



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

BRUNO CÉSAR BARROSO SALGADO

**SÍNTESE DE ESFERAS POROSAS HÍBRIDAS DE SÍLICA E TITÂNIA PARA
REAÇÕES FOTOCATALÍTICAS POR VIA OXIDATIVA E REDUTORA**

FORTALEZA

2016

BRUNO CÉSAR BARROSO SALGADO

SÍNTESE DE ESFERAS POROSAS HÍBRIDAS DE SÍLICA E TITÂNIA PARA REAÇÕES
FOTOCATALÍTICAS POR VIA OXIDATIVA E REDUTORA

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química.
Área de Concentração: Química.

Orientador: Prof. Dr. Antoninho Valentini.

FORTALEZA

2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

S158s Salgado, Bruno César Barroso.
Síntese de esferas porosas híbridas de sílica e titânia para reações fotocatalíticas por via oxidativa e redutora /
Bruno César Barroso Salgado. – 2016.
129 f. : il. color.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em
Química, Fortaleza, 2016.
Orientação: Prof. Dr. Antoninho Valentini.

1. fotocatalise. 2. esferas . 3. sílica. 4. titânia. 5. síntese de derivados orgânicos. I. Título.

CDD 540


BRUNO CÉSAR BARROSO SALGADO

SÍNTESE DE ESFERAS POROSAS HÍBRIDAS DE SÍLICA E TITÂNIA PARA REAÇÕES
FOTOCATALÍTICAS POR VIA OXIDATIVA E REDUTORA

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química.
Área de Concentração: Química.


Aprovada em 29/07/2016.


BANCA EXAMINADORA


Dr. Antoninho Valentini
(Orientador-UFC)


Dr. Lindomar Roberto Damasceno da Silva
(UFC)


Dra. Mona Lisa Moura de Oliveira
(UECE)


Dr. Rinaldo dos Santos Araújo
(IFCE)


Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento
(UFC)

A Deus.

Aos meus pais Rômulo César e Célia Maria.

À minha esposa Nathalie Gondim e nossos
filhos: Júlia Ester, Josué e João Miguel.

Às minhas avós Maria e Maicá (*in memoriam*).

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter abençoado grandemente a minha família durante todo este trajeto.

À minha esposa, Nathalie Gondim, por todo amor e paciência dedicados durante todo período e pelo companheirismo naquele trabalho que é sem dúvida o mais árduo e compensatório ao mesmo tempo: a criação dos nossos filhos, Júlia Ester, Josué e João Miguel, razão pela qual todo esforço vale a pena.

Aos meus pais, Rômulo César e Célia Maria, por todo amor, dedicação e incentivo nos meus estudos, sendo o alicerce do caráter que possuo e exemplos pelos quais busco seguir e honrar.

Ao meu irmão Breno Augusto, pelo auxílio na tradução dos textos.

À minha família Barroso, Salgado e Gondim, por todo carinho, palavras de incentivo e apoio prestados durante este período.

Ao professor Dr. Antoninho Valentini, pela orientação dedicada na realização deste trabalho. Agradeço pela oportunidade concedida de trabalhar ao seu lado, paciência e compreensão, sendo uma referência para minha trajetória profissional.

Aos professores que compuseram a banca de avaliação: prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento (UFC), prof. Dr. Lindomar Damasceno da Silva (UFC), profa. Dra. Mona Lisa Moura de Oliveira (UECE) e prof. Dr. Rinaldo dos Santos Araújo (IFCE), por todas as críticas e sugestões para melhoria do trabalho.

Ao prof. Dr. José Marcos Sasaki, do departamento de Física da UFC, pela realização das medidas de difração e fluorescência de raios-X.

Aos colegas do Laboratório de Adsorção e Catálise Langmuir, especialmente ao Moacir pelo companheirismo, ao Erandir pelo auxílio na interpretação das medidas de difração de raios-X e à Regina pelos ensaios de isotermas de adsorção de N₂.

Aos colegas de trabalho do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, Campus Maracanaú, pelo companheirismo e incentivo.

*“O sucesso nasce do querer, da
determinação e persistência em se chegar a
um objetivo. Mesmo não atingindo o
objetivo, quem busca e vence obstáculos,
no mínimo fará coisas admiráveis.”*

José de Alencar.

RESUMO

O desenvolvimento da fotocatalise heterogênea como método alternativo para degradação de contaminantes orgânicos, ou ainda como técnica para síntese de derivados orgânicos por metodologia mais viável do ponto de vista operacional e ambiental tem despertado a atenção da comunidade científica deste campo de estudo. A síntese de esferas porosas híbridas compostas por sílica cobertas por titânia ($\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$) vem de encontro à demanda quanto a produção de um material que possua atividade fotocatalítica e que seja de fácil separação e recuperação para aplicações futuras, tornando-o mais atrativo quanto a sua aplicabilidade. Neste contexto, as esferas $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ foram sintetizadas a partir do biopolímero quitosana, o qual atuou como agente direcionador de estrutura. O material preparado foi caracterizado quanto às suas propriedades texturais (área superficial, volume e tamanho de poro) e espectroscópicas (FTIR e DRS), fase cristalina (DRX), carga superficial (PCZ) e morfologia (MEV). As esferas apresentaram característica predominantemente meso e macroporosa, com ausência de fase cristalina definida, porém com distribuição homogênea de Ti sobre SiO_2 . A inserção de Ti na rede de sílica foi confirmada pelos perfis característicos no infravermelho, sendo a anatase a fase indicada na reflectância difusa. Uma interação do tipo química com relevante efeito do pH foi observada na adsorção do azul de metileno sobre as esferas, sendo confirmada a atividade fotocatalítica do material a partir da degradação do corante em presença de irradiação, evidenciando-se a influência da concentração inicial do substrato orgânico na taxa reacional. A atividade fotocatalítica das esferas $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ foi comprovada por reações de conversão de compostos orgânicos, promovendo a hidroxilação do benzeno a fenol e seus derivados (hidroquinona e benzoquinona), a oxidação do álcool benzílico a benzaldeído e a redução seletiva do nitrobenzeno a anilina. A viabilidade das esferas foi confirmada pelos testes de reuso do material nas reações de degradação fotocatalítica do azul de metileno e na redução seletiva do nitrobenzeno a anilina, constatando-se manutenção da eficiência fotocatalítica.

Palavras-chave: fotocatalise; esferas; sílica; titânia, síntese de derivados orgânicos.

ABSTRACT

The development of heterogeneous photocatalysis as an alternative method for degradation of organic contaminants, or as a technique for the synthesis of organic derivatives by most viable methodology of operational and environmental point of view has attracted the attention of the scientific community of this field of study. The synthesis of hybrid porous spheres composed of silica covered with titania ($\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$) meets the demand and production of a material having photocatalytic activity and ease of separation and recovery for future applications, making it more attractive as its applicability. In this context, $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ spheres were synthesized from the chitosan biopolymer, which served as template. The prepared material was characterized as to their textural (surface area, volume, and pore size) and spectroscopic (FTIR and DRS) properties, crystalline phase (XRD), surface charge (PZC) and morphology (SEM). The spheres showed characteristic predominantly meso and macroporous, with no defined crystalline phase and homogeneous distribution of Ti on SiO_2 . The inclusion of Ti in the silica network was confirmed by infrared characteristic profiles, being the anatase phase indicated in the diffuse reflectance. An interaction of the chemical type with a significant effect of medium pH on the adsorption of methylene blue on the spheres was observed, which confirmed the photocatalytic activity of the material from the dye degradation in the presence of irradiation demonstrating the influence of the initial concentration the organic substrate in the reaction rate. The photocatalytic activity of $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ spheres was confirmed by conversion reactions of organic compounds, promoting the hydroxylation of benzene to phenol and its derivatives (hydroquinone and benzoquinone), oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde and selective reduction of nitrobenzene to aniline. The feasibility of the spheres was confirmed by tests of reuse of the material in the photocatalytic degradation reactions of methylene blue and selective reduction of nitrobenzene to aniline, evidencing to maintain the photocatalytic efficiency.

Keywords: photocatalysis; spheres; silica; titania, synthesis of organic derivatives.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Publicações sobre fotocatalise com TiO_2	18
Figura 2 – Aplicações da fotocatalise.....	20
Figura 3 – Esquema representativo das reações redox envolvidas no processo fotocatalítico.....	21
Figura 4 – Band-gaps e potenciais redox, utilizando o eletrodo normal de hidrogênio (NHE) como referência (pH 7), de diversos semicondutores usados na fotocatalise.....	22
Figura 5 – Estruturas cristalinas do TiO_2 : rutilo (a), anatase (b) e brookita (c).....	24
Figura 6 – Estruturas moleculares da quitina e da quitosana.....	33
Figura 7 – Esquema do processo de síntese das esferas de $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$	37
Figura 8 – Esquema do reator fotocatalítico empregado na fotodegradação do azul de metileno.....	43
Figura 9 – Esquema do reator fotocatalítico empregado na síntese de derivados orgânicos...	45
Figura 10 – Titulação potenciométrica para determinação do grau de desacetilação das quitosanas. Perfil sigmoide (a) e primeira derivada (b).....	49
Figura 11 – Influência da composição da quitosana na isoterma de adsorção/dessorção de N_2 das esferas de sílica e $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$	50
Figura 12 – Influência da composição da quitosana na distribuição do tamanho de poro das esferas de sílica e $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$	52
Figura 13 – Influência da quitosana nos perfis de DRX das esferas de sílica e $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$...	53
Figura 14 – Tempo de contato do azul de metileno sobre as esferas de $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ sintetizadas a partir de diferentes QTS. pH = 5,6. T = 20°C. $[\text{AM}]_0 = 5,0 \text{ mg/L}$	55
Figura 15 – Influência da quitosana na cinética de adsorção em função da concentração inicial de AM. pH = 5,6, $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2 = 0,5 \text{ g/L}$, T = 20 °C.....	57
Figura 16 – Aplicação do modelo de Boyd aos dados cinéticos de adsorção do azul de metileno sobre as esferas de $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$. pH = 5,6, T = 20 °C, $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2 = 0,5 \text{ g/L}$	60
Figura 17 – Aplicação do modelo de difusão de Weber aos dados cinéticos de adsorção do azul de metileno sobre as esferas $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$. pH = 5,6, T = 20°C, $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2 = 0,5 \text{ g/L}$	61
Figura 18 – Isotermas de adsorção do azul de metileno sobre as esferas $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ com aplicação dos modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushkevich. pH = 5,6. T = 20°C.....	68
Figura 19 – Efeito do pH na cinética de adsorção do AM sobre as esferas de $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$. $[\text{AM}]_0 = 5,0 \text{ mg/L}$, $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2 = 0,5 \text{ g/L}$, T = 20 °C.....	70

Figura 20 – Ponto de carga zero das esferas de SiO ₂ e SiO ₂ @TiO ₂ e do TiO ₂ (P25).	72
Figura 21 – Estrutura molecular do azul de metileno.	72
Figura 22 – Espectro FT-IR das esferas de SiO ₂ e SiO ₂ @TiO ₂	74
Figura 23 – Espectro de reflectância difusa (a) e band-gap (b) das esferas de SiO ₂ @TiO ₂	75
Figura 24 – Imagens da MEV das esferas de SiO ₂ @TiO ₂	76
Figura 25 – Esquema de formação das esferas de sílica a partir do SiO ₂ e TEOS.	77
Figura 26 – Imagem da FEG-SEM (a) e mapeamento elementar por EDS das esferas de SiO ₂ @TiO ₂ (b)-(g).	77
Figura 27 – Atividade fotocatalítica das esferas de SiO ₂ @TiO ₂ na fotodegradação do azul de metileno. [AM] ₀ = 5,0 mg/L, SiO ₂ @TiO ₂ = 0,5 g/L, pH = 5,6, T = 20 °C.	79
Figura 28 – Efeito da concentração inicial de azul de metileno na degradação fotocatalítica. SiO ₂ @TiO ₂ = 0,5 g/L. pH = 5,6. T = 20 °C.	82
Figura 29 – Efeito da concentração inicial do AM na taxa reacional.	83
Figura 30 – Reuso das esferas de SiO ₂ @TiO ₂ regeneradas por irradiação UV-C.	85
Figura 31 – Imagem da MEV (a) e mapeamento elementar por EDS das esferas de SiO ₂ @TiO ₂ (b)-(h) após regeneração por irradiação UV-C.	86
Figura 32 – Efeito dos agentes sequestrantes na degradação fotocatalítica do azul de metileno pelas esferas de SiO ₂ @TiO ₂	87
Figura 33 – Formação do grupo sufóxido no azul de metileno adsorvido à titânia.	90
Figura 34 – Rota de degradação fotocatalítica do AM em meio aquoso.	90
Figura 35 – Cinética da hidroxilação fotocatalítica do benzeno (●) para fenol (■), hidroquinona (▼) e benzoquinona (▲). [Bz] ₀ = 11,7 mM, solvente = água (70 mL) + acetonitrila (5 mL), UV-A (365 nm, 5 W), SiO ₂ @TiO ₂ : 10 g/L.	91
Figura 36 – Esquema reacional para a conversão fotocatalítica do benzeno para fenol e seus derivados.	93
Figura 37 – Rota reacional da conversão fotocatalítica do benzeno para fenol e seus derivados.	97
Figura 38 – Efeito da presença de O ₂ na oxidação fotocatalítica do álcool benzílico. O ₂ : (■) álcool benzílico, (♦) benzaldeído. N ₂ : (Δ) álcool benzílico, (○) benzaldeído. C ₀ = 1,0 mM, SiO ₂ @TiO ₂ = 10 g/L, UV-A (365 nm, 8 W).	99

Figura 39 – Efeito da composição do solvente na oxidação fotocatalítica do álcool benzílico. CH ₃ CN: (■) álcool benzílico, (◆) benzaldeído. H ₂ O: (Δ) álcool benzílico, (○) benzaldeído, (◇) ácido benzoico. C ₀ = 1,0 mM, SiO ₂ @TiO ₂ = 10 g/L, UV-A (365 nm, 8 W).	100
Figura 40 – Oxidação fotocatalítica do álcool benzílico a benzaldeído usando esferas de SiO ₂ @TiO ₂ sob diferentes condições reacionais.....	101
Figura 41 – Rota reacional da oxidação fotocatalítica seletiva do álcool benzílico a benzaldeído na presença de esferas de SiO ₂ @TiO ₂ com e sem presença de O ₂	104
Figura 42 – Efeito do solvente na redução fotocatalítica do nitrobenzeno. Metanol: (■) nitrobenzeno, (▲) anilina. Etanol: (○) nitrobenzeno, (◇) anilina. C ₀ = 8,0 x 10 ⁻⁴ M, SiO ₂ @TiO ₂ = 10 g/L, UV-A (365 nm, 8W).....	106
Figura 43 – Efeito da presença do O ₂ na redução fotocatalítica do nitrobenzeno. N ₂ : (■) nitrobenzeno, (▲) anilina. O ₂ : (○) nitrobenzeno, (◇) anilina. C ₀ = 8,0 x 10 ⁻⁴ M, SiO ₂ @TiO ₂ = 10 g/L, UV-A (365 nm, 8W), solvente: metanol.....	108
Figura 44 – Redução fotocatalítica do nitrobenzeno a anilina usando esferas de SiO ₂ @TiO ₂ sob diferentes condições reacionais.	109
Figura 45 – Estabilidade das esferas SiO ₂ @TiO ₂ para a redução fotocatalítica no nitrobenzeno a anilina.	110
Figura 46 – Mecanismo reacional de redução fotocatalítica do nitrobenzeno à anilina.	112
Figura 47 – Monitoramento cromatográfico a 254 nm (a) e 270 nm (b) da hidroxilação fotocatalítica do benzeno a fenol, hidroquinona e benzoquinona. [Bz] ₀ = 11,7 mM, solvente = água (70 mL) + acetonitrila (5 mL), UV-A (365 nm, 5 W), SiO ₂ @TiO ₂ : 10 g/L.....	116
Figura 48 – Monitoramento cromatográfico da oxidação fotocatalítica do álcool benzílico (AB) a benzaldeído (BAD). C ₀ = 1,0 mM, SiO ₂ @TiO ₂ = 10 g/L, solvente: CH ₃ CN, UV-A (365 nm, 8 W).	117
Figura 49 – Monitoramento cromatográfico da redução fotocatalítica seletiva do nitrobenzeno (NB) à anilina (AN). C ₀ = 8,0 x 10 ⁻⁴ M, SiO ₂ @TiO ₂ = 10 g/L, solvente: CH ₃ OH, UV-A (365 nm, 8W).	118

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros de rede das fases rutilo, anatase e brookita do TiO ₂	24
Tabela 2 – Valores de área superficial e volume de poros das esferas de sílica e SiO ₂ @TiO ₂ sintetizadas com diferentes quitosanas.	50
Tabela 3 – Parâmetros cinéticos obtidos dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para diferentes concentrações iniciais de azul de metileno. pH = 5,6, SiO ₂ @TiO ₂ = 0,5 g/L, T = 20 °C.....	58
Tabela 4 – Parâmetros cinéticos obtidos da aplicação do modelo de Weber para adsorção do AM sobre as esferas de SiO ₂ @TiO ₂ . pH = 5,6, T = 20°C, SiO ₂ @TiO ₂ = 0,5 g/L.	62
Tabela 5 – Dados de equilíbrio obtidos pelo modelo de Langmuir para a adsorção do azul de metileno sobre materiais tipo SiO ₂ -TiO ₂	64
Tabela 6 – Dados de equilíbrio obtidos pelo modelo de Freundlich para a adsorção do azul de metileno sobre materiais tipo SiO ₂ -TiO ₂	65
Tabela 7 – Dados de equilíbrio obtidos pelo modelo de Temkin para a adsorção do azul de metileno sobre materiais tipo SiO ₂ -TiO ₂	66
Tabela 8 – Dados de equilíbrio obtidos pelo modelo de Dubinin-Radushkevich para a adsorção do azul de metileno sobre materiais tipo SiO ₂ -TiO ₂	68
Tabela 9 – Parâmetros obtidos da aplicação de diversos modelos dados experimentais de adsorção do azul de metileno sobre as esferas SiO ₂ @TiO ₂ . pH = 5,6.....	69
Tabela 10 – Modelagem cinética de adsorção de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem do azul de metileno sobre as esferas de SiO ₂ @TiO ₂ em diferentes valores de pH.....	70
Tabela 11 – Dados cinéticos do modelo L-H na degradação fotocatalítica do azul de metileno pelas esferas de SiO ₂ @TiO ₂ . Catalisador = 0,5 g/L. pH = 5,6. T = 20°C.....	82
Tabela 12 – Dados comparativos com trabalhos já publicados, do desempenho fotocatalítico na reação de hidroxilação do benzeno para produção de fenol (PhOH).	92
Tabela 13 – Constantes cinéticas de primeira-ordem derivadas para o mecanismo proposto de hidroxilação fotocatalítica do benzeno.	95
Tabela 14 – Quadro comparativo de conversão e seletividade da oxidação fotocatalítica do álcool benzílico a benzaldeído em diferentes estudos.	102
Tabela 15 – Quadro comparativo de conversão e seletividade da redução fotocatalítica do nitrobenzeno à anilina em diferentes estudos.....	111

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1 Aspectos históricos da fotocatalise heterogênea.....	19
2.2 Fundamentos da fotocatalise heterogênea.....	20
2.3 Catalisadores para reações fotocatalíticas	22
2.4 Fotocatalise com TiO ₂	23
2.5 Fatores que influenciam o processo fotocatalítico	27
2.5.1 Concentração do fotocatalisador	27
2.5.2 Concentração inicial do substrato orgânico.....	27
2.5.3 pH do meio.....	28
2.5.4 Pressão de oxigênio	28
2.5.5 Fluxo fotônico.....	28
2.6 Formas de aplicação do fotocatalisador	29
2.7 Titânia suportada em sílica.....	30
2.8 Quitosana como agente direcionador	33
3 OBJETIVOS	35
3.1 Objetivo Geral.....	35
3.2 Objetivos Específicos.....	35
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	36
4.1 Síntese das esferas de SiO ₂ @TiO ₂	36
4.2 Caracterização das esferas.....	37
4.2.1 Grau de desacetilação da quitosana	37
4.2.2 Difração de raios-X (DRX).....	38
4.2.3 Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂	38
4.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	39
4.2.5 Espectroscopia no infravermelho (FTIR)	39
4.2.6 Espectroscopia de reflectância difusa (DRS)	40
4.2.7 Ponto de carga zero (pcz)	40
4.3 Actinometria e fluxo fotônico.....	40
4.4 Testes de atividade fotocatalítica	42
4.4.1 Degradação fotocatalítica do azul de metileno.....	42

<i>4.4.2 Reações de conversão fotocatalítica para síntese de derivados orgânicos</i>	44
4.5 Modelagem dos dados experimentais	47
5 RESULTADOS	48
5.1 Influência do grau de desacetilação da quitosana sobre as propriedades das esferas	48
<i>5.1.1 Determinação do grau de desacetilação</i>	48
<i>5.1.2 Propriedades texturais das esferas de SiO₂@TiO₂ com diferentes quitosanas</i>	49
<i>5.1.3 Influência da composição da quitosana na cristalinidade das esferas</i>	53
<i>5.1.4 Influência da quitosana na adsorção do azul de metileno</i>	54
<i>5.1.4.1 Efeito da concentração inicial</i>	56
<i>5.1.4.2 Mecanismo de adsorção</i>	59
<i>5.1.4.3 Equilíbrio de adsorção do azul de metileno sobre as esferas de SiO₂@TiO₂</i>	63
<i>5.1.4.4 Efeito do pH</i>	69
5.2 Propriedades espectroscópicas	73
<i>5.2.1 Infravermelho (FTIR)</i>	73
<i>5.2.2 Reflectância difusa (DRS)</i>	74
5.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	76
5.4 Atividade fotocatalítica	79
<i>5.4.1 Efeito da concentração inicial de azul de metileno</i>	80
<i>5.4.2 Reuso do Fotocatalisador</i>	84
<i>5.4.3 Investigação mecanística</i>	87
5.5 Síntese fotocatalítica de derivados orgânicos	91
<i>5.5.1 Hidroxilação fotocatalítica do benzeno</i>	91
<i>5.5.2 Oxidação fotocatalítica seletiva do álcool benzílico a benzaldeído</i>	98
<i>5.5.3 Redução fotocatalítica do nitrobenzeno</i>	105
6 CONCLUSÕES	114
ANEXO I – Cromatogramas para identificação dos derivados orgânicos nas reações de conversão fotocatalítica	116
REFERÊNCIAS	119

1 INTRODUÇÃO

A crescente preocupação a nível global quanto à melhoria da qualidade de vida da população tem levado às autoridades governamentais a um maior debate quanto ao uso da água, tendo em vista o aumento da demanda deste recurso com o crescimento exponencial da população. Atualmente é observado elevado estímulo ao desenvolvimento de pesquisas relacionadas a métodos alternativos de tratamento de água e efluentes no intuito de propor técnicas que venham a complementar ou substituir as metodologias convencionais (coagulação química, processos biológicos, adsorção, separação por membranas).

Por outro lado, a síntese de produtos orgânicos por rotas reacionais alternativas que minimizem os custos operacionais e reduzam o uso de substâncias nocivas ao ambiente, atendendo aos conceitos da química verde, também é foco de inúmeras pesquisas. O emprego de catalisadores que promovam a produção de um composto orgânico sobre condições mais brandas do que quando da sua ausência possibilitam trabalhar sob regime de menor temperatura e pressão além da melhoria dos aspectos relacionados ao rendimento reacional, como conversão e seletividade.

Neste contexto, a fotocatalise heterogênea é apresentada como técnica alternativa às tecnologias habitualmente empregadas nos processos de tratamento de água e efluentes, bem como na síntese de compostos orgânicos por via oxidativa ou redutora. Fundamentalmente, a fotocatalise heterogênea se baseia no uso de um material passível de excitação por uma fonte de irradiação, onde nesta condição suas propriedades superficiais são alteradas em relação ao seu estado fundamental no que diz respeito à ativação de sítios expostos à luz, possibilitando a ocorrência de reações superficiais que levam à destruição de um poluente ou a conversão controlada de uma molécula em um produto desejado.

Além das possíveis reações de conversão de moléculas orgânicas, a fotocatalise heterogênea também pode ser aplicada na geração de eletricidade em células solares fotovoltaicas a partir do elétron excitado (CARP; HUISMAN; RELLER, 2004).

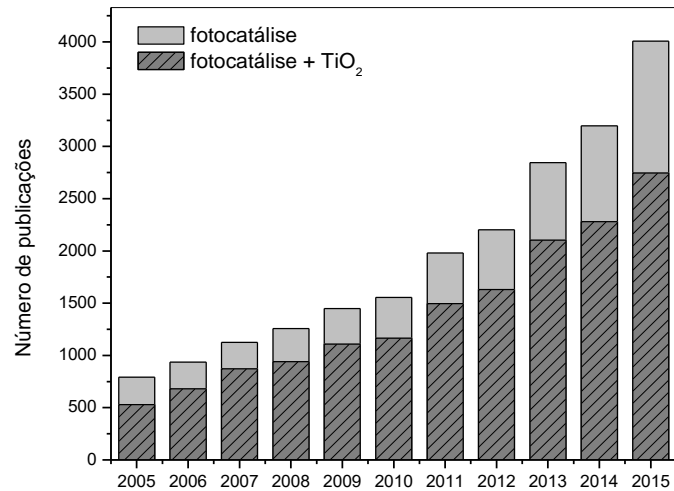
O processo fotocatalítico tem recebido atenção especial devido às vantagens apresentadas com relação às condições reacionais, onde geralmente se trabalha em temperatura e pressão ambiente; possibilidade do aproveitamento de recurso natural como luz solar; modificação do material fotocatalítico para facilitar as etapas de separação e reuso do catalisador.

Em química ambiental a fotocatalise heterogênea está inserida no campo dos Processos Oxidativos Avançados (POAs). O conceito dos POAs, inicialmente estabelecido por Glaze e colaboradores (1987), é definido como processos que envolvem a geração e uso de espécies transientes redox altamente reativas, principalmente o radical hidroxila. Este radical pode ser gerado por diferentes procedimentos, sendo bastante efetivo na oxidação de matéria orgânica. Entretanto, como discutido anteriormente, o processo fotocatalítico não se resume à reações de oxidação promovidas pelo radical hidroxila, mas também à ação direta da lacuna e elétron fotogerados.

No estudo da fotocatalise heterogênea existem diversos campos da química que são de grande importância. Dentre eles, a química do estado sólido, com o conhecimento sobre estrutura cristalina, propriedades eletrônicas dos sólidos, ligações químicas e estrutura e disposição atômica. Adicionalmente, a compreensão da química de superfície é de grande valia, especialmente quanto à composição e dinâmica dos átomos e moléculas, e as propriedades eletrônicas de superfície. As teorias envolvidas no processo de adsorção e as interações entre o adsorbato (molécula orgânica) e o adsorvente (fotocatalisador) auxiliam no entendimento do mecanismo fotocatalítico.

Os catalisadores utilizados em reações fotocatalíticas são, invariavelmente, materiais semicondutores. Os semicondutores calcogênios usados na fotocatalise incluem diversos óxidos metálicos, como TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , CeO_2 , WO_3 , e alguns sulfetos como CdS , ZnS e MoS_2 (HERRMANN, 2005). Dentre os semicondutores, a titânia (TiO_2) se mostra como material mais efetivo na promoção das reações fotocatalíticas. Esta maior eficiência da titânia é refletida no número de publicações sobre fotocatalise que utilizam este material, conforme Figura 1.

Estudos apontam para uma maior atividade da anatase dentre as fases cristalinas da titânia naturalmente disponíveis, incluindo rutilo e brookita (HERRMANN, 2005; LUTTRELL *et al.*, 2014). O TiO_2 comercial é encontrado na forma de pó finamente dividido, o que proporciona um melhor contato com o substrato em solução. Entretanto, o emprego deste material na forma de pó pode ser inviável em larga escala (LI *et al.*, 2008), uma vez que nesta condição os processos de separação e reuso se tornam dispendiosos (LEE *et al.*, 2008).

Figura 1 - Publicações sobre fotocatalise com TiO₂.

Fonte: www.sciencedirect.com (09/04/2016)

Uma estratégia para contornar este problema é o emprego de adsorventes de elevada área superficial como suporte ao TiO₂. Nesta perspectiva, a sílica (SiO₂) possui propriedades que a tornam atrativa, visto ser quimicamente inerte, termicamente estável, transparente a irradiação UV e elevada área superficial (BELLARDITA *et al.*, 2010).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Aspectos históricos da fotocatalise heterogênea

A primeira contribuição para o entendimento da fotocatalise heterogênea ocorreu em 1972 com a pesquisa pioneira de Fujishima e Honda (1972). Estes autores revelaram a possibilidade de quebrar a molécula de água por uma célula fotoeletroquímica constituída de um fotoanodo de TiO_2 na fase rutilo e um eletro de Pt no lado oposto. Contextualizando-se com os fatos históricos, este trabalho despertou atenção da comunidade científica devido à crise do petróleo, possibilitando a abertura de fronteiras da fotocatalise para outras aplicações. Cinco anos depois, Frank e Bard (1976, 1977) estudaram a redução de CN^- em água, sendo esta a primeira aplicação do TiO_2 para tratamento de água. A partir de então uma quantidade volumosa de trabalhos têm sido publicados demonstrando a eficiência do uso do TiO_2 em diferentes campos de aplicação.

