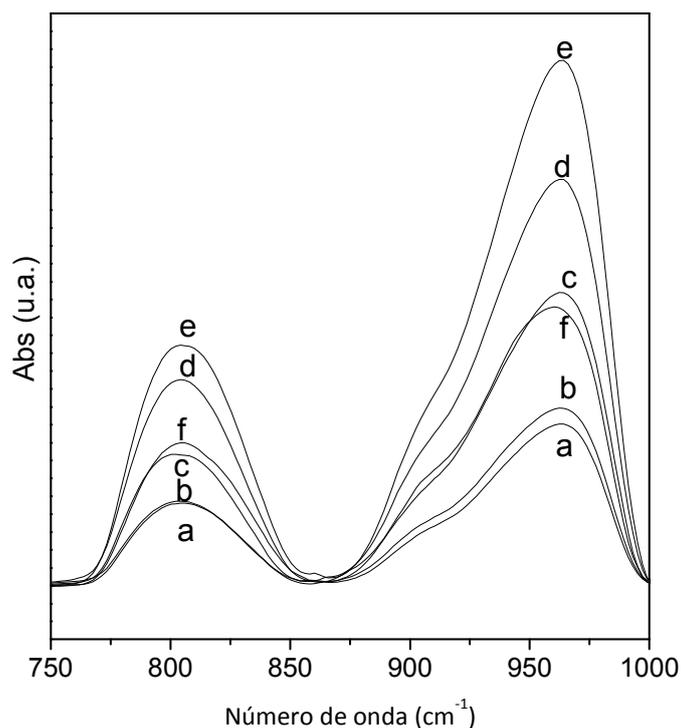


Figura 38 - Região dos espectros de infravermelho ampliados na faixa de 750 a 1000 cm^{-1} para os fotocatalisadores: (a) SBA-15; (b) 40Ti-SBA-15-iso; (c) 20Ti-SBA-15-iso; (d) 40Ti-SBA-15-P25; (e) 20Ti-SBA-15-P25 e (f) 40Ti/SBA-15.

Tabela 10 - Razão entre as intensidades das bandas em torno de 960 cm^{-1} e 800 cm^{-1}

Fotocatalisador	Razão da intensidade das bandas 960/800	Fotocatalisador	Razão da intensidade das bandas 960/800
HMS	1,14	SBA-15	2,05
40Ti-HMS-iso	1,53	40Ti-SBA-15-iso	2,23
20Ti-HMS-iso	1,49	20Ti-SBA-15-iso	2,23
40Ti-HMS-P25	1,48	40Ti-SBA-15-P25	1,96
20Ti-HMS-P25	1,52	20Ti-SBA-15-P25	2,12
40Ti-HMS-but	1,61	40Ti/SBA-15	2,01
40Ti-HMS-oxa	1,52		
40Ti/HMS	1,49		

5.6. Análise de Espectroscopia de Refletância Difusa UV-Vis (DRS)

Os espectros de absorção de UV-Vis dos fotocatalisadores foram determinados para ajudar a entender qual a natureza e o estado de coordenação dos íons Ti^{4+} encontrados na estrutura dos materiais mesoporosos. As bandas foram determinadas pela decomposição dos espectros de cada amostra que se encontram no apêndice 6.2.

5.6.1. Análise de DRS UV-Vis baseados em HMS

Os espectros de DRS UV-vis para as amostras com razão Si/Ti 20 e 40 feitas com o precursor isopropóxido de titânio e TiO₂-P25 da Degussa suportados em HMS são apresentados na fig. 39. Para as amostras 40Ti-HMS-iso e 20Ti-HMS-iso foram encontradas duas banda, uma em torno de 220 nm que pode ser atribuída às transferências de cargas dos átomos de O para Ti⁴⁺ que evidenciam estado de coordenação tetraédrico. E a outra banda em torno de 250 nm – 260 nm, menos intensa, que apareceu como um ombro e indicaria a presença de espécies isoladas de Ti octaedricamente coordenados, Ti-O-Ti. (Zhang *et al.* 1996 e Tuel 1999)

Segundo Jorgensen e Lippard (1970), assim como, Boccuti *et al.* (1989) a existência de Ti (IV) isolado dentro da estrutura de um material mesoporoso é caracterizado por um banda na faixa de 210-230 nm para um ambiente tetraédrico. A banda em torno de 250 nm pode estar associado com a formação oligomérica de TiO₂, com espécies de Ti isolada tetraedricamente coordenado e espécies de TiO₂ octaédricas típicas de TiO₂ mássico, (Iglesias *et al.* 2010). No entanto, bandas em torno de 260 – 270 nm podem ser atribuídas à um ambiente octaédrico com Ti isolados, (Zhang *et al.* 1996). A presença das duas bandas nos fotocatalisadores baseados em isopropóxido revela que a incorporação do Ti dentro da estrutura parece ter favorecido a espécie Ti na forma tetraédrica e octaédrica ao mesmo tempo.

Por outro lado, as amostras que usaram TiO₂-P25 como precursor de Ti, apresentaram bandas com comprimentos de ondas maiores que as amostras preparadas com o precursor isopropóxido de Ti. Em ambas as amostras foram identificadas as bandas com ombros em torno de 270 nm e acima de 300 nm. Os ombros em torno de 270 nm poderiam ser atribuídos á espécies isoladas de Ti octaedricamente coordenado na matriz do material mesoporoso, como já mencionado. E o ombro acima de 300 nm indicaria a presença de TiO₂ mássico. Segundo Jung (2008) e Busuioc *et al.* (2007), as bandas acima de 300 nm seriam devido à absorção de *clusters* de TiO₂ ou devido à cristalitos de titânia na forma anatásio dentro dos mesoporos da sílica, respectivamente.

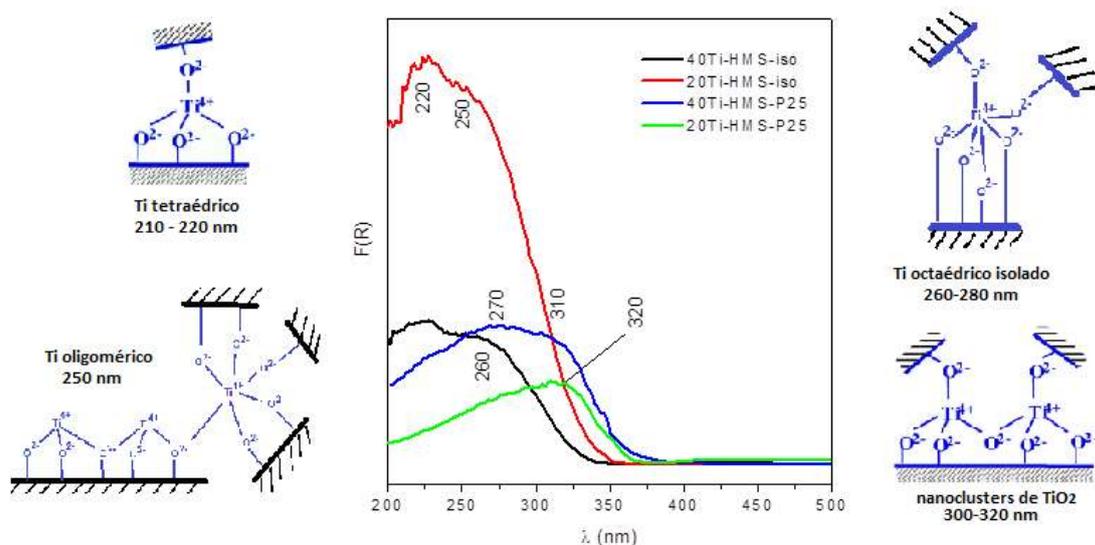


Figura 39 - Espectros de DRS UV-Vis para amostras com razão Si/Ti 20 e 40 suportadas em HMS.

Para Capel-Sanchez *et al.* (2000) as bandas de absorção entre 280-300 nm seriam devido aos átomos de Ti em coordenação octaédrica, os quais se encontram bem distribuídos e com tamanhos de partículas menores que 5 nm.

Estes resultados foram coerentes com a estratégia do trabalho. A presença de Ti tetraédrico nos fotocatalisadores onde foi usado como fonte de Ti um reagente que foi dissolvido em etanol e foi adicionado à mistura durante o processo hidrotérmico de síntese da sílica mesoporosa é coerente quando comparado com a ausência desta espécie tetracoordenada no fotocatalisador onde foi usado TiO_2 puro. Espécies octaédricas de Ti caracterizadas pelas bandas em torno de 260-280 nm não estão bem definidas e poderiam ser íons de Ti com concentração relativamente alta no gel durante a síntese, o qual poderia ter interferido um pouco na ação direcionadora do agente direcionador de estrutura, mudando a força iônica do meio resultando na formação de espécies de Ti não incorporadas aos tetraedros, mas sim em espécies de Ti em ambiente octaédrico, Jung *et al.* (2008). No entanto, Chen *et al.* (2012), afirmam que estas espécies octaédricas estariam também isoladas, assim como, as espécies tetraédricas, mas a grande diferença é que a coordenação octaédrica introduz uma diminuição na banda proibida e uma capacidade de absorver a radiação com menor energia.

A presença de *clusters* de TiO_2 nos fotocatalisadores baseados em P25 é coerente, já que o TiO_2 quando adicionado ao processo de síntese hidrotérmica manteve sua estrutura. As bandas em 270 e 310 nm encontradas no fotocatalisador com menor teor de Ti (40Ti-HMS-P25) poderiam ser devido à

dissolução de espécies de Ti a partir do TiO_2 puro incorporado durante a síntese. Com o aumento de Ti esta migração parece não ser favorecida, o que está de acordo com o mencionado por Iglesias *et al.* (2010) que com o aumento do teor de Ti a presença de material coordenado octaedricamente característico de TiO_2 é predominante.

O teor de Ti nos fotocatalisadores baseados em isopropóxido de Ti parece não influenciar tanto nos tipos de bandas formadas tanto quanto influenciou nos fotocatalisadores baseados em P25. A maior diferença foi observada no ombro em torno de 270 nm que foi mais definido no fotocatalisador com menor teor de Ti.

As energias das bandas proibidas poderiam ser calculadas a partir dos resultados de DRS através do modelo Kubelka-Munk extrapolando a curva tangente de absorvância do pico até cruzar o zero no eixo da abscissa ou também pode também ser determinada pelo método Tauc plot. No entanto, como estes resultados são experimentais, eles não são precisos ou não são possíveis de serem calculados. (Murphy, 2007). Neste trabalho essas bandas de energia não foram calculadas porque as amostras apresentaram diferentes espécies de TiO_2 e apresentariam uma energia de banda proibida irreal. Por exemplo: a amostra 20Ti-HMS-iso apresentou 2 picos, usando o método de extrapolação apresentaria uma banda em torno de 320 nm (3,87 eV) e outra banda em torno de 350 nm (3,54 eV). Já se a banda fosse determinada pelo método Tauc plot, a energia da banda proibida seria feita considerando um único pico em torno de 375 nm (3,27 eV) que é característico de TiO_2 mássico. Sendo assim, para que não se cometa erros grosseiros, o que podemos afirmar é que de acordo com os resultados apresentados as energias das bandas dos fotocatalisadores apresentados são maiores que a espécie TiO_2 mássica a medida que absorvem energia em comprimentos de ondas menores que a espécie anatásio de TiO_2 .

Os espectros de DRS UV-Vis na fig. 40 para as amostras preparadas com diferentes precursores e suportadas em HMS mostraram que a amostra 40Ti-HMS-oxa apresentou uma banda intensa em torno de 210 nm e um pequeno ombro em torno de 270 nm. Já as amostras 40Ti-HMS-iso e 40Ti-HMS-but apresentaram uma banda em torno de 220 nm, assim como, ombro em torno de 260-280 nm. Todas as amostras aparentam ter um ombro acima de 300 nm, mas no caso do fotocatalisador 40Ti-HMS-but a banda foi mais larga com um aumento no deslocamento sugerindo que esta fonte de Ti não favoreceu a incorporação das espécies de Ti.

Baseado nestes resultados se poderia concluir que, para os fotocatalisadores analisados, houve a introdução do Ti dentro da estrutura, tanto na forma tetraédrica como octaédrica. A presença, quase que exclusiva, de espécies isoladas de Ti tetraédrico no fotocatalisador baseado em oxalato indica que grande parte do Ti foi incorporado na matriz do material mesoporoso. Por outro lado, a presença de um ombro em torno de 320 nm, encontrado no fotocatalisador baseado em butóxido de Ti, revelou a possível presença de *clusters* de Ti na forma de TiO_2 , mas com tamanhos muito pequenos que não foram identificados por DRX. Estes pequenos *clusters* de TiO_2 , segundo Tuel *et al.* (1999) poderiam se encontrados nas paredes da sílica do material mesoporoso, causando uma menor dispersão do Ti sobre a HMS nessas amostras.

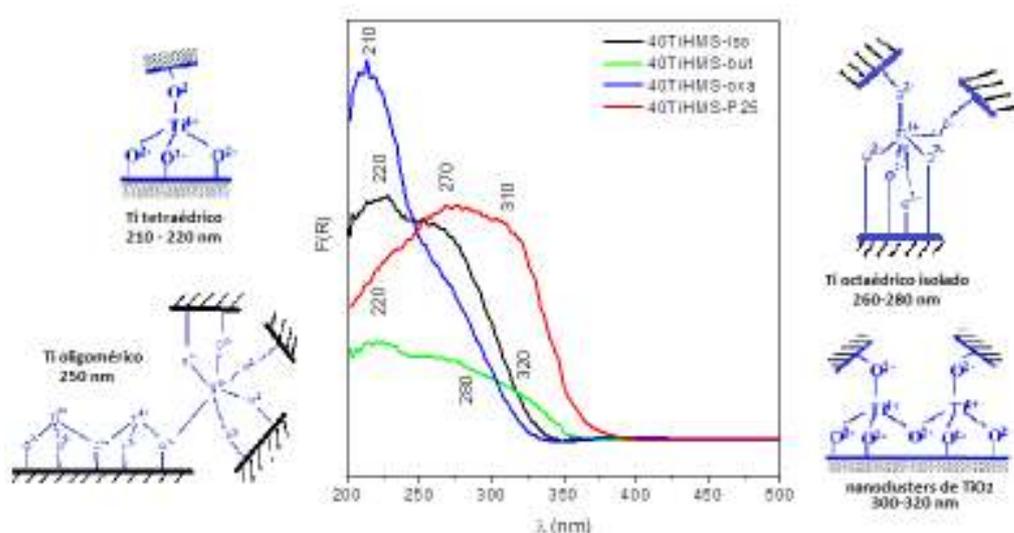


Figura 40 - Espectros de DRS UV-Vis para os fotocatalisadores preparados por diferentes precursores.

5.6.2. Análise de DRS UV-Vis baseados em SBA-15

Os espectros de DRS para os fotocatalisadores de Ti suportados em SBA-15 são apresentados na fig. 41. Todas as amostras apresentaram uma banda larga com pico em torno 250 nm e um ombro em torno de 300 – 320 nm.

De acordo com o discutido anteriormente, esses resultados mostram que provavelmente o titânio não formou ligações Ti-O-Si na matriz do material mesoporoso, pois essas bandas são atribuídas às ligações Ti-O-Ti coordenados octaedricamente. Pelos resultados observados é possível concluir que há, aparentemente, mais de um tipo de espécies de Ti, uma espécie com oligômeros de Ti isolados com coordenação tetraédricas e octaédricas isolado com banda em torno de 250 nm e outra espécie formada por *clusters* da forma TiO_2 com

banda acima de 300 nm. Estes *clusters* de TiO_2 poderiam estar dentro da estrutura da sílica mesoporosa SBA-15 favorecendo mudanças estruturais na rede como visto nos resultados de DRX. Também é possível que estes agregados de átomos se encontrem nos poros da SBA-15.

A partir destes resultados poderia ser concluído que houve certa coerência entre as espécies de Ti planejada e a encontrada nos fotocatalisadores. A princípio se pretendia incorporar Ti tetraedricamente coordenado na estrutura da sílica mesoporosa SBA-15, e para alcançar esse objetivo é melhor usar um precursor ou uma fonte de titânio que possa ser dissolvida no processo hidrotérmico de preparação da sílica. O uso de isopropóxido de titânio deveria ter favorecido a incorporação do Ti na estrutura da SBA-15, no entanto, não foi observada banda correspondente à espécie tetracoordenada de Ti. Apesar disso, foram encontradas evidências de Ti isolado octaedricamente coordenado.

A largura na banda observada nos fotocatalisadores baseados em isopropóxido de Ti indicaria que houve uma distorção do ambiente octaédrico e foi mais pronunciado na amostra 40TiSBA-15-iso. Teoricamente, esta distorção deveria estar relacionada com uma contração na rede da sílica. Já no caso das amostras baseadas em P25 a presença de *clusters* comprovariam que o TiO_2 sólido usado durante o processo hidrotérmico de preparação da sílica permaneceu como óxido não destruindo a estrutura mesoporosa da sílica, provavelmente por estar em quantidades muito baixas. No entanto, as evidências de Ti isolado octaedricamente coordenado comprovariam que parte deste Ti migraria para a rede da sílica, mas mantendo um ambiente octaédrico.

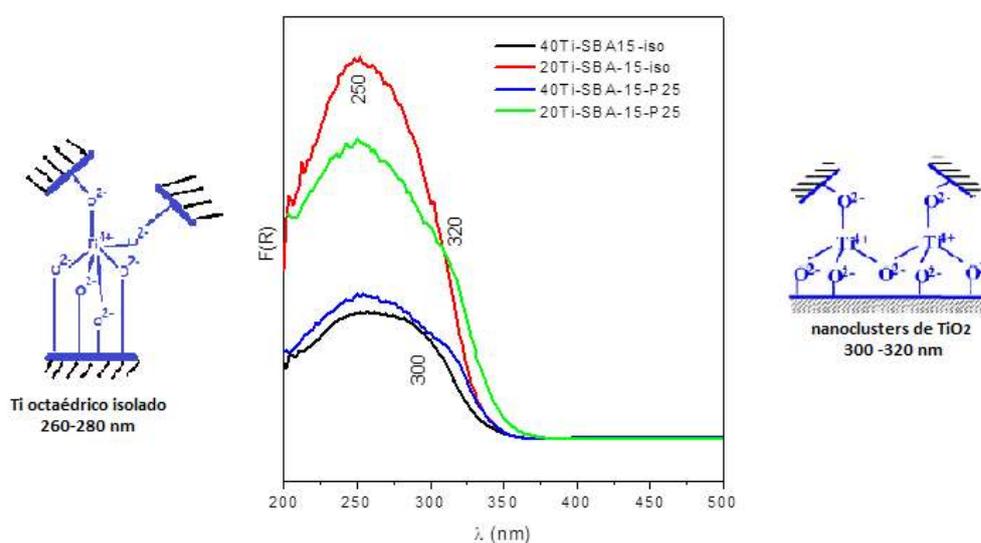


Figura 41 - Espectros de DRS para amostras preparadas com razão Si/Ti 20 e 40 suportadas em SBA-15.

5.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias de MEV mostradas nas figuras 42 e 43, correspondem à HMS pura e a amostra 40Ti-HMS-iso, respectivamente. Na primeira, fig.42, foram observados aglomerados de partículas com uma morfologia uniforme e com formato hexagonal característico da sílica mesoporosa HMS pura, (Guo *et al.* 2009). Quando titânio foi introduzido na sílica foram observados aglomerados irregulares com morfologia heterogênea, fig. 43. Estes resultados são coerentes com o encontrado na DRX e DRS UV-Vis já que eles corroboram que o titânio adicionado durante a síntese hidrotérmica da sílica foi incorporado na rede e sua presença é também refletida na morfologia dos fotocatalisadores vista na microscopia eletrônica de varredura.

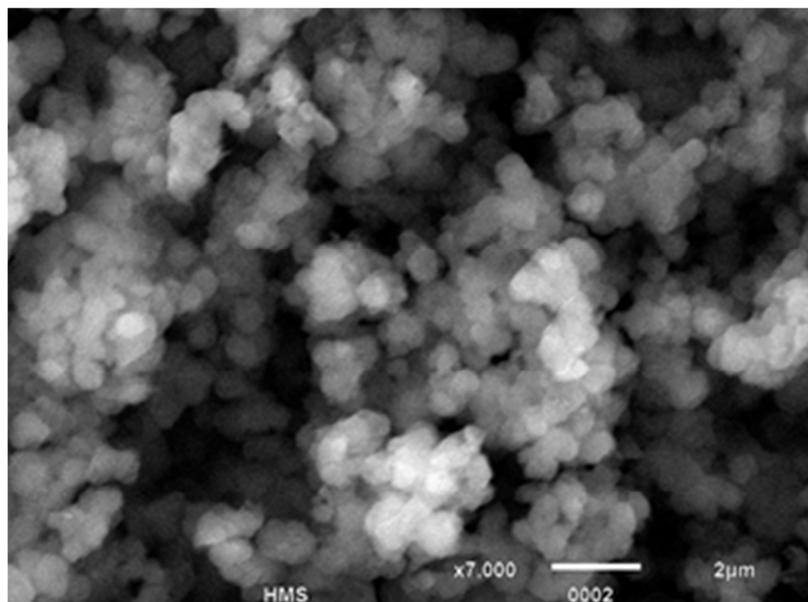


Figura 42– Micrografia de MEV do suporte HMS.

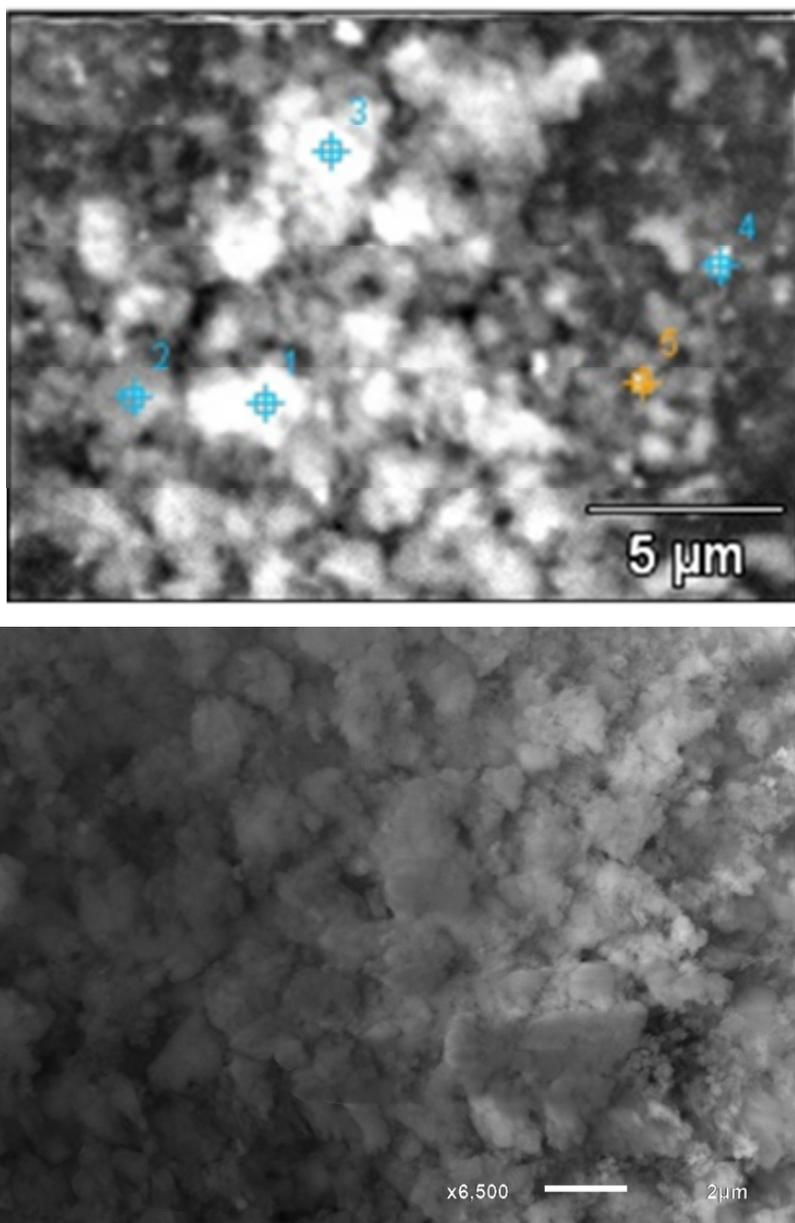


Figura 43 - Micrografias de MEV com EDS para o fotocatalisador 40Ti-HMS-iso.

A análise de EDS feita em pontos aleatórios dos aglomerados da amostra 40Ti-HMS-iso, fig. 43, mostra como resultados, fig.44, espectros com picos correspondentes ao silício e oxigênio com elevada intensidade o que é coerente com a natureza química do fotocatalisador baseados em tetraedros de SiO_4 . Nos espectros de EDS foi, também, observado um pico de baixa intensidade correspondente ao titânio em todos os pontos analisados. Em alguns casos a intensidade deste pico é muito pequena, mas é coerente com o teor de titânio incorporado no fotocatalisador e apresentado na análise química. A presença aleatória de titânio nos pontos selecionados pela análise por EDS confirma que

neste fotocatalisador o titânio se encontra bem disperso. A presença de picos de carbono é devido ao filme de carbono usado no preparo das amostras.

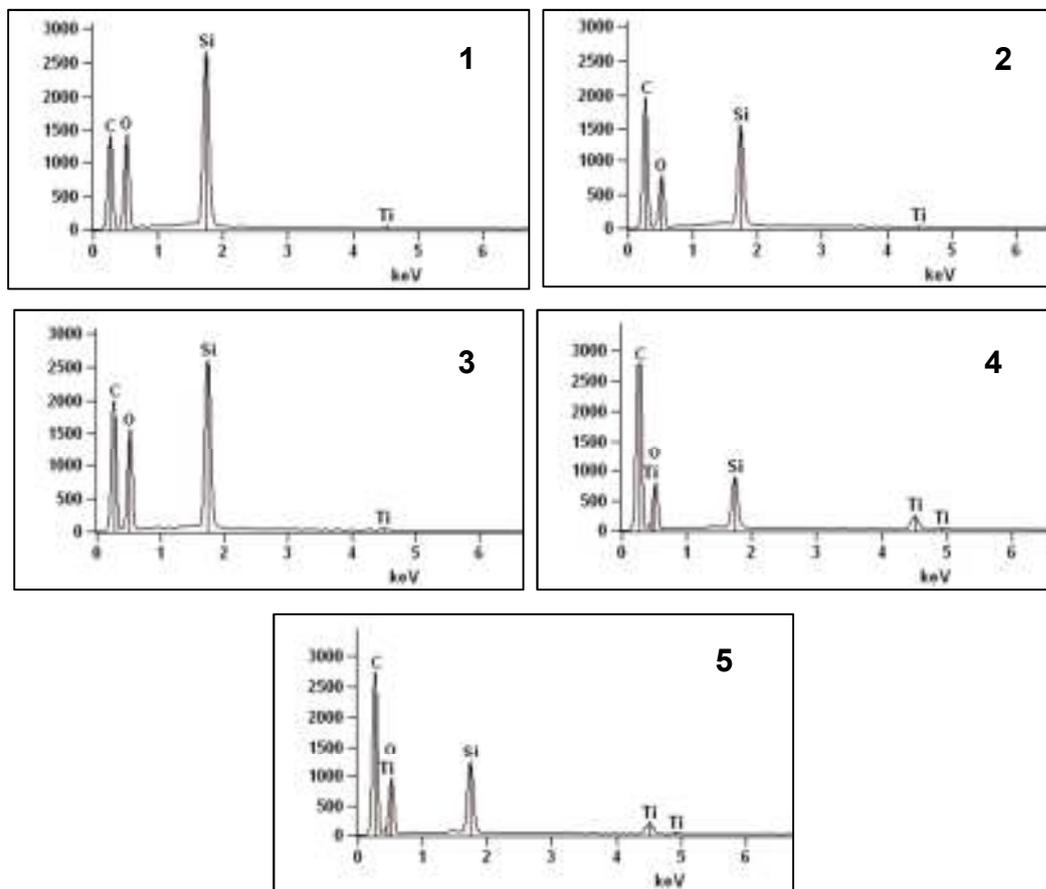


Figura 44 - Espectros EDS do fotocatalisador 40Ti-HMS-iso para as regiões 1 a 5.

A fig. 45 apresenta aglomerados de partículas com morfologias irregulares para o fotocatalisador baseado em 40TiHMS-oxa. As micrografias desta amostra são semelhantes à apresentada para a amostra 40Ti-HMS-iso (fig. 43) e permite concluir que a morfologia da sílica HMS muda quando titânio é adicionado durante o processo de síntese hidrotérmico da sílica. Como foi verificado pelas outras técnicas de caracterização o titânio foi incorporado na estrutura da sílica, tanto na forma tetraédrica, como octaédrica, e apesar de ter sido usado teores baixos de titânio sua presença modifica a morfologia da sílica. O espectro de EDS mostrado na figura 46 confirma a presença de titânio neste fotocatalisador.

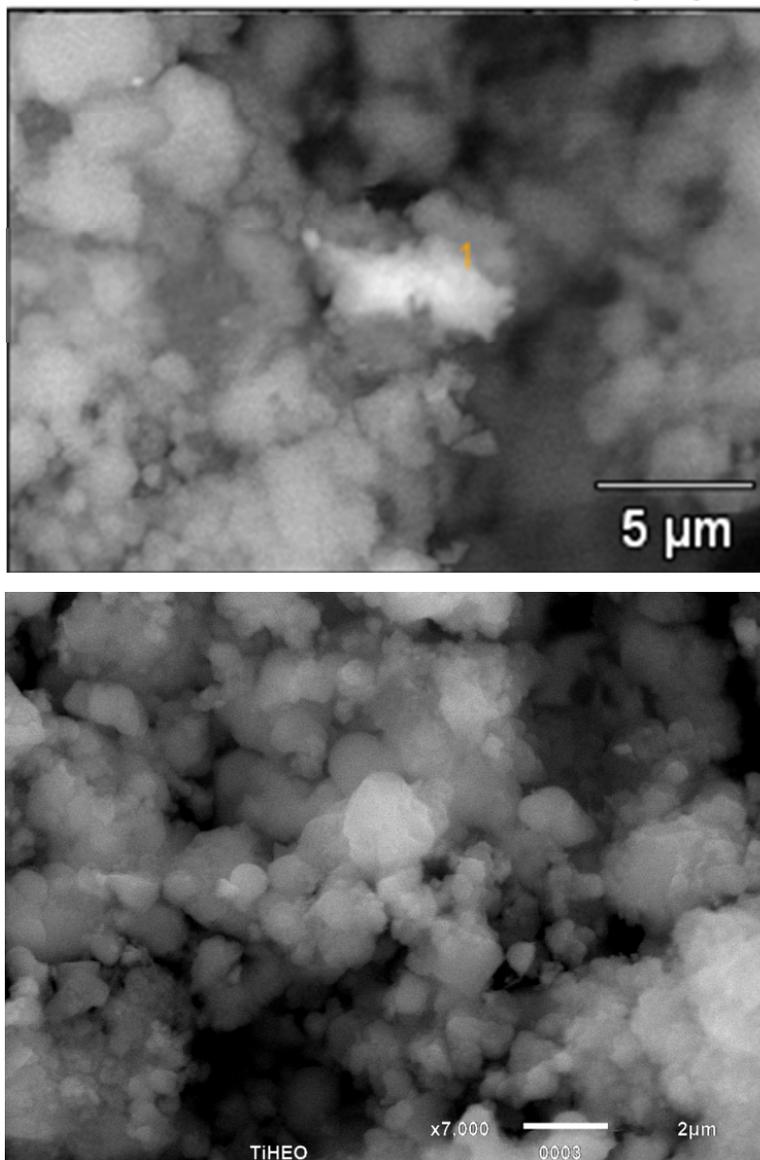


Figura 45 -Micrografias de MEV para o fotocatalisador 40Ti-HMS-oxa.

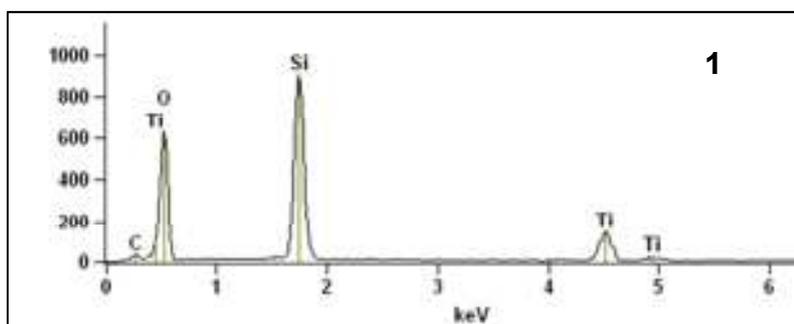


Figura 46 - Espectro EDS do fotocatalisador Ti-HMS para a região 1 da fig 45.

A fig. 47 apresenta a micrografia de MEV para a sílica SBA-15 pura com uma mistura de partículas regulares e aglomerados irregulares de formas hexagonais com grãos pequenos, menores que 1 µm, característico desse

material mesoporoso, (Poltowicz *et al.* 2009). Quando titânio foi adicionado à síntese da SBA-15 a morfologia foi semelhante àquela obtida para a sílica HMS, como pode ser visto na fig. 48. Nesta micrografia pode ser observado um aglomerado de partículas com aspectos irregulares semelhantes aos encontrados nos fotocatalisadores de Ti suportados em HMS. A análise da composição por EDS mostrou espectros com composição também semelhante ao encontrado nos fotocatalisadores anteriores. Picos característicos de silício e oxigênio correspondentes à estrutura do material mesoporoso SBA-15 (SiO_4) e picos correspondentes ao titânio confirmam a presença do metal nos pontos escolhidos aleatoriamente e analisados por EDS.

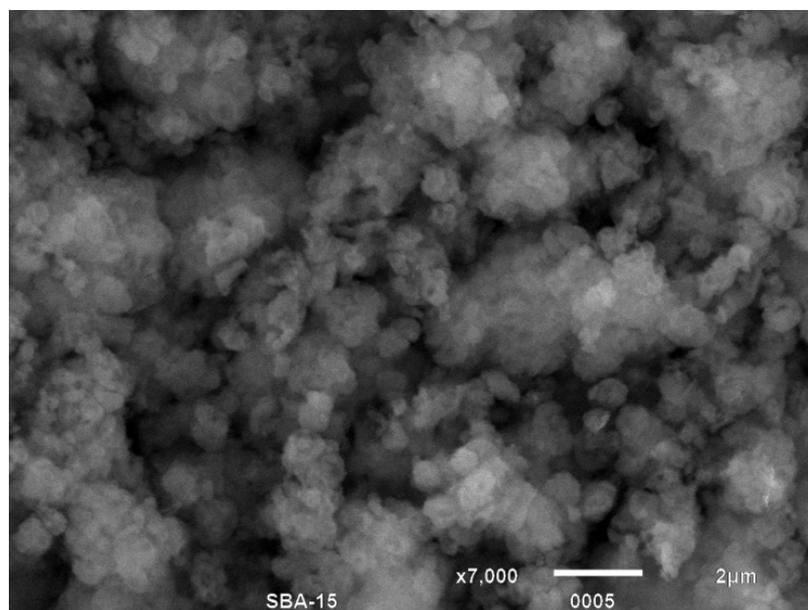


Figura 47 - Micrografia de MEV da sílica SBA-15 pura.

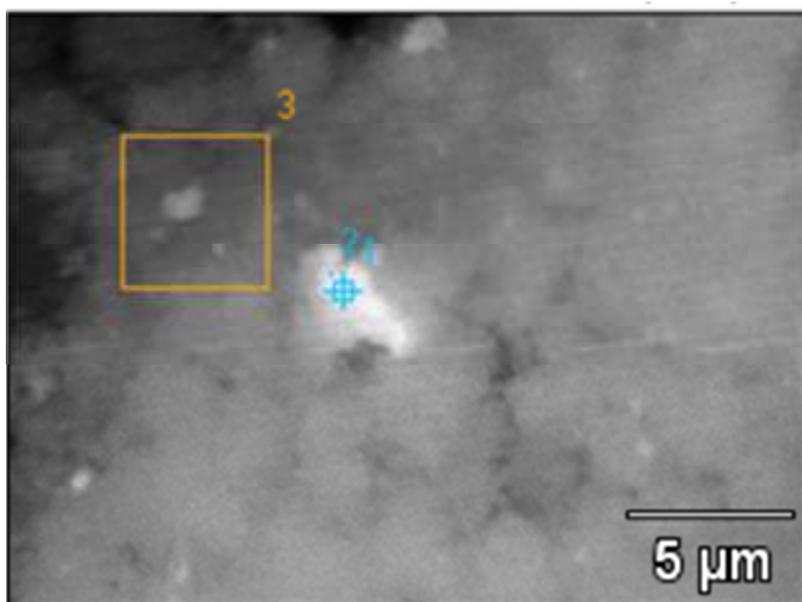
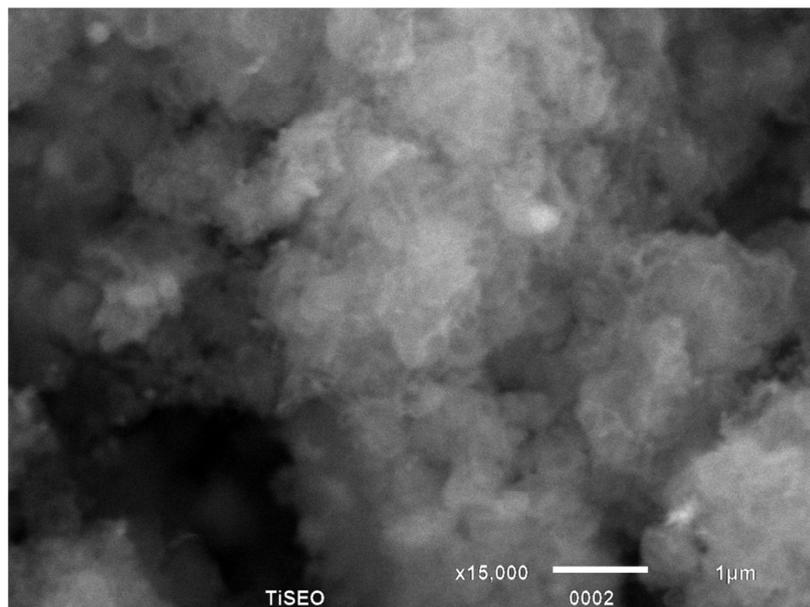


Figura 48 - Micrografia de EDS para o fotocatalisador 40Ti-SBA-15-iso.

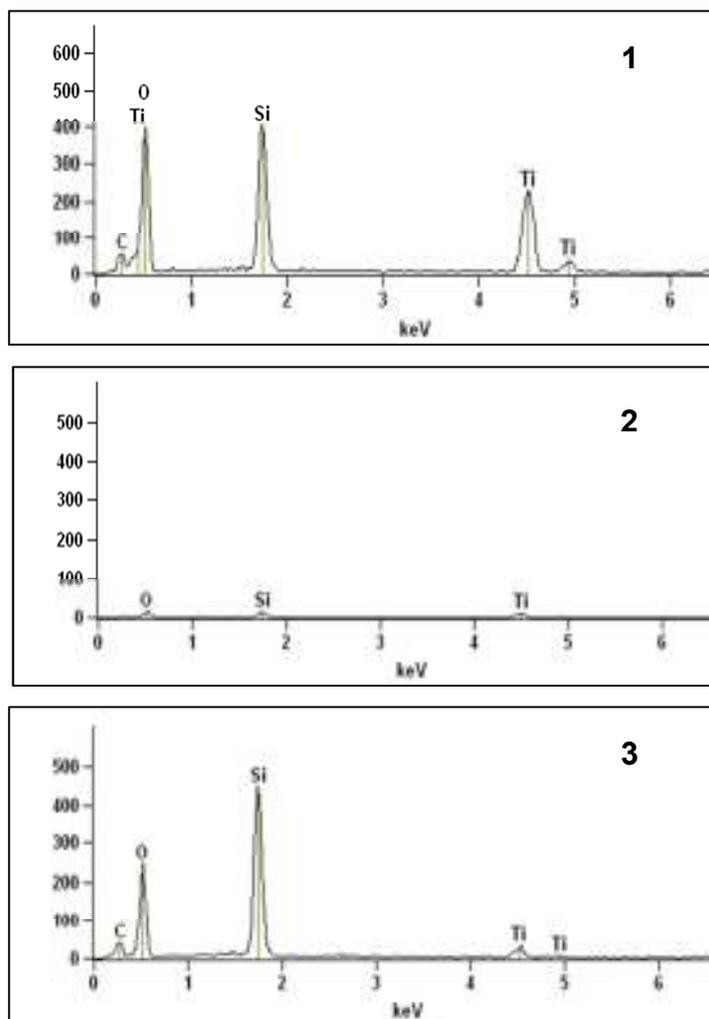


Figura 49 - Espectros de EDS do fotocatalisador 40Ti-SBA-15 para as regiões 1,2 e 3.

A fig. 50 mostra duas micrografias do TiO_2 -P25 puro. Na primeira micrografia foi observada uma partícula de aspecto esponjoso e morfologia irregular. A segunda micrografia é uma região ampliada, e se verificou, nitidamente, a textura esponjosa que na realidade está formada por um enorme aglomerado de partículas.

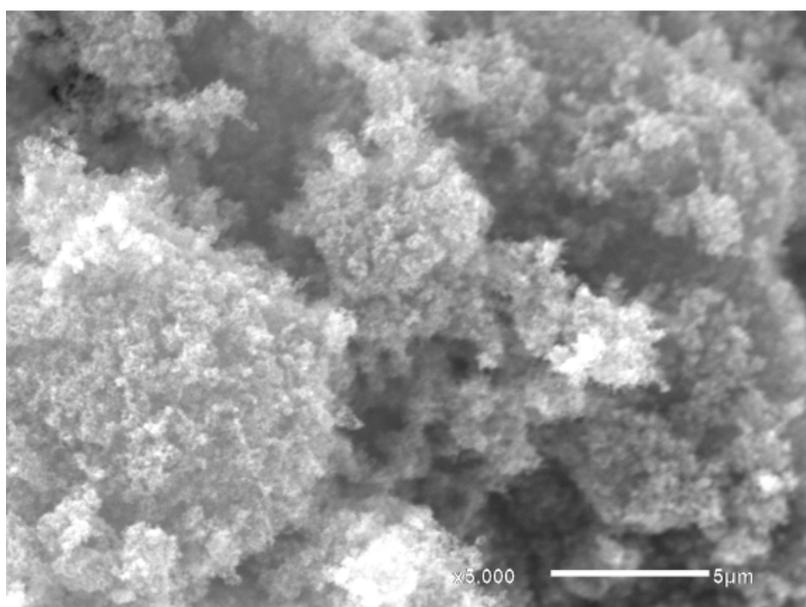
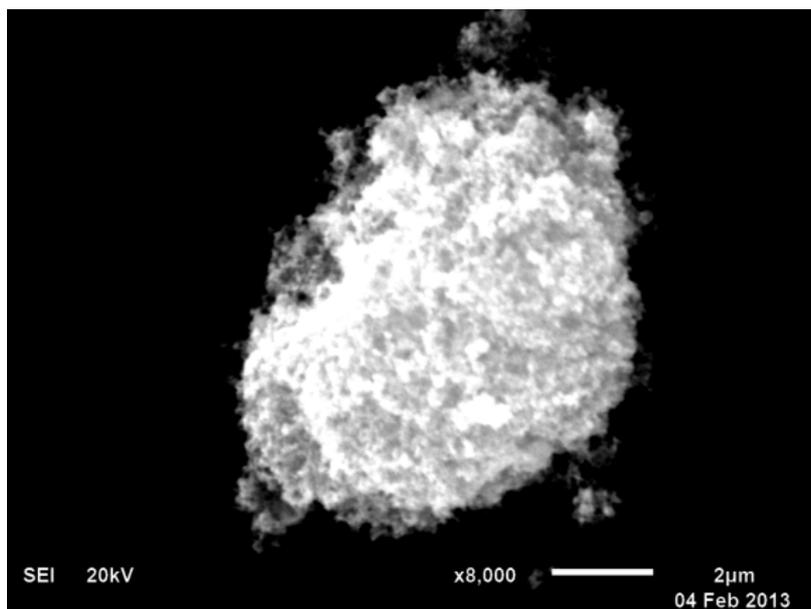


Figura 50 – Micrografias de MEV para a amostra TiO₂-P25.

5.8. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Para uma análise morfológica mais detalhada foram realizadas fotografias por microscopia eletrônica de transmissão nos fotocatalisadores suportados nas sílicas HMS e SBA-15. Na fig. 51A-F são apresentadas micrografias do fotocatalisador 20Ti-HMS-iso. Nestas imagens foram observados aglomerados de partículas como formato oval ou arredondadas com tamanho entre 100 e 300 nm que corresponderiam ao suporte mesoporoso HMS, fig. 51A. A ampliação de diversas regiões desta imagem permitiu verificar que as partículas apresentaram uma textura mesoporosa característica deste material, fig. 51B-D. Os mesoporos regulares, fig. 51 C, podem ser observados claramente como pontos mais claros dentro das partículas do aglomerado, conforme o encontrado por Montesinos-Castellanos e Zepeda (2008). Podem também ser observados os canais dos mesoporosos na imagem da fig. 51D. No entanto, apesar da dificuldade de identificar aglomerados, partículas ou *clusters* de TiO_2 , a fig. 51E mostra que na região da análise microscópica apresentada foi possível identificar que os pontos mais escuros de nanopartículas com tamanhos em torno de 12 nm corresponderiam aos nanoclusters de TiO_2 . O padrão de difração de raios-X de MET apresentado na fig.51F que foi realizado numa região da fig.51E, apresentou pontos claros característicos de materiais policristalinos com tamanhos de cristalitos tão pequenos que não foram possíveis de ser identificados por DRX.