Abaixo são apontados alguns fatos relevantes que contribuíram para o desenvolvimento da fotocatalise:

1972: a primeira célula eletroquímica para fotólise da água ($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$) é reportada por Fujishima e Honda usando um fotoanodo de TiO_2 (rutilo) e um eletrodo de Pt no lado oposto;

1976: Frank e Bard publicaram o primeiro trabalho relacionado a aplicação do TiO_2 no campo da desinfecção de água, promovendo a redução do CN^- ;

1977: Schrauzer e Guth reportaram a redução fotocatalítica de N_2 a amônia utilizando TiO_2 dopado com Fe;

1983: implementação por Ollis de reações com semicondutores-sensibilizados para mineralização oxidativa de poluentes orgânicos;

1985: aplicação do TiO_2 como microbicida, efetivo na fotodesinfecção do *Lactobacillus acidophilus*, *Saccharomyces cerevisiae* e *Escherichia coli*;

1986: Fujishima e colaboradores reportaram o primeiro uso do TiO_2 na fotodestruição de células cancerígenas (células HeLa);

1991: O'Regan e Grätzel publicaram sobre uma célula solar eficiente usando nanopartículas de TiO_2 ;

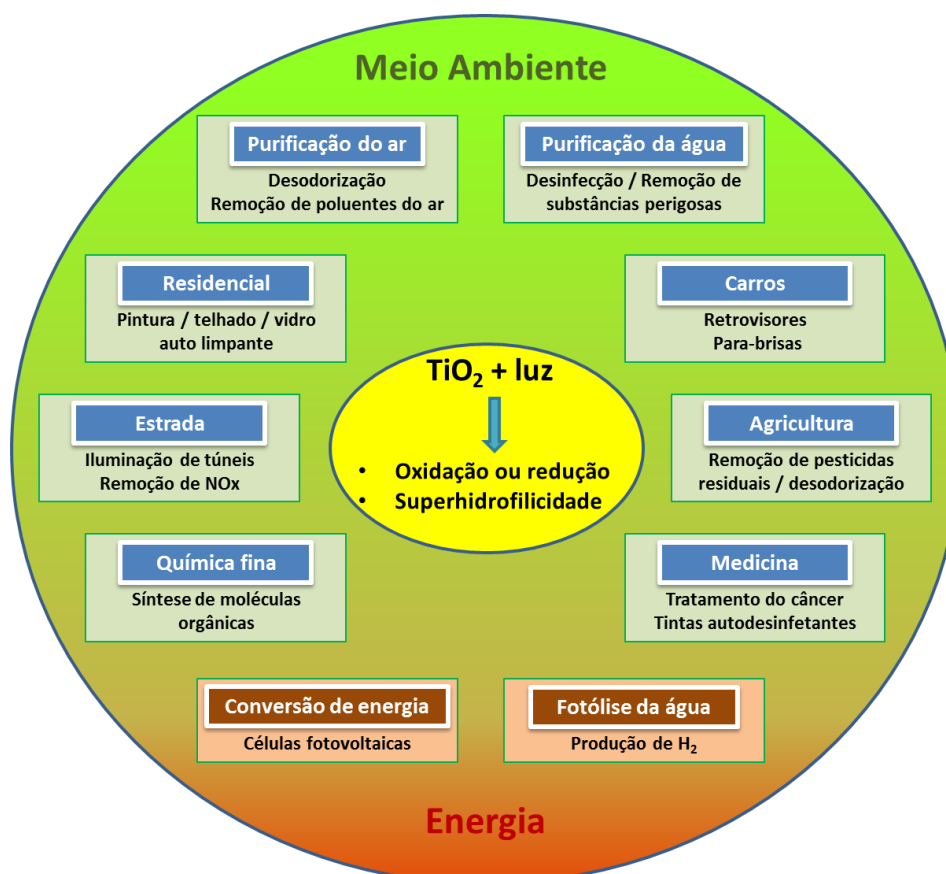
1997: Superfícies de TiO_2 altamente hidrofílicas com excelentes propriedades antinebulização e autolimpantes são obtidas por Wang e colaboradores.

2.2 Fundamentos da fotocatalise heterogênea

Fotocatalise pode ser definida como uma reação fotoinduzida a qual é acelerada pela presença de um fotocatalisador (MACWAN *et al.*, 2011). A particularidade das reações fotocatalíticas, quando comparadas à catálise convencional, consiste no modo pelo qual o catalisador é ativado, com ativação térmica sendo substituída por ativação fotônica.

O desenvolvimento da fotocatalise tem sido foco de considerável atenção nos anos recentes, observando-se sua aplicação em um vasto campo de pesquisa de diferentes áreas, tais como energética, ambiental e médica (NAKATA; FUJISHIMA, 2012), conforme esquema ilustrado na Figura 2, onde o TiO_2 representa o fotocatalisador.

Figura 2 – Aplicações da fotocatalise.



Fonte: elaborado pelo autor (adaptado de NAKATA; FUJISHIMA, 2012).

Os conceitos fundamentais do processo fotocatalítico se baseiam na excitação fotônica de um material semiconductor através de uma fonte radiante com energia igual ou superior a diferença energética entre o orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO, *Highest Occupied Molecular Orbital*) e o orbital molecular não ocupado de menor energia

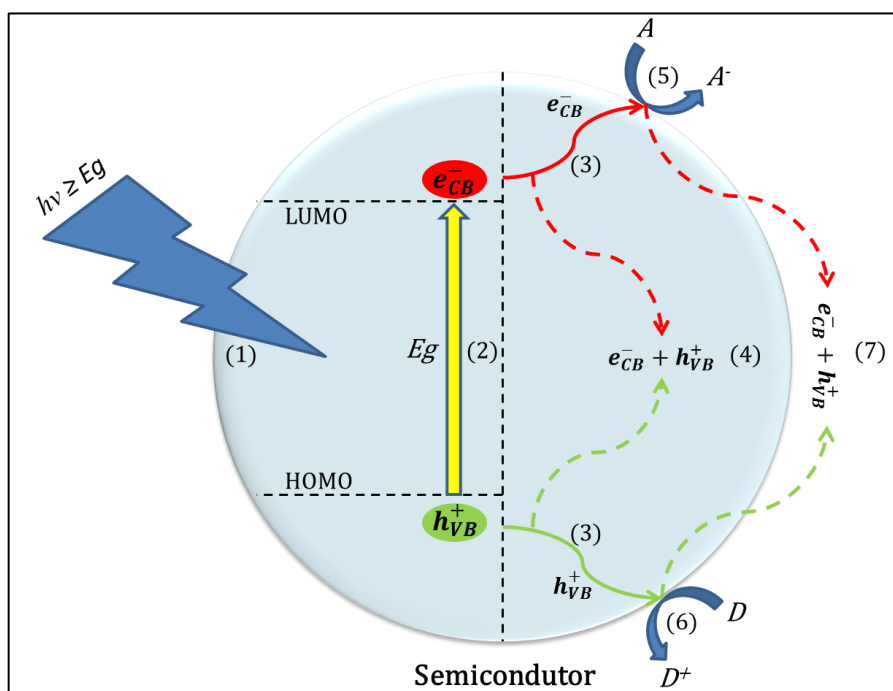
(LUMO, *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), denominada band-gap (E_g), ocorrendo a promoção de um elétron da banda de valência (VB) para a banda de condução (CB), formando o par elétron/lacuna (e_{cb}^-/h_{vb}^+), o qual pode se recombinar, levando o semiconductor ao seu estado fundamental, ou então migrar para a superfície do material, iniciando as correspondentes reações de oxidação e redução, respectivamente (WEN *et al.*, 2015).

As lacunas fotogeradas podem promover a oxidação direta do substrato orgânico superficialmente adsorvido, uma vez que, dependendo do semiconductor utilizado, possui elevado poder oxidante (CHEN *et al.*, 2010). Adicionalmente, as lacunas são hábeis para promover a produção de radicais hidroxila (OH^\cdot) através da oxidação de moléculas de água ou íons hidroxila (doadores de elétrons) superficialmente adsorvidos, sendo estas espécies radicalares altamente reativas ($E^\circ = 2,8$ V), levando à oxidação do substrato orgânico até sua completa mineralização (CARP *et al.*, 2004).

Por outro lado, os elétrons presentes na banda de condução podem promover a redução de espécies aceptoras de elétrons como moléculas orgânicas adsorvidas na superfície do fotocatalisador, bem como formação de radicais superóxidos (O_2^-) a partir da redução do O_2 e subsequente formação adicional de OH^\cdot , além da possibilidade de geração de H_2 e redução de CO_2 a metano, metanol e formaldeído (WEN *et al.*, 2015).

O esquema geral da fotocatalise é representado na Figura 3.

Figura 3 – Esquema representativo das reações redox envolvidas no processo fotocatalítico.

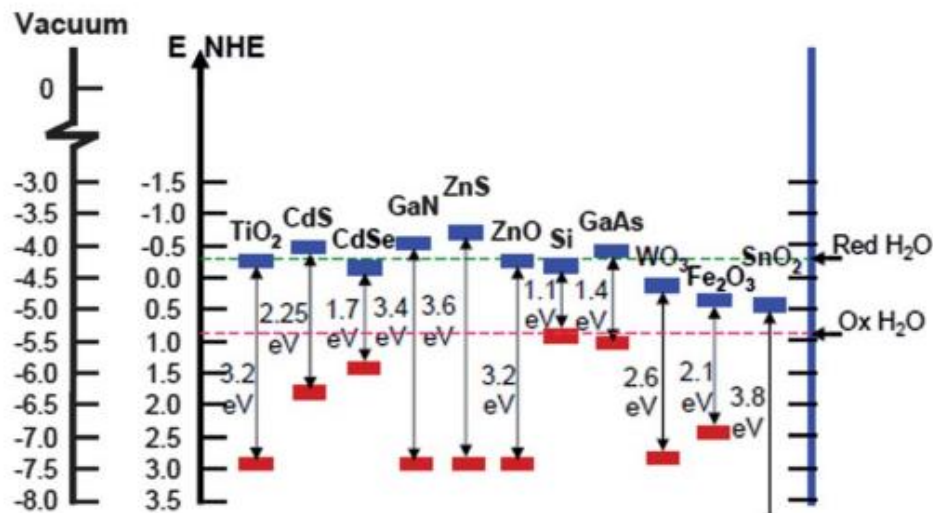


Fonte: elaborado pelo autor.

2.3 Catalisadores para reações fotocatalíticas

Os fotocatalisadores heterogêneos são sólidos que podem promover reações na presença de luz sem ser consumido na reação global. Um fotocatalisador ideal deve possuir as seguintes características: i. fotoativo; ii. excitável com irradiação UV e/ou visível; iii. quimicamente e biologicamente inerte; iv. fotoestável; v. baixo custo e vi. não-tóxico (BHATKHANDI *et al.*, 2002). A energia de band-gap e o potencial redox dos semicondutores tipicamente empregados na fotocatalise são apresentados na Figura 4.

Figura 4 – Band-gaps e potenciais redox, utilizando o eletrodo normal de hidrogênio (NHE) como referência (pH 7), de diversos semicondutores usados na fotocatalise.



Fonte: Zhou *et al.* (2012).

Alguns semicondutores não apresentam elevada estabilidade em meio aquoso, o que dificulta sua aplicação em processos catalíticos. CdS, CdSe e PbS são reportados como insuficientemente estáveis em meio aquoso por sofrerem corrosão fotoanódica, além do fato destes materiais apresentarem toxicidade (BEYDOUN *et al.*, 1999). Hematita (α -Fe₂O₃) absorve radiação na região do visível, porém apresenta fotoatividade muito inferior a TiO₂ ou ZnO, provavelmente devido a corrosão (ANNE; DULAY, 1993). Apesar de que o ZnO e TiO₂ possuírem band-gaps semelhantes (3,2 eV), o óxido de zinco apresenta instabilidade em soluções aquosas iluminadas, ocorrendo a produção de Zn(OH)₂ na superfície das partículas levando a desativação do catalisador (NEPPOLIAN *et al.*, 2002). WO₃ também tem sido investigado como fotocatalisador, entretanto sua atividade fotocatalítica é muito menor que do TiO₂ (NEPPOLIAN *et al.*, 2002).

2.4 Fotocatálise com TiO₂

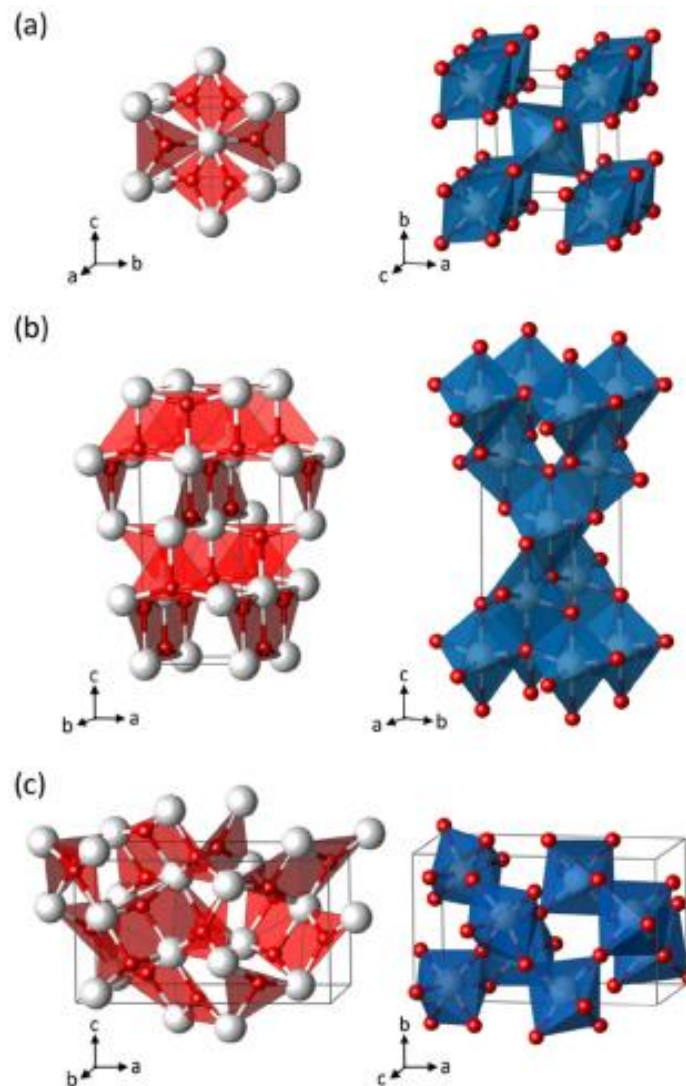
O dióxido de titânio (TiO₂) pertence a família dos óxidos dos metais de transição, podendo ser denominado como titânia. No início do século 20, sua produção industrial foi iniciada para substituição do óxido de chumbo, o qual é tóxico, como pigmento para tinta branca. Atualmente, a produção anual de TiO₂ excede 4 milhões de toneladas. Ele é usado como pigmento branco principalmente em tintas (51%), plásticos (19%) e papel (17%) (CARP *et al.*, 2004).

O TiO₂ pode ser produzido por métodos envolvendo sulfato ou cloro. Primeiramente, ilmenita, um mineral encontrado em rochas metamórficas, é transformado em sulfatos de ferro e titânio por reação com ácido sulfúrico. Hidróxido de titânio é precipitado por hidrólise, filtrado e calcinado em elevada temperatura. Alternativamente, os cristais gerados por hidrólise alcalina são submetidos à reação com cloro para produzir tetracloreto de titânio, o qual é purificado e reoxidado, gerando TiO₂ de alta pureza (RECK; RICHARDS, 1999).

A titânia é um excelente fotocatalisador com aplicações em diferentes campos. Suas principais vantagens são atribuídas à estabilidade de sua estrutura química, biocompatibilidade, propriedades físicas, ópticas e elétricas, além de possuir custo relativamente baixo e elevado poder oxidante (MACWAN *et al.*, 2011).

O TiO₂ existe sob três diferentes configurações cristalinas: anatase, brookita e rutilo. As estruturas destas três formas podem ser discutidas em termos de seus octaedros (TiO₂⁶⁻). A três estruturas cristalinas diferem quanto à distorção de seus respectivos octaedros e pelos padrões de aglutinação das cadeias octaédricas. Anatase possui uma estrutura cristalina correspondente ao sistema tetragonal, sendo constituída por octaedros ligados pelos seus vértices (do tipo bipiramidal) e é a principal fase cristalina empregada na fotocatálise. Na fase rutilo a estrutura cristalina também está disposta de forma tetraédrica, porém com os octaedros conectados pelas arestas (do tipo prismática). Este tipo de titânia é utilizado principalmente como pigmento branco em tintas. Já a brookita assume estrutura do tipo ortorrômbica, onde ambas as arestas e vértices estão ligados (CARP *et al.*, 2004; MACWAN *et al.*, 2011). As estruturas das fases cristalinas do TiO₂ são apresentadas na Figura 5, enquanto que os parâmetros de rede são mostrado na Tabela 1.

Figura 5 – Estruturas cristalinas do TiO₂: rutilo (a), anatase (b) e brookita (c).



Fonte: Landmann *et al.* (2012).

Tabela 1 – Parâmetros de rede das fases rutilo, anatase e brookita do TiO₂.

Fase	Estrutura	Grupo	Parâmetros de rede				
			a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	$\alpha = \beta = \gamma$ (°)
Rutilo	Tetragonal	$P4_2/mnm$	4,602	4,602	2,956	62,603	90
Anatase	Tetragonal	$I4_1/amd$	3,796	3,796	9,444	136,084	90
Brookita	Ortorrômbica	$Pbca$	9,166	5,436	5,135	255,858	90

Fonte: Zhang *et al.* (2014).

Dentre as fases cristalinas do TiO_2 , a rutilo se mostra como a termodinamicamente mais estável em todas as temperaturas e pressão acima de 60 Kbar (CARP *et al.*, 2004). A entalpia de transformação de fase anatase \rightarrow rutilo é baixa. São reportados da literatura valores variando de -1,3 a $-6,0 \pm 0,8$ kJ/mol (NAVROTSKY; KLEPPA, 1967; DAFFIER *et al.*, 1988). A transformação de fase alcança uma velocidade apreciável em $T > 600$ °C (KUMAR *et al.*, 1992; BACSA; GRÄTZEL, 1996; SO *et al.*, 2001).

O dióxido de titânio na forma anatase é geralmente adotado como o polimorfo mais ativo. Esta melhor eficiência fotocatalítica é atribuída a um maior grau de hidroxilação da anatase quando comparada a rutilo. Além disso, a limitação de temperatura para formação da anatase em detrimento a fase rutilo corrobora para uma maior área superficial e uma maior densidade de sítios ativos na superfície para adsorção e catálise (HERRMANN, 2005).

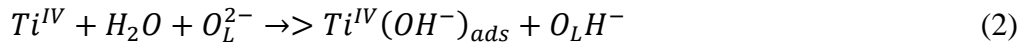
O TiO_2 pode ser preparado na forma de pó, cristal ou filme, empregando métodos em fase gasosa ou líquida. Os métodos em fase gasosa são geralmente adotados no preparo de filmes finos de TiO_2 . As principais técnicas são: deposição química de vapor (CVD) (SUN *et al.*, 2008), deposição física de vapor (PVD) (GIOLLI *et al.*, 2007) e deposição por spray pirólise (SPD) (OJA *et al.*, 2006). Apesar destas técnicas em fase gasosa promoverem a síntese de materiais de elevada pureza, o elevado consumo energético é considerado uma grande desvantagem do ponto de vista econômico. As rotas de síntese envolvendo fase líquida se mostram mais vantajosas devido à possibilidade de controlar a estequiometria, produzir materiais homogêneos e possibilidade de produção de materiais de diferentes morfologias.

Os métodos de síntese envolvendo fase líquida incluem precipitação e co-precipitação (LEE; YANG, 2005; BELLARDITA *et al.*, 2007), métodos solvotérmicos e hidrotérmicos (GORAI *et al.*, 2007; HIDALGO *et al.*, 2007), microemulsão (ANDERSSON *et al.*, 2007), síntese por combustão e rota eletroquímica (SANKAPAL *et al.*, 2006; KITAMURA *et al.*, 2007), e método sol-gel (KOLEN'KO *et al.*, 2005). Dentre os métodos citados, a técnica sol-gel é difundida como a rota de síntese mais comumente empregada no preparo de fotocatalisadores nas formas de filme, pó e membranas.

Reações fotocatalíticas na presença do TiO_2 tem recebido elevada atenção, principalmente no campo da fotodegradação de compostos orgânicos na descontaminação ambiental de água e ar.

O mecanismo geral para fotocatalise heterogênea utilizando o TiO_2 como fotocatalisador segue as etapas descritas pelas equações abaixo:

i. Etapa 1: adsorção na superfície do catalisador:

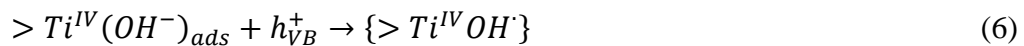
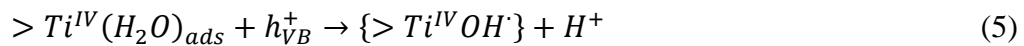


Onde R_1 é um substrato e O_L^{2-} é o oxigênio do retículo do TiO_2 .

ii. Etapa 2: excitação do fotocatalisador:



iii. Etapa 3: manutenção das cargas:



Onde $\{> Ti^{IV}OH\cdot\}$ e $\{> Ti^{III}OH\}$ representam, respectivamente, a lacuna da banda de valência e o elétron da banda de condução superficialmente trapeados.

iv. Etapa 4: recombinação das cargas:



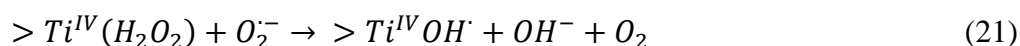
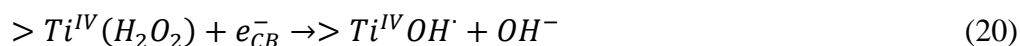
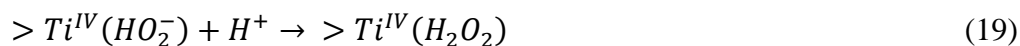
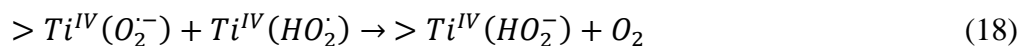
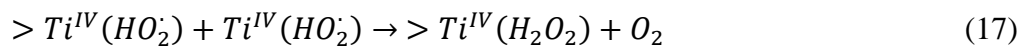
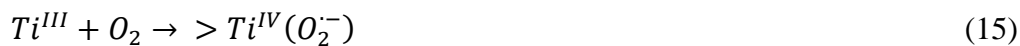
v. Etapa 5: oxidação/redução direta:



vi. Etapa 6: oxidação via radical hidroxila:



vii. Etapa 7: produção de radical hidroxila via O_2 :



2.5 Fatores que influenciam o processo fotocatalítico

As reações fotocatalíticas são processos complexos que envolvem várias espécies, como água, substrato orgânico, catalisador, luz e oxigênio. Desta forma, claramente os parâmetros operacionais relacionados a cada um destes fatores influenciam a eficiência do processo fotocatalítico. A taxa reacional fotocatalítica pode ser afetada pelo pH do meio, carga de catalisador, concentração do substrato orgânico, intensidade luminosa e pressão de oxigênio. A seguir, é apresentada uma breve discussão dos efeitos destes parâmetros operacionais sobre o processo fotocatalítico.

2.5.1 Concentração do fotocatalisador

No processo fotocatalítico, a taxa de reação é proporcional à massa do fotocatalisador. Entretanto, esta relação se mantém até um certo patamar, onde a partir de então a taxa reacional se torna independente da massa do catalisador. Este limite corresponde a quantidade máxima de TiO_2 na qual todas as partículas são irradiadas (GOGATE; PANDIT, 2004).

2.5.2 Concentração inicial do substrato orgânico

Nas reações de degradação fotocatalíticas, é observada que a taxa reacional aumenta com o incremento de concentração do substrato orgânico, obedecendo à lei de velocidade. Em situações de elevada concentração das moléculas orgânicas, os sítios ativos do catalisador são prontamente ocupados. Deste modo, um aumento ainda maior da concentração

inicial do substrato em relação à capacidade de adsorção do fotocatalisador acarretará em uma diminuição da velocidade reacional.

2.5.3 pH do meio

As propriedades ácido-básicas do meio reacional desempenham um importante papel na reação fotocatalítica que se processa na superfície do fotocatalisador. A variação de pH do meio promoverá modificações da distribuição de cargas superficiais do fotocatalisador, tendo em vista que em relação a um valor de referência para cada material (ponto de carga zero, p_{cz}), a superfície estará carregada positiva ou negativamente. Este comportamento anfótero do material influenciará no grau de adsorção do substrato orgânico em sua superfície, e conseqüentemente na eficiência da reação fotocatalítica.

2.5.4 Pressão de oxigênio

O oxigênio molecular dissolvido é uma espécie fortemente eletrofílica. Sua ação no processo fotocatalítico se dá em reações que objetivam a oxidação do substrato orgânico por duas vias distintas. Em uma rota mais imediata, sua presença acarretará em uma diminuição da indesejável rota de recombinação do par e_{CB}^-/h_{VB}^+ , uma vez que sua adsorção sobre os sítios de Ti^{III} levarão à captura do elétron da banda de condução, produzindo o radical superóxido ($O_2^{\cdot-}$). Por outra rota, o radical superóxido gerado pode levar à produção de radical hidroxila (OH^{\cdot}), o qual, conforme relatado anteriormente, possui elevado potencial para oxidação de moléculas orgânicas.

2.5.5 Fluxo fotônico

O fluxo radiante, o qual é proporcional à intensidade luminosa, se constitui em um importante parâmetro no design e construção do reator, bem como na escolha da fonte luminosa. Comercialmente são disponibilizadas lâmpadas de diferentes energias e regiões espectrais. Tipicamente, são empregadas lâmpadas de baixa e alta pressão de mercúrio para emissão da radiação UV-C e UV-A, respectivamente, enquanto que para a região do visível são utilizadas lâmpadas de Xe, simulando a radiação solar. O posicionamento da lâmpada no reator deve proporcionar a máxima capacidade de absorção dos fótons emitidos,

proporcionando uma melhor eficiência de excitação do fotocatalisador disperso no meio e o consequente aumento da performance fotocatalítica.

2.6 Formas de aplicação do fotocatalisador

As reações fotocatalíticas são tipicamente desenvolvidas em dois tipos de sistema quanto a forma como o fotocatalisador se encontra no reator: suspenso ou imobilizado.

Nos sistemas que utilizam o fotocatalisador da forma suspensa, as partículas, geralmente a forma de pó, estão dispersas na fase fluida. Este tipo de reator é mais empregado em estudos de tratamento de água. As principais vantagens deste sistema incluem a distribuição uniforme do fotocatalisador, melhor aproveitamento dos fótons e elevadas taxas reacionais. Entretanto, dependendo da concentração do fotocatalisador, este tipo de configuração acarreta em uma menor transmitância da fase fluida, diminuindo o fluxo fotônico à superfície do material e reduzindo a eficiência de excitação. Além deste fato, a etapa pós-reação de separação não é favorecida devido ao tamanho coloidal das partículas, desfavorecendo sua aplicação do ponto de vista prático no que se refere ao reuso do material.

Reatores fotocatalíticos imobilizados permitem o uso contínuo do fotocatalisador, eliminando o problema da separação pós-processo. Neste tipo de configuração, as paredes do reator são revestidas com o catalisador. Outra possibilidade é o uso de materiais suporte para fixação do fotocatalisador, tais como esferas de vidro (CHIOU *et al.*, 2006), polímeros (ZHIYONG *et al.*, 2008) e fibras de celulose (MOUNIR *et al.*, 2007). As principais desvantagens observadas por esta forma de aplicação do fotocatalisador são a limitação de transferência de massa, lixiviação do fotocatalisador e baixa área superficial em relação ao volume de solução.

Nesta perspectiva, novos estudos têm sido realizados com o intuito de incrementar a performance fotocatalítica e possibilitando uma aplicação do ponto de vista prático.

2.7 Titânia suportada em sílica

Uma estratégia para aumentar a performance fotocatalítica é o emprego de adsorventes de elevada área superficial como suporte ao TiO_2 . Os objetivos da impregnação de fotocatalisadores em adsorventes visam os seguintes aspectos:

- i. Aumentar a área específica iluminada do catalisador;
- ii. Incrementar a capacidade de adsorção e a área superficial do fotocatalisador;
- iii. Aumentar a atividade fotocatalítica através dos efeitos sinérgicos entre o fotocatalisador e o suporte;
- iv. Facilitar a etapa de separação do fotocatalisador da matriz fluida ao término da reação.

O reduzido tamanho de partícula da titânia acarreta em elevados custos de filtração, impossibilitado sua aplicação do ponto de vista industrial. Por esta razão, a síntese de fotocatalisadores compósitos a base de TiO_2 se constitui um tópico prioritário. Diversos métodos de síntese do TiO_2 para produzir diferentes morfologias e texturas têm sido propostos, incluindo nanotubos, nanobastões e esferas porosas (JUN *et al.*, 2003; MORO, 2012; TSENG; CHAO, 2013). A síntese de esferas é explorada a mais tempo; deste modo, se encontra uma vasta publicação de síntese de materiais compostos por TiO_2 , na forma esférica, visando processos fotocatalíticos. Entre as diferentes áreas de aplicação encontra-se: produção de hidrogênio, células solares e degradação de contaminantes orgânicos (LINSEBIGLER *et al.*, 1995; BACH *et al.*, 1998; GRÄTZEL; GR, 2001; CHEN; MAO, 2007; FUJISHIMA *et al.*, 2008; WEN *et al.*, 2015). Dois dos principais fatores que afetam a atividade fotocatalítica das esferas de TiO_2 são sua área superficial específica e cristalinidade. Geralmente, um aumento na área superficial e diâmetro e volume de poro resultam em um melhor desempenho catalítico (WEN *et al.*, 2007; LIU *et al.*, 2010; ZHENG *et al.*, 2010). Maiores áreas superficiais podem ser obtidas com nanopartículas de titânia, entretanto a remoção (ou recuperação) deste material da solução que se encontram é um sério problema após a reação catalítica (HAMALOĞLU *et al.*, 2015). As esferas de TiO_2 tipicamente possuem elevada área superficial, volume e diâmetro de poros, apresentando estas importantes propriedades do ponto de vista de acessibilidade e uma superior taxa de transferência de massa de poluentes orgânicos (NAKATA; FUJISHIMA, 2012). Entretanto, deve-se considerar que o processo

fotocatalítico ocorre principalmente na superfície externa, uma vez que é esta a região exposta a incidência dos fótons, os quais podem interagir com o fotocatalisador.

Portanto, é interessante a síntese de material que possua TiO_2 principalmente em sua superfície externa e que apresente tamanho que possibilite sua recuperação por simples filtração ou decantação. Deste modo, a dispersão de TiO_2 sobre um suporte com elevada área superficial e porosidade é interessante. Materiais silicosos têm sido aplicados como suporte devido ao fato de serem quimicamente inertes, transparentes a radiação UV e possuírem elevada área superficial (BELLARDITA *et al.*, 2010).

Adicionalmente, a elevada área superficial da sílica pode aumentar potencialmente a atividade catalítica por tornar o TiO_2 prontamente disponível na superfície do fotocatalisador mais próximo ao substrato adsorvido (GUDE *et al.*, 2008). Diversos pesquisadores têm atuado na produção de esferas híbridas de sílica-titânia em aplicações fotocatalíticas.

Anderson e Bard (1997) realizaram um estudo comparativo entre esferas de titânio utilizando SiO_2 ou Al_2O_3 como suporte para degradação de fenol. Eles observaram que o material composto por $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ demonstrou o uso mais eficiente dos sítios de TiO_2 do que o composto $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ou TiO_2 puro. A superior atividade do material $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ foi atribuída a uma maior disponibilidade de TiO_2 na superfície em relação ao $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ou TiO_2 puro ao se levar em consideração a capacidade de adsorção de fenol em cada material, onde ao se normalizar o teor de TiO_2 o composto contendo sílica se mostrou mais efetivo na utilização da fase titânia.

Lee *et al.* (2008) avaliaram o efeito de impregnações sucessivas de titânio em esferas de SiO_2 na fotocatalise do alaranjado de metila. A preparação do composto esférico se deu pelo revestimento de esferas de sílica com um fino filme de TiO_2 utilizando o butóxido de titânio como precursor. A cobertura sucessiva da superfície da sílica levou a uma maior espessura do filme de titânia. A atividade fotocatalítica do material foi confirmada a partir da fotodegradação do alaranjado de metila com o uso das partículas triplamente revestidas.

Kim *et al.* (2011) estudaram a aplicação de esferas nanoporosas de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ na degradação fotocatalítica do azul de metileno. As micropartículas nanoporosas compostas por $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ foram preparadas a partir do aerossol de soluções dos precursores de TiO_2 e SiO_2 . As partículas adquiriram diâmetro na faixa de 1–100 nm, demonstrando atividade fotocatalítica na degradação do corante azul de metileno superior ao TiO_2 comercial, reduzindo em 80% a concentração do corante em 3 horas de reação.

Sirimahachai *et al.* (2010) avaliaram a atividade fotocatalítica de esferas de SiO₂ cobertas com TiO₂. As partículas esféricas foram sintetizadas pelo método sol-gel, utilizando tetraisopropóxido de titânio e metil-trimetilsiloxano como precursores de TiO₂ e SiO₂, respectivamente. Foi investigada a influência da razão TiO₂/SiO₂ na eficiência fotocatalítica de degradação do azul de metileno. Os resultados apontaram uma atividade superior para os materiais compósitos TiO₂/SiO₂ em relação ao TiO₂ isoladamente, e que dentre as proporções estudadas, a que continha 50% de TiO₂ em relação ao SiO₂ é a que demonstrou maior atividade. Assim com em outros estudos, a etapa de adsorção do substrato assumiu elevada relevância, sendo crucial para a maior eficiência do material composto por TiO₂/SiO₂ do que o TiO₂ puro.

Wilhelm e Stephan (2007) realizaram a síntese por heterocoagulação de nanoesferas de SiO₂@TiO₂ e sua aplicação na fotodegradação do Rodamina B. Eles avaliaram o efeito do tamanho das esferas na atividade fotocatalítica, obtendo-se materiais da ordem de 220 a 590 nm de diâmetro. As esferas de sílica foram preparadas pelo método de Stöber e o sol de titânia por reações de hidrólise e condensação em meio ácido. Os autores identificaram um forte relação entre o tamanho das partículas fotocatalisadoras e a taxa reacional, onde quanto menor o tamanho das partículas maior foi a cinética de decomposição do rodamina B. Este fato foi atribuído a rápida decantação das esferas de maior tamanho, uma vez que o sistema não foi mantido em agitação, enquanto que as menores partículas permanecem mais tempo suspensas em solução.

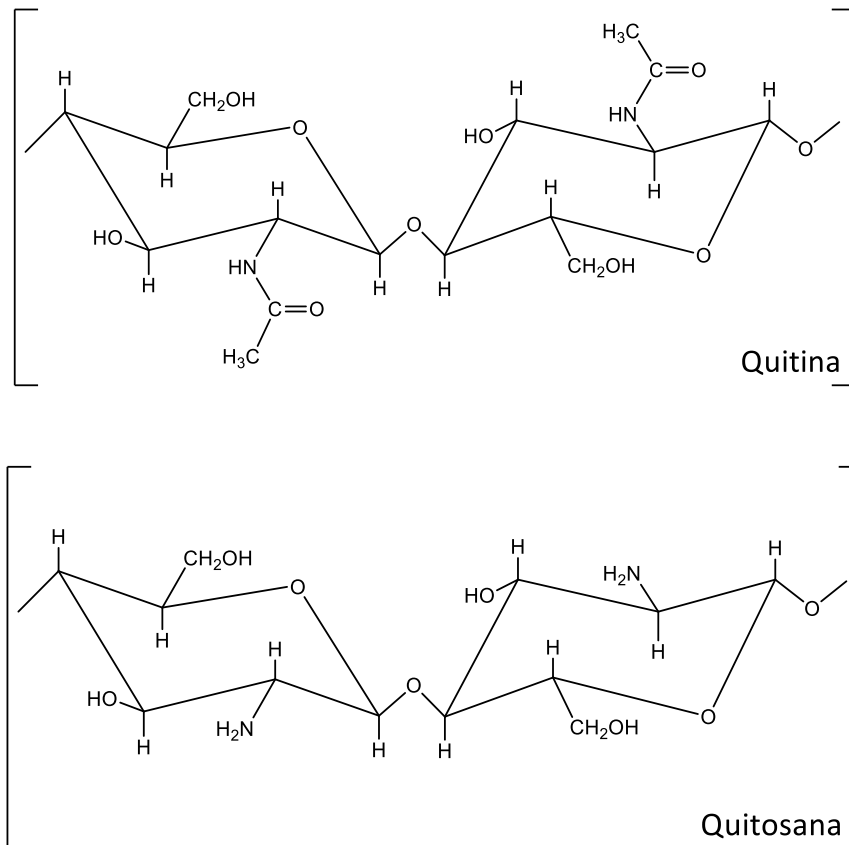
Deve ser destacado também que o emprego de um suporte para a dispersão do TiO₂ pode ser uma estratégia para alcançar melhores performances catalíticas, visto que este é um método simples para aumentar a capacidade de adsorção do TiO₂. Sabe-se que o processo fotocatalítico se processa efetivamente com a adsorção do substrato na superfície do fotocatalisador. Deste modo, o emprego de um suporte pode facilitar a cinética de adsorção assim como na quantidade de substrato adsorvido (ANDERSON; BARD, 1997).

Óxidos mistos de sílica-titânia possuem propriedades que podem aumentar a atividade fotocatalítica do TiO₂. Por exemplo, a estabilidade térmica relativamente elevada da sílica pode ser vantajosa em algumas situações (FU *et al.*, 1996).

2.8 Quitosana como agente direcionador

Uma estratégia para obtenção de esferas porosas é a utilização de substância que atuem como agente direcionador para o formato desejado da estrutura. Tal estratégia, extensivamente utilizada no caso de sílica mesoestruturada, inclui o emprego de surfactantes e copolímeros em blocos, emulsões e blocos nanoporosos (KADIB *et al.*, 2011). Pesquisas recentes têm focado a utilização de direcionadores estruturais naturais como alternativa (PREETHI *et al.*, 2014). A quitina, da qual por desacetilação alcalina se obtém a quitosana (LIU *et al.*, 2004), é um dos biopolímeros mais abundantes da natureza e pode ser encontrado no exoesqueleto de crustáceos, insetos e na parede celular de fungos. A quitosana ((1,4)-2-amino-2-desoxi-d-glucosamina), assim obtida, possui propriedades hidrofílicas, atóxicas e biocompatíveis, solubilidade em meio ácido, apresentando diversas aplicações como na ciência dos alimentos, bioquímica, farmacêutica, medicina e agricultura (SOMASHEKAR; JOSEPH, 1996). As estruturas moleculares da quitina e da quitosana são apresentadas na Figura 6.

Figura 6 – Estruturas moleculares da quitina e da quitosana.



Fonte: elaborada pelo autor.

A quitosana também é conhecida pela sua afinidade de interagir com íons metálicos, devido ao grande número grupos ativos hidroxil ($-OH$) e amino ($-NH_2$) em sua cadeia, os quais atuam como sítios de coordenação (GUIBAL, 2004). Por estas razões, a quitosana tem sido extensivamente utilizada como direcionador biopolimérico para síntese de diversos materiais, tais como nanopartículas magnéticas (WANG *et al.*, 2008), filme contendo óxido de zinco com propriedades antimicrobianas (BAJPAI *et al.*, 2010), nanocompósito com óxido cuproso para ativação por luz visível (CHEN *et al.*, 2008) e nanocompósito de quitosana revestida com titânia para aplicações ambientais (XIAO *et al.*, 2015).

A principal propriedade da quitosana que a torna aplicável na síntese de esferas é a sua solubilidade em meio ácido e sua insolubilidade em meio alcalino. Deste modo, se a solução contendo o biopolímero sofrer aumento de pH ($>6,5$) observa-se precipitação do polímero. No entanto, se a solução ($pH < 5$) contendo quitosana for gotejada em solução de pH acima de 6,5, sob agitação apropriada, será observada a formação de esferas do biopolímero (BRAGA; GOMES; *et al.*, 2009; BRAGA; LONGHINOTTI; *et al.*, 2009).

Neste contexto, diante dos recentes estudos que visam a melhoria das propriedades fotocatalíticas do TiO_2 do ponto de vista prático, especificamente quanto ao seu reuso como fotocatalisador, esferas de sílica cobertas por titânia foram sintetizadas usando a quitosana como agente direcionador, visando aplicação na degradação do azul de metileno e nas reações redox de conversão do benzeno a fenol, nitrobenzeno a anilina e álcool benzílico a benzaldeído.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Sintetizar, caracterizar e avaliar a atividade fotocatalítica de esferas de sílica revestidas com titânia na fotodegradação do azul de metileno, bem como em reações de conversão seletiva do benzeno, nitrobenzeno e álcool benzílico.

3.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar esferas de sílica cobertas por titânia ($\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$) utilizando a quitosana como agente direcionador;
- Caracterizar as esferas de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ quanto a sua cristalinidade (DRX), propriedades texturais (BET) e espectroscópicas (FTIR e DRS), distribuição de cargas superficial (pcz) e morfologia (MEV/EDS);
- Avaliar as performances adsorptivas e fotocatalíticas das esferas frente ao corante azul de metileno, investigando a influência dos parâmetros operacionais: pH, concentração inicial do corante e presença de oxigênio;
- Estudar o mecanismo fotocatalítico de degradação do azul de metileno através do uso de agentes sequestrantes;
- Investigar a hidroxilação fotocatalítica do benzeno a fenol e seus derivados (hidroquinona e benzoquinona) em fase aquosa, propondo um mecanismo reacional e modelo cinético;
- Avaliar a aplicação das esferas de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nas conversões fotocatalíticas seletivas de álcool benzílico a benzaldeído e nitrobenzeno a anilina.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Síntese das esferas de SiO₂@TiO₂

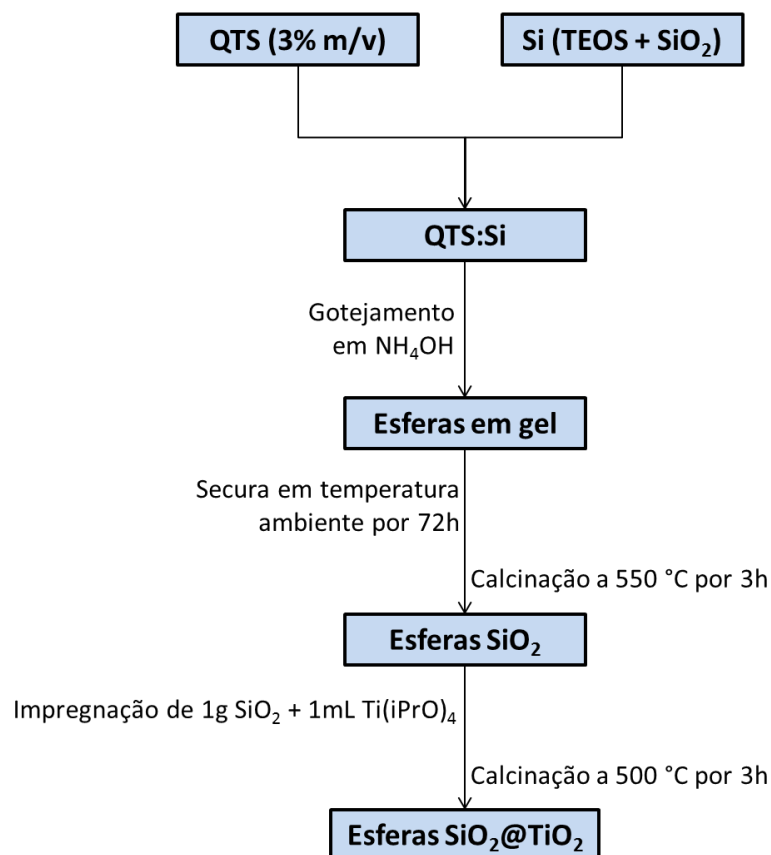
O procedimento de síntese consistiu na preparação de esferas híbridas compostas de quitosana (QTS, D-glucosamina), tetraetilortosilicato (TEOS, Si(OC₂H₅)₄, 98%, Aldrich) e sílica (SiO₂, Aerosil, Degussa Evonik) seguido por calcinação com subsequente impregnação com isopropóxido de titânio (Ti(iPrO)₄, 97%, Aldrich) e posterior calcinação.

Para síntese das esferas de SiO₂, uma solução de QTS (3%, m/v) foi preparada em ácido acético (5%, v/v) (99,7% Vetec). Esta solução foi mantida sob agitação contínua em temperatura ambiente até a completa dispersão do polímero orgânico. Paralelamente, uma solução de TEOS em etanol (95%, Vetec) foi preparada, seguida da adição de SiO₂ (Aerosil). Esta dispersão, contendo quantidades equivalente de moles de Si derivadas das duas fontes (TEOS e SiO₂), foi adicionada à solução de QTS, sob agitação constante, formando a mistura QTS-Si em uma razão molar de 1:1,5. O uso de distintas fontes de Si tem por objetivo a obtenção de um material com morfologia definida e resistência mecânica, uma vez que o uso isolado de SiO₂ (Aerossil) não leva à formação de estrutura esférica, ao passo que o uso do TEOS como única fonte de Si acarreta na formação de material esférico frágil. A mistura QTS-Si foi gotejada em uma solução aquosa de NH₄OH (30% Vetec) com o auxílio de uma bomba peristáltica. As esferas gelatinosas permaneceram na solução de NH₄OH por 12 horas, sendo posteriormente removidas e secas a temperatura ambiente por 72 horas. Posteriormente as esferas foram calcinadas a 550°C sob fluxo de ar por 3 horas, com uma taxa de aquecimento de 5°C/min. Este procedimento removeu o material orgânico, formando as esferas de SiO₂. Para fins de avaliação da composição, duas quitosanas (A e B) com diferentes graus de desacetilação foram utilizadas na síntese das esferas.

A cobertura das esferas de sílica com TiO₂ foi realizada através da impregnação úmida de seu precursor orgânico. Para tanto, 1,0 g de esferas de SiO₂ foram dispersas em 25 mL de álcool isopropílico contendo 1,0 mL de isopropóxido de titânio. As esferas permaneceram em contato com esta solução por 24 horas sob agitação constante; após este período as esferas foram removidas e submetidas a secagem (24 horas em temperatura ambiente). A cristalização do dióxido de titânio ocorreu por calcinação a 500°C por 3 horas, sendo utilizada taxa de aquecimento de 5°C/min. As esferas produzidas por este método foram denominadas como SiO₂@TiO₂.

Um esquema representativo do processo de síntese das esferas de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ é ilustrado na Figura 7.

Figura 7 – Esquema do processo de síntese das esferas de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$.



Fonte: elaborada pelo autor.

4.2 Caracterização das esferas

A caracterização físico-química dos materiais se constitui em uma importante etapa nos estudos de catálise heterogênea, onde a partir das suas propriedades estruturais, texturais, espectroscópicas e morfológicas é possível prever algumas propriedades catalíticas, bem como interpretar com mais precisão os resultados oriundos da aplicação do material.

4.2.1 Grau de desacetilação da quitosana

Para fins de caracterização inicial do biopolímero quitosana utilizado como molde na preparação das macroesferas foi realizada a determinação do Grau de Desacetilação (GD), o qual mensura o percentual de remoção de grupos acetato da quitina na fase de produção da

quitosana. A substituição dos grupos acetil da quitina pelo grupo amino na quitosana ampliam as propriedades funcionais desta última.

Uma amostra de 100 mg foi dissolvida em 4,0 mL de HCl 0,3 mol/L e acrescentados 400 mL de água destilada para se ter uma boa dispersão do polímero em solução. A titulação potenciométrica foi efetuada com solução padrão de NaOH 0,1 mol/L, acompanhando-se a variação do pH da solução. A partir da determinação do pH em função do volume de NaOH, os dois pontos de equivalência foram determinados. A expressão utilizada para quantificar o grau de desacetilação é:

$$GD(\%) = \left(\frac{M(V_2 - V_1) \cdot 161}{W} \right) \cdot 100 \quad (22)$$

Onde GD é o Grau de Desacetilação percentual, V_1 e V_2 os volumes (mL) de NaOH gastos na neutralização do HCl em excesso e dos grupos amino presente no polímero, respectivamente, M a concentração molar da solução de NaOH e W é a massa de quitosana analisada em mg. O valor 161 corresponde ao peso molecular (g/mol) do mero da quitosana.

4.2.2 Difração de raios-X (DRX)

A cristalinidade de um material sintetizado para fins fotocatalíticos é uma das principais propriedades a ser levada em consideração, tendo em vista que dependendo da fase cristalina o fotocatalisador possuirá distintas características. Um exemplo disto são as possíveis fases cristalinas encontradas no TiO_2 , sendo reportado da literatura a anatase como a fase fotocataliticamente mais ativa em detrimento à rutilo.

As análises de DRX foram executadas em um difratômetro PANalytical XPert Pro MPD. As medidas foram obtidas em um intervalo angular de $10-90^\circ$ (2θ) usando fonte radiante de $Cu K\alpha$ (40 kV e 45 mA).

4.2.3 Isoterma de adsorção/dessorção de N_2

A caracterização textural é de fundamental importância para a compreensão das propriedades difusionais do catalisador. Características como área superficial específica, volume de poros e distribuição do tamanho de poros podem ser determinadas via adsorção de um gás inerte (N_2) na superfície do catalisador sob temperatura constante.

As medidas de área superficial específica e porosidades foram determinadas a partir de experimentos de adsorção/dessorção de N₂ a 77 K, em um equipamento Autosorb-1C, Quantachrome Instruments, com as amostras sendo previamente degaseificadas sob pressão reduzida a 200°C por 2 horas e adotando-se os modelos propostos por BET (Brunauer – Emmett – Teller) e BJH (Barret–Joyner–Halenda).

4.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia do material sintetizado pode ser visualizada através da microscopia eletrônica de varredura (MEV), onde os recentes avanços desta técnica permitem a obtenção de imagens de elevada ampliação (até 300.000 x) e resolução. A utilização desta ferramenta acoplada a um detector de difração de elétrons retroespalhados (EBDS) possibilita a determinação de qualquer plano ou direção cristalográfica, fornecendo dados importantes quanto a composição e distribuição dos átomos na região analisada.

As medidas de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas em um equipamento FEG modelo Quanta 450 com EDS/EBDS operando a 10 kV e $2,27 \times 10^{-7}$ Pa. As amostras foram dispostas em fita de carbono dupla face sobre suporte de alumínio e metalizadas com ouro em atmosfera de argônio a baixa pressão.

4.2.5 Espectroscopia no infravermelho (FTIR)

A identificação dos grupos funcionais presentes nas amostras sintetizadas se constitui em uma importante etapa da caracterização do material, possibilitando a confirmação da composição química prevista na rota síntese. Neste estudo, as medidas de FTIR permitem observar as modificações provocadas pela inserção de titânio na rede cristalina da sílica.

O espectro no infravermelho (FTIR) das esferas foi realizada no sistema Spectrum 100 (Perkin Elmer), na faixa de 400-4500 cm⁻¹ pelo uso de pellets de KBr contendo 0,1% (m/m) da amostra, com resolução de 4 cm⁻¹.

4.2.6 Espectroscopia de reflectância difusa (DRS)

A determinação da band-gap de um fotocatalisador é um importante dado no que se refere à previsão da energia necessária para sua excitação, possibilitando a escolha adequada da fonte luminosa a ser empregada na reação fotocatalítica. A espectroscopia de reflectância difusa permite a obtenção do espectro do material sintetizado na região do UV-visível, onde, a partir da aplicação de uma equação matemática (função Kubelka-Munk), é obtida a energia referente à band-gap do semicondutor.

O espectro de reflectância difusa das esferas sintetizadas foi obtido no sistema Thermo Evolution 300, realizando-se varredura espectral de 300 a 800 nm.

4.2.7 Ponto de carga zero (pcz)

O processo fotocatalítico é um fenômeno de superfície, devendo ocorrer interação entre o fotocatalisador e substrato na forma de adsorção. Um dos principais fatores que influenciam este grau de interação é a distribuição de cargas na superfície no adsorvente (fotocatalisador), onde o pH do meio influencia fortemente nesta propriedade. O ponto de carga zero (pcz) se constitui como valor de pH no qual o sólido apresenta igualdade de cargas positivas e negativas em sua superfície. Ou seja, se o $pcz < pH$ do meio o sólido apresentará excesso de cargas negativas em sua superfície, enquanto que quando $pcz > pH$ o material estará positivamente carregado. Este fenômeno influencia nas interações eletrostáticas no sistema adsorvente/adsorbato.

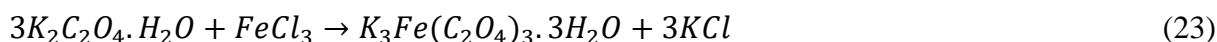
O ponto de carga zero (pcz) foi determinado a partir de medidas de potencial elétrico na dupla camada das esferas sendo realizada a titulação automática com HCl ou NaOH em um analisador de partícula Zetasizer nano-ZS90 (Malvern).

4.3 Actinometria e fluxo fotônico

A actinometria química é um método de medição da intensidade de radiação luminosa incidente sobre o reator fotoquímico. O método permite determinar a taxa de incidência de fótons em um sistema de geometria específica e domínio espectral da radiação bem definido. A técnica consiste na utilização de substância actinométricas, cujo rendimento quântico, para o comprimento de onda de interesse, é conhecido. A partir da quantidade de

reagente consumido ou do produto formado, durante o tempo de irradiação, é possível calcular o fluxo fotônico.

Dentre os diversos reagentes actinométricos, o complexo ferrioxalato de potássio ($K_3Fe(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$) é o reagente mais empregado para esta finalidade. A síntese deste actinômetro foi realizada pela reação entre o oxalato de potássio ($K_2C_2O_4$) e o cloreto de ferro ($FeCl_3$), conforme sugerido por Kuhn *et al.* (2004):



Para tanto, 30 mL de $K_2C_2O_4$ 1,5 mol/L foram misturados com 10 mL de $FeCl_3$ 1,0 mol/L, sendo o sólido recristalizado 3 vezes a 4 °C, e posteriormente seco a 45 °C e armazenado em frasco escuro.

O procedimento experimental para determinação do fluxo fotônico consistiu no preparo de uma solução contendo 0,006 mol de ferrioxalato de potássio em 100 mL de H_2SO_4 0,5 mol/L e diluição com água para 1 litro. No reator fotocatalítico, foram adicionados 500 mL (V_1) desta solução. Uma alíquota inicial foi retirada e a lâmpada prontamente acionada. Alíquotas de 3,5 mL (V_2) foram coletadas em intervalos de 30 segundos por um período de 5 minutos, as quais eram transferidas para balões volumétricos de 10 mL (V_3) revestidos com papel alumínio contendo 4 mL de solução complexante de 1,10-fenantrolina 0,1% em meio de tampão de acetato de sódio 0,5 mol/L. para o completo desenvolvimento da cor, as amostras permaneceram em repouso por 1 hora sob ausência de luz. Após este período, mediu-se a absorbância do complexo formado tris(1,10-fenantrolina)- Fe^{2+} em 510 nm. A equação 24 permite obter o valor de fluxo fotônico:

$$q_{n,p} = \frac{\Delta A V_1 V_3}{\Phi(\lambda) \varepsilon(510nm) V_2 l t} \quad (24)$$

Onde ΔA é a diferença de absorbância, t é o tempo de irradiação (s), l é o percurso óptico (1 cm), $\varepsilon(510nm) = 11000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $\Phi(\lambda) = 1,24$.

4.4 Testes de atividade fotocatalítica

Os ensaios que visam a avaliação da atividade fotocatalítica das esferas sintetizadas foram executadas em dois sistemas reacionais distintos a depender do substrato orgânico: um sistema foi destinado à fotodegradação do corante azul de metileno e o outro sistema foi empregado nas reações de conversão fotocatalítica para síntese de derivados orgânicos.