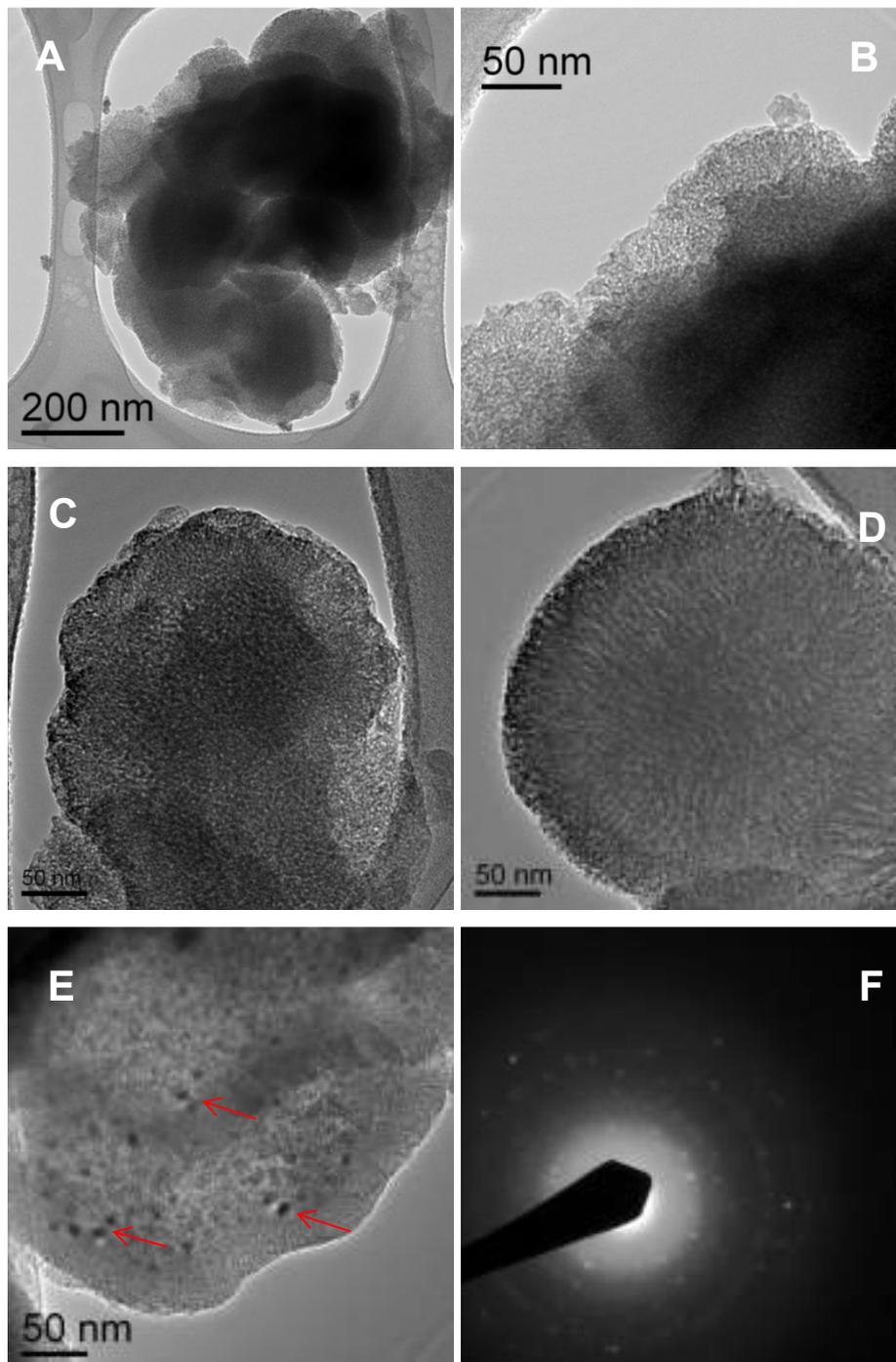


Figura 51 – Micrografias de MET para a amostra 20Ti-HMS-iso (A - E) e F, o padrão de difração de uma região da fig. 51E.

A análise morfológica por microscopia eletrônica de transmissão do fotocatalisador baseado em P25 como fonte de titânio e suportado na sílica HMS também mostrou a presença de aglomerados de partículas com tamanhos entre 50 e 200 nm, mas com formatos irregulares, fig. 52A. Não foram encontradas partículas com formas arredondadas como no fotocatalisador baseado em isopropóxido de Ti. Ampliações de diversas regiões deste aglomerado

mostraram que estas partículas apresentaram textura característica de material mesoporoso (sílica HMS), fig. 52B, 52D e 52E. Em outras palavras, os mesoporos foram identificados pelos pontos ou pequenas regiões mais claras observadas dentro de cada partícula da sílica. Apesar de ter sido usado como fonte de titânio, o TiO_2 -P25, não foram encontradas partículas deste óxido nas imagens mostradas abaixo, fig. 52C a fig. 52F.

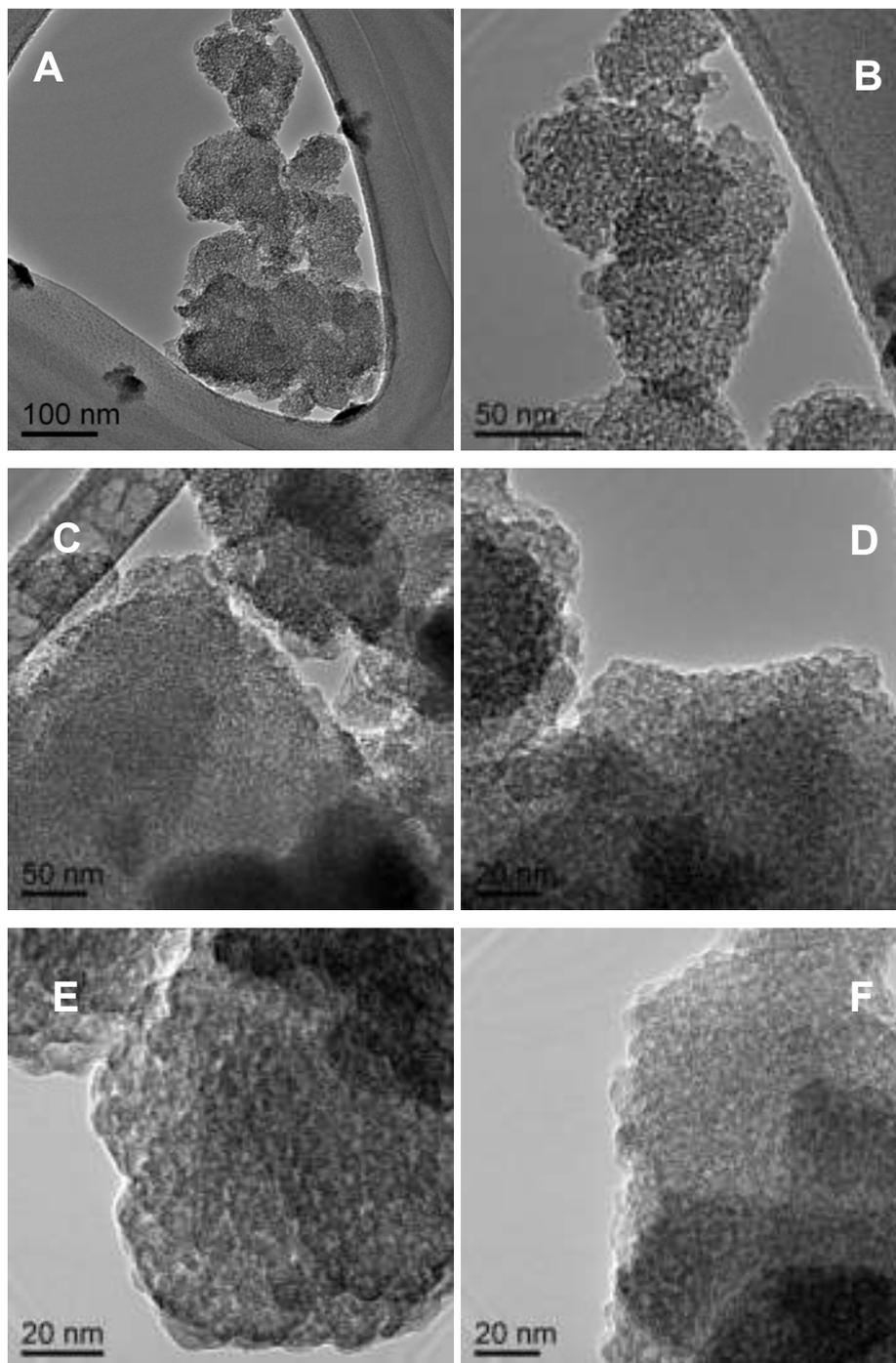


Figura 52 - Micrografias de MET para o fotocatalisador 20Ti-HMS-P25.

As micrografias do fotocatalisador de Ti impregnado sobre a superfície da sílica mesoporosa HMS apresentou aspectos interessantes, fig. 53A-D. Inicialmente, aglomerados de partículas maiores foram observados na fig. 53A. Estas partículas corresponderiam à sílica HMS. Ampliações de distintas regiões destas partículas confirmaram a textura mesoporosa da sílica HMS, fig. 53C e 53D. A morfologia destas partículas não apresentou as características arredondadas observadas anteriormente, no entanto, a morfologia não foi tão irregular como a observada no fotocatalisador baseado em P25. Esta morfologia pode ser devido ao método de preparação. O uso do pistilo durante o processo de espalhamento da solução de titânio sobre a massa de suporte puro pode ter quebrado algumas partículas maiores ou criado algumas irregularidades devido ao atrito, fig. 53B.

Por outro lado, apesar da natureza do método de preparação, não foram observadas aglomerados de partículas ou partículas dispersas de TiO_2 sobre o suporte, fig. 53C e 53D. Este resultado pode ser incoerente com o esperado, mas é coerente com o observado na DRX onde não foram observados picos da fase oxidada de Ti devido ao baixo percentual inserido na síntese.

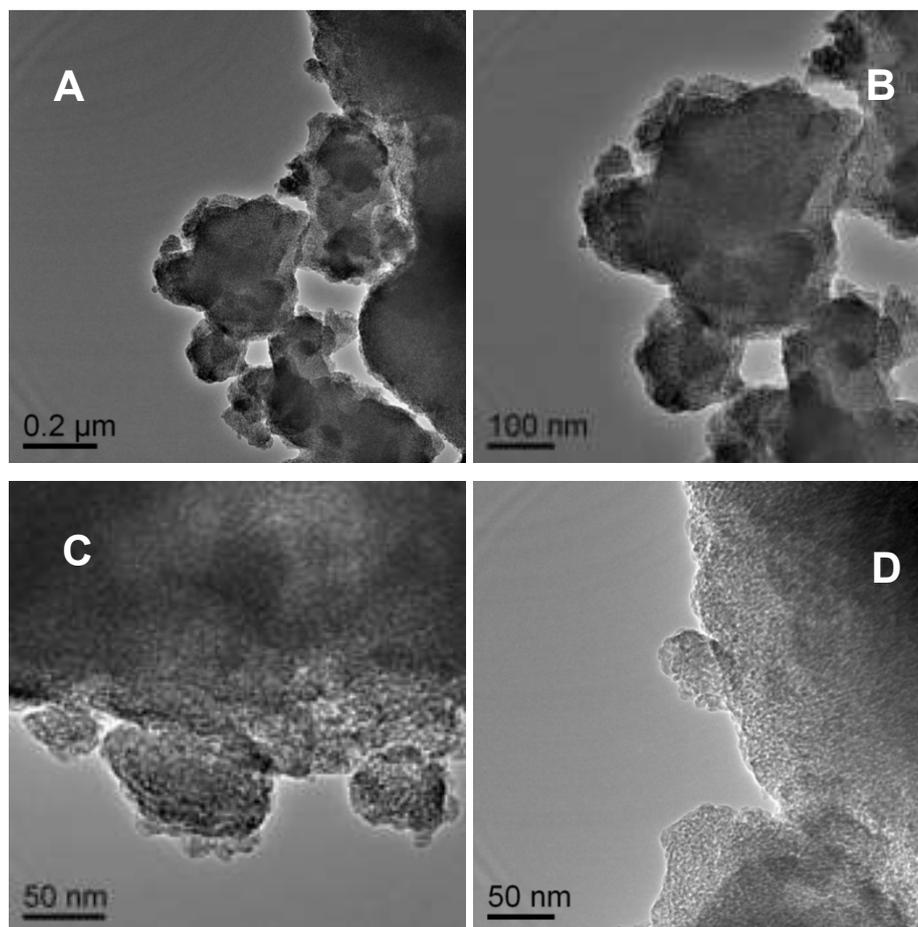


Figura 53 - Micrografias de MET para o fotocatalisador 40Ti/HMS.

Para uma melhor análise morfológica dos fotocatalisadores de titânio suportados na sílica SBA-15, foram realizadas as micrografias deste material puro cujas imagens são mostradas na fig. 54A-D. Nesta figura são apresentadas imagens ampliadas de partículas deste material onde pode se observar claramente os canais mesoporosos em regiões ampliadas das partículas da sílica SBA-15, fig. 54A, 54B e 54D. Além disso, pode também ser observada na micrografia da fig. 54C, uma vista aparentemente frontal destes canais confirmando sua morfologia hexagonal e o alto nível de ordenamento obtido na síntese desta sílica. (Meynen *et al.* 2009)

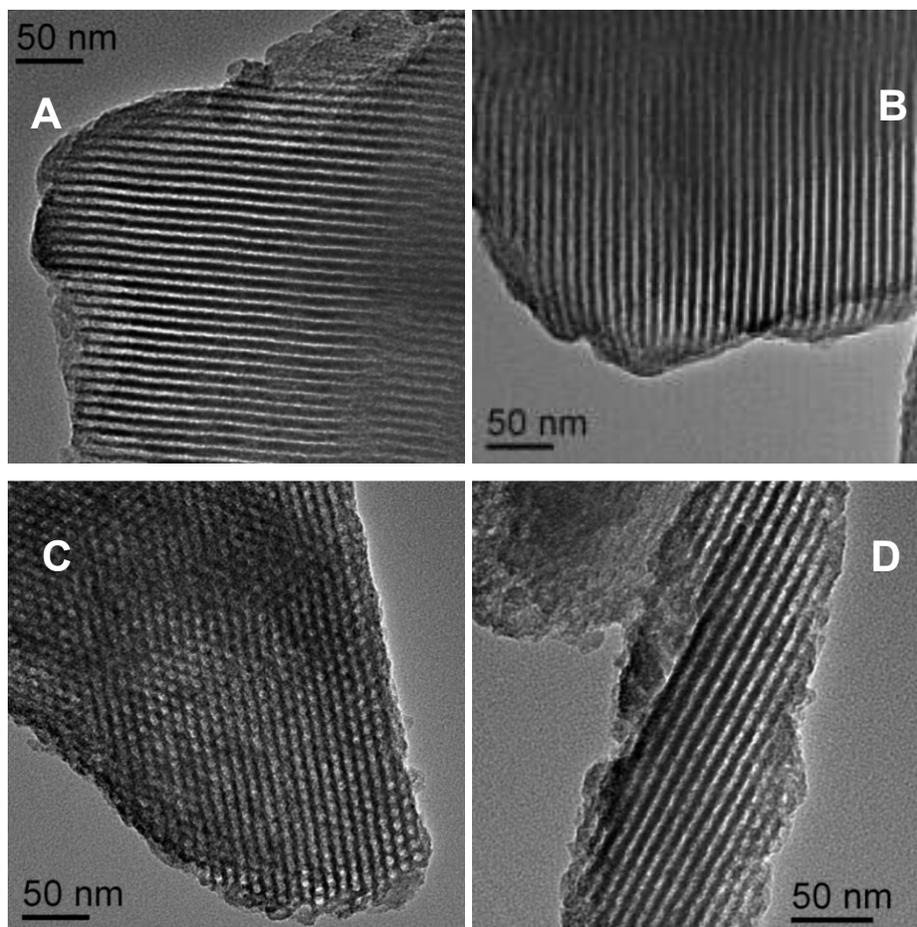


Figura 54 - Micrografias de MET da sílica mesoporosa SBA-15 pura.

Quando titânio foi adicionado como isopropóxido durante a síntese hidrotérmica da sílica SBA-15, cujo método foi chamado de deposição estrutural, esperava-se que ele pudesse entrar na estrutura substituindo o silício nos tetraedros formando uma estrutura homogênea. Mas, como houve evidências de picos cristalinos no difratograma de DRX isso parece não ter ocorrido, o que foi confirmado, também, nesta análise por microscopia eletrônica de transmissão. Nas figs. 55A-D são apresentadas as micrografias do fotocatalisador 20Ti-SBA-15-iso. Nestas imagens que correspondem à ampliação de regiões específicas de um aglomerado de partículas, podem ser observados, visivelmente, dois tipos de partículas, uma maior com textura característica da sílica SBA-15 pela presença dos canais de mesoporos e várias partículas menores dispersas sobre esta partícula maior, fig. 55A, 55D e 55F. Estas pequenas partículas não apresentaram a mesma textura que as partículas maiores, nem a mesma morfologia, o que corresponderiam ao outro tipo de estrutura que aqui foram identificadas como sendo partículas de TiO_2 . Isto pode ser verificado na ampliação da fig. 55C.

Pode ser verificado, também, a partir destas micrografias que o tamanho das partículas maiores que correspondem à sílica SBA-15 é consideravelmente maior que as partículas menores com tamanhos que variam de 30 a 50 nm, fig. 55A, 55C e 55D. Além disso, as partículas menores de TiO_2 formaram aglomerados, indicando que não se dispersaram bem sobre o suporte mesoporoso e nem foram incorporadas à estrutura, fig. 55D.

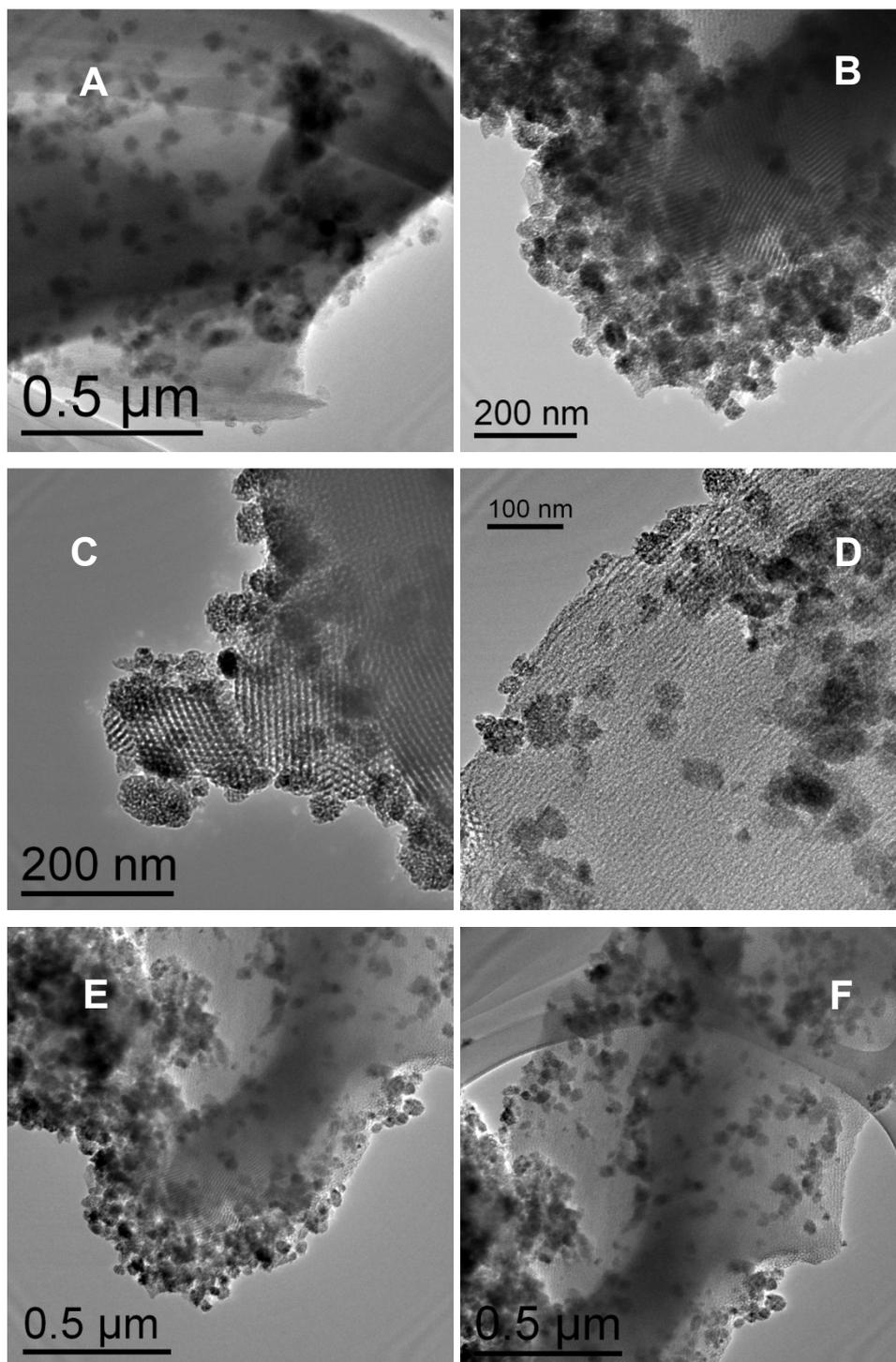


Figura 55 – Micrografias de MET para o fotocatalisador 20Ti-SBA-15-iso.

Os resultados do fotocatalisador de Ti impregnado sobre a sílica SBA-15 foram completamente diferentes do observado para aquele suportado na HMS e coerentes com o observado na DRX. As figs. 56A-D apresentam as micrografias do fotocatalisador de Ti suportado sobre a SBA-15 por impregnação.

Na figura 56 são apresentadas ampliações de diversas regiões de várias partículas maiores que 100 nm que corresponderiam ao suporte SBA-15. As

listras observadas nestas partículas maiores confirmam que correspondem à sílica SBA-15, fig. 56D. Sobre estas partículas maiores podem ser observadas claramente partículas menores com tamanhos de 30-50 nm e mais escuras com morfologia e textura diferente, o que evidencia que se trata de outra fase cristalina, fig. 56A-D. Estas partículas menores foram atribuídas à fase TiO_2 devido tanto ao seu menor tamanho e diferente morfologia, como à diferença de contraste (contraste Z, material com maior peso atômico é mais escuro).

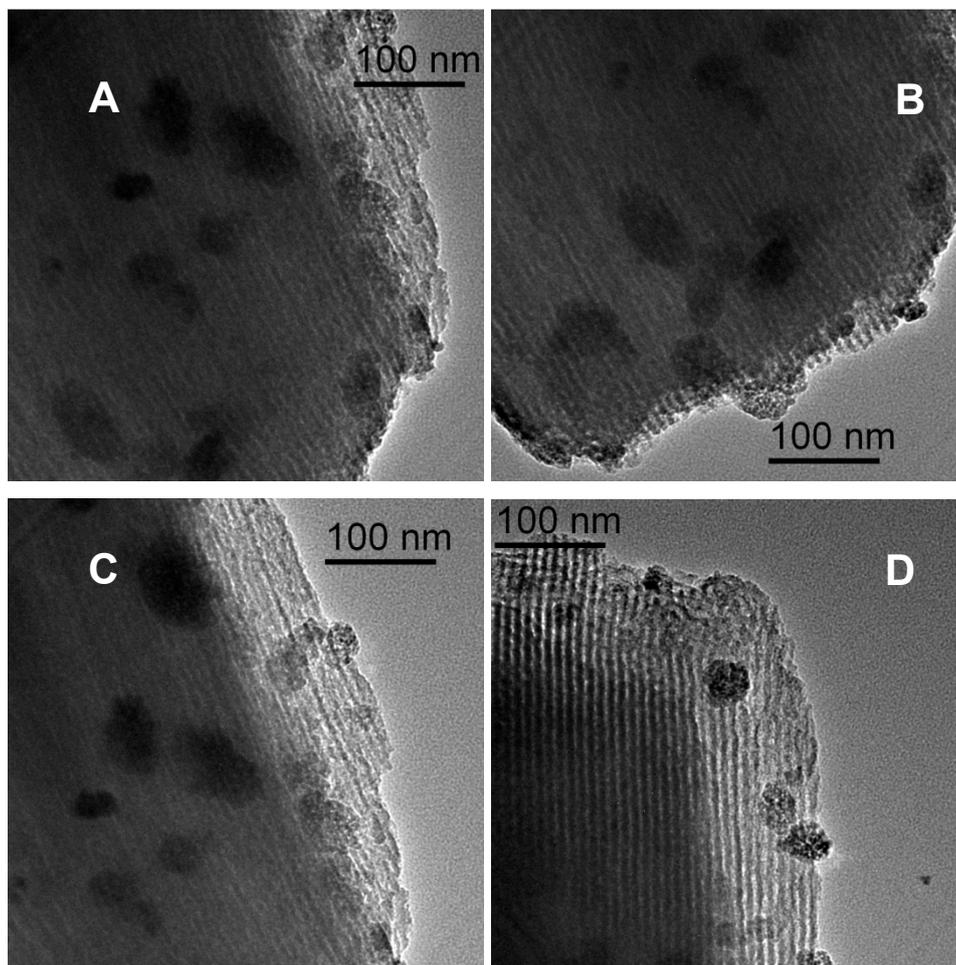


Figura 56 -Micrografia de MET do fotocatalisador 40Ti/SBA-15.