4.4.1 Degradação fotocatalítica do azul de metileno

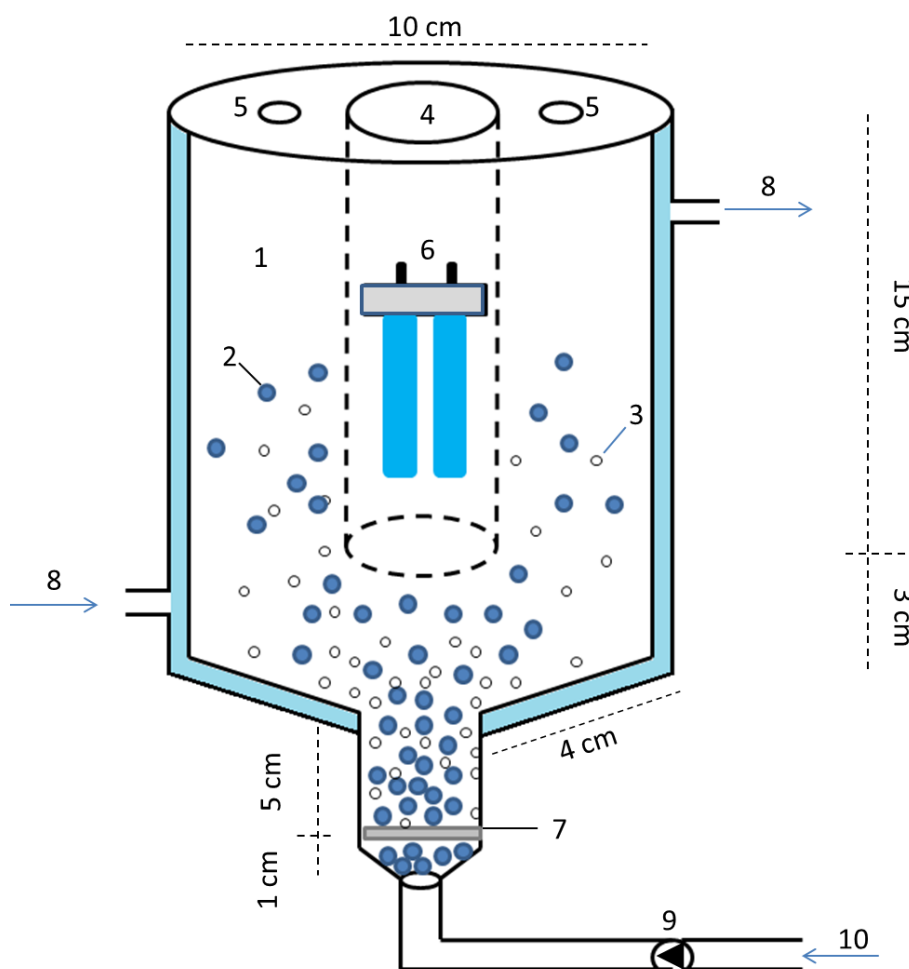
A atividade fotocatalítica das esferas de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ foi mensurada a partir da fotodegradação do corante azul de metileno (AM). Experimentalmente, um reator cilíndrico em vidro foi utilizado para os testes catalíticos, conforme apresentado na Figura 8.

Tal reator era dotado de uma jaqueta termostatizada com fluxo de água ao redor da parede externa, além de uma lâmpada de baixa pressão de mercúrio (Philips, 5 W, UV-C, 254 nm) alocada em tubo de quartzo no centro do reator. A fração inferior do reator possuía formato cônico com uma placa de vidro sinterizado no fundo, pelo qual era injetado ar atmosférico através de uma bomba pneumática para suspensão das esferas. O volume reacional foi de 500 mL de solução aquosa do corante com concentração inicial de 5,0 mg/L. A dosagem do fotocatalisador na solução do corante foi de 0,5 g/L. A suspensão foi irradiada sob turbulência com ar por um período de 6 horas. Em paralelo, um experimento sob as mesmas condições foi executado sem a presença de luz, a fim de descontar o efeito da adsorção e obter um resultado líquido da reação fotocatalítica.

Os estudos de cinética e equilíbrio de adsorção foram executados mediante suspensão por aeração das esferas em solução corante a diferentes concentrações iniciais sem a presença da radiação por um período de 6 horas, sendo avaliado o efeito do pH na interação corante/esfera.

O efeito da concentração inicial do corante na reação fotocatalítica foi avaliado posteriormente ao alcance do equilíbrio de adsorção/dessorção no período de 6 horas de contato sob aeração das esferas, havendo posteriormente o acionamento da lâmpada por mais duas horas de reação com a contínua injeção de ar atmosférico.

Figura 8 – Esquema do reator fotocatalítico empregado na fotodegradação do azul de metileno.



1 – volume da solução, 2 – bolhas de ar, 3 – esferas de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$, 4 – tubo de quartzo, 5 – coleta de alíquotas, 6 – lâmpada UV-C, 7 – placa de vidro sinterizado, 8 – circulação de água, 9 – bomba pneumática, 10 – entrada de ar atmosférico.

Fonte: elaborado pelo autor.

O mecanismo fotocatalítico de degradação do azul de metileno foi estudado através do uso de agentes sequestrantes, a fim de se propor uma rota preferencial de ação das esferas sobre o corante. Neste sentido, foi utilizado o álcool t-bufílico (TBA, 1,0 mM), benzoquinona (BQ, 1,0 mM) e EDTA (1,0 mM) como sequestrantes de radical hidroxila (OH^\cdot), radical superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$) e lacuna (h_{VB}^+), respectivamente. A influência do O_2 foi avaliada mediante sua substituição por N_2 .

Ensaio de reuso do fotocatalisador foram realizados mediante uso das esferas em ciclos consecutivos de operação. Para isto, as esferas foram aplicadas em um primeiro ciclo

em uma solução do corante com concentração inicial de 5,0 mg/L, onde o equilíbrio de adsorção/dessorção foi atingido após 6 horas de contato sob constante aeração. Posteriormente, a lâmpada UV-C foi acionada por mais duas horas de reação. Ao término do ensaio, as esferas foram separadas da matriz aquosa e imersas em 200 mL de água ultra-pura sob presença de radiação UV-C. Este procedimento visa a remoção da fração orgânica residual do corante que permaneceu adsorvida na superfície mais externa do fotocatalisador, tornando novamente disponíveis estes sítios para uma nova aplicação. Este estudo foi realizado sob um regime de 4 ciclos consecutivos.

Alíquotas de 3,5 mL da suspensão foram coletadas em tempos pré-estabelecidos, sendo imediatamente analisadas em um espectrofotômetro UV-Vis (Thermo) a 664 nm, o qual é o comprimento de onda de máxima absorção do azul de metileno. Devido à heterogeneidade da suspensão, as alíquotas não necessitaram de filtração prévia à análise, facilitando seu retorno ao reator para manutenção do volume reacional.

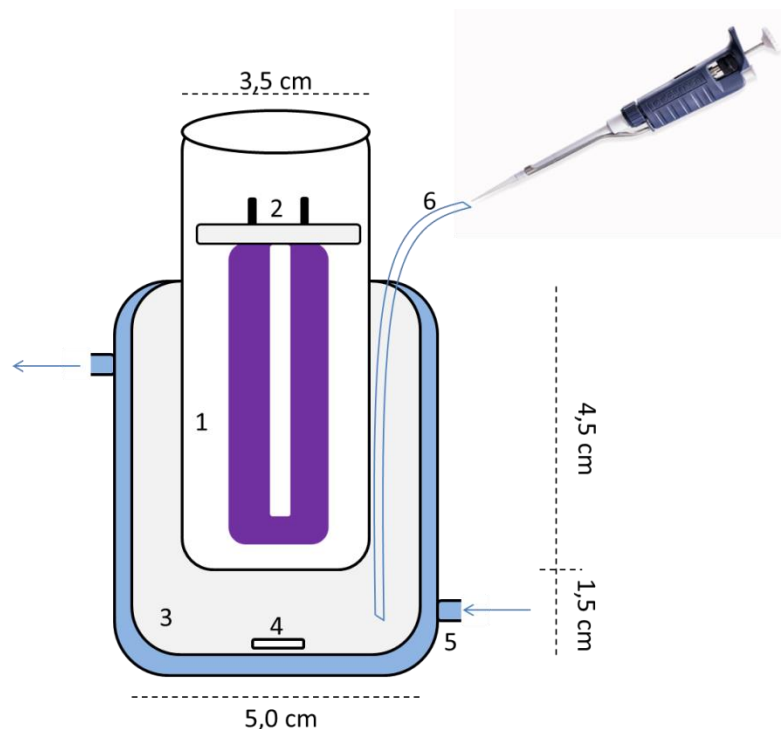
4.4.2 Reações de conversão fotocatalítica para síntese de derivados orgânicos

As esferas de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ foram aplicadas em reações que visam a obtenção de derivados orgânicos através de conversões fotocatalíticas por via oxidativa ou redutora. Nestes ensaios, foi empregado um reator em vidro com um tubo de quartzo alocado em sua porção central, com um volume útil de 75 mL, dotado de tubo em plástico para coleta das alíquotas através de micropipeta, conforme esquema ilustrado na Figura 9.

A irradiação foi promovida por uma lâmpada de alta pressão de mercúrio (Golden, 8 W, UV-A, 365 nm) para evitar as reações fotolíticas presentes quando do uso de uma fonte de maior energia. A suspensão das esferas foi garantida por agitação magnética.

As reações foram executadas com o objetivo das seguintes conversões fotocatalíticas: benzeno (Bz) para fenol (PhOH) e seus derivados (hidroquinona (HQ) e benzoquinona (BQ)), álcool benzílico (AB) para benzaldeído (BAD) e nitrobenzeno (NB) para anilina (AN).

Figura 9 – Esquema do reator fotocatalítico empregado na síntese de derivados orgânicos.



1 – tubo de quartzo, 2 – lâmpada UV-A, 3 – volume da solução, 4 – barra magnética, 5 – circulação de água, 6 – tubo de plástico para coleta.

Fonte: elaborado pelo autor.

A hidroxilação fotocatalítica do Bz a PhOH foi conduzida com volume reacional de 75 mL. A reação foi executada em suspensão aquosa contendo benzeno e acetonitrila como co-solvente. Esferas de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ (0,75 g) foram adicionadas a solução aquosa de benzeno (11,7 mM) contendo 70 mL de água e 5 mL de acetonitrila. O reator foi imediatamente fechado e mantido sob agitação magnética constante. A volatilização do benzeno foi prevenida pelo uso da acetonitrila como co-solvente e pelo completo preenchimento do volume reacional. O sistema foi mantido em agitação por 1 hora previamente ao acionamento da lâmpada para alcance do equilíbrio de adsorção do benzeno na superfície das esferas. O monitoramento da conversão do benzeno e produção de fenol e seus derivados foi realizado por cromatógrafo líquido de alta resolução (CLAE, Surveyor, Thermo) de duplo canal (254 e 270nm), utilizando uma coluna C18 (5 μ , Phenomenex). Alíquotas de 250 μ L foram coletadas e imediatamente analisadas. A fase móvel foi composta por metanol e ácido fórmico 0,1%, com gradiente de eluição para o metanol da seguinte forma: 0 – 8 min (30% para 50%), 8 – 10 min (50% para 80%), 10 – 15 min (80%) e 15 – 17 min (80% para 30%). Soluções padrão aquosas de benzeno, fenol, hidroquinona e benzoquinona foram preparadas para obtenção da

curva de calibração de cada composto e sua respectiva quantificação através do método do padrão externo.

A oxidação fotocatalítica do álcool benzílico a benzaldeído foi realizada com volume reacional de 25 mL, sendo avaliado o efeito da composição do solvente (água ou acetonitrila) e presença de oxigênio (O_2 ou N_2). Para os experimentos realizados sem a presença de O_2 , o solvente foi previamente borbulhado com N_2 por 30 minutos para sua desaeração. A concentração inicial de AB foi de $1,0 \times 10^{-3}$ M, e a dosagem de fotocatalisador foi de 0,25 g. O sistema foi mantido em agitação por 1 hora previamente ao acionamento da lâmpada para alcance do equilíbrio de adsorção do AB na superfície das esferas. O monitoramento da concentração de álcool benzílico e evolução de seus produtos (benzaldeído e ácido benzóico) foi realizada por CLAE no comprimento de onda de 210 nm e coluna C18, com fase móvel composta por metanol, água e solução tampão em regime isocrático a uma proporção 40:20:40 e vazão de 1,0 mL/min. 1 litro do tampão foi preparado com 10 mL de H_3PO_4 (5,05 mol/L), 50 mL de metanol e água ultra-pura. A quantificação de álcool benzílico, benzaldeído e ácido benzóico foi realizada através do método do padrão externo a partir de curvas de calibração de cada composto preparada em acetonitrila.

O experimento de redução fotocatalítica foi representado pela síntese da anilina via nitrobenzeno. Para tanto, 25 mL de solução de NB com concentração inicial de $8,0 \times 10^{-4}$ mol/L foi preparada em metanol, o qual foi previamente desaerado através de fluxo de N_2 por um período de 30 minutos. As esferas de $SiO_2@TiO_2$ (0,25 g) foram adicionadas ao sistema, onde permaneceram em agitação magnética constante por 1 hora previamente ao acionamento da lâmpada para alcance do equilíbrio de adsorção. Foram avaliados o efeito do solvente, presença de O_2 e estabilidade do fotocatalisador. O monitoramento das concentrações de NB e anilina seguiram a mesma metodologia empregada nos estudos com álcool benzílico. Soluções padrão em meio metanólico de nitrobenzeno e anilina foram preparadas para construção de curvas de calibração e sua respectiva quantificação pelo método do padrão externo.

Em todos os estudos de conversão fotocatalítica, a identificação dos compostos nos cromatogramas foi realizada por comparação dos tempos e retenção com soluções padrão, bem como adição de padrão à solução em análise.

4.5 Modelagem dos dados experimentais

Para uma melhor interpretação dos dados cinéticos de adsorção e fotocatalise, bem como do equilíbrio de adsorção, modelos matemáticos foram empregados visando-se obter constantes que forneçam informações úteis para análise do fenômeno bem como comparação com demais trabalhos.

As equações matemáticas foram ajustadas aos dados experimentais por regressão não-linear, reduzindo-se ao mínimo a soma do quadrado dos erros (SQE) entre os valores reais (q_{exp}) e calculados (q_{calc}), conforme equação 25, através do uso da ferramenta Solver do software Excel (Microsoft®).

$$SQE = (q_{exp} - q_{calc})^2 \quad (25)$$

5 RESULTADOS

5.1 Influência do grau de desacetilação da quitosana sobre as propriedades das esferas

5.1.1 Determinação do grau de desacetilação

As esferas de sílica cobertas por titânia ($\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$) foram sintetizadas empregando o biopolímero quitosana como agente direcionador de estrutura. A função da quitosana é promover propriedades texturais favoráveis ao processo de adsorção que antecede a etapa fotocatalítica, uma vez que quando da sua remoção através da calcinação haverá a formação de poros na estrutura das esferas de sílica.

A fim de se investigar a influência da composição deste polímero nas características das esferas sintetizadas, no que diz respeito especificamente às propriedades adsorptivas, duas amostras de quitosana com diferentes graus de desacetilação foram testadas no preparo das esferas.

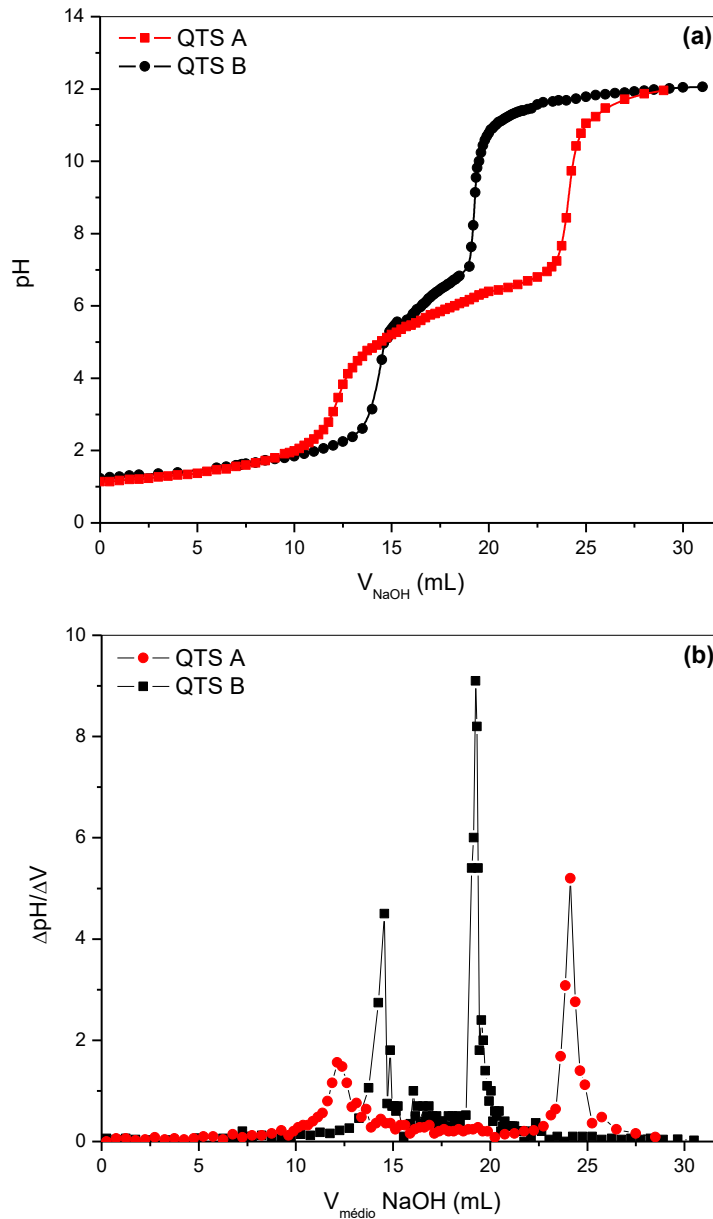
O grau de desacetilação (GD) indica o grau de substituição do grupo acetil da molécula de quitina pelo grupo amino, dando origem à molécula de quitosana.

A Figura 10 apresenta os dados da titulação potenciométrica das duas amostras de quitosana em seus perfis sigmoidal (a) e primeira derivada (b) para obtenção dos pontos de equivalência.

Os dados apresentados na Figura 10 permitem calcular o grau de desacetilação das duas amostras de quitosana, obtendo-se os valores de 96,6% e 75,7% para as quitosanas A e B, respectivamente, indicando uma maior substituição do grupo acetil pelo grupo amino na quitosana A.

O grau de desacetilação está associado ao peso molecular da quitosana, onde a substituição do acetil pela amina acarreta em uma diminuição da massa molecular do polímero. Esta modificação pode influenciar em uma variação das propriedades físico-químicas, dentre elas a viscosidade do polímero. Sendo assim, pode-se sugerir que quitosanas com grau de desacetilação inferior possuirão viscosidade superior, tendo em vista um maior peso molecular de sua estrutura.

Figura 10 – Titulação potenciométrica para determinação do grau de desacetilação das quitosanas. Perfil sigmoide (a) e primeira derivada (b).



Fonte: elaborado pelo autor.

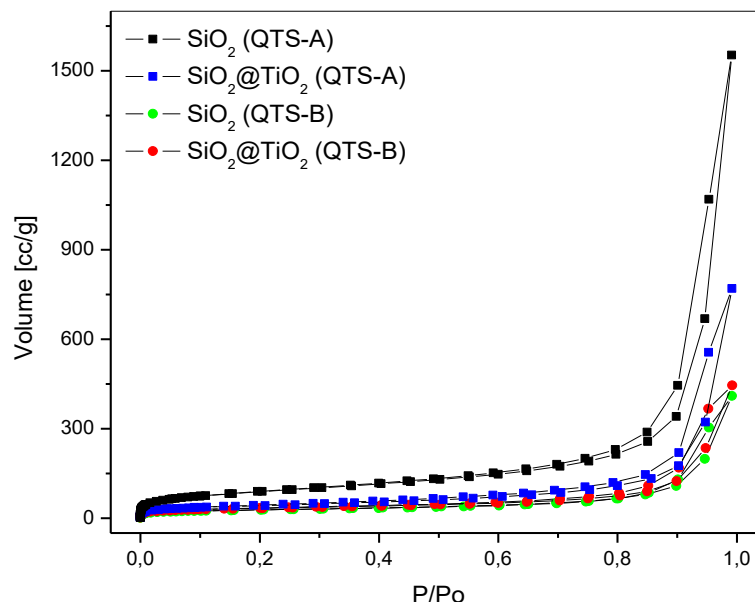
5.1.2 Propriedades texturais das esferas de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ com diferentes quitosanas

Para uma melhor compreensão da influência da composição da quitosana, as esferas de sílica e $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ foram caracterizadas quanto às suas propriedades texturais: área superficial específica, distribuição de diâmetro de poros e volume de poros.

A Figura 11 mostra as isotermas de adsorção/dessorção de N_2 das esferas de sílica e $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ sintetizadas com as quitosanas A e B, enquanto que a Figura 12 apresenta a

distribuição de tamanho de poros. Os valores de área superficial e volume de poros das esferas sintetizadas estão dispostos na Tabela 2.

Figura 11 – Influência da composição da quitosana na isoterma de adsorção/dessorção de N_2 das esferas de sílica e $SiO_2@TiO_2$.



Fonte: elaborada pelo autor.

Todas as amostras apresentaram perfis que sugerem característica morfológica de poros representada pela mistura dos tipos II e III (IUPAC), e uma fraca histerese do tipo H3, a qual se atribui a formação de poros na forma de fendas. Observam-se diferenças significativas no volume de N_2 adsorvido quando se realiza uma comparação entre as esferas de sílica sintetizadas com as diferentes quitosanas, sendo que a quitosana A favorece um volume adsorvido muito superior que a quitosana B.

Tabela 2 – Valores de área superficial e volume de poros das esferas de sílica e $SiO_2@TiO_2$ sintetizadas com diferentes quitosanas.

Quitosana	GD(%)	Esfera	Área superficial (m ² /g)	Volume de poro* (cm ³ /g)
A	96,6	SiO ₂	317	2,402
		SiO ₂ @TiO ₂	147	1,191
B	75,7	SiO ₂	96	0,633
		SiO ₂ @TiO ₂	114	0,688

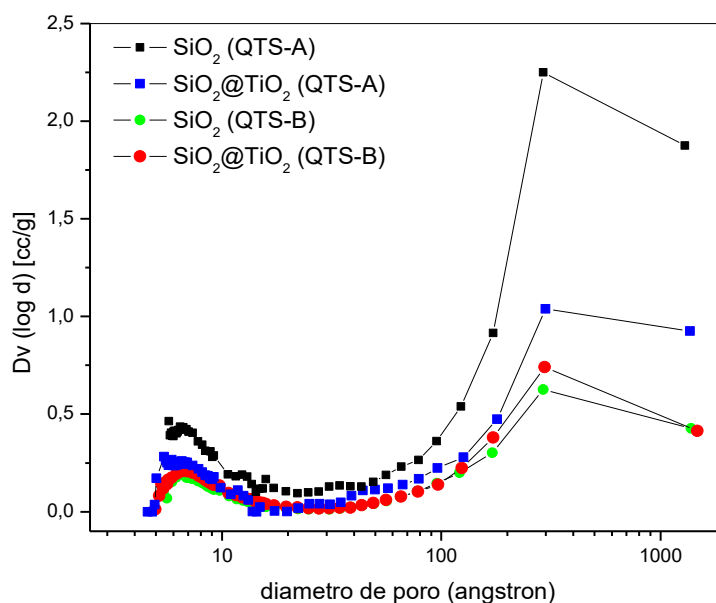
* Volume de poro obtido em P/P₀ = 0,995.

Fonte: elaborado pelo autor.

Os dados da Tabela 2 resumem a análise das isotermas. As esferas sintetizadas com a quitosana B apresentaram área superficial considerada baixa para materiais silicosos. O modesto acréscimo de área superficial específica devido a adição de TiO_2 sugere que a titânia tenha sido depositada (adsorvida) preferencialmente na superfície externa. Tal sugestão corrobora com o volume de poros observado, visto que a formação de TiO_2 na superfície leva a formação de novos poros, resultando em acréscimo do volume de poros e consequentemente da área superficial.

Por outro lado, as esferas de sílica preparadas com a quitosana A demonstraram área superficial elevada, sendo aproximadamente 3 vezes superior às esferas sintetizadas pela quitosana B, o que pode estar associado aos diferentes graus de desacetilação (GD) das quitosanas. Quanto menor for o GD do biopolímero, maior será seu grau de polimerização (GP), haja vista que no processo de desacetilação pode ocorrer hidrólise do polímero. Uma mudança no grau de polimerização resulta em diferentes propriedades, ex. a viscosidade das soluções de quitosana é diretamente proporcional ao seu peso molecular (YANG *et al.*, 2008). Sendo assim, a quitosana com menor GD (QTS-B) deve possuir maior GP, o que acarreta em uma maior densidade de átomos de silício derivadas do SiO_2 e do TEOS dentro da gota de solução de quitosana que é adicionada à solução de NH_4OH na etapa de preparo das esferas. Desta forma, o menor espaçamento entre os átomos de silício dentro da gota levará a formação de poros de menor diâmetro na etapa posterior de calcinação pela remoção da fração polimérica. Do contrário, quando se tem um menor GP, na solução de quitosana (QTS-A), os átomos de silício ficam distribuídos dentro do mesmo espaço (esfera da gota) de forma mais espaçada, favorecendo um tamanho de poro relativamente superior, contribuindo para uma maior área superficial da esfera de sílica.

Figura 12 – Influência da composição da quitosana na distribuição do tamanho de poro das esferas de sílica e $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$.



Fonte: elaborado pelo autor.

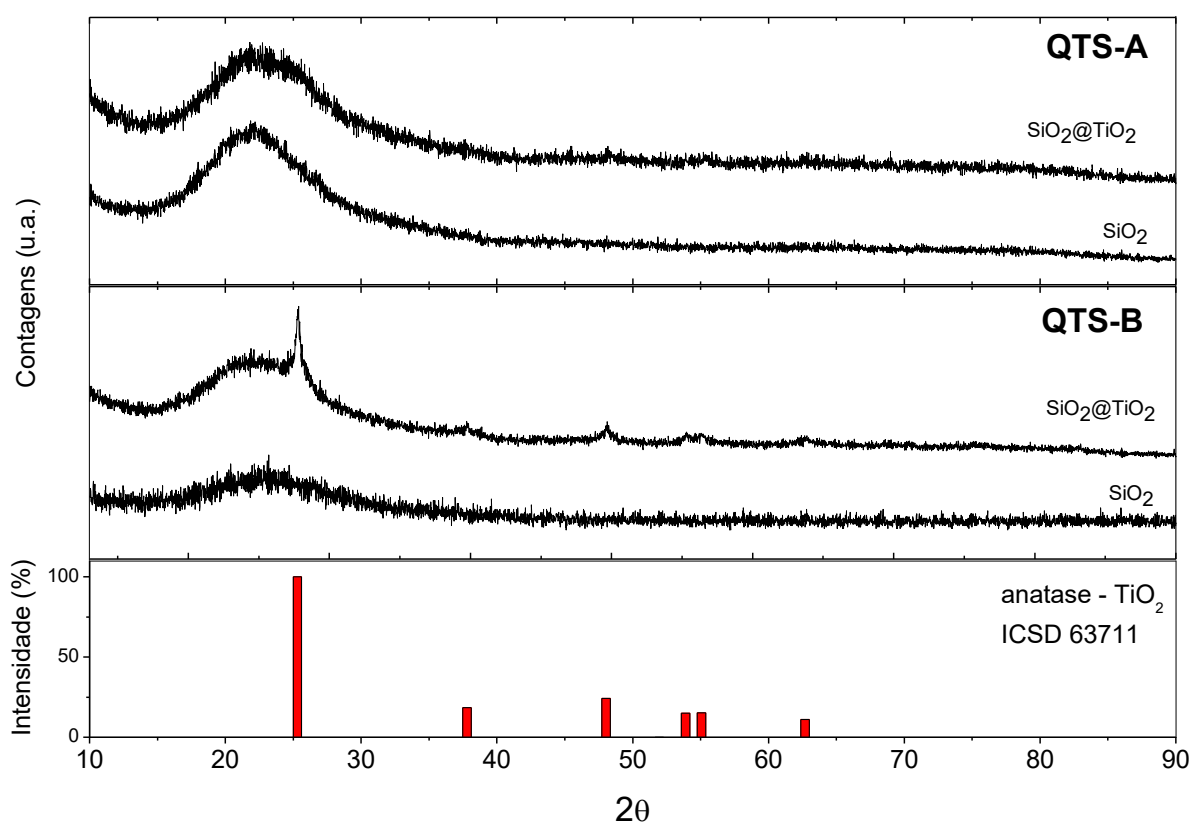
A adição de TiO_2 sobre as esferas de sílica provocou uma diminuição significativa da área superficial específica, além da redução do volume de poros. O decréscimo do volume de poros em conjunto com a manutenção do perfil de distribuição de diâmetro de poros, sugere que a dispersão do TiO_2 ocorreu de forma homogênea. Ou seja, os dados apontam para a presença do TiO_2 em toda a superfície da SiO_2 , tanto nos microporos quanto meso ou macroporos. Este é um dado interessante, visto que se ocorrer a aglomeração do TiO_2 em partículas de elevado diâmetro, a dispersão é afetada o que reflete em baixo desempenho fotocatalítico.

Independente da quitosana utilizada, as amostras apresentaram semelhantes perfis de distribuição de tamanho de poros, distinguindo-se apenas no volume adsorvido. A Figura 12 ilustra a heterogeneidade da distribuição do diâmetro de poro, determinada pelo método BJH. Os perfis mostram a presença de microporos (poros $< 20 \text{ \AA}$) e também poros com diâmetro na faixa de 20 a 500 \AA , os quais correspondem a mesoporos. Entretanto, a distribuição do diâmetro de poro aponta essencialmente para a presença de macroporos, como sugerido pelos perfis das isotermas.

5.1.3 Influência da composição da quitosana na cristalinidade das esferas

Os difratogramas das esferas de sílica e $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ preparadas sob diferentes quitosanas são apresentados na Figura 13. Em ambas as amostras de sílica não são observados picos de difração atribuídos a estrutura cristalina da fase SiO_2 . Entretanto, o elevado background no intervalo 2θ de 15° a 30° é típico de materiais silicosos. Este fato é atribuído à dispersão difusa causada pelos átomos de silício distribuídos de forma desordenada no retículo do dióxido de silício (MATOS *et al.*, 2011).

Figura 13 – Influência da quitosana nos perfis de DRX das esferas de sílica e $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$.



Fonte: elaborado pelo autor.

Constata-se que a inserção de titânio no retículo cristalino das esferas de sílica ocasionou diferentes perfis de difração em função da composição da quitosana. Nas esferas sintetizadas com QTS-A (GD = 96,6%) a impregnação com óxido de titânio não alterou de forma apreciável o perfil do difratograma das esferas de SiO_2 . É observado um suave alargamento do background em $2\theta = 25^\circ$, o que pode ser atribuído a presença da fase anatase do TiO_2 . A baixa intensidade dos picos de difração da fase TiO_2 pode estar associada a

elevada dispersão do TiO₂, o que conseqüentemente resulta na formação de cristalitos de pequeno diâmetro. Deste modo, o resultado de DRX é consistente com os dados obtidos por meio de isotermas de adsorção/dessorção de N₂, os quais apontaram para a dispersão de TiO₂ de modo homogêneo. Por outro lado, nas esferas preparadas com QTS-B (GD = 75,7%) é possível identificar picos de difração de baixa intensidade na amostra SiO₂@TiO₂, sendo estes atribuídos a fase anatase, com o pico mais intenso em $2\theta = 25,3^\circ$ {101} seguido por $2\theta = 48,1^\circ$ {200}.

Os diferentes perfis de difração observados apresentaram dependência da composição da quitosana aplicada em cada esfera. Este fato está relacionado às diferentes propriedades texturais encontradas em cada amostra. As esferas com QTS-A possuem área superficial e volume de poro superior às esferas com QTS-B. Esta característica faz com que o espaço intrapartícula de TiO₂ seja maior, desfavorecendo o crescimento do cristalito em detrimento às esferas com QTS-B, as quais possuem área superficial e volume de poro menor.

5.1.4 Influência da quitosana na adsorção do azul de metileno

Uma forma de se verificar experimentalmente a influência da quitosana nas características das esferas é a realização de um ensaio de adsorção de uma molécula alvo. Este teste possibilita interpretar de forma prática as conseqüências das diferentes propriedades texturais advindas das diferentes quitosanas utilizadas na síntese das esferas de SiO₂@TiO₂.

Para tanto, utilizou-se o corante azul de metileno (AM) como molécula alvo. Preparou-se soluções aquosas de AM a uma concentração inicial de 5,0 mg/L, sendo adicionado no reator esquematizado na Figura 8, onde também foi adicionado 0,25 g das esferas de SiO₂@TiO₂. Foi realizado um experimento para cada esfera com diferente QTS. O sistema foi mantido sob constante aeração, tendo-se um pH mantido fixo em 5,6 decorrente da saturação do meio aquoso com o CO₂ atmosférico. O reator foi coberto com papel laminado para evitar a interferência da irradiação ambiente. Alíquotas foram coletadas em intervalos de 30 minutos, sendo imediatamente analisadas para quantificação da concentração de corante residual em solução, sendo retornadas ao reator para manutenção do volume reacional.

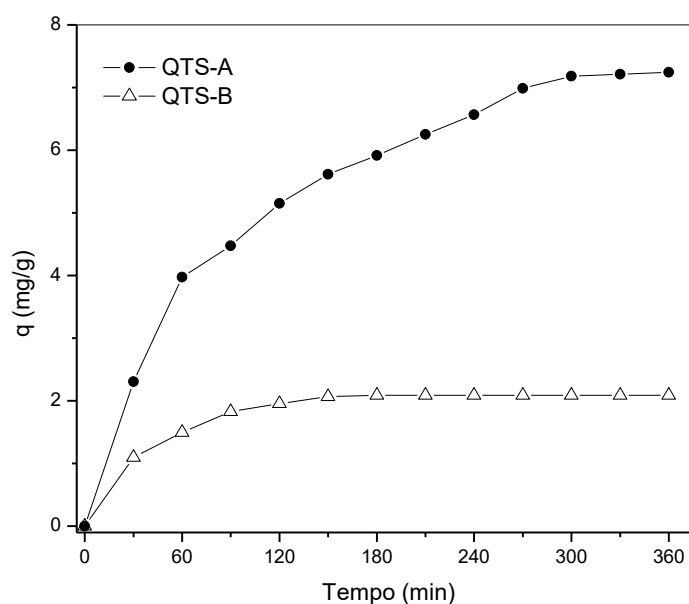
Os dados de concentração do azul de metileno no meio aquoso foram convertidos em quantidade de corante adsorvida na superfície das esferas através da equação abaixo:

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (26)$$

Sendo q a quantidade adsorvida (mg/g), C_0 e C_e as concentrações iniciais e no equilíbrio (mg/L), V o volume (L) de solução e m a massa de adsorvente (g).

A Figura 14 mostra a cinética de adsorção do AM sobre as esferas de $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ sintetizadas a partir das diferentes quitosanas testadas.

Figura 14 – Tempo de contato do azul de metileno sobre as esferas de $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ sintetizadas a partir de diferentes QTS. pH = 5,6. T = 20°C. $[\text{AM}]_0 = 5,0$ mg/L.



Fonte: elaborado pelo autor.

Conforme exposto na Figura 14, é possível perceber uma forte influência da composição da quitosana sobre as propriedades adsorptivas das esferas de $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ frente ao azul de metileno. As esferas sintetizadas com QTS-A apresentaram uma capacidade de adsorção significativamente superior às esferas preparadas com QTS-B. Esta observação corrobora com os dados de adsorção/dessorção apresentados na Tabela 2, onde o material sintetizado com QTS-A apresentou maiores área superficial e volume de poro, o que favorece a capacidade de adsorção de substrato na superfície do material.

Ao confrontar os dados experimentais da Figura 13 com os valores apresentados na Tabela 2, pode-se concluir que o aspecto majoritário que influenciou nas diferentes intensidades de interação entre as esferas derivadas de diferentes QTS e o corante foi o volume de poro, onde o material preparado com QTS-A apresentou um valor aproximadamente o dobro das esferas sintetizadas com QTS-B para este parâmetro. Esta

afirmação é sustentada pelo fato de que após a impregnação de Ti sobre as esferas de sílica a área superficial não foi tão discrepante a ponto de influenciar de maneira drástica na capacidade de adsorção, diferentemente do volume de poro.

Os estudos cinéticos são úteis para avaliação do progresso de adsorção no decorrer do tempo, além de possibilitar investigar o mecanismo de adsorção atuante. Em um processo de difusão sólido-líquido, a transferência do adsorbato é controlada pela difusão na camada limite (transferência de massa externa) ou pela difusão intrapartícula (transferência de massa através dos poros) ou ainda por ambos os processos (SOUSA NETO *et al.*, 2012).

A seguir são apresentados os dados cinéticos de adsorção do azul de metileno sobre as esferas de SiO₂@TiO₂, sendo avaliado o efeito da concentração inicial, investigação do mecanismo de adsorção predominante, equilíbrio via isothermas de adsorção e efeito do pH.

5.1.4.1 Efeito da concentração inicial

Para avaliação do efeito líquido da atividade fotocatalítica das esferas sintetizadas, foi realizado um estudo de adsorção sob ausência de luz. A quantidade de corante adsorvido na superfície das esferas foi calculada segundo a expressão apresentada anteriormente na equação 25.

Sendo q a quantidade adsorvida (mg/g), C_0 e C_e são as concentrações iniciais e de equilíbrio (mg/L), V o volume (L) de solução e m a massa de adsorvente (g).

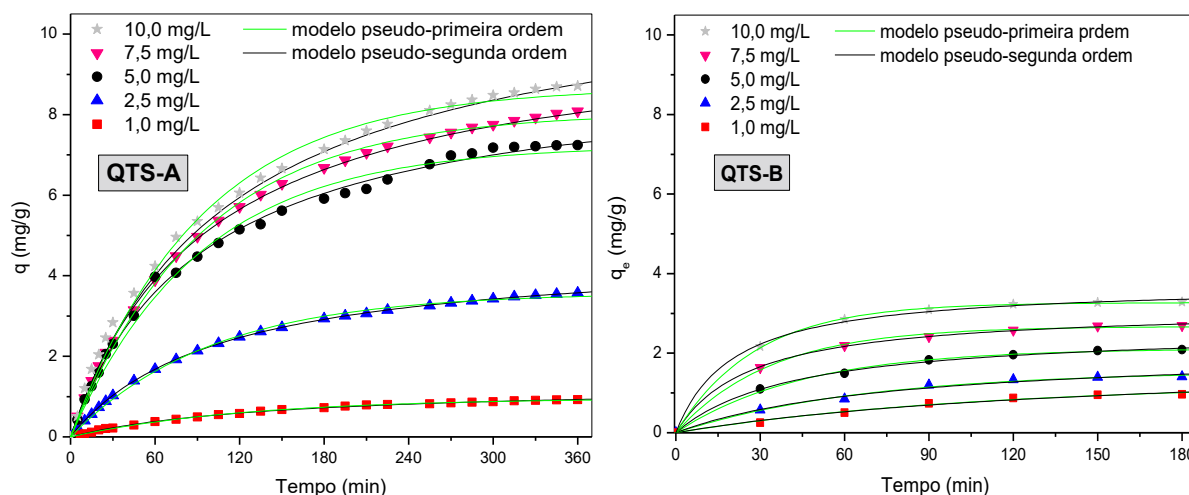
Adicionalmente, o efeito da concentração inicial do corante na cinética de adsorção também foi avaliado. A Figura 15 apresenta as curvas cinéticas de adsorção em diferentes concentrações iniciais de azul de metileno, sendo a dosagem de adsorvente mantida fixa em 0,5 g/L. A Tabela 3 mostra os valores das constantes cinéticas obtidas da aplicação dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem apresentados nas equações 27 e 28, respectivamente.

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (27)$$

$$q_t = q_e \left(1 - \frac{1}{1 + q_e k_2 t} \right) \quad (28)$$

Sendo q_e e q_t as quantidades adsorvidas no equilíbrio e em um dado tempo (t), respectivamente, enquanto que k_1 e k_2 são as constantes de adsorção de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem (g/mg·min), respectivamente.

Figura 15 – Influência da quitosana na cinética de adsorção em função da concentração inicial de AM. pH = 5,6, SiO₂@TiO₂ = 0,5 g/L, T = 20 °C.



Fonte: elaborado pelo autor.

A aplicação dos modelos cinéticos de adsorção revelou que o modelo de pseudo-segunda ordem apresentou um melhor ajuste frente aos dados experimentais para as esferas sintetizadas a partir da QTS-A, ao passo que para as esferas produzidas via QTS-B os dois modelos cinéticos testados apresentaram correlação semelhante com os dados experimentais. Sendo o modelo de pseudo-segunda ordem útil para representar cinéticas via adsorção química, sugere-se uma maior interação entre as esferas derivadas da QTS-A e o AM.

Da Tabela 3 constatam-se comportamentos distintos das constantes cinéticas de adsorção frente à variação da concentração inicial de AM em função das diferentes quitosanas testadas.

Ao se avaliar os dados cinéticos oriundos da aplicação das esferas derivadas da QTS-A, percebe-se que o aumento de concentração de corante (adsorbato) afeta negativamente na taxa de adsorção, sendo confirmado pela diminuição da constante cinética (modelo de pseudo-segunda ordem). Isto significa que quanto maior a concentração de azul de metileno, maior será o tempo necessário para se atingir o equilíbrio de adsorção/dessorção. Este fato pode ser explicado ao se levar em consideração que o número de sítios disponíveis na superfície das esferas (adsorbente) se manteve constante, ao passo que a quantidade de

moléculas presentes em meio aquoso foi aumentada, fazendo com que a taxa de transferência de massa em baixas concentrações seja maior do que para maiores concentrações.

Tabela 3 – Parâmetros cinéticos obtidos dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para diferentes concentrações iniciais de azul de metileno. pH = 5,6, SiO₂@TiO₂ = 0,5 g/L, T = 20 °C.

		C_0 (mg/L)	1,0	2,5	5,0	7,5	10,0
<i>QTS-A</i>	<i>Pseudo-primeira ordem</i>	q_e (mg/g)	0,96	3,58	7,23	8,05	8,68
		k_1 (g/mg min)	$8,1 \times 10^{-3}$	$1,01 \times 10^{-2}$	$1,09 \times 10^{-2}$	$1,07 \times 10^{-2}$	$1,08 \times 10^{-2}$
	R	0,9994	0,9990	0,9962	0,9991	0,9974	
	SQE	0,004	0,096	1,307	0,465	1,458	
<i>Pseudo-segunda ordem</i>	<i>Pseudo-segunda ordem</i>	q_e (mg/g)	1,30	4,62	9,17	10,03	11,46
		k_2 (g/mg min)	$5,34 \times 10^{-3}$	$2,06 \times 10^{-3}$	$1,17 \times 10^{-3}$	$1,01 \times 10^{-3}$	$7,83 \times 10^{-4}$
	R	0,9995	0,9999	0,9987	0,9999	0,9994	
	SQE	0,002	0,003	0,382	0,022	0,215	
<i>QTS-B</i>	<i>Pseudo-primeira ordem</i>	q_e (mg/g)	1,24	1,55	2,12	2,67	3,27
		k_1 (g/mg min)	$9,30 \times 10^{-3}$	$1,50 \times 10^{-2}$	$2,22 \times 10^{-2}$	$2,98 \times 10^{-2}$	$3,52 \times 10^{-2}$
	R	0,9955	0,9967	0,9987	0,9989	0,999	
	SQE	0,008	0,011	0,009	0,013	0,004	
<i>Pseudo-segunda ordem</i>	<i>Pseudo-segunda ordem</i>	q_e (mg/g)	1,90	2,10	2,62	3,14	3,73
		k_2 (g/mg min)	$3,36 \times 10^{-3}$	$6,09 \times 10^{-3}$	$9,03 \times 10^{-3}$	$1,19 \times 10^{-2}$	$1,32 \times 10^{-2}$
	R	0,9938	0,9949	0,9991	0,9997	0,9991	
	SQE	0,011	0,017	0,006	0,003	0,016	

Fonte: elaborado pelo autor.

Por outro lado, os dados obtidos da aplicação das esferas sintetizadas via QTS-B apresentam comportamento antagônico, mostrando um aumento da constante cinética com o incremento de concentração do corante. Este fato pode estar relacionado com as diferentes propriedades texturais obtidas em função das diferentes quitosanas testadas. As esferas derivadas da QTS-A possuem área superficial e, principalmente, volume de poro superior ao material produzido da QTS-B, o que a torna mais disponível, em termos de sítios ativos, à adsorção do corante, permitindo um maior acúmulo do azul de metileno no interior dos poros. Já as esferas sintetizadas via QTS-B são mais facilmente saturadas em sua superfície, favorecendo o equilíbrio de adsorção com o aumento de concentração de AM, sendo atribuído a este fato o incremento da constante cinética em função do aumento de concentração do adsorbato.

Outro aspecto relacionado a este fato se dá quanto ao efeito difusional no interior dos poros do adsorvente, sendo este efeito mais intenso em maiores concentrações de adsorbato, o que leva a um maior tempo para o preenchimento destes poros e redução da taxa de adsorção.

5.1.4.2 Mecanismo de adsorção

Cinéticas de adsorção são normalmente controladas por diferentes mecanismos, geralmente de difusão. Um processo de difusão intra-partícula tende a controlar a taxa de adsorção em sistemas caracterizados por elevada concentração do adsorbato, boa mistura, e partículas do adsorvente de elevado tamanho. Desta forma, é observado que a difusão na camada limite é a etapa limitante durante o estágio inicial da adsorção, e então gradualmente a taxa de adsorção passa a ser controlada pela difusão intra-partícula após a superfície externa do adsorvente se tornar saturada com o adsorbato (SOUSA NETO *et al.*, 2012).

Com a finalidade de se investigar o mecanismo e a etapa limitante na cinética de adsorção do azul de metileno sobre as esferas $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$, os modelos de difusão de Weber e Morris (1963) e Boyd (1947) foram aplicados aos dados experimentais de cinética de adsorção para diferentes concentrações iniciais do corante.

O modelo de Boyd determina a etapa limitante da cinética de adsorção, seja ela devido à transferência de massa na camada limite ao redor do adsorvente, ou ainda devido à resistência a difusão dentro dos poros. O modelo é expresso na equação abaixo:

$$f = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-n^2 Bt) \quad (29)$$

Sendo que f é o alcance fracional de equilíbrio, em diferentes tempos (t) e Bt é uma função de f .

$$f = \frac{q_t}{q_e} \quad (30)$$

Sendo q_t e q_e (mg/g) as quantidades adsorvidas em um dado tempo t e no equilíbrio, respectivamente.

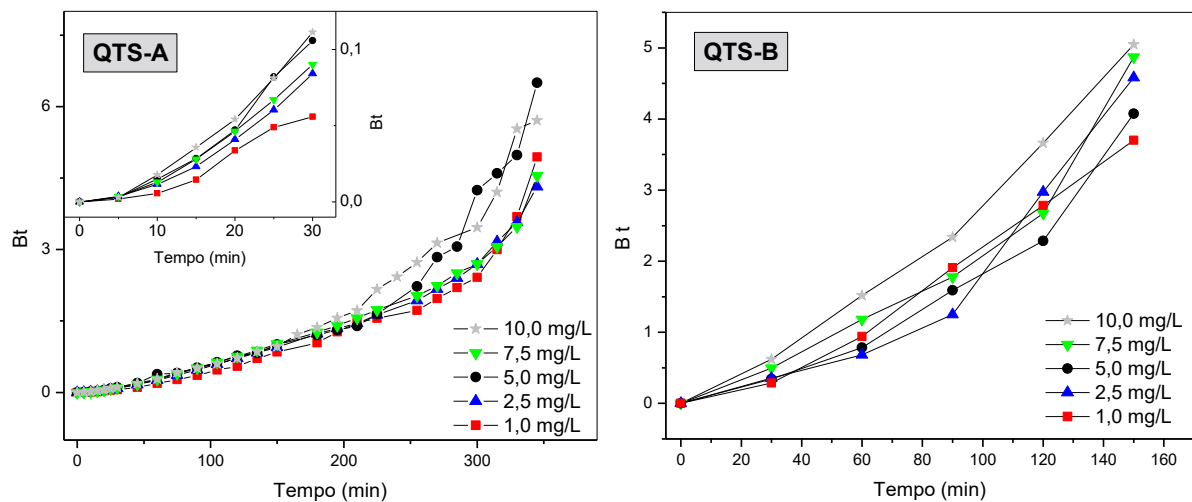
Da equação 29 não é possível calcular os valores de Bt para cada fração adsorvida. Aplicando-se a transformada de Fourier e realizando-se integração, Reinchenberg (1953) obteve as seguintes aproximações:

$$\text{Para } F < 0,85 \quad Bt = \left(\sqrt{\pi} - \sqrt{\pi - \left(\frac{\pi^2 F}{3} \right)} \right)^2 \quad (31)$$

$$\text{Para } F > 0,85 \quad Bt = -0,4977 - \ln(1 - F) \quad (32)$$

As equações 30 a 32 podem ser usadas para prever o mecanismo do processo de adsorção. Ao se plotar Bt versus t , se o gráfico for linear e passar através da origem então a difusão no poro controla a taxa de transferência de massa. Por outro lado, se o gráfico for não-linear ou linear mas não passar pela origem, então pode-se concluir que a difusão no filme (camada limite) ou que reações químicas controlam a taxa de adsorção. A Figura 16 apresenta a aplicação do modelo e Boyd aos dados cinéticos experimentais das esferas de $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ sintetizadas das distintas quitosanas testadas.

Figura 16 – Aplicação do modelo de Boyd aos dados cinéticos de adsorção do azul de metileno sobre as esferas de $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$. pH = 5,6, T = 20 °C, $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ = 0,5 g/L.



Fonte: elaborado pelo autor.

A Figura 16 mostra claramente que a aplicação do modelo de Boyd aos dados cinéticos levou à formação de segmentos não-lineares para todas as concentrações de azul de metileno. Este fato também foi evidente nos tempos iniciais de adsorção, conforme gráfico

inserido na Figura 16 para as esferas derivadas da QTS-A. Desta forma, pode-se concluir que, independentemente da QTS empregada no preparo das esferas, o mecanismo de difusão nos poros não controla a taxa de adsorção, sugerindo-se que o mecanismo predominante no período inicial de adsorção é a difusão na camada limite. (HAMEED; EL-KHAIARY, 2008).

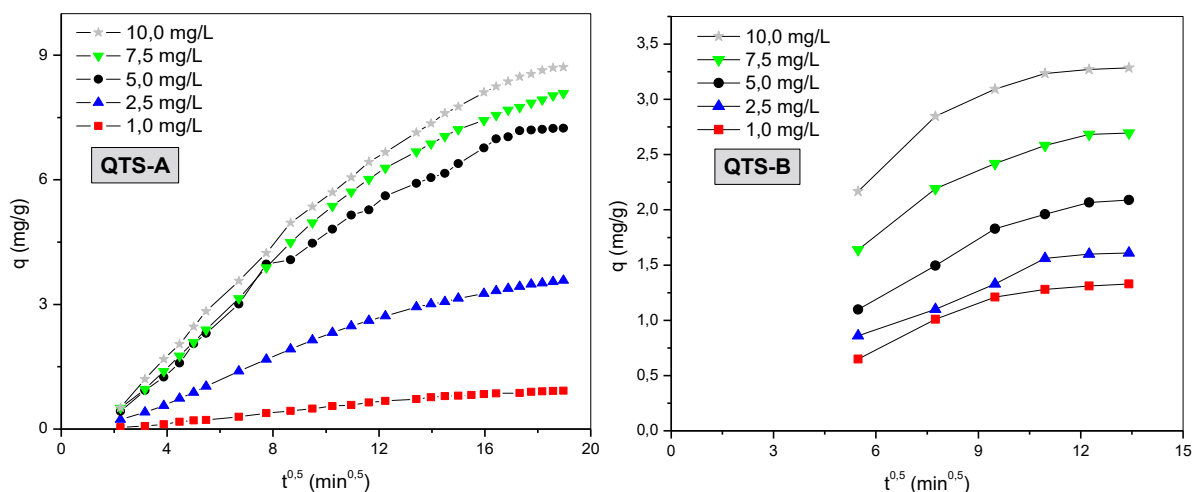
O modelo de difusão intrapartícula de Weber, apresentado na equação 33, foi usado também para avaliar o mecanismo adsorativo.

$$q_t = k_{di}t^{1/2} + C \quad (33)$$

Onde C é o intercepto e k_{di} é a constante da taxa de difusão intrapartícula ($\text{mg/g min}^{1/2}$), a qual pode ser obtida a partir da inclinação do gráfico linear de q_t vs. $t^{1/2}$. O valor de C está relacionado à espessura da camada limite. Em geral, quanto maior o intercepto, maior será o efeito da camada limite (SOUSA NETO *et al.*, 2012).

Se o mecanismo de difusão no poro for a etapa limitante da taxa de adsorção, então o gráfico de q_t vs. $t^{1/2}$ será linear, e se o segmento passar pela origem, então o processo limitante da taxa de adsorção é devido somente à difusão intrapartícula. A Figura 17 mostra o gráfico de difusão de poro do azul de metileno sobre as esferas $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ em função das distintas quitosanas empregadas na etapa de síntese.

Figura 17 – Aplicação do modelo de difusão de Weber aos dados cinéticos de adsorção do azul de metileno sobre as esferas $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$. pH = 5,6, T = 20°C, $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2 = 0,5 \text{ g/L}$.



Fonte: elaborado pelo autor.

Conforme apresentado na Figura 17, os perfis cinéticos derivados da aplicação do modelo de Weber não se mostraram lineares para todas as concentrações de azul de metileno

estudadas, implicando que mais de um processo afeta a taxa de adsorção e não somente a difusão intra-partícula. Esta conclusão corrobora com os dados obtidos da aplicação do modelo de Boyd, constatando-se que o mecanismo de difusão no poro não controla a taxa de adsorção no estágio inicial do processo.

Outra observação da aplicação do modelo de Weber é a obtenção de curvas multilíneas, o que indica que o primeiro segmento linear representa o mecanismo de difusão no filme (camada limite), e que os segmentos lineares seguintes representam a difusão no poro e o equilíbrio (HAMEED; EL-KHAIARY, 2008).

A obtenção dos parâmetros cinéticos do modelo de Weber foi realizada através da regressão linear do segundo segmento linear das curvas presentes na Figura 17, sendo apresentados seus valores na Tabela 4.

Tabela 4 – Parâmetros cinéticos obtidos da aplicação do modelo de Weber para adsorção do AM sobre as esferas de SiO₂@TiO₂. pH = 5,6, T = 20°C, SiO₂@TiO₂ = 0,5 g/L.

	C_0 (mg/L)	1,0	2,5	5,0	7,5	10,0
<i>QTS-A</i>	k_{di} (mg/g min ^{0,5})	0,0661	0,2606	0,3453	0,4201	0,6712
	C	0,3472	0,3841	0,9272	1,0714	1,2493
<i>QTS-B</i>	k_{di} (mg/g min ^{0,5})	0,1286	0,1271	0,1249	0,1100	0,0960
	C	0,0496	0,1429	0,5757	1,3567	2,1407

Fonte: elaborado pelo autor.

Constata-se que as esferas de SiO₂TiO₂ apresentaram diferentes comportamentos difusionas em função das distintas quitosanas aplicadas na rota de síntese. Para o material derivado da QTS-A (GD = 96,6%) é observado que um aumento da concentração de azul de metileno acarreta em um aumento da constante de difusão no poro (k_{di}), ao passo que para as esferas sintetizadas via QTS-B (GD = 75,7%) percebe-se relação antagônica. Este fato pode estar relacionado às propriedades texturais das esferas, onde o material produzido a partir da QTS-A possui um volume de poro aproximadamente duas vezes superior, permitindo que a taxa de transferência de massa, representada pela constante de difusão (k_{di}), seja favorecida com o aumento de concentração do adsorbato. Já nas esferas via QTS-B, os dados cinéticos revelam uma rápida saturação da camada superficial do material, dificultando o mecanismo de difusão nos poros.

Adicionalmente, observa-se um aumento do valor do parâmetro C independente da QTS empregada na síntese das esferas, sendo este parâmetro relacionado à espessura da

camada limite do adsorvente. Conforme mencionado anteriormente, um maior valor de C está relacionado a um maior efeito da camada limite, oferecendo um maior obstáculo para adsorção do corante no estágio inicial da taxa de adsorção.

5.1.4.3 Equilíbrio de adsorção do azul de metileno sobre as esferas de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$

Para um melhor entendimento sobre o comportamento de adsorção do azul de metileno nas esferas, os dados experimentais foram analisados pela aplicação de cinco modelos de isotermas com dois parâmetros: Langmuir, Freundlich, Temkin, Halsey e Dubinin-Radushkevich (D-R).

O modelo de Langmuir é válido para adsorção em monocamada sobre a superfície com um número homoganeamente distribuído e finito de sítios (KIM *et al.*, 2008). Este modelo é apresentado na equação 34.

$$q_e = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (34)$$

Sendo q_e (mg/g) e C_e (mg/L) as quantidades de corante adsorvido por unidade de massa do adsorvente e a concentração do AM na solução no equilíbrio, respectivamente. O parâmetro q_{max} é a quantidade máxima de corante por unidade de massa do adsorvente para formar uma monocamada completa na superfície em altos valores de C_e . K_L é a constante relacionada à afinidade aos sítios disponíveis (L/mg). A Tabela 5 mostra um quadro resumido dos parâmetros do modelo de Langmuir obtido neste estudo e em demais trabalhos.

Os valores obtidos de K_L e q_{max} corroboram com os dados apresentados na Figura 14, onde é notória uma maior capacidade de adsorção (q_{max}) das esferas sintetizadas usando a QTS-A como agente direcionador de estrutura, promovendo uma adsorção de aproximadamente 4 vezes superior às esferas via QTS-B. Este fato está relacionado à uma maior interação das esferas com o azul de metileno, conforme demonstrado no maior valor de K_L do material sintetizado via QTS-A.