5.9. Teste fotocatalítico

Os fotocatalisadores sintetizados e caracterizados, já mencionados, foram testados na reação fotocatalítica de separação da água para a produção de H_2 usando uma fonte de irradiação UV à temperatura de $40\text{ }^\circ\text{C}$. No anexo 7.1 podem ser visto alguns cromatogramas da análise de H_2 a partir da cromatografia gasosa. Os resultados apresentados a seguir serão apenas para a produção de H_2 . A reação fotocatalítica de separação da água deve produzir estequiometricamente H_2 e O_2 . A produção de oxigênio, não mostrada nos resultados, não foi estequiométrica devido, possivelmente, às impurezas da água e/ou ao desprendimento de oxigênio das paredes do reator de quartzo (antes de cada teste fotocatalítico o reator foi temperado para compensar a não estequiometria do cristal).

A figura 57 mostra o espectro de energia radiante para a lâmpada de Hg de alta pressão de 400 W usada nos experimentos fotocatalíticos. A lâmpada utilizada apresenta uma faixa de radiações que vai desde a radiação UVC, com baixa intensidade de energia, até a UVA, com maior intensidade de energia. A maior intensidade de energia que ocorre no comprimento de onda em torno de 365 nm foi encontrada para a radiação UVA, faixa de absorção do óxido de titânio. A lâmpada também apresenta radiação visível como pode ser observado no espectro da parte interna da figura 57, onde é mostrada a intensidade da energia irradiada para os comprimentos de onda entre 400 e 600 nm.

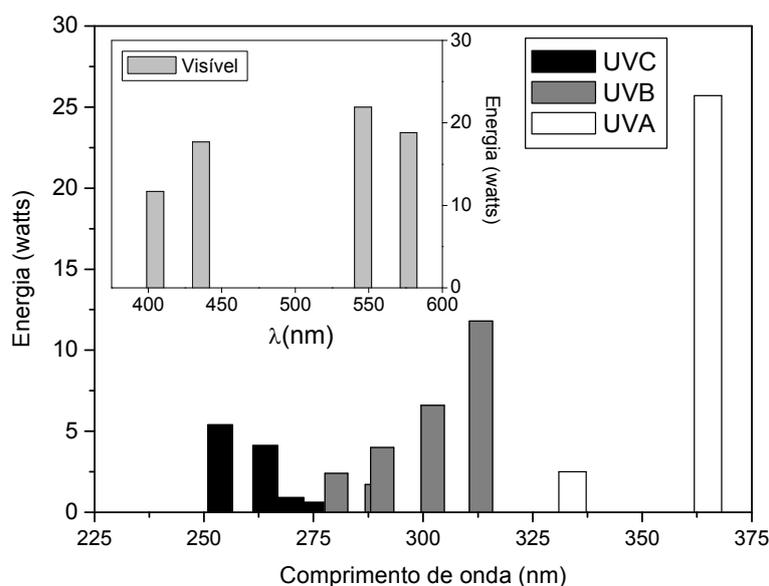


Figura 57 – Espectro de radiação da lâmpada de 400W usada nos testes fotocatalíticos (adaptado de: *PenRay lamp of Black Light Eastern Corp.(U.S.)*)

A figura 58 apresenta um gráfico da formação de gás hidrogênio versus tempo de irradiação. Durante o período de teste foram efetuadas etapas com a lâmpada acesa e apagada, representadas na figura pelos símbolos abertos (acesa) e fechados (apagada). A partir deste resultado foi confirmado que durante as etapas onde a lâmpada permaneceu acesa houve formação constante de hidrogênio, enquanto, nas etapas onde a lâmpada foi desligada não houve produção de hidrogênio. Para garantir que só com a lâmpada acesa havia produção de H_2 , foram realizadas duas etapas com a lâmpada acesa e duas com a lâmpada desligada, de maneira intermitente para verificar a existência do processo fotocatalítico.

Estes resultados confirmaram que um processo fotocatalítico ocorreu quando o fotocatalisador foi ativado pela lâmpada acesa, através da radiação absorvida pelo fotocatalisador para gerar o par elétron/buraco e realizar a separação da água em H_2 e O_2 . Quando a radiação foi interrompida, na etapa com a lâmpada desligada, não houve mais a formação de hidrogênio, produto da reação de separação da água, uma vez que o fotocatalisador se tornou inativo sem geração do par elétron/buraco. Este processo fotocatalítico se confirmou quando a lâmpada foi acesa novamente e a produção de hidrogênio aumentou, mostrando a mesma tendência linear e inclinada da curva como visto na primeira etapa do processo.

Portanto, com este teste inicial concluiu-se que nas condições de operações definidas: massa de fotocatalisador, volume de água, tamanho de fotoreator, tempo de reação, fonte de radiação e procedimento inicial de purga do reator antes da reação, o processo fotocatalítico de separação da água acontece, e assim, estas condições foram usadas para a avaliação fotocatalítica de todos os sistemas sintetizados neste trabalho.

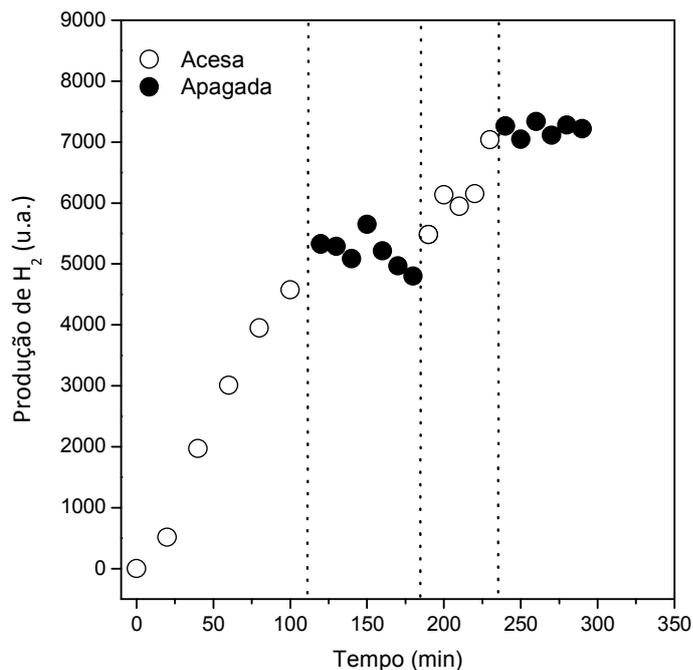


Figura 58 - Teste da reação fotocatalítica com a lâmpada de 400W acesa e apagada, nas mesmas condições do experimento: Purga com N₂ por 60 min e temperatura de 40 °C.

A figura 59 mostra os resultados da produção de hidrogênio ao longo do tempo para os fotocatalisadores de Ti suportados na sílica HMS usando duas fontes de Ti, isopropóxido de Ti e P25 (preparados por deposição estrutural), assim como, duas razões molares Si/Ti (20 e 40). São também mostrados nesta figura os resultados da produção de hidrogênio para o TiO₂-P25 puro, assim como, os testes fotocatalíticos do suporte puro e do sistema sem fotocatalisador, ou seja água pura.

A produção de hidrogênio para o suporte puro (HMS) e para o sistema sem fotocatalisador (água pura) foram desprezíveis conforme mostra a figura 59. Sendo assim, eles não serão considerados nas análises dos próximos resultados. No entanto, os outros fotocatalisadores suportados na sílica HMS apresentaram um aumento na produção de hidrogênio. Em baixos teores de Ti (Si/Ti = 40), o fotocatalisador preparado por deposição estrutural baseado em P25 como fonte de Ti, ao longo do tempo, apresentou uma maior produção de hidrogênio que o fotocatalisador baseado em isopropóxido como fonte de Ti. Com o aumento no teor de Ti (Si/Ti = 20), foi observada uma diminuição na produção de hidrogênio e foi o



fotocatalisador baseado em P25 quem novamente se mostrou mais ativo que o preparado com isopropóxido. A produção de hidrogênio observada no óxido de titânio comercial P25 puro foi baixa, semelhante à encontrada no fotocatalisador com maior teor de titânio e preparado por isopropóxido de Ti. Foi também observado nos fotocatalisadores com baixas produções de hidrogênio (TiO₂-P25 e 20Ti-HMS-iso), teores quase nulos de hidrogênio no início da reação, e só após duas hora de reação é que o H₂ foi detectado, e mesmo assim, com baixa produção ao longo do experimento. Além disso, foi observado em alguns fotocatalisadores uma queda na produção de hidrogênio após quatro horas de reação, o que, a princípio, foi atribuído à desativação destes materiais, 20Ti-HMS-iso, 20-Ti-HMS-P25 e TiO₂-P25.

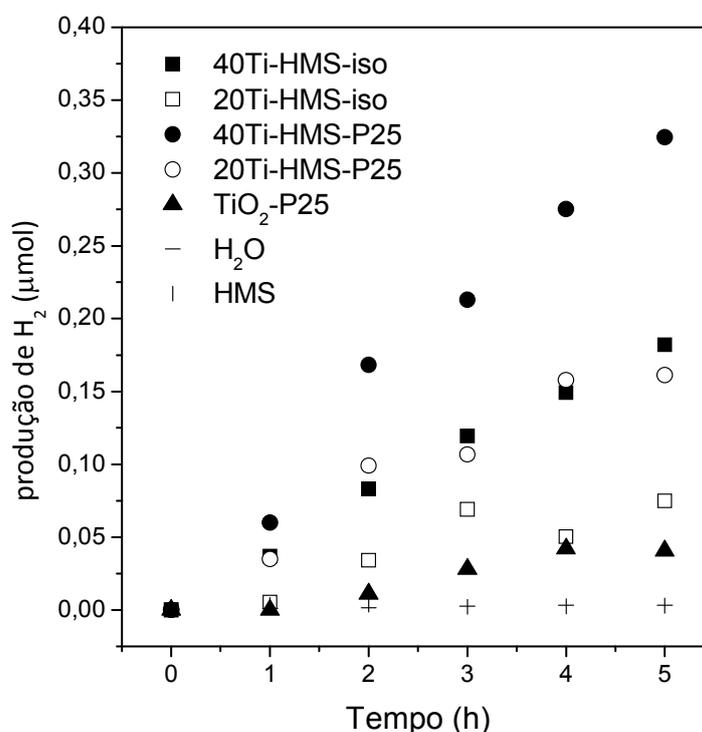


Figura 59 - Resultados da produção de hidrogênio ao longo do tempo para os fotocatalisadores baseados em Ti e HMS.

Os fotocatalisadores baseados em diferentes fontes de titânio e incorporados na sílica HMS por deposição estrutural na fig. 60 apresentaram um aumento na produção de hidrogênio ao longo do tempo maior que o fotocatalisador comercial P25. A maior produção de hidrogênio foi observada para a amostra baseada em P25. Na maior parte do tempo, de reação estudada, o fotocatalisador baseado em isopropóxido de Ti apresentou uma produção de

hidrogênio levemente maior que os baseados em butóxido e oxalato de titânio. Após quatro horas de reação foi observado um aumento na produção de hidrogênio no fotocatalisador baseado em oxalato. A maioria das amostras teve uma produção crescente de H_2 ao longo das 5 horas de experimento, com exceção do fotocatalisador baseado em butóxido como fonte de Ti que após 4 horas de reação tendeu a estabilizar.

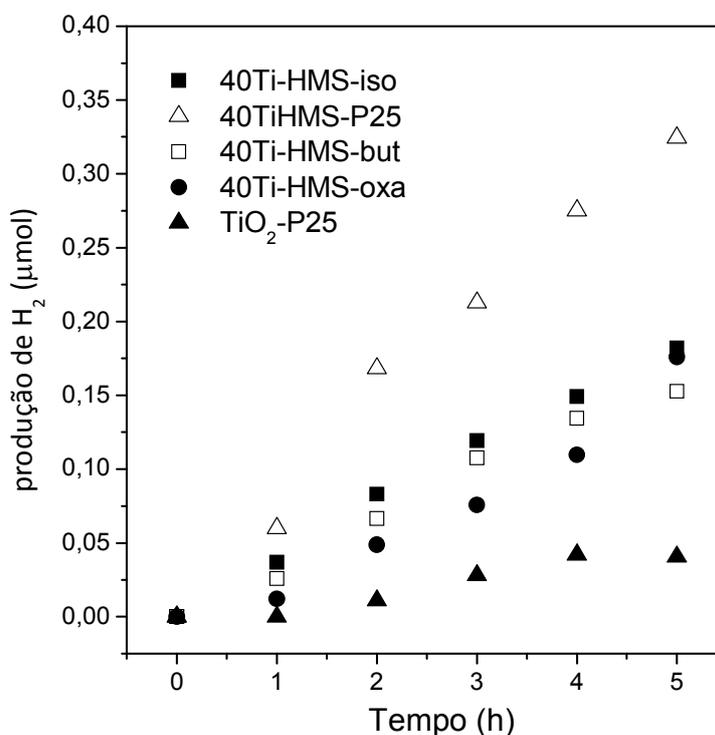


Figura 60 - Resultados da produção de hidrogênio ao longo do tempo para os fotocatalisadores baseados em diferentes precursores de Ti em HMS.

Os fotocatalisadores preparados pelo método de impregnação na sílica HMS são apresentados na fig. 61. Quando o titânio foi suportado na sílica HMS por impregnação a produção em hidrogênio observada foi alta ao longo de todo o experimento. A adição da platina ao fotocatalisador causou uma diminuição na produção de hidrogênio, apesar da platina ter sido suportada junto ao titânio por impregnação simultânea. Mas, quando a platina foi impregnada sobre a sílica HMS modificada, previamente, com titânio por deposição estrutural, Ti-HMS, a queda na produção de hidrogênio foi ainda maior. A substituição do cério no lugar da platina como cocatalisador, suportado na sílica HMS junto ao titânio por impregnação simultânea, também mostrou uma baixa produção de hidrogênio durante o tempo de reação utilizado.

O gráfico da produção de H_2 para os fotocatalisadores preparados por impregnação na sílica HMS ainda mostrou que houve uma queda de produção a

partir das três primeiras horas de reação, tendendo a se estabilizar num patamar se a reação tivesse continuado. A platina impregnada no fotocatalisador 40Ti-HMS não apresentou um perfil de crescimento contínuo, após 3 horas de reação a produção oscilou com diminuição e aumento de H₂, diferentemente do comportamento dos outros fotocatalisadores. Isto poderia estar relacionado com a mudança da histerese apresentada nas isotermas de adsorção, cuja influência estaria, de alguma forma, no bloqueio dos mesoporos do suporte.

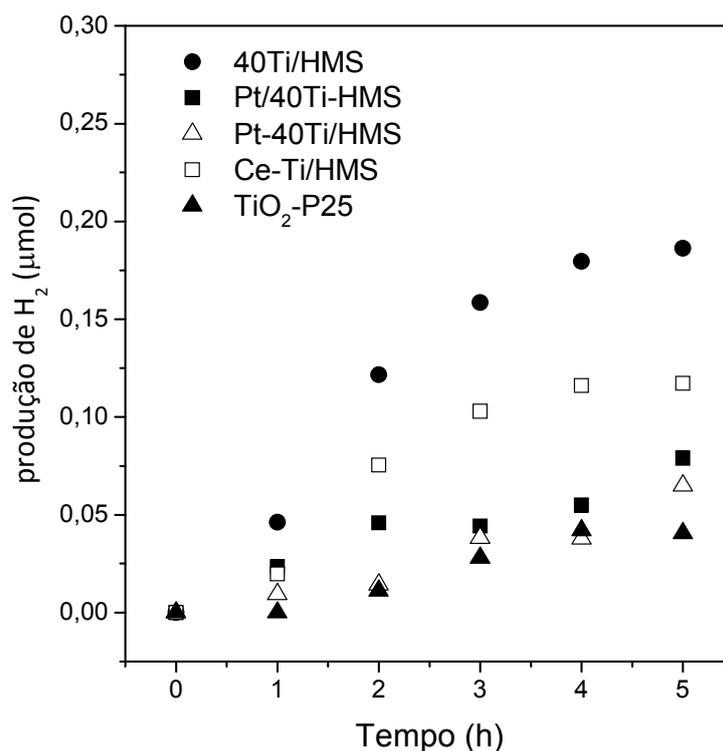


Figura 61 - Resultados da produção de hidrogênio ao longo do tempo para os fotocatalisadores contendo Pt e Ce baseados em Ti/HMS.

Os próximos resultados fotocatalíticos a serem mostrados se referem aos materiais mesoporosos SBA-15 baseados em Ti. A fig. 62 mostra então, que o comportamento fotocatalítico dos materiais baseados na sílica SBA-15 não foi tão regular quanto o observado nos materiais baseados na HMS. Quando comparados fotocatalisadores baseados em duas fontes de titânio diferentes, isopropóxido e P25, incorporados por deposição estrutural na sílica SBA-15, e com duas razões Si/Ti diferentes (20 e 40), foi observado que o fotocatalisador 40Ti-SBA-15-iso, com menor teor de Ti preparado pelo precursor isopropóxido de Ti, apresentou a maior produção de hidrogênio comparado com o baseado em P25. Quando o teor de titânio aumentou houve uma diminuição na produção de hidrogênio com queda levemente maior para a amostra 20Ti-SBA-15-P25.

Estes resultados mostram que os fotocatalisadores baseados em SBA-15 tiveram uma menor produção de H_2 em relação aos materiais baseados em HMS e não se manteve aqui a mesma tendência de maior produção do mesoporoso Ti-HMS baseado em P25. Além disso, após 4 horas de reação foram observadas mudanças importantes nas produções de hidrogênio em quase todos os fotocatalisadores. No fotocatalisador 40Ti-SBA-15-iso foi observado uma diminuição na atividade, mostrando inclusive uma regressão na produção de hidrogênio em 5 horas de reação, sugerindo que possa ter ocorrido uma recombinação do par elétron/buraco, que combina o H_2 com o O_2 para formar água. Enquanto que o fotocatalisador 40Ti-SBA-15-P25 se mostrou ativo e constante no aumento da produção de hidrogênio durante todo o tempo de reação.

As amostras com maior teor de Ti, 20Ti-SBA-15-iso e 20Ti-SBA-15-P25, tiveram uma produção semelhante ao fotocatalisador 40Ti-SBA-15 nas duas primeiras horas de reação, e em seguida um pequeno aumento que logo tendeu a se estabilizar, quase se igualando à produção do TiO_2 -P25.

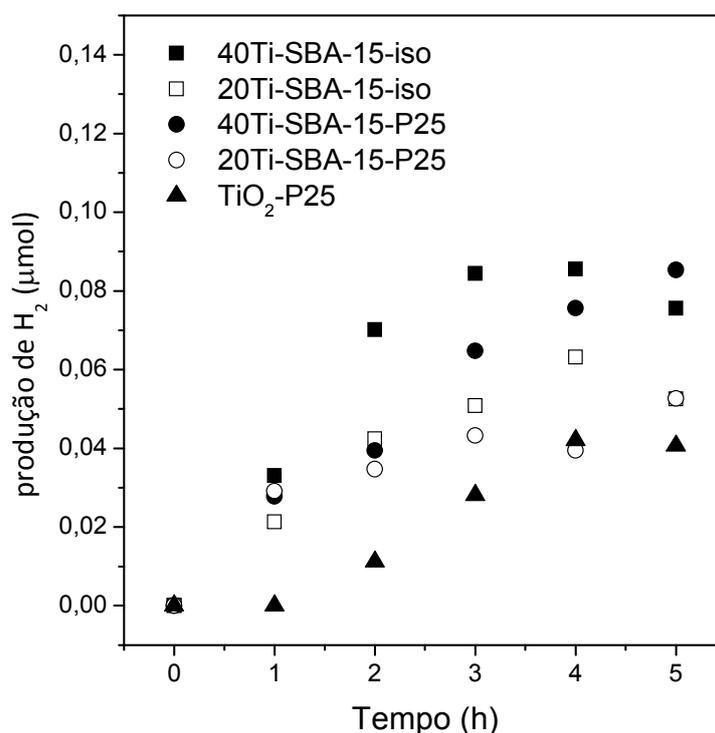


Figura 62 – Produção de H_2 para os fotocatalisadores baseados em SBA-15.

De forma semelhante ao encontrado nos fotocatalisadores suportados na sílica HMS, a fig. 63 mostra que quando o Ti foi impregnado na sílica SBA-15 a produção de hidrogênio foi maior que na amostra contendo Pt e na preparada

por outro método. Ao contrário do esperado, mas também observado para a HMS, quando a platina foi impregnada simultaneamente junto ao titânio sobre a sílica SBA-15 a produção em hidrogênio observada foi menor ainda que nos outros fotocatalisadores. No entanto, todos os fotocatalisadores suportados na sílica SBA-15 apresentaram produções de H_2 maiores que o TiO_2 -P25.

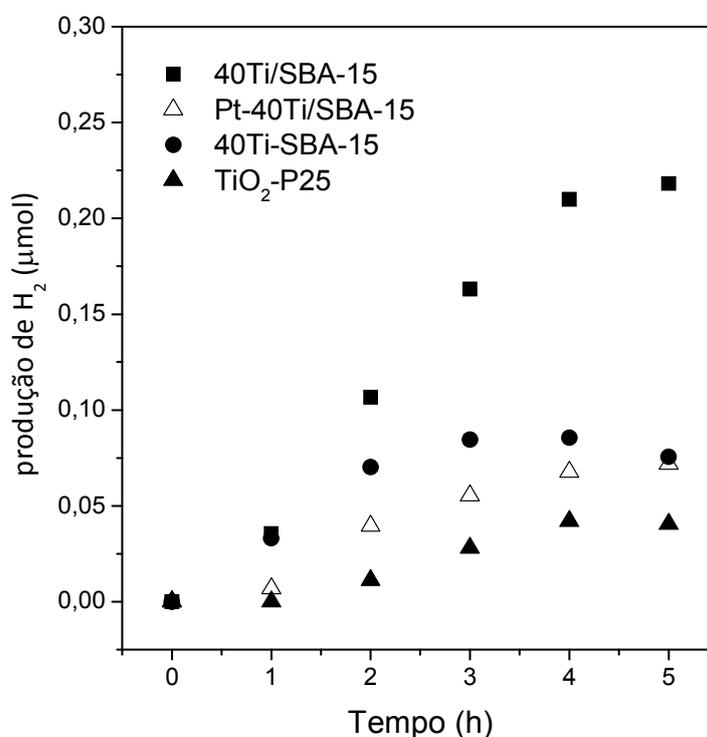


Figura 63 – Produção de H_2 para os fotocatalisadores preparados por impregnação em SBA-15 contendo Ti e Pt.

Na intenção de verificar a eficiência da produção de hidrogênio dos fotocatalisadores suportados em ambas as sílicas utilizadas, os resultados dos fotocatalisadores baseados em Ti suportados na HMS e SBA-15, preparados por deposição estrutural e impregnação ao ponto úmido usando o isopropóxido de Ti, foram agrupados na figura 64 para uma melhor análise. Inicialmente, o que se observou foi que todas as amostras apresentaram um aumento na produção de H_2 em relação ao TiO_2 -P25, mas com comportamentos diferentes. Aparentemente, os sistemas contendo Ti impregnados sobre as sílicas se mostraram mais eficientes na produção de hidrogênio a partir da segunda hora de reação. Logo depois, após quatro horas de reação, a produção de hidrogênio começou a atingir um patamar tendendo a se estabilizar.

No caso dos fotocatalisadores preparados por deposição estrutural a produção de hidrogênio a partir de duas horas de reação se mostrou menor que a observada nos fotocatalisadores preparados por impregnação, com uma leve

vantagem no fotocatalisador suportado na HMS. A partir da terceira hora de reação o fotocatalisador 40Ti-SBA-15 apresentou uma queda na produção de hidrogênio até o final do tempo de reação estudado. No entanto, o fotocatalisador 40Ti-HMS se mostrou ativo com um aumento constante na produção de hidrogênio durante todo o tempo de reação.

Então, pelos resultados observados na figura 64, a eficiência na produção de hidrogênio nos fotocatalisadores baseados em HMS e SBA-15 está relacionada com o método utilizado para incorporar o Ti. Deposição estrutural como método de incorporação do Ti na sílica HMS favorece a produção de hidrogênio, enquanto que, na sílica SBA-15 este método fornece um fotocatalisador cuja produção de hidrogênio só é comparável até a segunda hora de reação tendendo depois a cair. Isto pode estar relacionado com a transferência de carga através da geração isolada de titânios tetraedricamente coordenados como mostraram os resultados de IV e DRS UV-Vis.

Por outro lado, quando o titânio é suportado por impregnação em ambos os suportes (HMS e SBA-15) foram observadas poucas diferenças na produção de hidrogênio. Mas, os dois apresentaram uma tendência à estabilização na produção a partir de quatro horas de reação. A partir dos resultados apresentados na figura 64 não é possível afirmar se depois de cinco horas de reação o fotocatalisador 40Ti-HMS preparado por deposição estrutural iria se tornar o mais ativo, mas pela tendência das curvas parece ser provável que este fotocatalisador continue a manter sua atividade crescente, uma vez que não apresentou queda no tempo de reação avaliado.

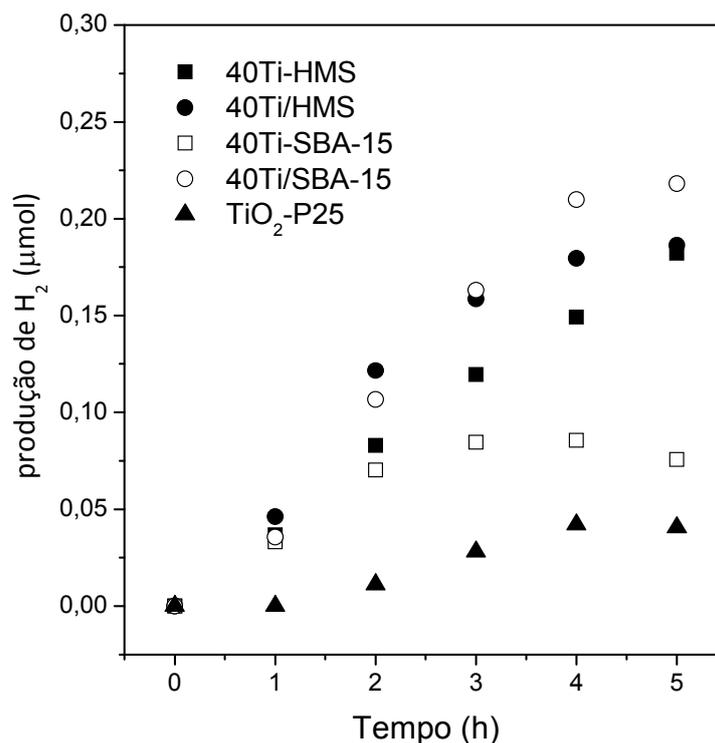


Figura 64 – Efeito dos suportes e métodos de preparo na reação fotocatalítica.

A taxa de reação de todos os fotocatalisadores foi determinada pela curva da produção de hidrogênio ao longo do tempo, mas considerando a parte da curva onde o comportamento foi linear. Isso significa que nos resultados da taxa não estão consideradas as quedas na produção de hidrogênio que foram observadas após algumas horas de reação em alguns fotocatalisadores.

Na figura 65 são apresentados os resultados da taxa de reação de todos os fotocatalisadores suportados na sílica HMS. Para os fotocatalisadores que apresentaram queda na produção de hidrogênio estes resultados podem ser considerados como uma medida da taxa no início de reação (até 3 horas de reação para a maioria que apresentou queda da produção de hidrogênio). No apêndice 6.3 se encontra um exemplo do cálculo da taxa e produção de H₂.

Observa-se claramente na figura 65 que a maior taxa encontrada foi para o fotocatalisador 40Ti-HMS-P25 com um valor de quase o dobro que a segunda melhor taxa. Seguem os fotocatalisadores 40Ti/HMS e 40Ti-HMS-iso. As menores taxas foram observadas para os fotocatalisadores 20Ti-HMS-iso, Pt/40Ti-HMS e CeTi/HMS.

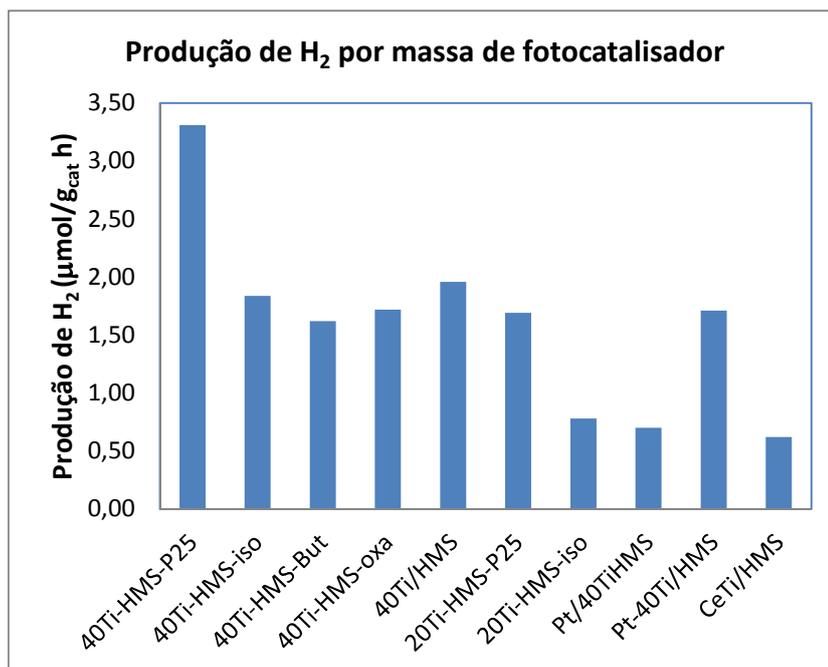


Figura 65 - Produção de hidrogênio por massa de fotocatalisador para as amostras suportadas em HMS.

Os resultados da taxa de reação dos fotocatalisadores suportados na sílica SBA-15 são apresentados na figura 66. O melhor fotocatalisador entre estes resultados seria o 40Ti/SBA seguindo de 40Ti-SBA-15-iso. A menor taxa foi encontrada para o fotocatalisador 20Ti-SBA-P25.

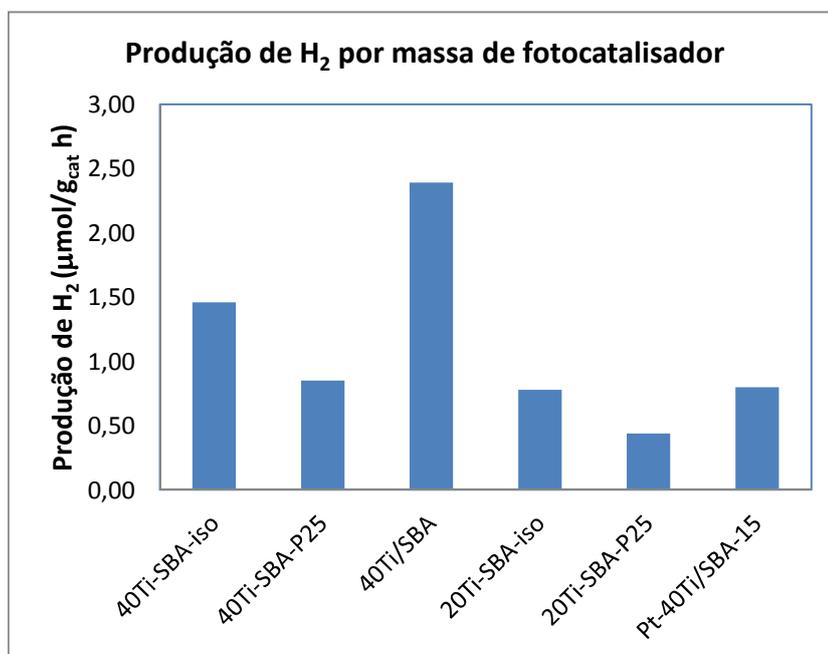


Figura 66 - Produção de hidrogênio por massa de fotocatalisador para as amostras suportadas em SBA-15.

Entretanto, sabendo que a fase ativa é o Ti e, como observado na figura 59, o suporte puro não apresentou atividade relevante para a produção de hidrogênio, são apresentados também os resultados da taxa de reação em função da massa de Ti incorporada nos fotocatalisadores, figuras 67 e 68. Na figura 67 apresenta os resultados dos fotocatalisadores baseados na sílica HMS. O fotocatalisador baseado em P25 ainda apresentou a melhor atividade fotocatalítica, seguido pelo fotocatalisador preparado por impregnação. No entanto, o terceiro fotocatalisador mais ativo, foi o 40Ti-HMS-iso, com atividade fotocatalítica próxima dos dois primeiros.

A partir destes resultados pode se afirmar que de fato a melhor fonte de titânio utilizada no método de deposição estrutural foi o isopropóxido de titânio. As outras fontes, butóxido e oxalato de titânio geraram fotocatalisadores menos ativos. Um aumento no teor de titânio é de fato desfavorável na reação de separação da água, assim como, a adição da platina como cocatalisador. O uso do cério no lugar da platina também não promoveu um aumento na atividade dos fotocatalisadores.

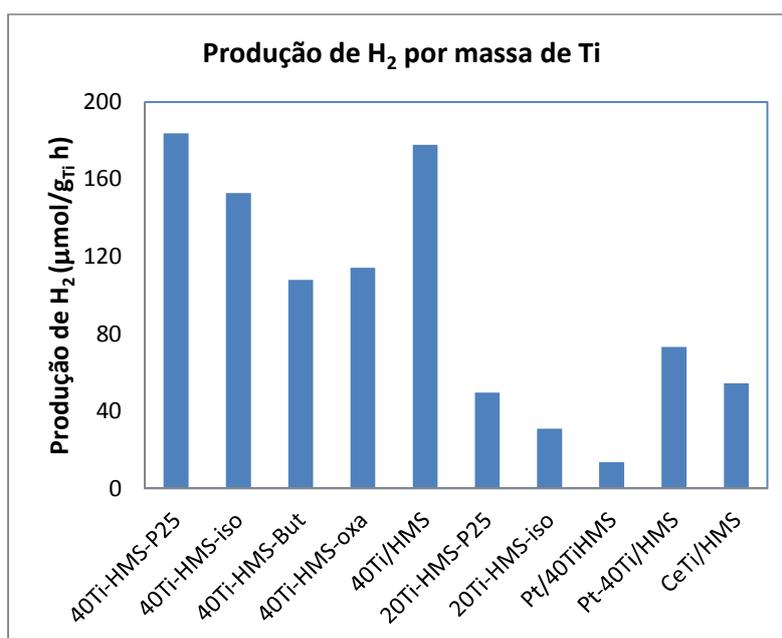


Figura 67 - Produção de hidrogênio por massa de Ti para as amostras suportadas em HMS.

No caso dos fotocatalisadores suportados na sílica SBA-15, os resultados da taxa em função da massa de titânio contida nos fotocatalisadores não mostraram muitas diferenças em relação aos resultados usando a taxa em função da massa total de fotocatalisador usada. O fotocatalisador mais ativo é de fato o sistema 40Ti/SBA-15 preparado por impregnação seguido pelo fotocatalisador 40Ti-SBA-iso. Estes resultados confirmam o encontrado nos

fotocatalisadores suportado em HMS, o aumento no teor de titânio diminuiu a atividade fotocatalítica na reação de separação da água. A diferença observada nos sistemas com HMS, o uso do P25 como fonte de titânio na preparação por deposição estrutural na SBA-15 não favoreceu a taxa de reação em nenhum dos teores de Ti utilizada (Si/Ti de 20 e 40). Para este grupo também foi encontrado que a platina como cocatalisador não trouxe benefícios ao fotocatalisador.

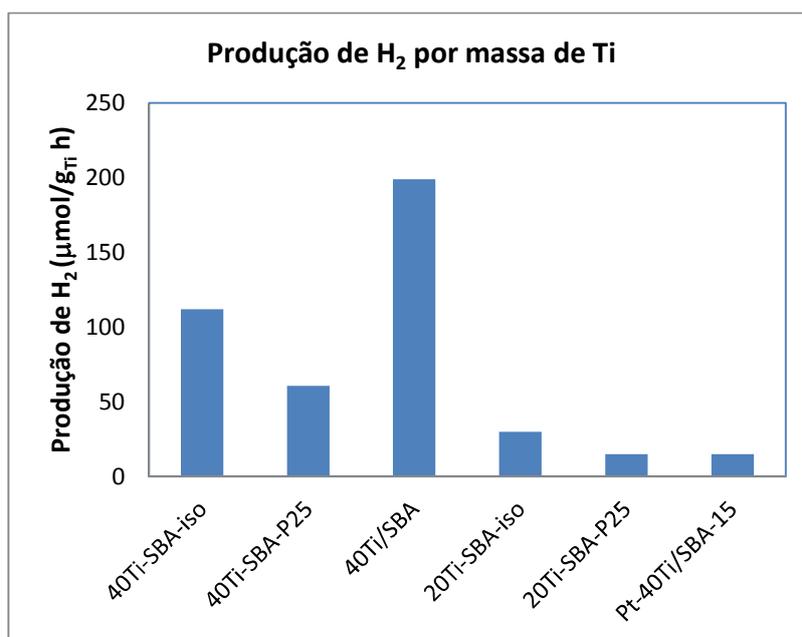


Figura 68 - Produção de hidrogênio por massa de Ti para as amostras suportadas em SBA-15.

Para tentar entender que fatores afetam diretamente a atividade fotocatalítica dos catalisadores usados na reação de separação da água, foi feita uma relação entre as intensidades das bandas dos espectros de DRS UV-Vis, obtidas pela decomposição dos espectros, versus o hidrogênio produzido durante a etapa da reação onde se observou uma taxa constante, ou seja, na faixa onde a inclinação da reta que relaciona o tempo de reação e o hidrogênio produzido foi linear, e na maioria dos casos corresponderam às três primeiras horas de reação.

Os resultados desta relação são mostrados nas figs. 69 a 71. A fig. 69 mostra que entre os fotocatalisadores preparados pelo método de deposição estrutural usando diferentes fontes de titânio, o fotocatalisador preparado por butóxido foi o único que apresentou as 3 bandas de absorção diferentes. A banda mais intensa correspondeu ao Ti isolado tetraedricamente coordenado, cujo comprimento de onda encontrado foi em torno de 210 e 220 nm. A segunda banda mais intensa atribuída ao titânio isolado octaedricamente coordenado foi

em torno de 260-280 nm, e por fim, foi identificado uma banda em torno de 320 nm devido à presença de titânio octaédrico na forma TiO_2 correspondente ao clusters ou nanopartículas deste material. Uma relação foi encontrada entre a intensidade da banda em 260-280 nm e a produção de hidrogênio. A maior intensidade da banda em 210 nm encontrada no fotocatalisador baseado em oxalato não influenciou numa maior produção de H_2 . Isto poderia ser devido a 2 fatores: i) a radiação emitida pela lâmpada, pelos dados do fabricante não temos informação da radiação emitida nesta faixa mais energética (210 nm) e ii) o Ti tetraédrico em maior proporção neste fotocatalisador pode estar disperso dentro da estrutura da sílica mesoporosa e na superfície. Então, é possível que grande parte deste titânio que está dentro da matriz da sílica não participe da reação, já que não estaria na superfície do fotocatalisador, conseqüentemente, não seria fotoativado com a radiação. Sugere-se então que as espécies isoladas de titânio que se encontram na superfície são as que de fato participam da reação e seriam mais ativas que o titânio *bulk*, mesmo na forma de clusters como seria o caso do titânio com banda em 320 nm, encontrado somente no fotocatalisador baseado em butóxido de titânio.

O gráfico mostra que os fotocatalisadores preparados por isopropóxido de Ti e oxalato apesar de apresentarem as bandas de absorção 260-270 nm semelhantes, tiveram uma atividade fotocatalítica diferente mostrando que o tipo de precursor usado influencia na atividade fotocatalítica.

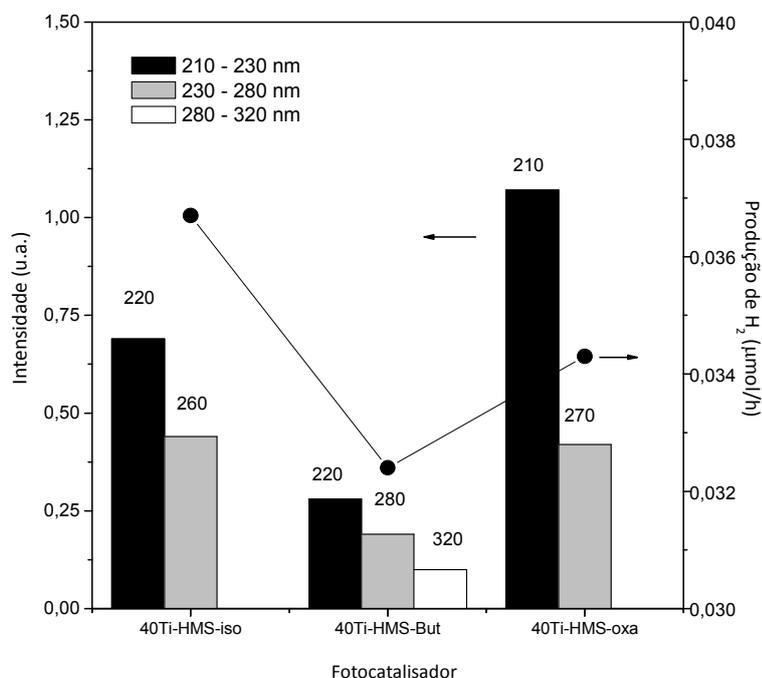


Figura 69 - Correlação entre as intensidades das bandas do espectro de DRS UV-Vis versus a produção de hidrogênio para os fotocatalisadores suportados na sílica HMS preparados por diferentes fontes de titânio.

A correlação entre a intensidade DRS UV-Vis e a produção de H_2 na fig. 70 mostra que com a diminuição da razão molar Si/Ti, ou seja, com o aumento do teor de titânio, a produção de hidrogênio não foi favorecida. Apesar da fonte de titânio ser isopropóxido e apresentar bandas de titânio isolado com coordenação tetraédrica e octaédrica, respectivamente em 220 e 250-260, o aumento no seu teor desfavoreceu a produção em hidrogênio. Por outro lado, não houve evidências de titânio tetraédrico nos fotocatalisadores em que o P25 foi usado como fonte de titânio. Isto é razoável uma vez que a fonte de titânio empregada neste fotocatalisadores foi um material sólido (TiO_2). Nestas condições, o titânio não deveria dissolver durante o processo de síntese hidrotérmica, e por isso, não teria favorecido sua incorporação como espécie tetraédrica na estrutura. No entanto, nos fotocatalisadores baseados em P25 foi observado titânio isolado octaedricamente coordenado e foi verificado que a presença desta espécie de Ti está relacionada com a maior produção de hidrogênio quando a razão Si/Ti foi igual a 40. Não há evidência na literatura que explique a presença de espécies isoladas de Ti octaédrico a partir de TiO_2 adicionado durante a síntese hidrotérmica.

A presença de espécies isoladas de Ti octaédrico explicaria a maior produção de hidrogênio nos fotocatalisadores baseados em P25. Porém, ainda não está entendido porque naqueles fotocatalisadores que tiveram a presença de titânio tetraédrico e com bandas muito intensas tenha ocorrido um pior desempenho, como é o caso dos fotocatalisadores baseados em isopropóxido de titânio. Possivelmente, o titânio octaédrico dos fotocatalisadores baseados em P25 se encontre mais exposto na superfície do fotocatalisador e tenha um papel mais ativo na reação.

Por outro lado, foi observado uma diminuição na produção de hidrogênio com o aumento no teor de Ti independente da fonte de Ti usada, sugerindo que a quantidade ótima de fotocatalisador está relacionada com a absorção dos fótons, já que um aumento na quantidade de fotocatalisador deixaria a solução mais turva impedindo a incidência de radiação de forma uniforme.

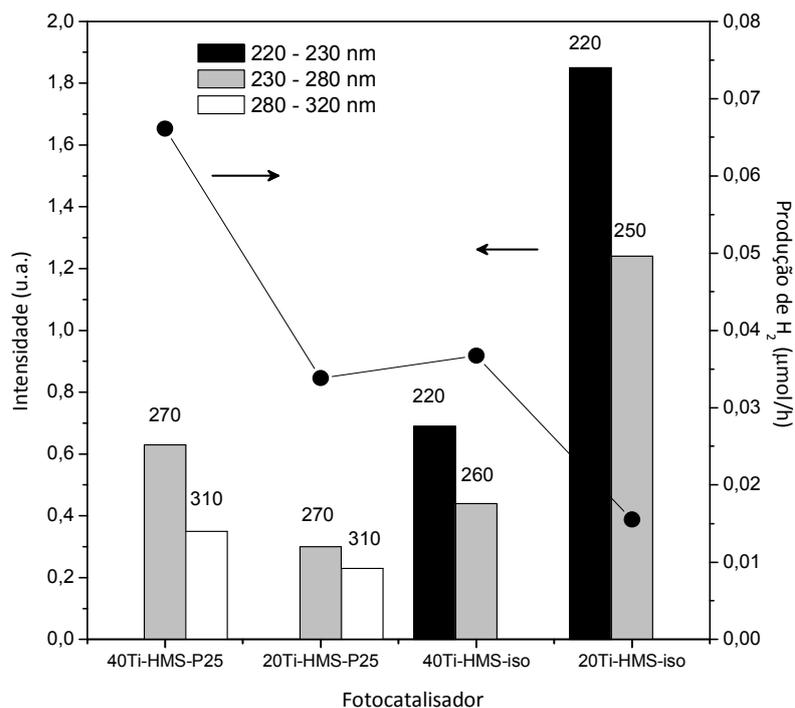


Figura 70 - Correlação entre as intensidades das bandas do espectro de UV-DRS versus a produção de hidrogênio para os fotocatalisadores suportados na sílica HMS com diferentes razões molares Si/Ti usando isopróxido de Ti e P25 como fontes de titânio.