Tabela 5 – Dados de equilíbrio obtidos pelo modelo de Langmuir para a adsorção do azul de metileno sobre materiais tipo SiO₂-TiO₂.

Adsorvente	K_L (L/mg)	q_{max} (mg/g)	S_{BET} (m ² /g)	Referências
Esfera de SiO ₂	0,34	5,81	52	Hu <i>et al.</i> (2015)
SiO ₂ @TiO ₂ (QTS-A)	1,59	11,5	147	Este estudo
SiO ₂ @TiO ₂ (QTS-B)	0,78	2,86	114	Salgado (2015)
SiO ₂ -H ₂ Ti ₄ O ₉	0,61	21,6	148	Jiang <i>et al.</i> (2009)
(TiO ₂) _{8,0} SBA *	0,09	25,0	200	Lachheb <i>et al.</i> (2011)
(TiO ₂) _{4,0} SBA *	0,36	34,1	300	Lachheb <i>et al.</i> (2011)
(TiO ₂) _{2,0} SBA *	0,80	39,6	340	Lachheb <i>et al.</i> (2011)
(TiO ₂) _{0,5} SBA *	2,30	47,6	400	Lachheb <i>et al.</i> (2011)
TiO ₂ /MCM-41	0,02	49,7	590	Zanjanichi <i>et al.</i> (2009)

*(TiO₂)_xSBA-15: x representa a razão molar Ti/Si.

Fonte: elaborado pelo autor.

Comparativamente a outros estudos que utilizaram adsorventes de composição semelhante para o mesmo adsorbato (azul de metileno), as esferas SiO₂@TiO₂ (QTS-A) apresentaram uma maior afinidade ao corante, sendo evidenciada pelo elevado valor de K_L , entretanto a capacidade máxima de adsorção foi relativamente inferior, conforme apresentado na Tabela 5. O modelo de Langmuir se ajustou bem aos dados experimentais, apresentando coeficiente de correlação (R) superior a 0,99 para SiO₂@TiO₂ (QTS-A), ao passo que para as esferas via QTS-B o ajuste foi significativamente inferior ($R = 0,906$), levando a um valor de q_{max} inferior ao obtido experimentalmente.

A isoterma de Freundlich é um modelo empírico para estimativa da relação de equilíbrio entre a fase sólida e líquida em sistemas heterogêneos.

O modelo de Freundlich (AUTA; HAMEED, 2012) é apresentado na equação 35.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (35)$$

Onde K_F (L/mg) é a constante de equilíbrio de Freundlich e n é um termo relativo a intensidade de adsorção.

Nas esferas sintetizadas de ambas as quitosanas testadas, o modelo de Freundlich apresentou ajuste relativamente bom aos dados experimentais, com coeficiente de correlação

(R) de 0,989 e 0,979 para as esferas derivadas das quitosanas A e B, respectivamente. O parâmetro n do modelo de Freundlich é associado à energia média de adsorção. Um valor de n menor que 1 sugere fraca interação entre o adsorvente e o adsorbato, enquanto que um valor de n maior que 1 sugere forte interação (ROBERT *et al.*, 2000). Neste trabalho, o valor de n foi de 2,42 para SiO₂@TiO₂ (QTS-A) e 2,22 para SiO₂@TiO₂ (QTS-B), indicando forte interação entre o azul de metileno e as esferas. Isto corrobora com a intensa coloração azul das esferas observada após o processo de adsorção. Outro parâmetro obtido a partir do modelo de adsorção é a constante de adsorção K_F , a qual foi de 6,01 e 1,12 L/g para as esferas sintetizadas via QTS-A e QTS-B, respectivamente. Estes dados reforçam a maior afinidade das esferas produzidas através da QTS-A para com o corante azul de metileno. A Tabela 6 mostra os parâmetros do modelo de Freundlich obtidos para adsorção do azul de metileno por diversos autores.

Tabela 6 – Dados de equilíbrio obtidos pelo modelo de Freundlich para a adsorção do azul de metileno sobre materiais tipo SiO₂-TiO₂.

Adsorvente	K_F (L/g)	n	Referências
Quitina nanoparticulada	0,94	7,30	Dhananasekaran <i>et al.</i> (2015)
Argila em esfera	1,53	2,10	Auta; Hameed (2012)
Esfera de SiO ₂	2,98	6,38	Hu <i>et al.</i> (2015)
SiO ₂ @TiO ₂ (QTS-A)	6,01	2,42	Este estudo
SiO ₂ @TiO ₂ (QTS-B)	1,12	2,22	Salgado (2015)
Carvão ativado preparado de <i>Delonix regia</i>	13,40	5,68	Ho <i>et al.</i> (2009)

Fonte: elaborado pelo autor.

Comparativamente a outros trabalhos, as esferas de SiO₂@TiO₂ (QTS-A) demonstraram uma elevada afinidade ao azul de metileno, evidenciando-se os elevados valores de n e K_F .

A isoterma de Temkin (ISMAIL *et al.*, 2013) é útil para estimar o calor de adsorção, o qual pode ser calculado usando a equação (36):

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(K_T C_e) \quad (36)$$

Sendo b_T a constante de Temkin relacionada ao calor de sorção (J/mol), K_T é a constante da isoterma de Temkin (L/g), R é a constante dos gases (8,314 J/mol K) e T é a temperatura experimental (K).

O modelo de adsorção de Temkin descreve o processo de adsorção química derivada de interações eletrostáticas. Devido ao elevado coeficiente de correlação obtido nos ensaios com as esfeas sintetizadas a partir da QTS-A ($R = 0,992$), o mecanismo de interação eletrostática assume elevada relevância na adsorção do azul de metileno sobre as esferas de $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ em comparação com a aplicação das esferas produzidas via QTS-B ($R = 0,953$). Este fato é sugere uma interação mais intensa do azul de metileno com as esferas $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ (QTS-A). A Tabela 7 apresenta um quadro comparativo dos parâmetros da isoterma de Temkin obtidos por diferentes pesquisadores.

Tabela 7 – Dados de equilíbrio obtidos pelo modelo de Temkin para a adsorção do azul de metileno sobre materiais tipo $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$.

Adsorvente	K_T (L/g)	b_T (kJ/mol)	Referências
Aerogel de SiO_2 Modificado	0,27	0,39	Saad <i>et al.</i> (2015)
Sílica diatomácea termicamente tratada	0,36	0,09	Al-Qodah <i>et al.</i> (2007)
Casca de amêndoa	7,03	0,46	Duran <i>et al.</i> (2011)
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Mt}$ ativada *	13,13	0,23	Chang <i>et al.</i> (2016)
$\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ (QTS-A)	28,91	1,17	Este estudo
$\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ (QTS-B)	3,91	2,97	Salgado (2015)
Biocarvão	46,18	1,78	Fan <i>et al.</i> (2016)

*Mt: montmorillonita.

Fonte: elaborado pelo autor.

O calor de adsorção (b_T) do azul de metileno nas esferas de $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ (QTS-A) foi de 1,17 kJ/mol, já para as esferas $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ (QTS-B) o valor foi de 2,97 kJ/mol, salientando-se a superestimação deste valor devido à baixa correlação com os dados experimentais.

Os dados experimentais também foram submetidos ao modelo de Dubinin-Redushkevich (D-R) (DUBININ, 1960) para determinar o tipo de adsorção (física ou química). O modelo D-R é mostrado na equação 37.

$$q_e = q_{DR} \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad (37)$$

Sendo q_e a quantidade de corante adsorvido por massa de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ (mol/g), q_{DR} é a capacidade de sorção em monocamada teórica (mol/g) e β é a constante de energia de adsorção (mol^2/J^2), a qual é relacionada com a energia média livre de sorção por mol de adsorbato transferido para a superfície do adsorvente a partir de uma distância infinita na solução, e esta energia pode ser computada usando a seguinte relação:

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{c_e} \right) \quad (38)$$

Sendo T a temperatura da solução (K) e R a constante dos gases (8,314 J/mol K).

A constante de energia de adsorção (β) é útil para calcular a energia livre (E , kJ/mol) de adsorção usando a equação 39:

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2\beta}} \quad (39)$$

O valor do coeficiente de correlação (R) foi de 0,995 e 0,968 para as esferas sintetizadas via quitosanas A e B, respectivamente, revelando que a isoterma de Dubinin-Radushkevich (D-R) se ajustou bem aos dados experimentais. Além disto, é reportado em alguns trabalhos (HO *et al.*, 2002; CHEN *et al.*, 2009; KAUSAR *et al.*, 2013; SINGHA; DAS, 2013) que, quando o valor de E é inferior a 8 kJ/mol, o processo de adsorção pode ser considerado como adsorção física. Em contraste, se o valor estiver localizado na faixa de 8–16 kJ/mol, a adsorção é considerada química. A Tabela 8 apresenta os valores dos parâmetros do modelo D-R obtidos em diferentes trabalhos, onde é possível perceber que o valor obtido de energia média livre, E , foi de 13,79 e 12,54 kJ/mol para $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ (QTS-A) e $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ (QTS-B), respectivamente. Com base nestes dados, pode-se concluir que o efeito de adsorção química irá desempenhar papel predominante no processo de interação do AM nas esferas de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$. Outra importante informação retirada da Tabela 8 é a capacidade máxima de adsorção. Neste caso, diferentemente do modelo de Langmuir, não há a consideração de uma superfície homogênea, além do fato de desconsiderar a saturação apenas em monocamada. Desta forma, os valores de capacidade de adsorção obtidos pela aplicação do modelo D-R foram de 76,57 e 23,70 mg/g para as esferas derivadas das quitosanas A e B,

respectivamente, sendo este valores muito superiores aos obtidos pela aplicação do modelo de Lagnumuir, indicando uma heterogeneidade quanto a saturação da superfície das esferas com o azul de metileno.

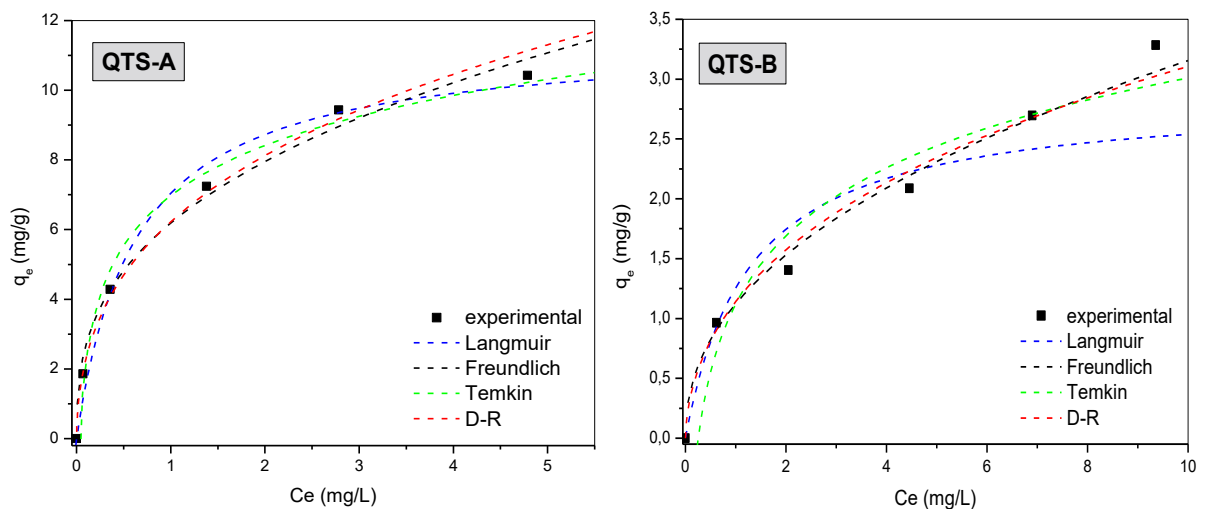
Tabela 8 – Dados de equilíbrio obtidos pelo modelo de Dubinin-Radushkevich para a adsorção do azul de metileno sobre materiais tipo SiO₂-TiO₂.

Adsorvente	$q_{(DR)}$ mg/g	β mol ² /kJ ²	E kJ/mol	Referências
Sílica diatomácea termicamente tratada	7,14	0,30	1,29	Al-Qodah <i>et al.</i> , 2007
Biocarvão	10,04	$2,10 \times 10^{-3}$	15,43	Fan <i>et al.</i> , 2016
Aerogel de SiO ₂	28,86	$2,63 \times 10^{-4}$	43,62	Saad <i>et al.</i> , 2015
Casca de amêndoa	71,53	$1,80 \times 10^{-3}$	16,67	Duran <i>et al.</i> , 2011
SiO ₂ @TiO ₂ (QTS-A)	76,57	$2,63 \times 10^{-3}$	13,79	Este trabalho
SiO ₂ @TiO ₂ (QTS-B)	23,70	$3,18 \times 10^{-3}$	12,54	Salgado, 2015

Fonte: elaborado pelo autor.

A Figura 18 apresenta o ajuste de cada modelo de isoterma de adsorção estudado, enquanto que na Tabela 9 constam os parâmetros obtidos da aplicação dos modelos.

Figura 18 – Isotermas de adsorção do azul de metileno sobre as esferas SiO₂@TiO₂ com aplicação dos modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushkevich. pH = 5,6. T = 20°C.



Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela 9 – Parâmetros obtidos da aplicação de diversos modelos dados experimentais de adsorção do azul de metileno sobre as esferas SiO₂@TiO₂. pH = 5,6.

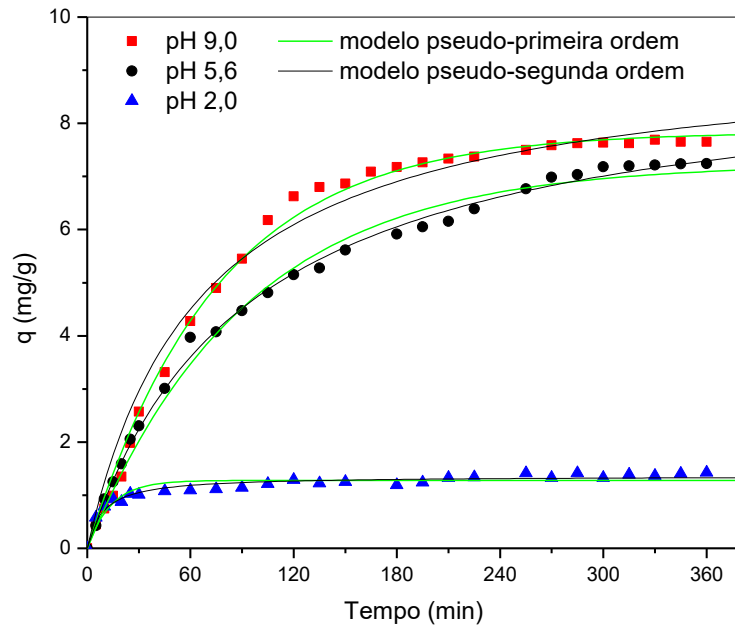
Isoterma	Parâmetros	QTS-A	QTS-B
Langmuir	K_L (L/g)	1,59	0,78
	q_{max} (mg/g)	11,15	2,86
	R	0,992	0,906
	SQE	1,244	0,721
Freundlich	K_F (L/g)	6,01	1,12
	n	2,42	2,22
	R	0,989	0,979
	SQE	1,468	0,289
Temkin	K_T (L/g)	28,91	3,91
	b_T (kJ/mol)	1,17	2,97
	R	0,992	0,953
	SQE	0,797	0,324
Dubinin-Redushkevich	q_{DR} (mg/g)	76,57	23,70
	β (mol ² /kJ ²)	2,63 x 10 ⁻³	3,18 x 10 ⁻³
	E (kJ/mol)	13,79	12,54
	R	0,995	0,968
	SQE	0,654	0,128

Fonte: elaborado pelo autor.

5.1.4.4 Efeito do pH

Adicionalmente, foi avaliado o efeito do pH na adsorção do corante azul de metileno (AM) na superfície das esferas de SiO₂@TiO₂. Devido ao melhor desempenho apresentado nos ensaios de cinética e equilíbrio de adsorção, as esferas derivadas da QTS-A foram adotadas nos ensaios subsequentes. A figura 19 apresenta a cinética de adsorção do azul de metileno em meio ácido (pH 2), básico (pH 9) e em pH decorrente da saturação de ar atmosférico (pH 5,6).

Figura 19 – Efeito do pH na cinética de adsorção do AM sobre as esferas de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$. $[\text{AM}]_0 = 5,0 \text{ mg/L}$, $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2 = 0,5 \text{ g/L}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$.



Fonte: elaborado pelo autor.

Da Figura 19 é possível constatar um aumento significativo da quantidade adsorvida ao se elevar o pH de 2,0 para 5,6; porém, o incremento adicional de pH (pH 9,0), não provocou alterações apreciáveis ao fim do tempo experimentado. Uma avaliação quantitativa do efeito do pH sobre a capacidade de adsorção de corante pelas esferas foi realizada através da aplicação do modelo cinético de adsorção de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, sendo apresentado na Tabela 10 os valores das constantes cinéticas obtidos.

Tabela 10 – Modelagem cinética de adsorção de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem do azul de metileno sobre as esferas de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ em diferentes valores de pH.

pH	Pseudo-primeira ordem				Pseudo-segunda ordem			
	q_e (mg/g)	k_1 (g/mg min)	R	SQE	q_e (mg/g)	k_2 (g/mg min)	R	SQE
2,0	1,278	$5,05 \times 10^{-2}$	0,942	0,673	1,361	$8,28 \times 10^{-2}$	0,976	0,118
5,6	7,234	$1,09 \times 10^{-2}$	0,996	1,307	9,175	$1,17 \times 10^{-3}$	0,999	0,382
9,0	7,838	$1,32 \times 10^{-2}$	0,998	1,212	9,405	$1,63 \times 10^{-3}$	0,993	3,293

Fonte: elaborado pelo autor.

Os valores das quantidades adsorvidas no equilíbrio (q_e) dispostas na Tabela 3 refletem os dados apresentados na Figura 19. Deve ser destacado que a constante cinética de adsorção em pH 2,0 é superior aos observados para os demais pHs, pois a mesma representa a velocidade com a qual o equilíbrio de adsorção é atingido. A exceção do pH 9,0, a aplicação do modelo de pseudo-segunda ordem apresentou um melhor ajuste aos dados experimentais, conforme avaliação comparativa dos valores do coeficiente de correlação (R) e soma do quadrado dos erros (SQE), sugerindo uma adsorção química entre as esferas $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ e o azul de metileno.

As diferenças observadas nas cinéticas de adsorção são decorrentes das distintas cargas superficiais existentes nas esferas de $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ em virtude do pH em meio aquoso. Este fato pode estar associado ao ponto de carga zero (pcz), sendo esta uma propriedade relacionada ao estado de ionização do material em virtude do pH da solução. Quando o pH for igual ao pcz o material possui carga resultante nula em sua superfície. Se o pH for inferior ao pcz o material adquire carga positiva superficial, conforme reações abaixo:

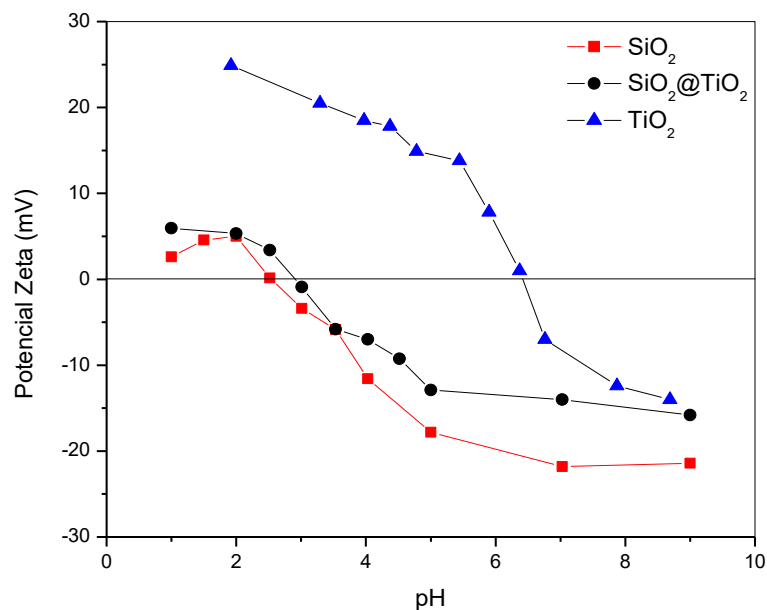


Porém, em pH acima do pcz as esferas adquirem carga superficial negativa:



O pcz das amostras sintetizadas é apresentado na Figura 20. Observa-se que o pcz determinado para as esferas de sílica (SiO_2) é de 2,53. A impregnação de TiO_2 , amostra $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$, provocou o deslocamento do pcz em relação às esferas de sílica para um valor ligeiramente superior (pcz = 2,90), porém ainda distante do pcz encontrado para o TiO_2 (P25) (pcz = 6,41).

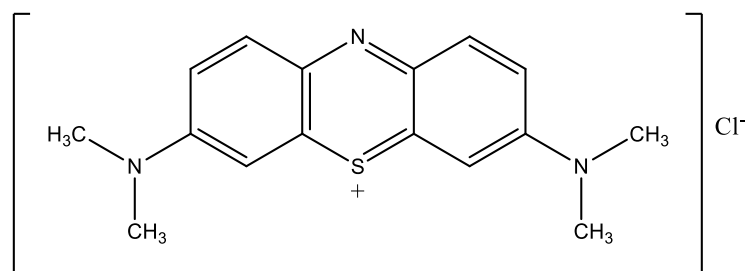
Figura 20 – Ponto de carga zero das esferas de SiO₂ e SiO₂@TiO₂ e do TiO₂ (P25).



Fonte: elaborado pelo autor.

Portanto, a baixa capacidade de adsorção do azul de metileno pelas esferas SiO₂@TiO₂ em pH igual a 2,0 é justificada pelo pcz do material; ou seja, para um pcz de 2,90 as esferas possuem carga superficial positiva quando em pH 2,0. Porém, quando o pH do meio for 5,6 e/ou 9,0, a carga superficial é negativa. Deste modo, como o AM é um corante catiônico (Figura 21), há impedimento eletrostático para sua adsorção em pH inferior ao pcz. Os dados da Figura 20 também possuem relação com a baixa diferença observada entre as curvas das cinéticas de adsorção em pH 5,6 e 9,0. Semelhantemente, o potencial zeta da amostra SiO₂@TiO₂ para o pH de 5,6 é de -13,2, enquanto que para o pH de 9,0 o pcz é -15,8; ou seja, apresentam pequena alteração. O valor de pcz inferior para o pH 9,0 sugere que a adsorção do corante AM seja favorecida em tal condição.

Figura 21 – Estrutura molecular do azul de metileno.



Fonte: elaborado pelo autor.

Os dados de potencial de carga superficial das amostras podem ser úteis para estimar a cobertura superficial aparente (ASC) das partículas de sílica pelo TiO₂. A ASC percentual pode ser calculada através da equação 44 (LEE *et al.*, 2007):

$$\%ACS = \frac{M_{Ti}(PCZ_{Si}-PCZ_{Si-Ti})}{M_{Si}(PCZ_{Si-Ti}-PCZ_{Ti})-M_{Ti}(PCZ_{Si-Ti}-PCZ_{Si})} \quad (44)$$

Sendo M_{Ti} e M_{Si} os pesos moleculares da titânia e da sílica, respectivamente. Os subscritos Si , Ti e $Si-Ti$ se referem às amostras de sílica (SiO₂), titânia (P25 - TiO₂) e sílica cobertas com titânia (SiO₂@TiO₂), respectivamente. Deste modo, por meio do uso da equação 31 foi determinado que as esferas SiO₂@TiO₂ apresentaram uma cobertura de 13,2%. Valor este muito abaixo do observado por Lee *et al.* (2007), que reportaram a síntese de esferas de sílica revestidas com TiO₂ após impregnações sucessivas, alcançando valores de ACS desde 90,5% a 100% para a primeira e quinta impregnação, respectivamente. No entanto, deve ser considerado que as amostras apresentadas aqui possuem morfologia muito distinta (Tabela 2), elevada área superficial e volume de poros, 317 m²/g e 2,402 cm³/g, respectivamente.

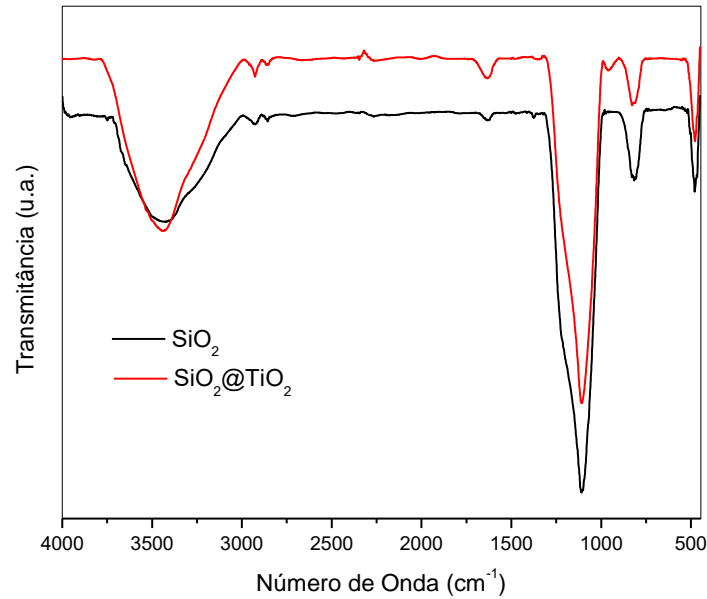
5.2 Propriedades espectroscópicas

5.2.1 Infravermelho (FTIR)

Os espectros FTIR das esferas de sílica e de SiO₂@TiO₂ são apresentados na Figura 22. Observam-se perfis semelhantes para as amostras, sendo que a banda de absorção localizada em 3450 cm⁻¹ se refere ao estiramento da ligação OH dos grupos (SiOH), a qual se encontra sobreposta a banda de estiramento (3450 cm⁻¹) de H₂O adsorvida. Outra banda de absorção associada à água adsorvida se encontra em 1636 cm⁻¹, a qual é atribuída à deformação angular da molécula de H₂O (NAGAVENI *et al.*, 2004).

Os picos de absorção localizados em 813 e 1105 cm⁻¹ são relacionados à vibração de estiramento simétrico e antissimétrico da ligação Si–O–Si, respectivamente, enquanto que o pico presente em 480 cm⁻¹ é atribuído à vibração de deformação angular da ligação O–Si–O ou O–Ti–O, no caso das esferas de SiO₂@TiO₂. O pico localizado em 957 cm⁻¹ aparece apenas nas esferas de SiO₂@TiO₂, sendo este pico atribuído à formação da ligação Ti–O–Si (LEE *et al.*, 2007; ZHANG *et al.*, 2016).

Figura 22 – Espectro FT-IR das esferas de SiO₂ e SiO₂@TiO₂.



Fonte: elaborado pelo autor.

5.2.2 Reflectância difusa (DRS)

O espectro de reflectância difusa das esferas de SiO₂@TiO₂, apresentado na Figura 23(a), mostra perfil típico aos encontrados para o TiO₂ em sua fase anatase (3,2 eV) (SERPONE *et al.*, 2007; WANG *et al.*, 2007; LLANO *et al.*, 2010).

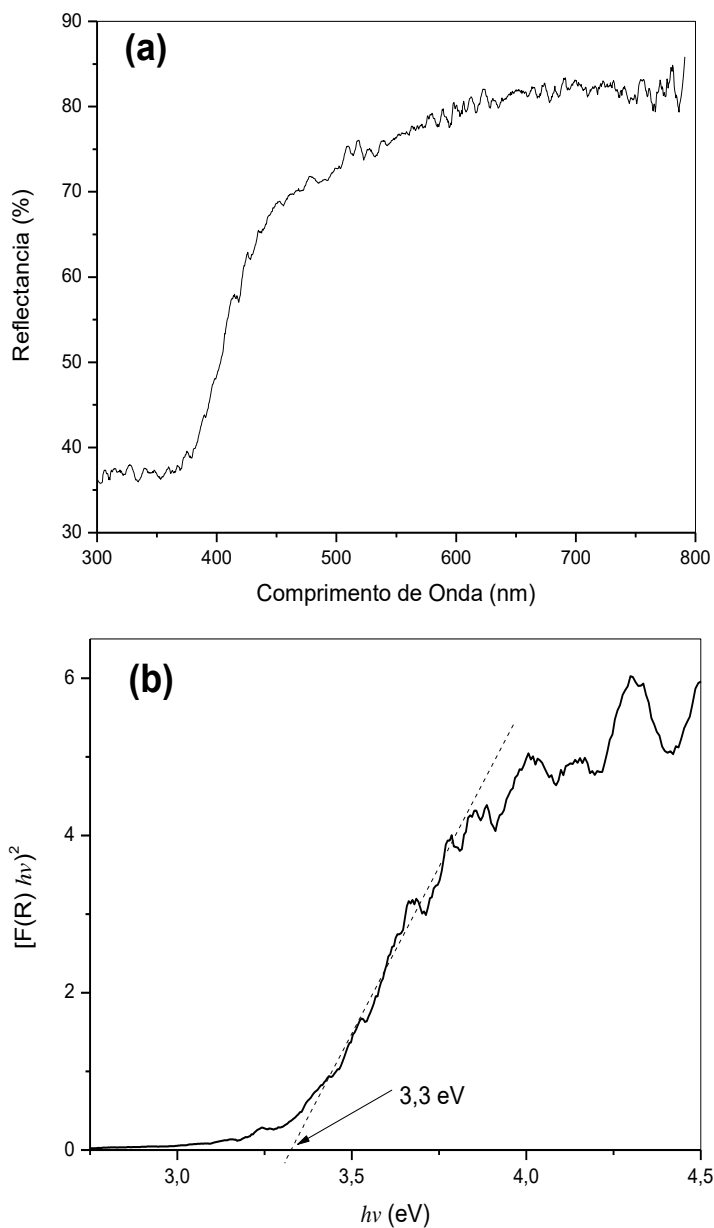
A absorção na região do UV se deve ao processo de transferência de carga da banda de valência (principalmente do orbital 2p dos íons O²⁻) para a banda de condução (orbitais t_{2g} dos íons Ti⁴⁺) (LODDO *et al.*, 1999).