A fig. 71 correlaciona a intensidade de DRS UV-Vis com a produção de H₂ para os fotocatalisadores baseados em SBA-15. Esta relação mostra que independente da fonte de Ti usada as bandas de absorção de UV-Vis em 250 e acima de 300nm foram semelhantes para todos os fotocatalisadores, mas com diferentes intensidades que influenciaram na produção de H₂. A atividade fotocatalítica variou inversamente com as intensidades das bandas. O fotocatalisador 40Ti-SBA15-iso, cujas bandas foram menos intensas produziu mais hidrogênio. E com o aumento do teor de Ti, a formação de espécies de Ti oligoméricas aumentaram, acarretando numa queda ainda maior da atividade. O aumento no teor de titânio pode favorecer uma menor dispersão na superfície do fotocatalisador. Então, essa menor dispersão poderia estar relacionada a uma maior concentração de espécies titânio na superfície, que consequentemente estariam favorecendo a recombinação do hidrogênio e oxigênio formados, devido à maior presença de pares elétrons/buracos mais próximos entre si. De qualquer forma, pode se concluir que razões molares Si/Ti acima de 20 favorecem a produção em hidrogênio.

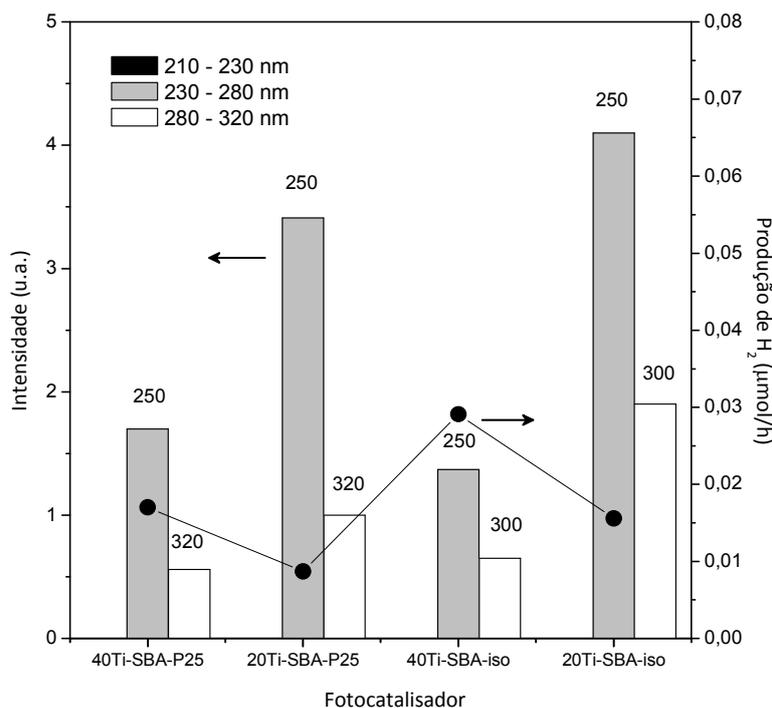


Figura 71 - Correlação entre as intensidades das bandas do espectro de UV-DRS versus a produção de hidrogênio para os fotocatalisadores suportados na sílica SBA-15 com diferentes razões molares Si/Ti usando isopróxido de Ti e P25 como fontes de titânio.

Com tudo o mencionado até aqui é possível fazer uma analogia com os resultados obtidos e o esquema proposto por Anpo *et al.* (2013). No esquema proposto pelos autores é possível observar a relação entre a estrutura do óxido de titânio com suas propriedades eletrônicas. Mas, a partir dos resultados obtidos foi feita uma adaptação deste esquema para relacionar as distintas espécies de titânio encontradas com as suas respectivas propriedades eletrônicas (níveis de energia entre a banda de condução e de valência), fig. 72.

Existem diferenças na energia da radiação absorvida entre as diferentes formas de Ti que existem como fotocatalisador, desde o TiO_2 *bulk*, passando por *nanoclusters* de TiO_2 até as espécies de Ti isolados, também conhecido como sítio único, incorporado dentro de uma matriz de outro material que pode estar coordenado tetraédrica ou octaédricamente. Como observado no esquema da fig. 72 a configuração eletrônica do lado esquerdo corresponde a um TiO_2 com tamanho de partículas convencionais que apresenta um estreitamento da banda proibida, e conseqüentemente é capaz de absorver a radiação visível. Porém, à medida que se avança para o lado direito do esquema podem se observar variações eletrônicas na banda proibida. A energia desta banda tende a se tornar cada vez maior, sendo então necessária uma radiação mais energética para pode fotoativar o fotocatalisador, como radiação UV.

A banda proibida de 380 nm mostrada no esquema corresponde às espécies octaédricas de Ti do tipo *bulk* cuja diferença do TiO₂ convencional com banda proibida de 550 nm é o aumento da banda proibida devido à inserção de metais como Fe, V, Cr, etc. Ao lado direito destas espécies é possível observar titânio como *nanoclusters*, cuja energia de banda proibida é agora 320 nm. Estes tipos de espécies são encontrados em fotocatalisadores como os apresentados neste trabalho. Esta espécie de Ti pode ser formada quando uma fonte de titânio é adicionada à síntese hidrotérmica de sílicas mesoporosas como as estudadas aqui, HMS e SBA-15. A energia que estes *nanoclusters* absorvem pode se tornar maior à medida que os seus tamanhos diminuem. Então, as nanopartículas maiores absorvem em menores comprimentos de onda.

Avançando mais neste esquema se encontra as espécies de Ti isoladas coordenadas octaedricamente com energia da banda proibida em 270 nm. Estas espécies também foram encontradas neste trabalho e podem ter sido favorecidas pela incorporação de uma fonte de Ti usada durante o processo de síntese hidrotérmica.

A banda proibida com energia em torno de 250 nm pode ser encontrada como espécies de Ti oligoméricas vinculadas às espécies isoladas de Ti com coordenações tetraédrica e octaédrica, ou ainda poderiam ser espécies de Ti com coordenação pentaédrica do tipo TiO₂, (Iglesias *et al.* 2010).

Finalmente, uma energia da banda proibida de aproximadamente 215 nm corresponderia a espécie isolada de Ti tetraédrico (TiO₄), cuja maior característica é que se encontra altamente dispersas no suporte do fotocatalisador.

Uma das razões dos fotocatalisadores com sítios únicos do tipo TiO₄ apresentarem alta atividade fotocatalítica quando comparado com o semicondutor convencional do tipo TiO₂ é que dentro dos fotocatalisadores com sítios únicos do tipo TiO₄ os buracos e elétrons fotoformados estão presentes no mesmo sítio do tipo Ti³⁺ e O⁻ e trabalham juntos para atingir alta atividades fotocatalíticas. Isto é um grande diferencial quando comparado com o semicondutor convencional TiO₂ no qual os elétrons e buracos fotoformados são formados separadamente na banda de condução e na banda de valência fazendo com que a redução e a oxidação aconteçam separadamente.

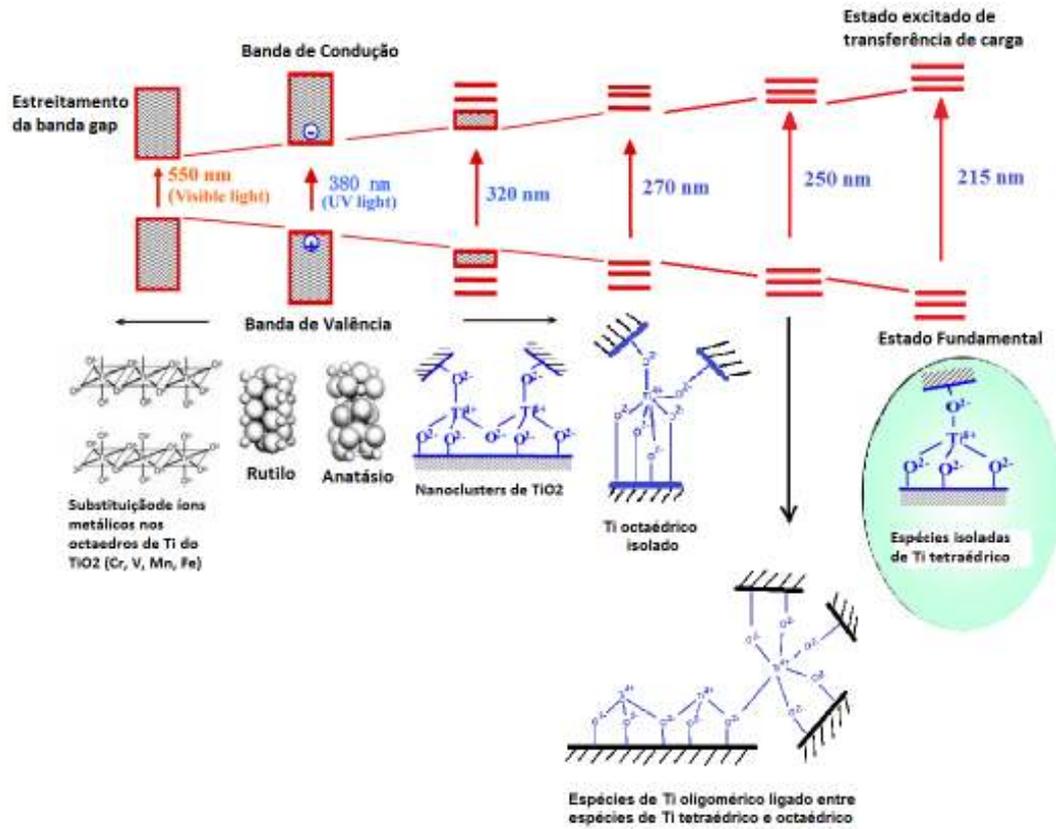


Figura 72 - Relação entre a estrutura e o estado eletrônico do óxido de titânio. Esquema adaptado do trabalho de Anpo *et al.* (2013).

6. Conclusões

Os fotocatalisadores de Ti suportados na sílica HMS e SBA-15, estudados neste trabalho, preparados pelos métodos de deposição estrutural e impregnação usando diferentes fontes de Ti e com razões molares de Si/Ti 20 e 40 apresentaram teores molares experimentais satisfatórios com os planejados.

A introdução de Ti nos materiais mesoporosos HMS e SBA-15 não destruiu a estrutura cristalina do suporte nem o ordenamento dos canais cilíndricos, como visto na análise morfológica. No entanto, mudanças estruturais foram observadas em todos os fotocatalisadores traduzidas pela leve contração ou expansão da rede cristalina da sílica mesoporosa. O fotocatalisador baseado em isopropóxido como fonte de titânio foi o único que apresentou contração na rede quando incorporado na sílica HMS.

Os fotocatalisadores de Ti suportados tanto na sílica HMS quanto na SBA-15 mostraram isotermas de adsorção-dessorção semelhantes com as do suporte puro. As poucas variações no perfil das isotermas nos fotocatalisadores preparados por deposição estrutural foram atribuídas à incorporação do titânio. O aumento na área superficial específica se deve provavelmente ao rearranjo dos sítios defeituosos na presença do Ti. As amostras preparadas pelo método de impregnação também tiveram suas estruturas preservadas, com diminuição da área específica devido ao bloqueio parcial dos poros. Logo, a estratégia experimental adotada foi satisfatória, com uma adequada temperatura de calcinação como demonstrado pela análise termogravimétrica, onde os agentes direcionadores de estruturas e os precursores de Ti foram devidamente eliminados.

A razão da intensidade das bandas em 960 cm^{-1} e 800 cm^{-1} encontrada nos resultados de infravermelho mostraram evidências da incorporação do Ti na estrutura da sílica mesoporosa dos fotocatalisadores.

O titânio incorporado na estrutura das sílicas mesoporosas está presente na forma de três diferentes espécies de Ti, de acordo com as análises de DRS: Ti coordenado tetraedricamente com comprimento de onda na faixa de 210-220 nm, Ti coordenado octaedricamente na faixa de 260-280 nm, e *nanoclusters* de Ti, acima de 300 nm. Além disso, foi encontrada em vários fotocatalisadores uma espécie pouco comum que foi definida como Ti pentacoordenado ou oligômero de Ti (250 nm). As

espécies de titânio de coordenação tetraédrica foram encontradas na HMS, mas não na SBA-15, indicando a não incorporação de Ti nesta última.

Os resultados apresentados mostraram que o butóxido não foi uma boa fonte de titânio usada para incorporar o Ti na rede da HMS, como mostrou a análise de DRX, infravermelho e DRS UV-Vis. Aparentemente, formaram-se mais espécies de Ti octaédricas e superficiais. O fotocatalisador baseado em oxalato de Ti apresentou mais espécies tetraédricas entre os fotocatalisadores, mas com baixa produção em H₂. Dentre os precursores usados como fonte de titânio, o fotocatalisador a partir do isopropóxido foi o que apresentou melhor atividade depois do P25. O diferencial no fotocatalisador 40Ti-HMS-iso foi o modo como as espécies de Ti se incorporaram na estrutura, octaédricas isoladas com pouca formação de *clusters* de TiO₂. Esse arranjo deve ter favorecido a produção de H₂ sem que a reação reversa acontecesse, ou seja, sem que houvesse a recombinação do par elétron/buraco.

O uso do óxido de titânio P25 inserido durante a síntese hidrotérmica foi uma tentativa não vista ainda na literatura. E como mostraram os resultados foi uma síntese que deu certo, não houve perdas no processo de síntese como mostraram os resultados de análise química. Ocorreram modificações e possíveis distorções na estrutura pelo fato da partícula de Ti ser maior que a de Si, mas não houve ruptura da estrutura de acordo com os resultados de DRX, as isotermas de adsorção e dessorção de N₂ e a análise morfológica. Ao contrário, os resultados de infravermelho parcialmente mostraram que o Ti poderia estar incorporado na rede do HMS. E os resultados de DRS UV-Vis confirmaram que além dos *clusters* de TiO₂ esperados, também existiam espécies octaédricas de Ti isolados, que durante a reação absorveram os fótons na faixa de maior intensidade da lâmpada, conseqüentemente, podendo produzir mais H₂ que os outros fotocatalisadores e provavelmente recombinando menos os pares elétrons/buracos que o TiO₂-P25 puro.

Os resultados também mostraram que o aumento da razão Si/Ti diminuiu a área superficial específica, diminuindo assim a atividade fotocatalítica independente da fonte de titânio usada e do material mesoporoso.

Para fazer um estudo comparativo entre os suportes HMS e SBA-15 escolheu-se trabalhar apenas com o isopropóxido e o P25 como fontes de titânio. A atividade fotocatalítica mostrou que os fotocatalisadores baseados em HMS foram superiores que os baseados em SBA-15 preparados por deposição estrutural ao longo de todo o experimento. No entanto, quando o método de impregnação foi usado a produção de H₂ foi semelhante inicialmente, mas após 3 h de reação o fotocatalisador 40Ti/SBA-15 se destacou com um aumento superior ao fotocatalisador 40Ti/HMS.

Os fotocatalisadores de platina e cério apresentaram uma diminuição da área superficial específica em relação as outras amostras com uma baixa atividade fotocatalítica, não realizando o papel de ajudar a atrasar a recombinação do par elétron/buraco e com isso elevar a produção de H₂.

Em resumo, o uso de precursores de titânio e o TiO₂-P25 inseridos nos materiais mesoporosos pode formar novas espécies de Ti que substituem o Si na rede, fazendo com que a fase ativa se disperse mais sobre o suporte. Tal fato aumentaria a produção de H₂ usando uma quantidade de fase ativa bem inferior à que é usada no fotocatalisador puro, TiO₂-P25.

7. Sugestões

O tema deste trabalho foi pioneiro neste grupo de catálise e por isso muitas dificuldades que foram encontradas ao longo do desenvolvimento desta tese não pode ser resolvido a tempo da defesa.

Em relação às caracterizações dos catalisadores, outras análises espectroscópicas deveriam ser realizadas para estudar o comportamento do Ti na estrutura dos materiais mesoporosos. Assim, análises de ressonância magnética nuclear (RMN) poderiam fornecer informações estruturais da incorporação do Ti através do estudo de deslocamento químico do Si que compõe o suporte. A espectroscopia EXAFS/XANES poderia fornecer informações do estado de coordenação e localização do Ti nos suportes.

Os testes fotocatalíticos poderiam ser feitos com o uso de agentes de sacrifícios, usando outros metais dopados ao Ti para tentar trabalhar na faixa do visível. Além disso, testes com concentrações diferentes de catalisadores também poderiam ser realizados.

Estudar cuidadosamente a produção do O₂ que é obtido na reação fotocatalítica.

8. APÊNDICE

8.1. Apêndice da curva de calibração

A curva de calibração para quantificar a quantidade de H₂ obtida por cromatografia gasosa foi realizada a partir da injeção de diferentes volumes conhecidos de uma mistura gasosa 1,61% molar de H₂/Ar. A tabela 11 mostra como estes dados foram gerados para se obter a curva de calibração. O volume coletado foi o nome designado ao volume de gás, e o volume injetado é a fração de gás que entra no cromatógrafo quando um split de 5 é usado. A análise gera um espectro com um pico característico de H₂ cuja área calculada corresponde ao volume injetado. As injeções foram feitas em triplicatas. A partir desta área foi calculada a quantidade teórica de H₂, ou seja, considerando que o cilindro fosse 100% H₂ usando a equação da lei dos gases ideais. Depois então, foi feito um ajuste para a concentração real de hidrogênio existente no cilindro que era de 1,61% molar.

Tabela 11 – Dados para obter a curva de calibração de H₂.

Volume coletado (V _c) (μL)	Volume injetado (V _i) (μL)	Área de H ₂ produzido no GC (u.a.)	Quantidade teórica de H ₂ (100%) (μmol) ^a	Quantidade real de H ₂ (1,61%) (μmol) ^b
50	10	380515	0,39	6,27E-03
25	5	175816	0,29	3,14E-03
10	2	62269	0,078	1,25E-03
5	1	24217	0,039	6,27E-04
1	0,2	4610	0,0078	1,25E-04

^a $n=pV/RT$, onde $p = 1\text{atm}$; $V= V_i$; $R= 0,082 \text{ L.atm.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ e $T= 313\text{K}$

^b (quantidade teórica de H₂×1,61)/100

A partir dos dados da tabela 11, foi plotado um gráfico, fig. 73, da quantidade de H₂ real versus a área obtida pelos espectros do CG e o coeficiente angular obtido desta curva foi chamado de fator. Com este fator foi possível determinar a quantidade desconhecida de H₂ total produzida em cada teste fotocatalítico realizado.

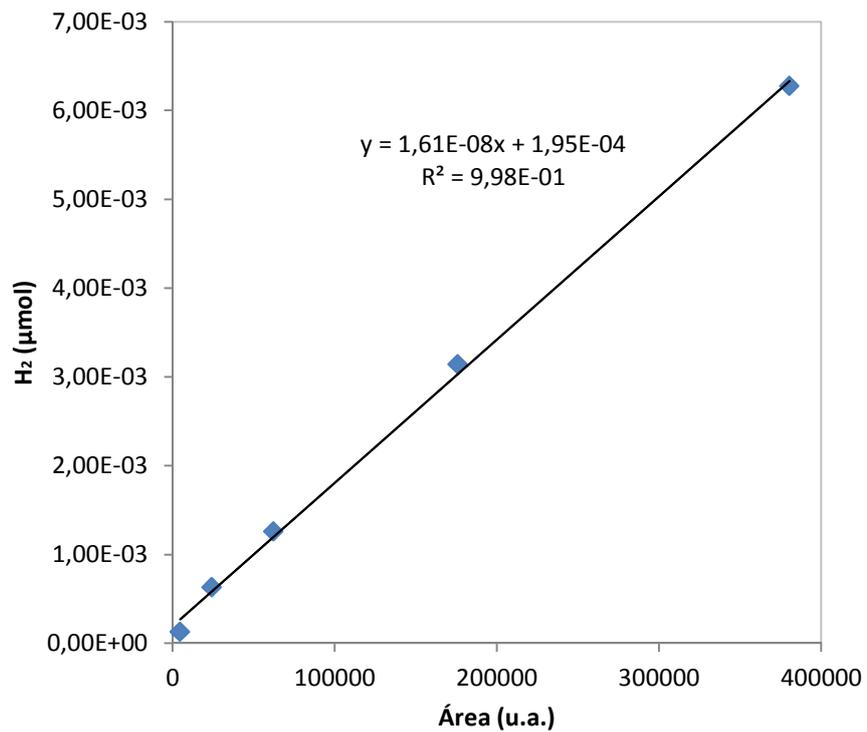
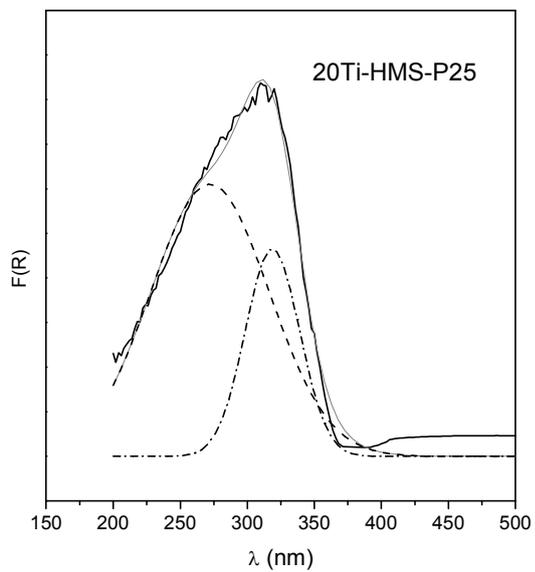
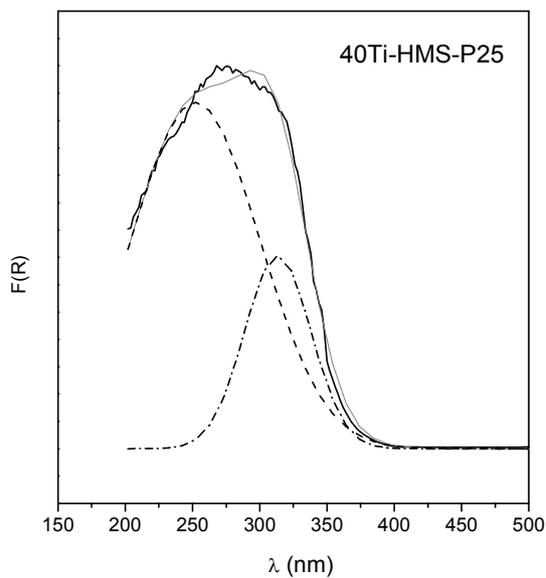
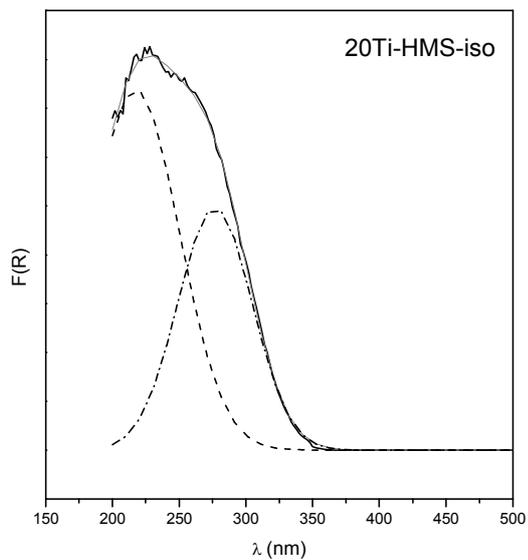
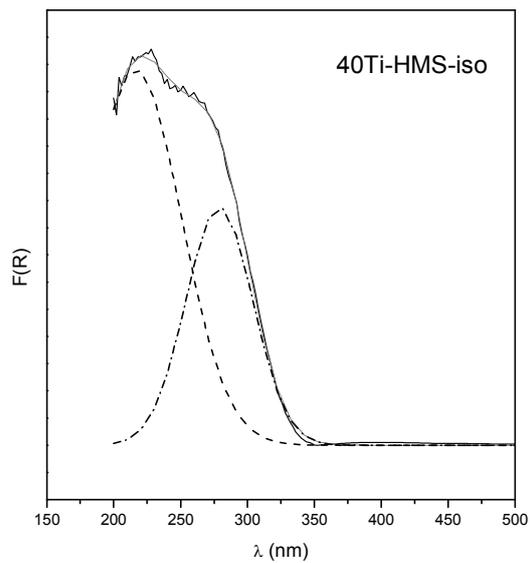
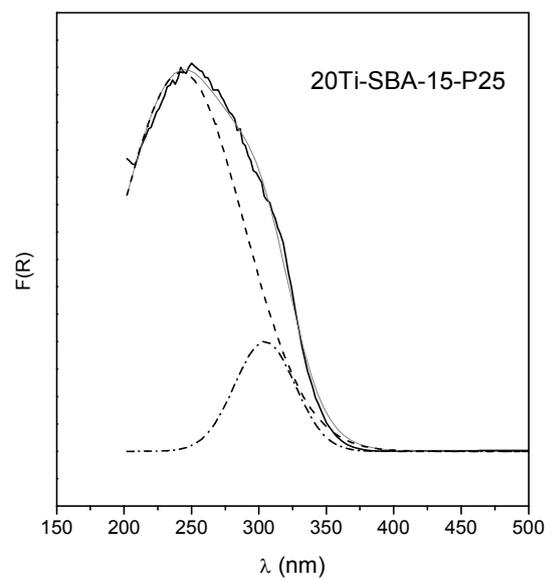
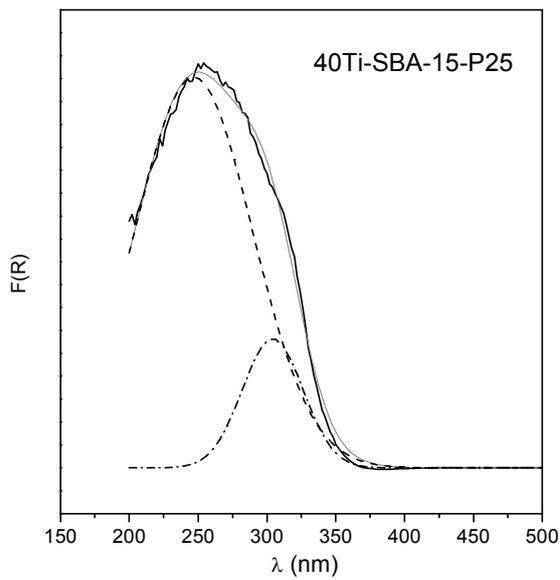
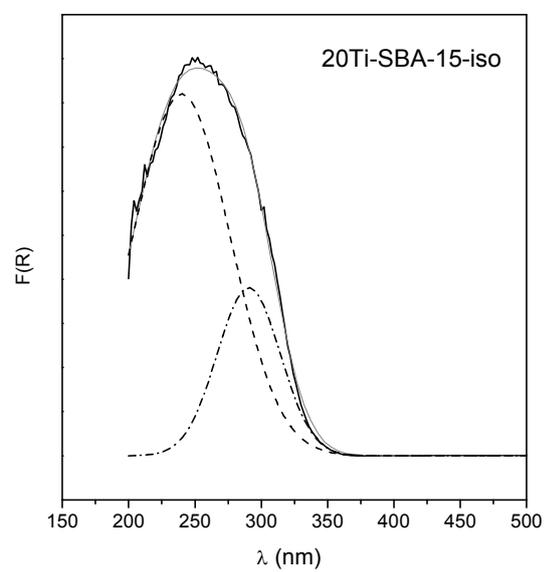
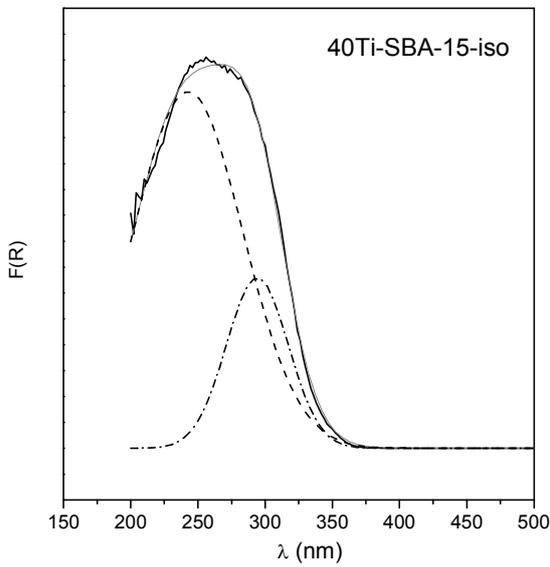
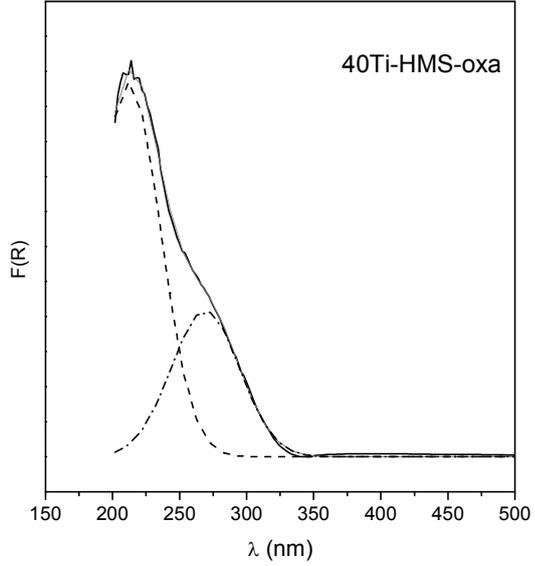
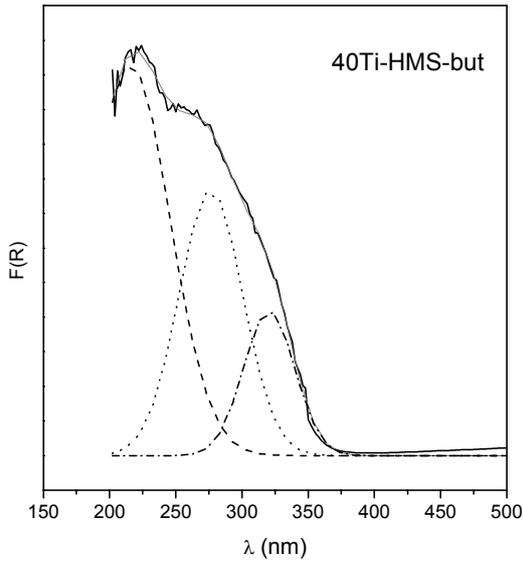


Figura 73 – Curva de calibração para determinar a quantidade de H₂ produzida nos testes fotocatalíticos.

8.2. Apêndice de decomposição dos espectros de DRS UV-Vis





8.3. Apêndice do cálculo da produção de H₂ e taxa de reação.

A quantidade de H₂ produzida na reação foi calculada a partir dos seguintes dados e equações:

Massa de fotocatalisador (m)	20 mg
Volume de água	20 mL
Volume do reator (V _r)	65 mL
Volume de H ₂ no topo do reator (V _t) = V _r - V _{água}	45 mL
Alíquota inserida no CG (split 5) (V _a)	0,06 mL
Fator (f)	1,61E-08

Após a injeção de uma alíquota no CG, a quantidade de H₂ injetada (H_{2i}) obtida pela análise do espectro da cromatografia foi:

$$H_{2i} = f \cdot \text{área}$$

Onde, f é o fator obtido pela curva de calibração do H₂ (item 6.1) e a área é calculada pelo espectro obtido do CG.

Então, para determinar a quantidade de H₂ total produzido (H_{2t}) foi levado em consideração o volume do reator e o volume ocupado pelo gás hidrogênio, conforme a equação abaixo:

$$H_{2t} = \frac{H_{2i} \cdot V_t}{V_a} \quad [\mu\text{mol}]$$

A partir do resultado da quantidade de H₂ total produzido (H_{2t}), pode-se determinar a quantidade de H₂ produzida por massa de fotocatalisador usado na reação (m) ou por massa de fase ativa, obtida pelos resultados da análise química.

A taxa de reação para um reator batelada pode ser escrita na forma:

$$r_A = \frac{\Delta C}{\Delta t}$$

Sendo assim, essa taxa foi obtida pelo coeficiente angular a partir das curvas de produção de H₂ como mostra o gráfico abaixo.

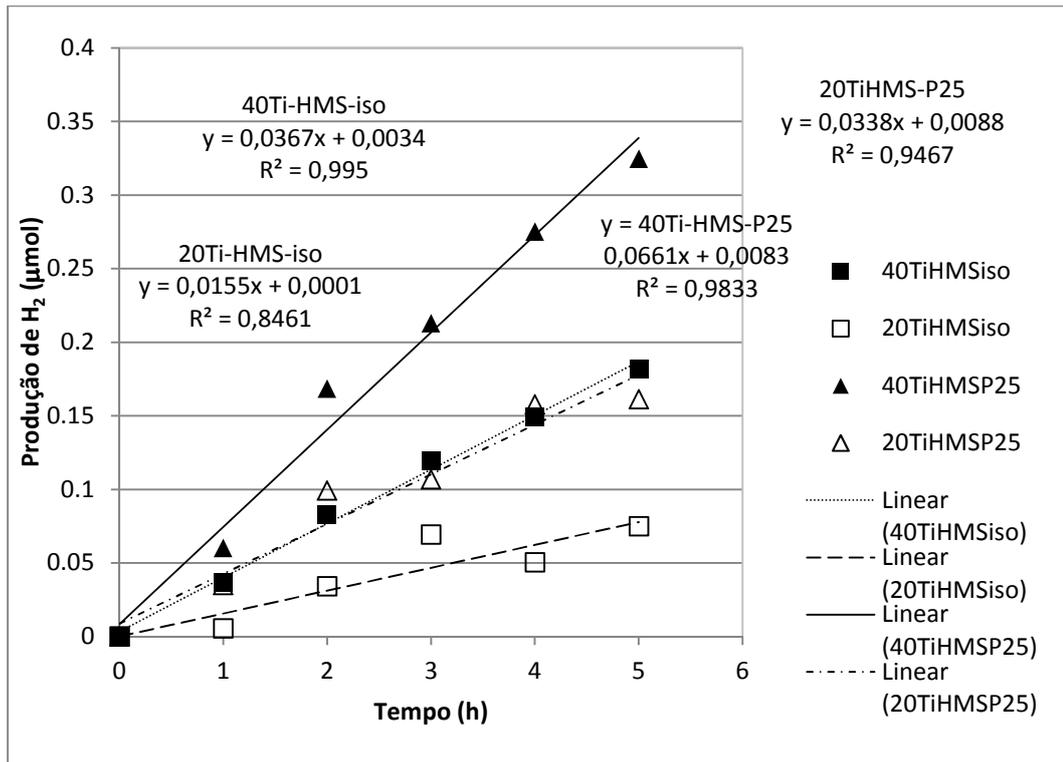
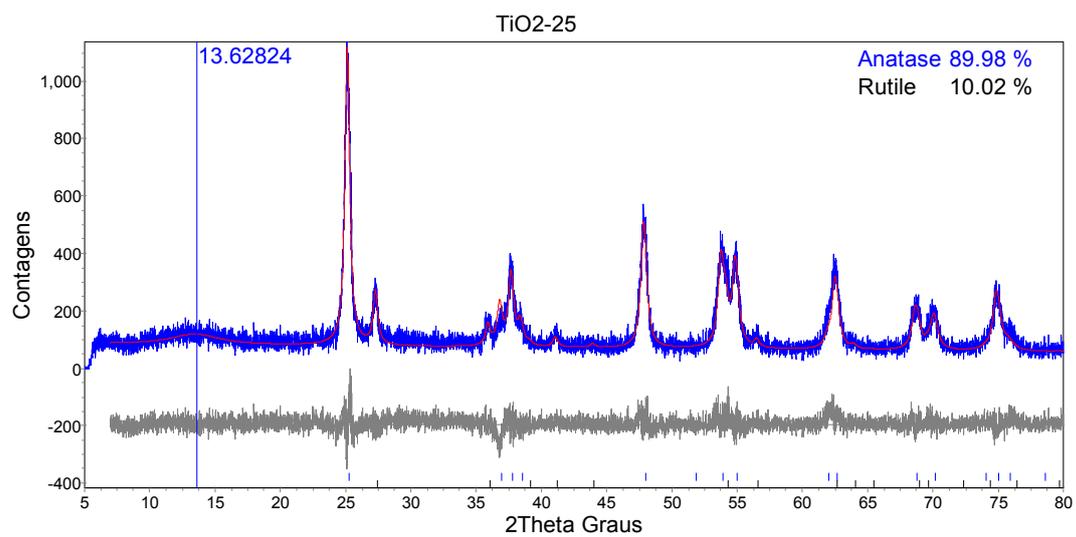


Figura 74 – Exemplo da determinação da taxa de reação.

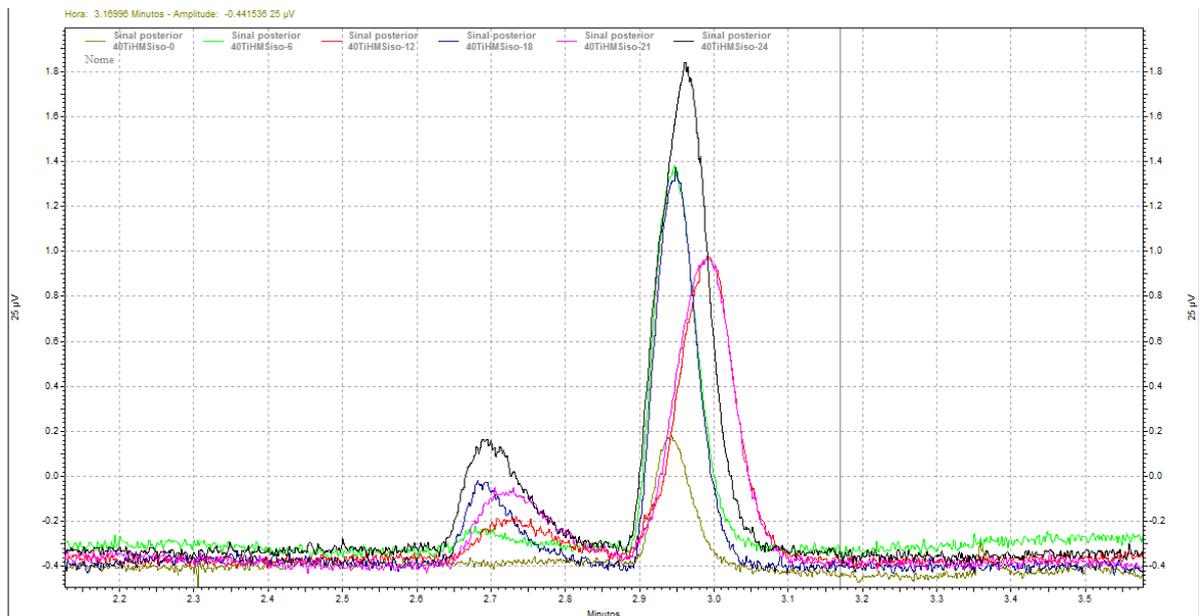
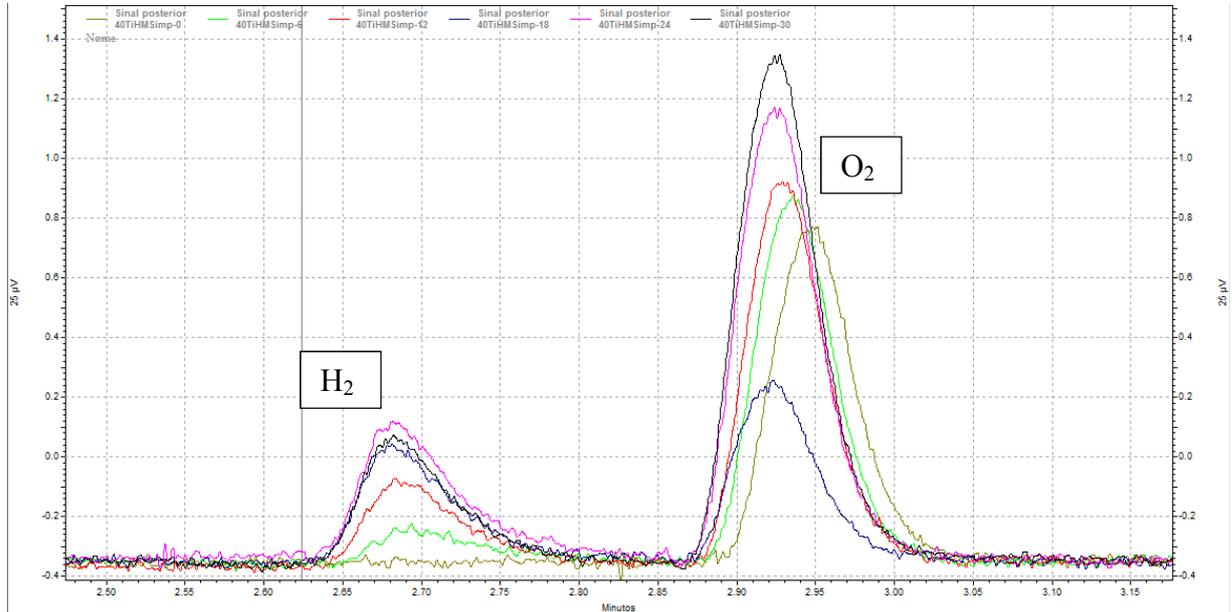
9. Anexo

9.1. Refinamento de Rietveld para a amostra TiO₂-P25



9.2. Espectros de H₂ obtidos na análise de CG

Exemplo da quantificação de H₂ no CG, sinal obtido a cada 60 min de reação fotocatalítica durante 5 h para as amostras 40Ti/HMS e 40Ti-HMS-iso.



10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACOSTA-SILVA, Y. J. et al. Methylene blue photodegradation over titania-decorated SBA-15. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 110, p. 108–117, 2011.
- ALLEN, N. S. et al. Photocatalytic titania based surfaces: Environmental benefits. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, p. 1632–1646, 2008.
- ANPO, M. Photocatalysis on titanium oxide catalysts: Approaches in achieving highly efficient reactions and realizing the use of visible light. **Catalysis Surveys from Asia**, v. 1, n. 2, p. 169–179, 1997.
- ANPO, M. et al. Preparation of unique titanium oxide photocatalysts capable of operating under visible light irradiation by an advanced metal ion-implantation method. **Surface Science Japanese**, v. 20, p. 60, 1999a.
- ANPO, M. et al. Characterization of metal ion-implanted titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation. **Journal of synchrotron radiation**, v. 6, n. Pt 3, p. 451–2, 1999b.
- ANPO, M. Utilization of TiO₂ photocatalysts in green chemistry. **Pure and Applied Chemistry**, v. 72, n. 7, p. 1265–1270, 2000a.
- ANPO, M. Applications of titanium oxide photocatalysts and unique second-generation TiO₂ photocatalysts able to operate under visible light irradiation for the reduction of environmental toxins on a global scale. **Study surface science catalys**, v. 130, p. 157, 2000b.
- ANPO, M. et al. Degradation of propanol diluted in water under visible light irradiation using metal ion-implanted titanium dioxide photocatalysts. Anpo, Masakazu. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 148, n. 1-3, p. 257–261, 2002.
- ANPO, M.; TAKEUCHI, M. The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation. **Journal of Catalysis**, v. 216, n. 1-2, p. 505–516, 2003.
- ANPO, M. et al. Synthesis, characterization and photocatalytic reactivity of Ti-containing micro- and mesoporous materials. **Journal of Porous Materials**, v. 13, p. 335–340, 2006.

ANPO, M.; KIM, T.-H.; MATSUOKA, M. The design of Ti-, V-, Cr-oxide single-site catalysts within zeolite frameworks and their photocatalytic reactivity for the decomposition of undesirable molecules—The role of their excited states and reaction mechanisms. **Catalysis Today**, v. 142, n. 3-4, p. 114–124, abr. 2009.

ANPO, M. Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on highly dispersed Ti-oxide catalysts as a model of artificial photosynthesis. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 1, p. 8–17, jun. 2013.

APRILE, C.; CORMA, A.; GARCIA, H. Enhancement of the photocatalytic activity of TiO₂ through spatial structuring and particle size control: from subnanometric to submillimetric length scale. **Physical chemistry chemical physics : PCCP**, v. 10, n. 6, p. 769–83, 14 fev. 2008.

AZEVEDO E. B.; **Identificação e toxicidade de intermediários formados na degradação fotocatalítica e na ozonização de fenol em meio salino**, 2003, Tese de doutorado, V.1, p..

BAHNEMANN, D. Photocatalytic water treatment: solar energy applications. **Solar Energy**, v. 77, n. 5, p. 445–459, 2004.

BAK, T. et al. Photo-electrochemical hydrogen generation from water using solar energy . Materials-related aspects. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 27, p. 991–1022, 2002.

BAMBA, D. et al. Photocatalytic degradation of the diuron pesticide. **Environmental Chemistry Letters**, v. 6, n. 3, p. 163–167, 2007.

BAYARRI, B. et al. Study of the wavelength effect in the photolysis and heterogeneous photocatalysis. **Catalysis Today**, v. 129, n. 1-2, p. 231–239, 2007.

BISPO Jr. O. J. N.; **Estudo cinético e modelagem de um reator fotocatalítico anular com TiO₂ imobilizado**, 2005, *Dissertação de mestrado*, PEQ / COPPE / UFRJ, Rio de Janeiro.

BLAKE D. M., (2001) Bibliography of Work on the Heterogeneous Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air – Update Number 4 to October 2001, **National Renewable Energy Laboratory – NREL**, NREL/TP-510-31319.

BLANCO J., MALATO S., DE LAS NIEVES J., FERNÁNDEZ P.; (2001). **European patent application EP-1-101-737-A1**, European Patent Office Bulletin 21.

BOAHENE, P. E. et al. Hydrotreating of coker light gas oil on Ti-modified HMS supports using Ni/HPMo catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 101, n. 3-4, p. 294–305, 2011.