A função matemática de Kumbelka-Munk [$F(R)$] permite a obtenção do valor da band-gap de um semiconductor através dos dados espectrais de reflectância do material. Tal função está apresentada na equação abaixo:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (45)$$

Onde $F(R)$ é uma função da reflectância (R) do material.

Aplicando-se a relação [$F(R) hv$]² vs. hv é possível obter o valor da band-gap, sendo h a constante de Planck e ν a frequência da irradiação. O intercepto da tangente do gráfico gerado corresponde ao valor de band-gap.

Figura 23 – Espectro de reflectância difusa (a) e band-gap (b) das esferas de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$.

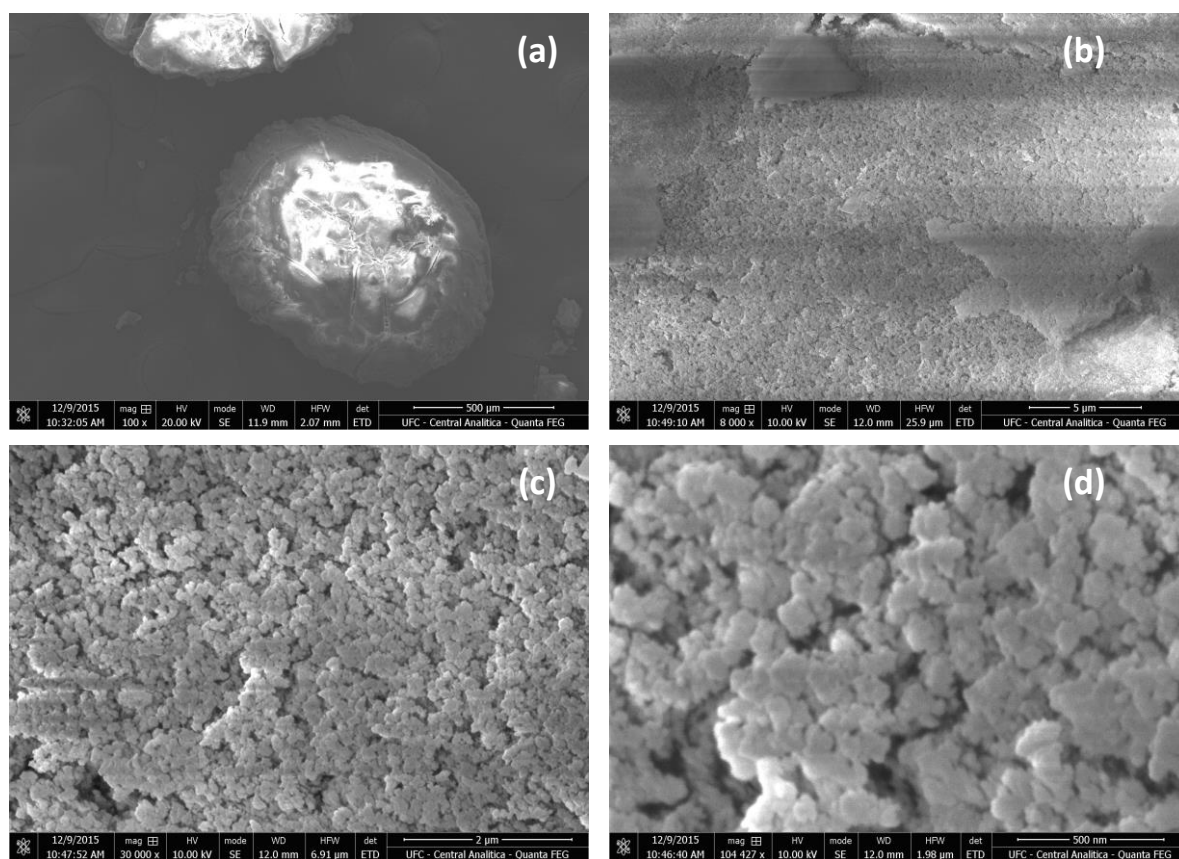
Fonte: elaborado pelo autor.

Conforme apresentado na Figura 23(b), as esferas de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ apresentaram uma band-gap de 3,30 eV, sendo este valor próximo ao encontrado nos materiais compostos por titânio em sua fase anatase (JAROENWORALUCK et al., 2012; MAHESH et al., 2015). A band-gap é denotada como a diferença energética entre as bandas de valência e condução, sendo que quanto maior seu valor maior será a energia necessária para promover o salto quântico do elétron.

5.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A amostra contendo TiO_2 ($\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$) foi submetida a análise por microscopia eletrônica de varredura e as imagens obtidas estão apresentadas nas Figuras 24 e 26. A imagem representativa (Figura 24 a) mostra que as esferas possuem diâmetro médio próximo de 1 μm . O aumento na amplificação, de 8.000 até 30.000 vezes (Figuras 24 b e 24 c), mostra que a superfície da esfera possui elevada porosidade. A Figura 24 d (aumento de 104 mil vezes), sugere que a porosidade observada é resultante da aglomeração das partículas da sílica utilizada como precursor, as quais sugerem a forma de plaquetas. Esta observação, apesar da diferença de escala, concorda com a porosidade observada via isotermas de adsorção de N_2 , poros na forma de fendas (Figura 11).

Figura 24 – Imagens da MEV das esferas de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$.

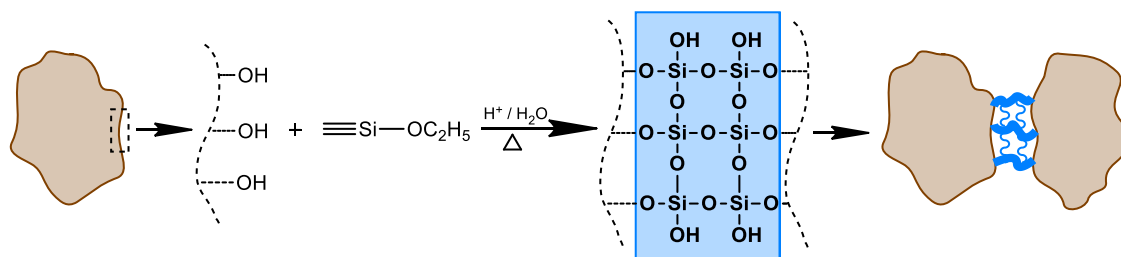


Fonte: elaborado pelo autor.

A aglomeração ou fusão seria promovida pela fração de TEOS empregada na mistura precursora. No meio reacional composto pela mistura de QTS, TEOS e água, o TEOS sofre hidrólise o qual por sua vez reage com os grupos silanóis presentes na superfície das

partículas de sílica (plaquetas), resultando na formação de “pontes” ou na ligação entre as plaquetas, conferindo resistência mecânica para a manutenção do formato esférico mesmo após a calcinação para eliminação da matéria orgânica, conforme esquema demonstrado na Figura 25.

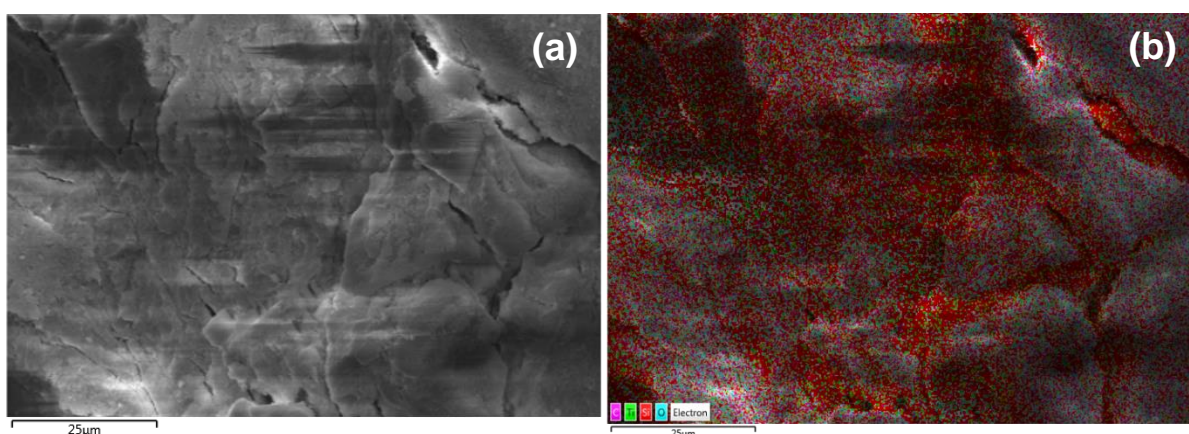
Figura 25 – Esquema de formação das esferas de sílica a partir do SiO_2 e TEOS.

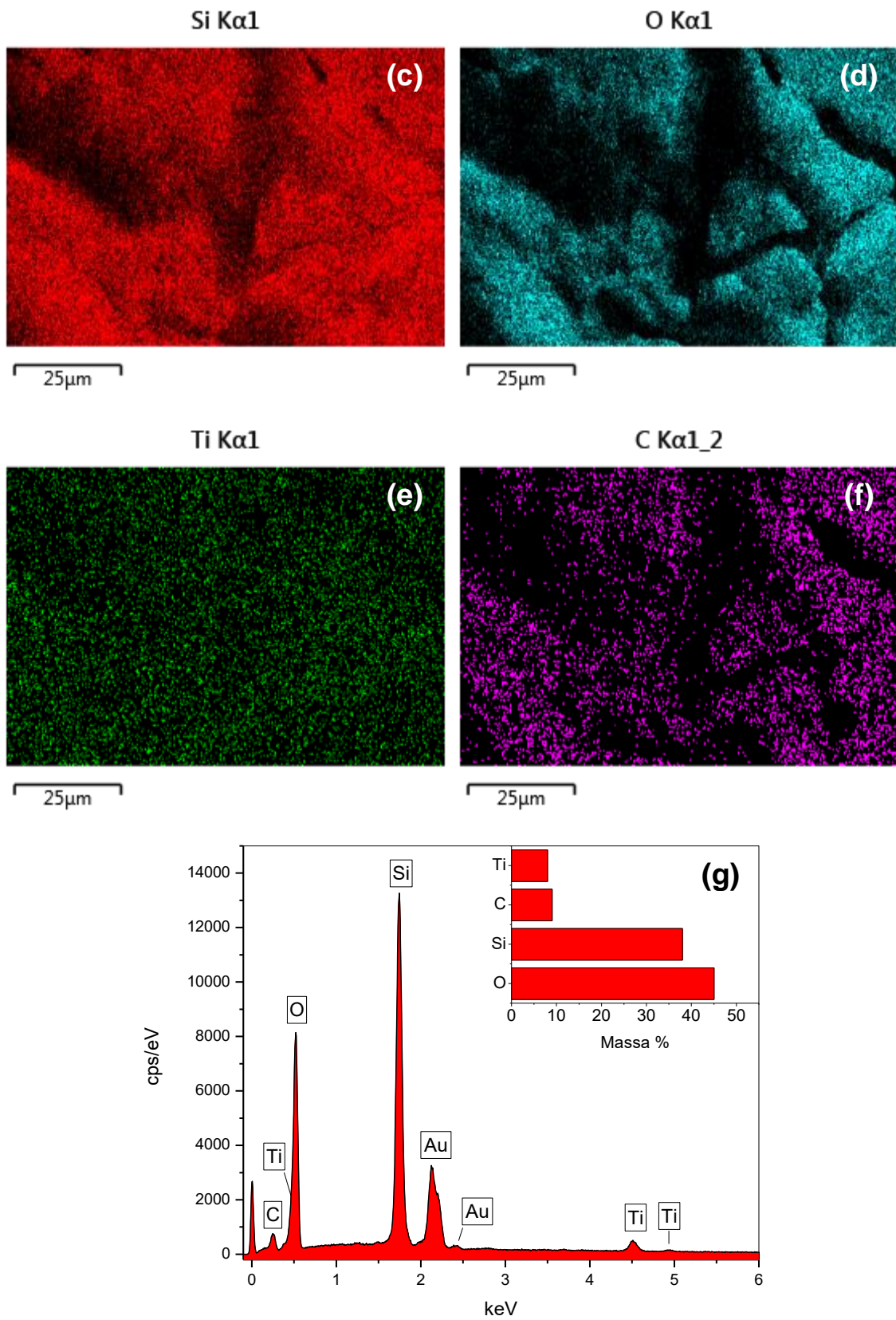


Fonte: elaborado pelo autor.

A Figura 26 apresenta uma imagem da MEV das esferas de $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ e o correspondente mapeamento elemental do O, Si, Ti e C. Os resultados do mapeamento elemental por EDS mostram uma distribuição homogênea do Ti sobre a superfície das esferas de sílica, conforme sugerido pelas isotermas de adsorção/dessorção de N_2 , além de uma incompleta remoção da matéria orgânica demonstrada pela presença de C.

Figura 26 – Imagem da FEG-SEM (a) e mapeamento elemental por EDS das esferas de $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ (b)-(g).



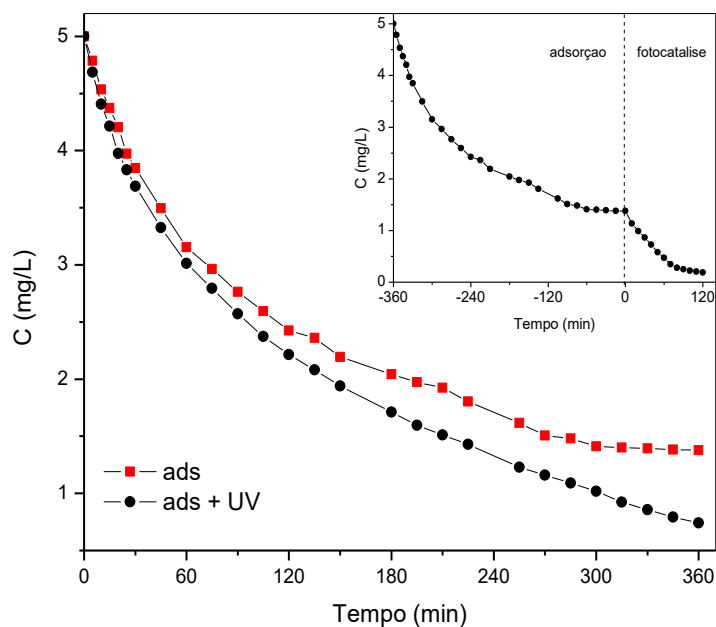


Fonte: elaborado pelo autor.

5.4 Atividade fotocatalítica

Os testes para confirmação da atividade fotocatalítica das esferas sintetizadas foram realizados em solução de AM ($C_0 = 5,0$ mg/L) com uma dosagem de 0,5 g/L do fotocatalisador por um período de 6 horas de irradiação sob constante aeração. O ensaio actinométrico revelou um fluxo fotônico de $3,8 \times 10^{-4}$ Einstein/s ($2,3 \times 10^{20}$ fótons/s). Em paralelo, foi executado nas mesmas condições um experimento na ausência de luz para avaliação da cinética de adsorção e do efeito líquido do processo fotocatalítico. Adicionalmente, foi realizado um experimento para melhor visualização da etapa fotocatalítica, onde as esferas permaneceram em contato com o corante por 6 horas sem a presença de luz, e a partir de então a lâmpada foi acionada por mais 2 horas. A Figura 27 apresenta os dados de redução de cor da solução aquosa de AM sob ação das esferas de $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ com e sem a presença de luz, além do efeito líquido da fotocatalise após o equilíbrio de adsorção (inserido).

Figura 27 – Atividade fotocatalítica das esferas de $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ na fotodegradação do azul de metileno. $[\text{AM}]_0 = 5,0$ mg/L, $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2 = 0,5$ g/L, pH = 5,6, T = 20 °C.



Fonte: elaborado pelo autor.

Os perfis cinéticos de descoloração do AM sobre ação das esferas de $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ com e sem irradiação se mostraram semelhantes nos tempos iniciais, havendo uma taxa reacional ligeiramente superior no teste com a presença de luz. Após 60 minutos de

reação se percebe um maior distanciamento das linhas que representam a redução de concentração do corante. Este fato fica ainda mais evidente nos tempos finais do experimento, onde é constatado que o sistema tende ao equilíbrio de adsorção na ausência de luz, enquanto que com a presença de irradiação UV-C a taxa de descoloração se mostra decrescente. Outra confirmação da atividade fotocatalítica das esferas SiO₂@TiO₂ se dá pela variação do perfil cinético de redução de concentração do azul de metileno observada na figura inserida. Neste caso, as primeiras 6 horas foram destinadas ao alcance do equilíbrio de adsorção, onde a partir de então é visualizado um perfil cinético diferente do anterior ao acionar a lâmpada, sendo iniciada a etapa fotocatalítica. A maior eficiência de redução da concentração do corante observada no experimento com presença de irradiação está relacionada à excitação da fração de titânia exposta à luz, possibilitando que espécies reativas, como o radical hidroxila, sejam produzidas na superfície do material, promovendo a degradação das moléculas orgânicas superficialmente adsorvidas e tornando livre os sítios expostos a irradiação para que novas moléculas de azul de metileno sejam adsorvidas.

5.4.1 Efeito da concentração inicial de azul de metileno

A análise do efeito da concentração inicial do AM na cinética de fotodegradação em processos catalíticos heterogêneos é comumente realizada através da aplicação do modelo de Langmuir-Hinshelwood (L-H) (OLLIS, 2005; SERPONE *et al.*, 2007). A aplicação deste modelo em reatores operados em modo batelada se dá pela expressão 46, apresentando-se em sua forma integrada na equação 47 (ASENJO *et al.*, 2013):

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_r K_S^* C}{1 + K_S^* C} \quad (46)$$

$$\frac{C}{\exp[K_S^*(C_0 - C)]} = C_0 \exp(-k_r K_S^* t) \quad (47)$$

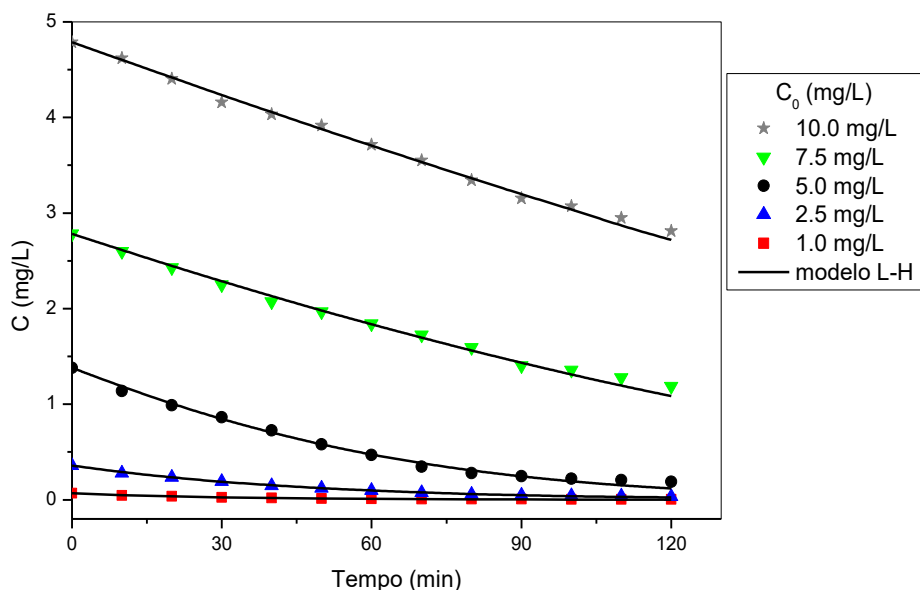
Sendo C_0 e C as concentrações iniciais e residuais, respectivamente, do composto orgânico em solução (mg/L), k_r é a constante cinética aparente (min⁻¹) e K_S^* é a constante de pseudo-equilíbrio relacionada a monocamada de adsorção (L/mg) (XU *et al.*, 2007). O cálculo de C deve ser realizado mediante procedimentos iterativos, uma vez que não é possível isolá-lo da equação 45. Para tanto, foi empregada a ferramenta Solver do software Excel (Microsoft®) a

fim de reduzir ao mínimo o erro entre os dois termos da equação 47, fixando-se o valor de K_S^* .

A aplicação do modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood (L-H) assume uma adsorção não-competitiva entre os intermediários e o substrato inicial (XU *et al.*, 2007), além do fato de desconsiderar a aparente dependência da constante de adsorção (K_S^*) com a irradiação, uma vez que as propriedades superficiais de um material fotocatalítico são drasticamente influenciadas quando excitado (XU; LANGFORD, 2000). Considerando o fato de que a amostra não se encontra na forma de pó finamente dividido, mas sim na forma esférica, possivelmente o processo fotocatalítico ocorre nos sítios mais superficialmente expostos passíveis de excitação pela irradiação incidente. Deste modo, foi levantada a isoterma de adsorção sobre as esferas de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ previamente saturadas com azul de metileno para estimativa do valor de K_S^* correspondente aos sítios da camada superficial da esfera. Para tanto, as esferas foram inicialmente mantidas em contato com solução do corante (5,0 mg/L) por 24 horas para atingir o equilíbrio de adsorção. Posteriormente, as esferas foram transferidas para um béquer contendo 200 mL de água deionizada, sendo submetidas à irradiação UV-C por 2 horas para limpeza da superfície exposta a luz. Depois deste processo as esferas foram secas a 105 °C e mantidas em contato com soluções de AM de diferentes concentrações iniciais para levantamento da isoterma de adsorção. Sob esta condição, a capacidade máxima de adsorção (q_{max}) foi de 2,94 mg/g e a constante de adsorção (K_S^*) foi de 0,560 L/mg. Deve ser observado que estes valores são inferiores aos apresentados na Tabela 10; portanto, sendo coerente com a adsorção de AM em sítios localizados apenas na camada superficial das esferas.

Para avaliação do efeito da concentração inicial do corante no processo fotocatalítico, as esferas (com suas características iniciais, ou seja, sem saturação com o corante) foram mantidas em contato com soluções de diferentes concentrações de azul de metileno sob ausência de luz por um período de 6 horas para alcance do equilíbrio de adsorção, possibilitando investigar o efeito líquido da fotocatalise. A Figura 28 apresenta o efeito da variação da concentração inicial do azul de metileno no processo fotocatalítico, bem como a aplicação do modelo L-H aos dados experimentais. Os dados cinéticos levantados a partir da aplicação do modelo L-H estão dispostos na Tabela 11.

Figura 28 – Efeito da concentração inicial de azul de metileno na degradação fotocatalítica. $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2 = 0,5 \text{ g/L}$. $\text{pH} = 5,6$. $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$.



Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela 11 – Dados cinéticos do modelo L-H na degradação fotocatalítica do azul de metileno pelas esferas de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$. Catalisador = $0,5 \text{ g/L}$. $\text{pH} = 5,6$. $T = 20^\circ\text{C}$.

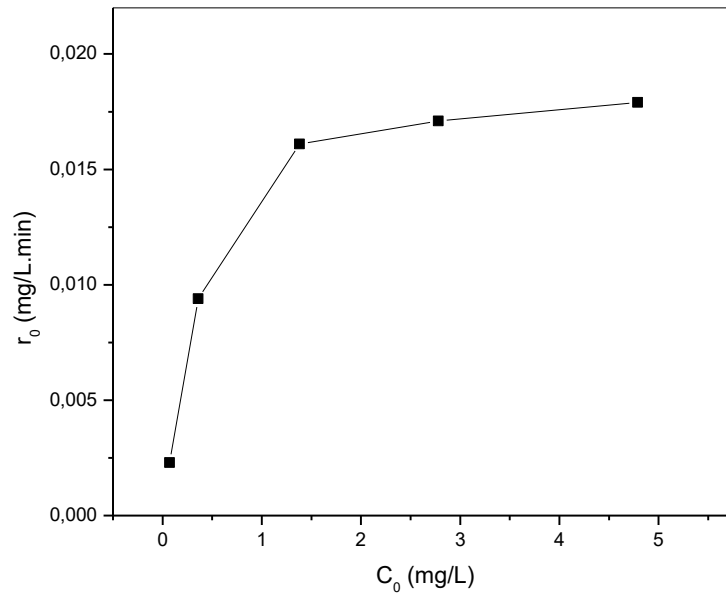
C_0^* (mg/L)	k_r (min^{-1})	r_0 (mg/L.min)	R
0,07	0,0338	0,0023	0,9962
0,36	0,0264	0,0094	0,9988
1,38	0,0207	0,0161	0,9973
2,78	0,0158	0,0171	0,9979
4,79	0,0138	0,0179	0,9979

* após equilíbrio de adsorção. $K_S^* = 0,560 \text{ L/mg}$. r_0 = taxa de degradação inicial.

Fonte: elaborado pelo autor.

Conforme exposto na Tabela 11, a taxa de degradação fotocatalítica inicial do azul de metileno pelas esferas de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ é uma função da concentração inicial do corante. Esta relação obedece à lei de velocidade das reações, em que o aumento no número de espécies reagentes maximiza a probabilidade de ocorrer interações efetivas, aumentando, assim, a velocidade da reação. Entretanto, este aumento se dá de maneira mais significativa nas concentrações menores, ocorrendo um leve acréscimo da taxa reacional nas maiores concentrações trabalhadas, conforme apresentado na Figura 29.

Figura 29 – Efeito da concentração inicial do AM na taxa reacional.



Fonte: elaborado pelo autor.

Este fato deve estar relacionado à diminuição da transmitância da solução aquosa com o aumento da concentração do corante, uma vez que, mantendo-se constante a irradiação luminosa incidente, um menor número de fótons alcançará a superfície do fotocatalisador, dificultando o mecanismo reacional que se dá pela excitação fotônica do semicondutor, ou seja, da titânia impregnada no SiO_2 .

Outro aspecto a se mencionar é o fato de os perfis das curvas da Figura 29 sugerirem mudança da ordem reacional devido à variação da concentração inicial do corante. Considerando a equação 46, esta possível mudança de regime pode estar relacionada a dois casos extremos: o primeiro, para elevadas concentrações de azul de metileno, a superfície das esferas é rapidamente saturada, sendo a etapa fotocatalítica a limitante do processo. Porém, nesta condição $K_S^*C \gg 1$ e a equação 46 assume a forma da lei de velocidade de ordem-zero, conforme equação 48, assim como sugerem os testes nos quais foram aplicadas as concentrações iniciais de 2,78 e 4,79 mg/L.

$$-\frac{dc}{dt} = k_r \quad (48)$$

O segundo caso é para baixas concentrações do corante, sendo a taxa global influenciada mais fortemente pela etapa de adsorção. Em tais condições, temos $K_S^*C \ll 1$,

alterando o processo para uma reação de pseudo-primeira ordem (equação 49), conforme sugerem os dados dos testes realizados nas concentrações iniciais de 0,07, 0,36 e 1,38 mg/L.

$$-\frac{dc}{dt} = k_{ap}C \quad (49)$$

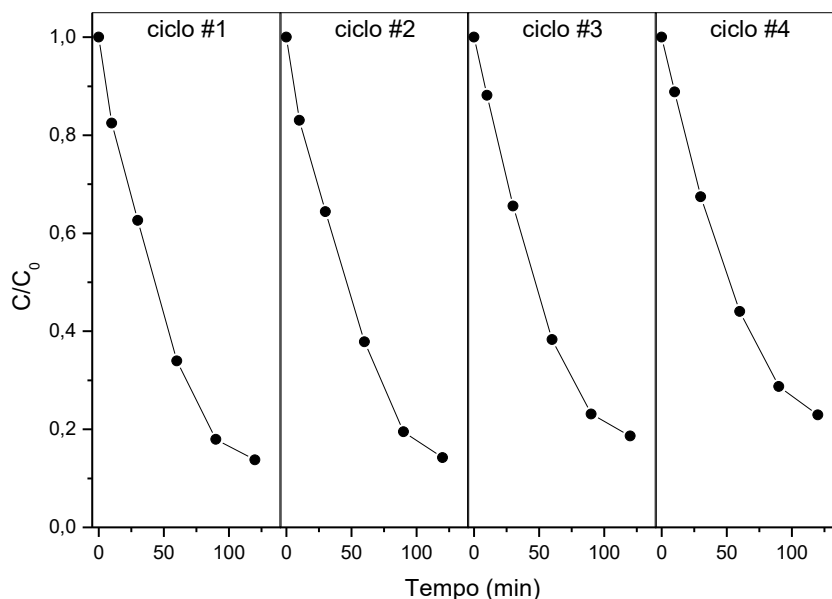
Com $k_{ap} = k_r K_S^*$.