- BOCCUTI, M. R. et al. Spectroscopic characterization of silicalite and titanium-silicalite. In: MORTERRA, C.; ZECCHINA, A.; COSTA, G. (Eds.). **Structure and Reactivity of Surfaces**. Amsterdam: Elsevier B.V., 1989. p. 133–144.
- BUSUIOC, A. M. et al. Growth of anatase nanoparticles inside the mesopores of SBA-15 for photocatalytic applications. **Catalysis Communications**, v. 8, n. 3, p. 527–530, 2007.
- CAPEL-SANCHEZ, M. C. et al. Effective alkene epoxidation with dilute hydrogen peroxide on amorphous silica-supported titanium catalysts. **Chemical Communications**, n. 10, p. 855–856, 2000.
- CASSANO, A. E.; ALFANO, O. M. Reaction engineering of suspended solid heterogeneous photocatalytic reactors. **Catalysis Today**, v. 58, n. 2-3, p. 167–197, 2000.
- CHEN, D.; RAY, A. K. Photodegradation kinetics of 4-nitrophenol in TiO₂ suspension. **Water Research**, v. 32, n. 11, p. 3223–3234, 1998.
- CHEN, S. et al. Direct synthesis and catalytic activity of ordered large pore titanium-substituted spherical SBA-15 molecular sieves. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 106, n. 1, p. 245–256, 2012.
- CHENG, X. et al. Fast fabrication of hollow silica spheres with thermally stable nanoporous shells. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 98, n. 1-3, p. 41–46, 2007.
- CHIN, S. S.; CHIANG, K.; FANE, A. G. The stability of polymeric membranes in a TiO₂ photocatalysis process. **Journal of Membrane Science**, v. 275, n. 1-2, p. 202–211, 2006.
- CHONG, M. N. et al. Synthesis and characterisation of novel titania impregnated kaolinite nano-photocatalyst. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 117, n. 1-2, p. 233–242, 2009a.
- CHONG, M. N. et al. Optimisation of an annular photoreactor process for degradation of Congo Red using a newly synthesized titania impregnated kaolinite nano-photocatalyst. **Separation and Purification Technology**, v. 67, n. 3, p. 355–363, 2009b.
- CHONG, M. N. et al. Application of H-titanate nanofibers for degradation of Congo Red in an annular slurry photoreactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 150, n. 1, p. 49–54, 2009c.
- CHONG, M. N. et al. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. **Water research**, v. 44, n. 10, p. 2997–3027, 2010.
- CHU, H.; WAN, Y.; ZHAO, D. Synthesis of Ti-containing mesoporous silicates from inorganic titanium sources. **Catalysis Today**, v. 148, n. 1-2, p. 19–27, 2009.

- CONG, Y. et al. Synthesis and Characterization of Nitrogen-Doped TiO₂ Nanophotocatalyst with High Visible Light Activity. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 19, p. 6976–6982, 2007.
- CORMA, A.; NAVARRO, M. T.; PARIENTE, J. P. Synthesis of an ultralarge pore titanium silicate isomorphous to MCM-41 and its application as a catalyst for selective oxidation of hydrocarbons. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, n. 2, p. 147, 1994.
- COUTINHO, A. C. S. L. S. et al. Thermogravimetry applied to characterization of SBA-15 nanostructured material. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 87, n. 2, p. 457–461, 2007.
- CURCÓ, D. et al. Effects of radiation absorption and catalyst concentration on the photocatalytic degradation of pollutants. **Catalysis Today**, v. 76, n. 2-4, p. 177–188, 2002.
- DAS, S. K.; BHUNIA, M. K.; BHAUMIK, A. Highly ordered Ti-SBA-15: Efficient H₂ adsorbent and photocatalyst for eco-toxic dye degradation. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 183, n. 6, p. 1326–1333, 2010.
- DESHPANDE, A.; MADRAS, G.; GUPTA, N. M. Role of lattice defects and crystallite morphology in the UV and visible-light-induced photo-catalytic properties of combustion-prepared TiO₂. **Materials Chemistry and Physics**, v. 126, n. 3, p. 546–554, 2011.
- DOMEN, K. et al. Photocatalytic decomposition of water vapour on an NiO/SrTiO₃ catalyst. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, n. 12, p. 543, 1980.
- DUBEY, N. et al. Hydrogen evolution by water splitting using novel composite zeolite-based photocatalyst. **Catalysis Today**, v. 129, n. 3-4, p. 428–434, 2007.
- DURGAKUMARI, V. et al. An easy and efficient use of TiO₂ supported HZSM-5 and TiO₂+HZSM-5 zeolite combine in the photodegradation of aqueous phenol and p-chlorophenol. **Applied Catalysis A: General**, v. 234, n. 1-2, p. 155–165, 2002.
- FU, X. et al. Effects of reaction temperature and water vapor content on the heterogeneous photocatalytic oxidation of ethylene. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 97, n. 3, p. 181–186, 1996.
- FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. **Nature**, v. 238, n. 7, p. 37, 1972.
- FUJISHIMA, A.; RAO, T. N.; TRYK, D. A. Titanium dioxide photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 1, n. March, p. 1–21, 2000.

- FUKAHORI, S. et al. Capturing of bisphenol A photodecomposition intermediates by composite TiO₂–zeolite sheets. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 46, n. 3, p. 453–462, 2003.
- GAYA, U. I.; ABDULLAH, A. H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 9, n. 1, p. 1–12, 2008.
- GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. **Advances in Environmental Research**, v. 8, n. 3-4, p. 553–597, 2004.
- GONTIER, S.; TUEL, A. Synthesis and characterization of Ti-containing mesoporous silicas. **Zeolites**, v. 15, n. 7, p. 601–610, 1995.
- GUO, L. et al. Morphology and dispersivity modulation of hollow microporous spheres synthesized by a hard template route. **Materials Letters**, v. 63, n. 13-14, p. 1141–1143, 2009.
- HAN, Y. et al. Influence of Ti doping level on hydrogen adsorption of mesoporous Ti-SBA-15 materials prepared by direct synthesis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 19, p. 14240–14247, 2012.
- HERRMANN, J. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. **Catalysis Today**, v. 53, n. 1, p. 115–129, 1999.
- HOFFMANN, M. R. et al. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 1, p. 69–96, 1995.
- HUNG, N. P.; HOAN, N. T. V.; NGHIA, N. V. Synthesis and Characterization of Photocatalytic Material TiO₂/SBA-15. **Nanoscience and Nanotechnology**, v. 3, n. 1, p. 19–25, 2013.
- IGLESIAS, J.; MELERO, J. A.; SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, M. Highly Ti-loaded MCM-41: Effect of the metal precursor and loading on the titanium distribution and on the catalytic activity in different oxidation processes. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 132, n. 1-2, p. 112–120, 2010.
- IKEUE, K. et al. Photocatalytic Reduction of CO₂ with H₂O on Ti-β Zeolite Photocatalysts: Effect of the Hydrophobic and Hydrophilic Properties. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 35, p. 8350–8355, 2001.
- IUPAC; SING, K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603–619, 1985.

- JIN, Z. et al. 5.1% Apparent quantum efficiency for stable hydrogen generation over eosin-sensitized CuO/TiO₂ photocatalyst under visible light irradiation. **Catalysis Communications**, v. 8, n. 8, p. 1267–1273, 2007.
- JING, D. et al. Efficient solar hydrogen production by photocatalytic water splitting: From fundamental study to pilot demonstration. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 13, p. 7087–7097, 2010.
- JORGENSEN, C. K. No Title. In: LIPPARD, S. L. (Ed.). **Progresses in Inorganic Chemistry**. 12. ed. New York: Wiley: [s.n.]1970.
- JUNG, W. Y. et al. Synthesis of Ti-containing SBA-15 materials and studies on their photocatalytic decomposition of orange II. **Catalysis Today**, v. 131, n. 1-4, p. 437–443, 2008.
- KAWAI, T.; SAKATA, T. Conversion of carbohydrate into hydrogen fuel by a photocatalytic process. **Nature**, v. 286, n. 5772, p. 474–476, 1980.
- KHODAKOV, A. Y. et al. Pore Size Effects in Fischer Tropsch Synthesis over Cobalt-Supported Mesoporous Silicas. **Journal of Catalysis**, v. 206, n. 2, p. 230–241, 2002.
- KIWI, J.; GRAETZEL, M. Optimization of conditions for photochemical water cleavage. Aqueous platinum/TiO₂ (anatase) dispersions under ultraviolet light. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 88, n. 7, p. 1302–1307, 1984.
- KUDO, A.; KATO, H.; NAKAGAWA, S. Water Splitting into H₂ and O₂ on New Sr₂M₂O₇ (M =Nb and Ta) Photocatalysts with Layered Perovskite Structures: Factors Affecting the Photocatalytic Activity. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 3, p. 571–575, 2000.
- KUDO, A.; KATO, H. Water Splitting into H₂ and O₂ on Alkali Tantalate Photocatalysts ATaO₃ (A = Li, Na, and K). **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 19, p. 4285–4292, 2001.
- KUDO, A. Recent progress in the development of visible light-driven powdered photocatalysts for water splitting. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, p. 2673–2678, 2007.
- KUN, R.; MOGYOROSI, K.; DEKANY, I. Synthesis and structural and photocatalytic properties of TiO₂/montmorillonite nanocomposites. **Applied Clay Science**, v. 32, n. 1-2, p. 99–110, 2006.
- LACHHEB, H. et al. Photocatalytic activity of TiO₂–SBA-15 under UV and visible light. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 226, n. 1, p. 1–8, 2011.
- LEE, B. et al. Synthesis of functionalized porous silicas via templating method as heavy metal ion adsorbents: the introduction of surface hydrophilicity onto the

surface of adsorbents. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 50, n. 1, p. 77–90, 2001.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical processes for water-treatment. **Chemical Reviews**, v. 93, p. 671–698, 1993.

LI, Q. et al. High-Efficient Photocatalytic Hydrogen Evolution on Eosin Y-Sensitized Ti-MCM41 Zeolite under Visible-Light Irradiation. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 23, p. 8237–8241, 2007.

LIQIANG, J. et al. Effects of Sn dopant on the photoinduced charge property and photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 62, n. 3-4, p. 282–291, 2006.

LITTER, M. I. Heterogeneous photocatalysis Transition metal ions in photocatalytic systems. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 23, p. 89–114, 1999.

LODDO, V. et al. Preparation and characterisation of TiO₂ (anatase) supported on TiO₂ (rutile) catalysts employed for 4-nitrophenol photodegradation in aqueous medium and comparison with TiO₂ (anatase) supported on Al₂O₃. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 20, n. 1, p. 29–45, 1999.

LOUIS, C. et al. Photocatalytic Decomposition of NO at 275 K on Titanium Oxides Included within Y-Zeolite Cavities: The Structure and Role of the Active Sites. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 40, p. 16041–16044, 1996.

LUO, H. et al. Photocatalytic Activity Enhancing for Titanium Dioxide by Co-doping with Bromine and Chlorine. **Chemistry of Materials**, v. 16, n. 5, p. 846–849, 2004.

MAEDA, K. Photocatalytic water splitting using semiconductor particles: History and recent developments. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 12, n. 4, p. 237–268, 2011.

MALATO, S. Effect of operating parameters on the testing of new industrial titania catalysts at solar pilot plant scale. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 42, n. 4, p. 349–357, 2003.

MALATO, S. et al. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. **Catalysis Today**, v. 147, n. 1, p. 1–59, 2009.

MATSUOKA, M.; ANPO, M. Local structures, excited states, and photocatalytic reactivities of highly dispersed catalysts constructed within zeolites. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 3, n. 3, p. 225–252, 2003.

- MATSUOKA, M. et al. Photocatalysis for new energy production. **Catalysis Today**, v. 122, n. 1-2, p. 51–61, 2007.
- MATSUOKA, M.; ANPO, M. Local Structures, Excited States, and Photocatalytic Reactivities of “Single-Site” Ti-Oxide Photocatalysts Constructed Within Zeolites or Mesoporous Materials. In: ANPO, M.; KAMAT, P. V. (Eds.). **Environmentally Benign Photocatalysts**. 2010. ed. New York, NY: Springer New York, 2010. p. 217–232.
- MEYNEN, V.; COOL, P.; VANSANT, E.F. Verified syntheses of mesoporous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 125, n. 3, p. 170–223, 2009.
- MIYAGI, T. et al. Charge separation at the rutile/anatase interface: a dominant factor of photocatalytic activity. **Chemical Physics Letters**, v. 390, n. 4-6, p. 399–402, 2004.
- MOHAMED R.M., IBRAHIM F.M., MORI K., YAMASHITA H., **Zeolites and Related Materials: Trends, Targets and Challenges** Proceedings of 4th International FEZA Conference.
- MONTESINOS-CASTELLANOS, A.; ZEPEDA, T. A. High hydrogenation performance of the mesoporous NiMo/Al(Ti, Zr)–HMS catalysts. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 113, n. 1-3, p. 146–162, 2008.
- MOON, S. et al. Characterization of titanium-boron binary oxides and their photocatalytic activity for stoichiometric decomposition of water. **Catalysis Today**, v. 45, n. 1-4, p. 79–84, 1998.
- MURADOV, N. Z. et al. Selective photocatalytic destruction of airborne VOCs. **Solar Energy**, v. 56, n. 5, p. 445–453, 1996.
- MURPHY B.A.; Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 91, p. 1326-1337, 2007.
- NI, M. et al. A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 11, n. 3, p. 401–425, 2007.
- OCHUMA, I. J. et al. Optimisation of degradation conditions of 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene in water and reaction kinetics analysis using a cocurrent downflow contactor photocatalytic reactor. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 73, n. 3-4, p. 259–268, 2007.
- ÖKTE, A. N.; YILMAZ, Ö. La and Ce loaded TiO₂-ZSM-5 catalysts: Comparative characterization and photocatalytic activity investigations. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 126, n. 3, p. 245–252, 2009.

- POŁTOWICZ, J. et al. Microporosity in Mesoporous SBA-15 Supports: A Factor Influencing the Catalytic Performance of Immobilized Metalloporphyrin. **Topics in Catalysis**, v. 52, n. 8, p. 1098–1104, 2009.
- POZZO, R. L.; BALTANÁS, M. A.; CASSANO, A. E. Supported titanium oxide as photocatalyst in water decontamination: State of the art. **Catalysis Today**, v. 39, n. 3, p. 219–231, 1997.
- QAMAR, M.; MUNEEER, M.; BAHNEMANN, D. Heterogeneous photocatalysed degradation of two selected pesticide derivatives, triclopyr and daminozid in aqueous suspensions of titanium dioxide. **Journal of environmental management**, v. 80, n. 2, p. 99–106, 2006.
- QIAO, W.-T. et al. Preparation and photocatalytic activity of highly ordered mesoporous TiO₂-SBA-15. **Materials Science and Engineering: C**, v. 29, n. 4, p. 1498–1502, 2009.
- REDDY, E. P.; DAVYDOV, L.; SMIRNIOTIS, P. TiO₂-loaded zeolites and mesoporous materials in the sonophotocatalytic decomposition of aqueous organic pollutants: the role of the support. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 42, p. 1–11, 2003.
- REDDY, J. K. et al. Ce (III) species supported zeolites as novel photocatalysts for hydrogen production from water. **Catalysis Today**, v. 141, n. 1-2, p. 89–93, 2009.
- RINCÓN, A.-G.; PULGARIN, C. Use of coaxial photocatalytic reactor (CAPHORE) in the TiO₂ photo-assisted treatment of mixed E. coli and Bacillus sp. and bacterial community present in wastewater. **Catalysis Today**, v. 101, n. 3-4, p. 331–344, 2005.
- RODRIGUES, S. et al. Visible-light photooxidation of trichloroethylene by Cr-Al-MCM-41. **Journal of Catalysis**, v. 230, n. 1, p. 158–165, 2005.
- SAQUIB, M. TiO₂-mediated photocatalytic degradation of a triphenylmethane dye (gentian violet), in aqueous suspensions. **Dyes and Pigments**, v. 56, n. 1, p. 37–49, 2003.
- SASIKALA, R. et al. Enhanced photocatalytic hydrogen evolution over nanometer sized Sn and Eu doped titanium oxide. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 19, p. 4966–4973, 2008.
- SASIKALA, R. et al. Modification of the photocatalytic properties of self doped TiO₂nanoparticles for hydrogen generation using sunlight type radiation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 15, p. 6105–6113, 2009.
- SATO, S.; WHITE, J. M. Photodecomposition of water over Pt/TiO₂ catalysts. **Chemical Physics Letters**, v. 72, n. 1, p. 83–86, 1980.

SATO, S. Photocatalytic water decomposition and water-gas shift reactions over NaOH-coated, platinized TiO₂*1. **Journal of Catalysis**, v. 69, n. 1, p. 128–139, 1981.

SAYARI, A. Periodic mesoporous materials: synthesis, characterization and potential applications. **Recent advances and New Horizon in Zeolite Science and Technology Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 102, p. 1–46, 1996.

SERPONE N.; PELIZZETTI E.; **Photocatalysis - Fundamentals And Applications**, 1989 John Wiley & Sons - livro técnico e científico, 650p.

SERPONE, N.; EMELINE, A. V. Suggested terms and definitions in photocatalysis and radiocatalysis. **International Journal of Photoenergy**, v. 4, n. 3, p. 91–131, 2002.

SHEN, S.; GUO, L. Hydrothermal synthesis, characterization, and photocatalytic performances of Cr incorporated, and Cr and Ti co-incorporated MCM-41 as visible light photocatalysts for water splitting. **Catalysis Today**, v. 129, n. 3-4, p. 414–420, 2007.

SREETHAWONG, T.; LAEHSALEE, S.; CHAVADEJ, S. Comparative investigation of mesoporous- and non-mesoporous-assembled TiO₂ nanocrystals for photocatalytic H₂ production over N-doped TiO₂ under visible light irradiation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 21, p. 5947–5957, 2008.

SUN, Z. et al. Photocatalytic degradation of a cationic azo dye by TiO₂/bentonite nanocomposite. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 149, n. 1-3, p. 169–174, 2002.

TABATA, S. et al. Stoichiometric photocatalytic decomposition of pure water in Pt/TiO₂ aqueous suspension system. **Catalysis Letters**, v. 34, n. 1-2, p. 245–249, 1995.

TAKEUCHI, M. et al. Application of Highly Functional Ti-Oxide-Based Photocatalysts in Clean Technologies. **Topics in Catalysis**, v. 52, n. 12, p. 1651–1659, 2009.

TANEV, P. T.; CHIBWE, M.; PINNAVAIA, T. J. Titanium-containing mesoporous molecular sieves for catalytic oxidation of aromatic compounds. **Letters to Nature**, v. 368, p. 320–323, 1994.

TANEV, P. T.; PINNAVAIA, T. J. Mesoporous Silica Molecular Sieves Prepared by Ionic and Neutral Surfactant Templating: A Comparison of Physical Properties. **Chemistry of Materials**, v. 8, n. 8, p. 2068–2079, 1996.

- TOOR, A. P. et al. Photocatalytic degradation of Direct Yellow 12 dye using UV/TiO₂ in a shallow pond slurry reactor. **Dyes and Pigments**, v. 68, n. 1, p. 53–60, 2006.
- TORRES A. R.; **Modelagem e Simulação de Reatores Fotocatalíticos**, 2007, 296p. Tese de Doutorado em Ciências em Engenharia Química; COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2007.
- TUEL, A. Modification of mesoporous silicas by incorporation of heteroelements in the framework. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 27, n. 2-3, p. 151–169, 1999.
- VINU, A.; MORI, T.; ARIGA, K. New families of mesoporous materials. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 7, n. 8, p. 753–771, 2006.
- WANG, C. et al. A comparative study of nanometer sized Fe(III)-doped TiO₂ photocatalysts: synthesis, characterization and activity. **Journal of Materials Chemistry**, v. 13, n. 9, p. 2322, 2003.
- WANG, W.; SONG, M. Photocatalytic activity of titania-containing mesoporous SBA-15 silica. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 96, n. 1-3, p. 255–261, 2006.
- XIE, Z. M.; CHEN, Z.; DAI, Y. Z. Preparation of TiO₂/sepiolite photocatalyst and its application to printing and dyeing wastewater treatment. **Environ. Sci. Technol.**, v. 32, p. 123–127, 2009.
- XIN, B. et al. Study on the mechanisms of photoinduced carriers separation and recombination for Fe³⁺-TiO₂ photocatalysts. **Applied Surface Science**, v. 253, n. 9, p. 4390–4395, 2007.
- XING, J. et al. Inorganic photocatalysts for overall water splitting. **Chemistry, an Asian journal**, v. 7, n. 4, p. 642–57, 2012.
- Xu R.; Yu J.; Huo Q.; J. Chen, Chemistry of zeolites and related porous materials: synthesis and structure. In: **Synthesis, structure, and characterization of mesoporous materials** 2007, cap. 8 page 467, Editor John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd ISBN 978-0-470-82233-3 (HB)
- XU, Y.; LANGFORD, C. H. Variation of Langmuir adsorption constant determined for TiO₂-photocatalyzed degradation of acetophenone under different light intensity. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 133, n. 1-2, p. 67–71, 2000.
- YAMASHITA, H. et al. Characterization of Titanium–Silicon Binary Oxide Catalysts Prepared by the Sol–Gel Method and Their Photocatalytic Reactivity for the Liquid-Phase Oxidation of 1-Octanol. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 30, p. 5870–5875, 1998.

YAMASHITA, H.; ANPO, M. Local structures and photocatalytic reactivities of the titanium oxide and chromium oxide species incorporated within micro- and mesoporous zeolite materials: XAFS and photoluminescence studies. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 7, n. 6, p. 471–481, 2003.

YAMASHITA, H. et al. Application of Ti-containing mesoporous silica (single-site photocatalyst) and photo-assisted deposition (PAD) method for preparation of nano-sized Pt metal catalyst. In: ZHAO, D. et al. (Eds.). **Recent Progress in Mesostructured Materials**. first ed. Amsterdam: Elsevier B.V., 2007. p. 777.

YAMASHITA, H. et al. Efficient adsorption and photocatalytic degradation of organic pollutants diluted in water using the fluoride-modified hydrophobic titanium oxide photocatalysts: Ti-containing Beta zeolite and TiO₂ loaded on HMS mesoporous silica. **Catalysis Today**, v. 126, n. 3-4, p. 375–381, 2007a.

YANG, J. et al. Synthesis of nano titania particles embedded in mesoporous SBA-15: characterization and photocatalytic activity. **Journal of hazardous materials**, v. 137, n. 2, p. 952–8, 2006.

YIN, S. et al. Visible-light induced photocatalytic activity of TiO₂-xAy (A=N, S) prepared by precipitation route. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 179, n. 1-2, p. 105–114, 2006.

ZEPEDA, T. A. et al. Synthesis and characterization of P-modified mesoporous CoMo/HMS–Ti catalysts. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 111, n. 1-3, p. 493–506, 2008.

ZHANG, W. et al. Mesoporous Titanosilicate Molecular Sieves Prepared at Ambient Temperature by Electrostatic (S + I - , S + X - I +) and Neutral (S ° I °) Assembly Pathways : A Comparison of Physical Properties and Catalytic Activity for Peroxide Oxidations. **American Chemical Society**, v. 118, n. 38, p. 9164–9171, 1996.

ZHANG, F. et al. Insight into the structure and localization of the titania overlayer in TiO₂-coated SBA-15 materials. **New Journal of Chemistry**, v. 34, n. 3, p. 508–516, 2010.

ZHAO, D. et al. Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores. **Science**, v. 279, p. 548, 1998.

ZHAO, D. et al. Morphological Control of Highly Ordered Mesoporous Silica SBA-15. **Chemistry of Materials**, v. 12, n. 2, p. 275–279, 2000.

ZHAO, D. et al. Rapid and facile synthesis of Ti-MCM-48 mesoporous material and the photocatalytic performance for hydrogen evolution. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 11, p. 5276–5283, 2010.

ZHAO, S. et al. Photocatalytic properties of TiO₂ supported on SBA-15 mesoporous materials with large pores and short channels. **Materials Letters**, v. 65, n. 23-24, p. 3354–3357, 2011.

ZHU, J.; ZÄCH, M. Nanostructured materials for photocatalytic hydrogen production. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 14, n. 4, p. 260–269, 2009.

ZHUANG, Y. et al. Ti-HMS as a single-site photocatalyst for the gas-phase degradation of benzene. **Materials Letters**, v. 64, n. 22, p. 2491–2493, 2010.