Esta influência da concentração inicial sobre os perfis das curvas expostas na Figura 28 confirmam que o K_S^* inerente ao processo é o obtido considerando os sítios de adsorção presentes nas camadas mais externas da esfera. Para as condições assumidas no processo, valor de K_S^* e faixa de concentração, o modelo de Langmuir-Hinshelwood se mostrou ajustável aos dados experimentais, apresentando fator de correlação (R) superior a 0,99 em todas as concentrações experimentadas.

5.4.2 Reuso do Fotocatalisador

A reutilização do material é um importante parâmetro para verificar a aplicação prática como um fotocatalisador, contribuindo para diminuição dos custos operacionais. Neste trabalho, as esferas de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ foram submetidas a saturação de sua superfície com o corante azul de metileno, ficando 6 horas em contato com uma solução 5,0 mg/L e posteriormente submetidas à irradiação por 2 horas para descontaminação do corante superficialmente adsorvido (1º ciclo). Ao final do tempo de irradiação, as esferas foram separadas da matriz aquosa do corante e mergulhadas em 200 mL de água deionizada, onde foram submetidas à irradiação UV-C por 2 horas para descontaminação da superfície impregnada com azul de metileno e seus derivados reacionais adsorvidos. Posteriormente as esferas foram secas a 105 °C por 12 horas e submetidas a um novo ciclo operacional. Para normalização do efeito da concentração inicial, os demais ciclos de aplicação das esferas foram realizados a uma concentração inicial do azul de metileno de 1,4 mg/L, sendo este valor extraído do equilíbrio de adsorção para uma concentração inicial de 5,0 mg/L do corante. A Figura 30 apresenta 4 ciclos de operação das esferas sob reuso.

Figura 30 – Reuso das esferas de SiO₂@TiO₂ regeneradas por irradiação UV-C.

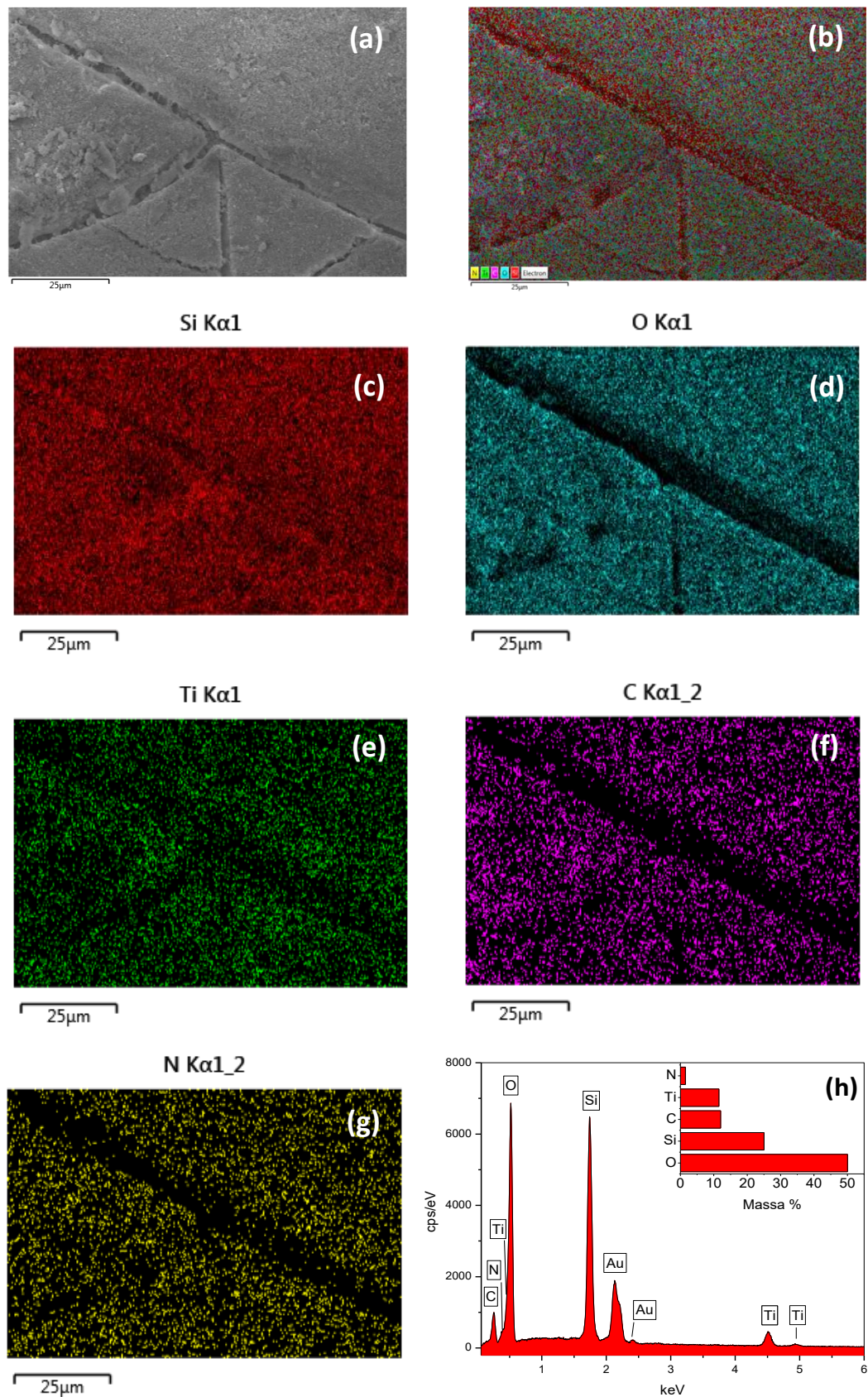


Fonte: elaborado pelo autor.

Os resultados apresentados na Figura 30 apontam para uma manutenção da atividade fotocatalítica do material em função dos ciclos mencionados, observando-se apenas uma ligeira diminuição da cinética reacional com sua reutilização. Os dados ainda sugerem que o método proposto de regeneração das esferas fotocatalíticas se mostrou eficiente. Este fato pode ser explicado ao se levar em consideração que apenas os sítios presentes na superfície mais externa das esferas estão expostos à irradiação, ou seja, o TiO₂ quando excitado promoverá a degradação do azul de metileno superficialmente adsorvido, enquanto que a fração mais interna está oclusa dentro da matriz porosa, o que dificulta a excitação da titânia presente nesta região.

Posteriormente ao processo de regeneração a amostra SiO₂@TiO₂ foi submetida a MEV, sendo realizado mapeamento elementar, cujas imagens são apresentadas na Figura 31. Similarmente a medida realizada antes do teste catalítico (Figura 26), é possível constatar Ti uniformemente distribuído na superfície da sílica. Observa-se a presença de carbono bem como de N, que podem ser derivados da estrutura molecular do corante, porém o teor de carbono é similar ao determinado para a amostra em medida realizada previamente ao teste de atividade fotocatalítica (Figura 19). Adicionalmente, comparando-se as Figuras 26 e 31 há uma diminuição da razão Si/C de 4,2 para 2,1 para as amostras antes e posteriormente ao teste catalítico, respectivamente. Este fato pode estar relacionado a ausência de atividade fotocatalítica da fração de sílica, a qual não é regenerada pela irradiação UV-C.

Figura 31 – Imagem da MEV (a) e mapeamento elemental por EDS das esferas de $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ (b)-(h) após regeneração por irradiação UV-C.

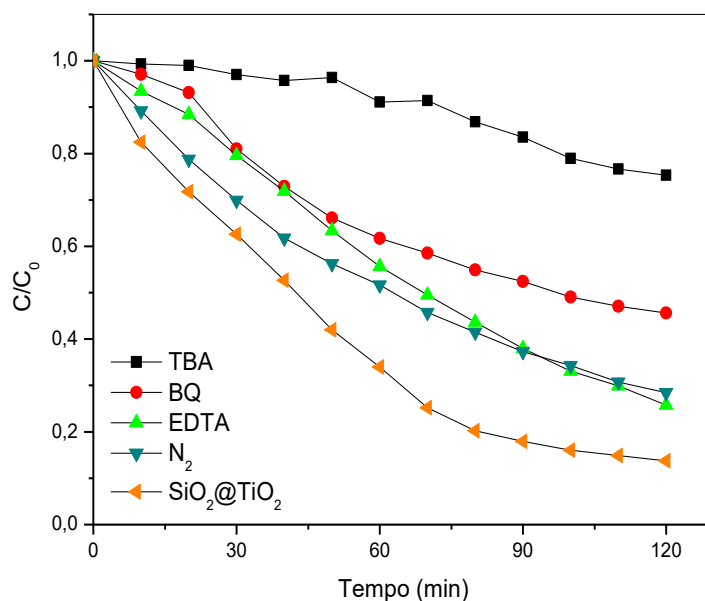


Fonte: elaborado pelo autor.

5.4.3 Investigação mecanística

Sabe-se que tanto os radicais quanto as lacunas foto gerados no semicondutor, podem promover a degradação de substâncias orgânicas (HOUAS et al., 2001; PARK et al., 2013). Para uma melhor elucidação do mecanismo fotocatalítico atuante no sistema em estudo (degradação do azul de metileno) foram realizados experimentos utilizando agentes sequestrantes de radicais e lacunas. Na Figura 32 são apresentados os resultados obtidos no teste de desempenho fotocatalítico das esferas de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ na presença de diversos agentes sequestrantes, cujos efeitos são evidentes. Similarmente aos testes catalíticos anteriores, estes testes também foram realizados após 6 horas de contato, sob ausência de luz, entre o corante e o agente sequestrante com as esferas.

Figura 32 – Efeito dos agentes sequestrantes na degradação fotocatalítica do azul de metileno pelas esferas de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$.



Fonte: elaborado pelo autor.

Na ausência de agentes sequestrantes, e sob fluxo de ar, a degradação fotocatalítica observada foi de 86% ao final de 120 min. A adição de álcool t-butílico (TBA, 1,0 mM), o qual é considerado um excelente sequestrante de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) (LI *et al.*, 2010; ZHENG *et al.*, 2014), suprimiu significativamente a atividade fotocatalítica das esferas. Considerando que na presença de TBA a degradação do AM é de apenas 4% ao final de 30 min, enquanto que o teste conduzido na ausência de sequestrante é observado

degradação do AM de 48% no mesmo intervalo de tempo, este resultado sugere que o processo de degradação é promovido essencialmente pelo radical $\cdot\text{OH}$. No entanto, sabe-se que na presença de O_2 ocorre a formação de radical superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$). Deste modo, foi conduzido teste utilizando-se a benzoquinona (BQ), visto que a mesma possui a capacidade de sequestrar $\text{O}_2^{\cdot-}$ por um mecanismo de transferência de elétrons (YANG *et al.*, 2005; GAO; WANG, 2013). A adição de BQ (1,0 mM) também resultou em decréscimo da atividade das esferas, porém de forma menos intensa que o TBA. No teste com BQ deve ser considerado que este agente possui banda de absorbância com máximo em 245 nm, e isso pode afetar na intensidade da irradiação que incide no material, como consequência se observa na prática um efeito maior do que apenas o sequestro do radical $\text{O}_2^{\cdot-}$.

Por outro lado, os ensaios fotocatalíticos foram desenvolvidos em presença de oxigênio, havendo a constante injeção de ar atmosférico no sistema reacional. O O_2 atua como fonte de $\text{O}_2^{\cdot-}$, além de manter separados o par e_{CB}^-/h_{VB}^+ fotogerados, favorecendo o mecanismo fotocatalítico. Para fins de avaliação da influência do O_2 no processo fotocatalítico, o ar foi substituído por N_2 . O N_2 foi borbulhado na solução de corante a partir de uma hora anteriormente ao acionamento da lâmpada, e continuamente injetado por todo tempo reacional. Os resultados apresentados na Figura 32 não permitem afirmar que todo o O_2 dissolvido inicialmente na solução tenha sido eliminado pelo borbulhamento de N_2 , porém os dados confirmam que há contribuição do radical $\text{O}_2^{\cdot-}$ no processo de degradação do AM.

As lacunas fotogeradas também desempenham papel importante no mecanismo fotocatalítico, atuando na oxidação direta das espécies superficialmente adsorvidas, sem o intermédio de radicais; estas lacunas podem ser capturadas pelo ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) (XIN *et al.*, 2011). A utilização do EDTA (1,0 mM) como agente sequestrante de lacuna nos testes fotocatalíticos reduziu a taxa de degradação do AM, porém observa-se que o efeito do EDTA é inferior ao exibido pelo TBA e BQ.

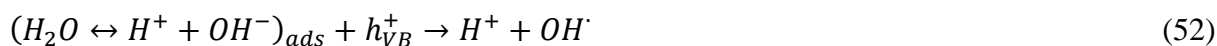
Deve ser destacado que a supressão da atividade de degradação é mais acentuada nos primeiros minutos de teste reacional, para todos os agentes sequestrantes de radical. Isso sugere que a concentração do agente sequestrante decai para valores na qual sua eficiência é menos pronunciada. Todavia os objetivos foram alcançados, que foi a confirmação de que o mecanismo de degradação fotocatalítica ocorre através de reações de oxidação direta (h_{VB}^+) ou indireta ($\cdot\text{OH}$), conforme apresentado nas seguintes reações (HOUAS *et al.*, 2001):



Oxidação direta:



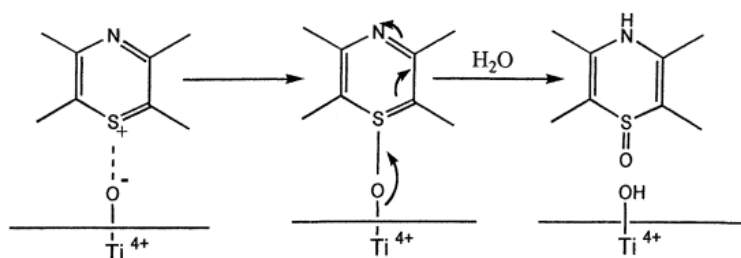
Oxidação indireta:



Os resultados apresentados na Figura 32 demonstram que o mecanismo fotocatalítico predominante na degradação do azul de metileno pelas esferas de $SiO_2@TiO_2$ se dá através de reações de oxidação do tipo indiretas, mais especificamente dos radicais OH^\cdot fotogerados através da oxidação dos íons OH^- oriundos de moléculas de água adsorvidas na superfície do catalisador (equação 52) e via radical superóxido produzido a partir da redução do O_2 (equações 53-56).

Houas *et al.* (2001) em seu trabalho sobre a rota de degradação fotocatalítica do azul de metileno em água propôs um mecanismo reacional da oxidação deste corante utilizando o fotocatalisador TiO_2 comercial Degussa P25 (Evonik®). Diferentemente das reações de compostos orgânicos puros em fase gasosa ou de hidrocarbonetos aromáticos substituídos ou alifáticos em fase líquida, a oxidação fotocatalítica em fase aquosa é um processo não-seletivo. A etapa inicial se dá pela clivagem do grupo funcional $C-S^+=C$ do azul de metileno promovida pelo ataque dos OH^\cdot , sendo este grupo em direta interação coulombica com a superfície do fotocatalisador, como evidenciado pela influência do pH (Figura 21). O ataque eletrofílico dos OH^\cdot ocorre no par de elétrons livre do heteroátomo de S, promovendo a conversão do grupo $C-S^+=C$ para o grupo sufóxido ($C-S(=O)-C$), conforme o esquema mostrado na Figura 33.

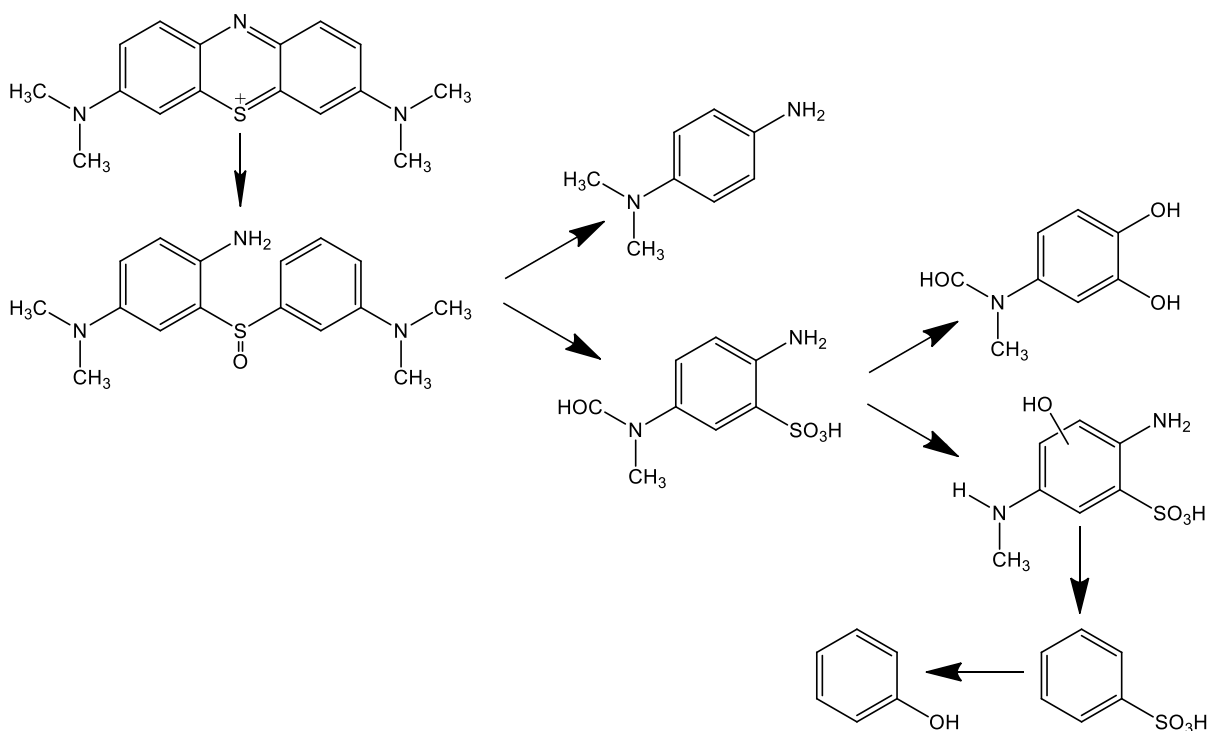
Figura 33 – Formação do grupo sufóxido no azul de metileno adsorvido à titânia.



Fonte: Houas (2001).

Posteriormente, uma série de ataques subsequentes de OH^\cdot leva a separação definitiva dos dois anéis benzênicos, levando a produção de ácido sulfônico e derivados fenólicos. A Figura 34 apresenta um mecanismo reacional proposto para a degradação fotocatalítica do AM em meio aquoso.

Figura 34 – Rota de degradação fotocatalítica do AM em meio aquoso.



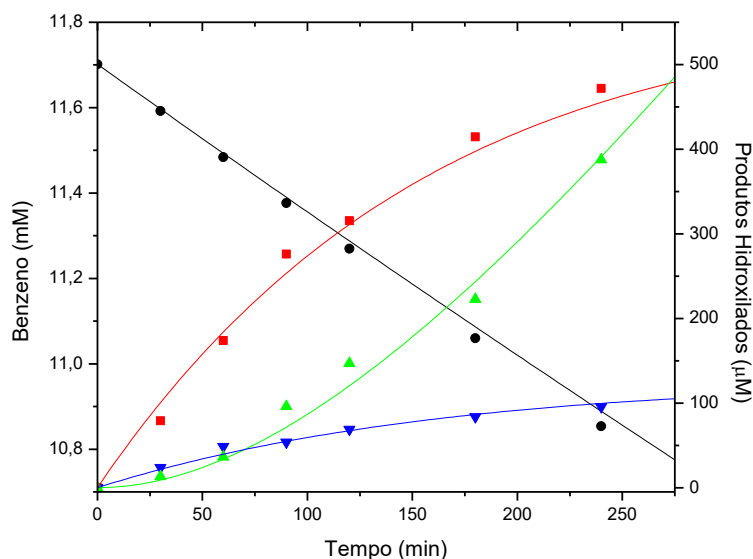
Fonte: adaptado de Houas (2001).

5.5 Síntese fotocatalítica de derivados orgânicos

5.5.1 Hidroxilação fotocatalítica do benzeno

Como citado anteriormente e por diversos autores (MARUGÁN *et al.*, 2007; VELA *et al.*, 2012; AFFAM; CHAUDHURI, 2013; PARK *et al.*, 2013), o emprego da fotocatalise no tratamento de efluentes ou degradação de contaminantes pode ser uma interessante linha de pesquisa. No entanto, a fotocatalise pode ser utilizada na química fina, ou seja, na produção de intermediários químicos de bom valor agregado. Deste modo, adicionalmente aos ensaios com os agentes sequestrantes e de degradação fotocatalítica do AM, foram realizados experimentos utilizando o benzeno como molécula alvo, sendo monitorada a produção de fenol e seus produtos de oxidação (hidroquinona e benzoquinona). A Figura 35 mostra os dados da evolução da reação de hidroxilação fotocatalítica do benzeno pelas esferas de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$.

Figura 35 – Cinética da hidroxilação fotocatalítica do benzeno (●) para fenol (■), hidroquinona (▼) e benzoquinona (▲). $[\text{Bz}]_0 = 11,7 \text{ mM}$, solvente = água (70 mL) + acetonitrila (5 mL), UV-A (365 nm, 5 W), $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$: 10 g/L.



Fonte: elaborado pelo autor.

O desempenho fotocatalítico apresentado na Figura 35 mostra uma conversão de benzeno de 7,2% ao final do tempo reacional de 240 minutos, e seletividade de 56% para o fenol. Considerando a concentração inicial de benzeno, a produção de fenol alcançou 4,0%, a qual é próxima ao valor encontrado na produção industrial a partir do benzeno via cumeno (eficiência de aproximadamente 5%) com elevado consumo de energia (ZHANG *et al.*, 2011). A aplicação isolada da irradiação UV no benzeno em meio aquoso não levou a sua hidroxilação. A Tabela 12 mostra um sumário comparativo dos resultados de conversão fotocatalítica de benzeno a fenol alcançado neste estudo com outros pesquisadores que empregaram material de composição semelhante.

Tabela 12 – Dados comparativos com trabalhos já publicados, do desempenho fotocatalítico na reação de hidroxilação do benzeno para produção de fenol (PhOH).

Catalisador	Condição Reacional	Conversão ^a (%)	[PhOH] (μM)	Y_P^b (%)	S_P^c (%)	Referência
SiO ₂ @TiO ₂	[Bz] ₀ = 11,7 mM Cat. = 10,0 g/L UV-A (5 W) 4h	7,2	472	4,0	56	Este trabalho
P25/SiO ₂	[Bz] ₀ = 20,0 mM Cat. = 1,0 g/L Xe (450 W) 4h	n.i. ^e	602	3,0	80	Park; Choi (2005)
TiO ₂ @MCF ^d	[Bz] ₀ = 100 μM Cat. = 1,0 g/L Xe (300 W) 2h	35,7	14,3	14,3	22	Zhang <i>et al.</i> (2011)

^a Conversão = $([Bz]_0 - [Bz]_{final})/[Bz]_0$

^b $Y_P = [PhOH]/[Bz]_0$

^c $S_P = [PhOH]/([Bz]_0 - [Bz]_{final})$

^d MCF: modified siliceous foam

^e n.i.: não informado pelo autor

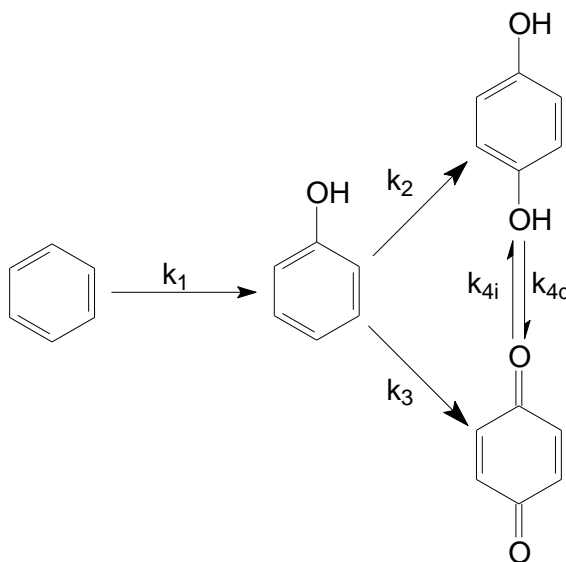
Fonte: elaborado pelo autor.

A Tabela 12 mostra diversas condições experimentais. Pode-se observar que a quantidade de catalisador usada neste estudo é superior aos demais, enquanto que a concentração inicial de benzeno é muito maior do que a aplicada por Zhang e colaboradores (2011). Apesar da maior concentração inicial aplicada por Park e colaboradores (2005), não é informada a porcentagem de conversão de benzeno, a qual deve ser próxima de 4%. Entretanto, é importante considerar que no presente estudo a potência da lâmpada aplicada é de apenas 5 W, muito abaixo da geralmente usada.

O principal problema ou dificuldade deste processo são as reações consecutivas, as quais levam a hidroquinona (HQ) e benzoquinona (BQ), conforme apresentado na Figura 35. A condição experimental aplicada para a hidroxilação fotocatalítica do benzeno pelas esferas $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ não apresentou produção detectável de catecol (CT), indicando que a rota de adição do grupo hidroxil ao benzeno se dá preferencialmente na posição *para*. A concentração de BQ alcançou um valor apreciável relativamente à concentração de HQ ao final do tempo reacional de 240 minutos. Entretanto, considerando os primeiros 60 minutos de reação, a concentração de HQ é maior do que a de BQ, sugerindo a ocorrência de reações consecutivas. As condições oxidativas do sistema levam a conversão de HQ para BQ, mas não se pode desconsiderar a reação de equilíbrio entre estas duas espécies em meio aquoso.

Por outro lado, é razoável aceitar que a produção de BQ pode ocorrer a partir do fenol sem a dessorção de HQ, uma vez que o radical OH^\cdot é altamente reativo. Com base nestas informações, é apresentado na Figura 36 um esquema reacional de conversão do benzeno para fenol e seus derivados.

Figura 36 – Esquema reacional para a conversão fotocatalítica do benzeno para fenol e seus derivados.



Fonte: elaborado pelo autor.

Considerando os valores de concentração de cada espécie monitorada mostrados na Figura 35 e levando-se em consideração o esquema reacional proposto na Figura 36, um modelo cinético para hidroxilação fotocatalítica do benzeno foi sugerido. Entretanto, vale

salientar que não foram consideradas as etapas de adsorção e dessorção de cada produto. As leis de velocidade de primeira-ordem de cada espécie são mostradas abaixo:

$$-\frac{dC_{Bz}}{dt} = k_1 C_{Bz} \quad (58)$$

$$\frac{dC_{PhOH}}{dt} = k_1 C_{Bz} - k_2 C_{PhOH} - k_3 C_{PhOH} \quad (59)$$

$$\frac{dC_{HQ}}{dt} = k_2 C_{PhOH} + k_{4i} C_{BQ} - k_{4d} C_{HQ} \quad (60)$$

$$\frac{dC_{BQ}}{dt} = k_3 C_{PhOH} + k_{4d} C_{HQ} - k_{4i} C_{BQ} \quad (61)$$

Levando-se em conta a pequena mudança observada na concentração de hidroquinona no decorrer do tempo reacional, as equações 56-59 podem ser resolvidas pela aplicação da aproximação do estado estacionário para a HQ, obtendo-se as seguintes expressões:

$$C_{Bz} = C_{Bz_0} e^{-k_1 t} \quad (62)$$

$$C_{PhOH} = C_{Bz_0} \left(\frac{k_1}{k_2 + k_3 - k_1} \right) (e^{(-k_1 t)} - e^{-(k_2 + k_3) t}) \quad (63)$$

$$C_{HQ} = \frac{C_{Bz_0}}{k_{4d}} \left[\frac{k_1 k_2 (e^{-k_1 t} - e^{-(k_2 + k_3) t}) + k_{4i} (k_1 e^{-(k_2 + k_3) t} - (k_2 + k_3) e^{-k_1 t})}{k_2 + k_3 - k_1} + k_{4i} \right] \quad (64)$$

$$C_{BQ} = C_{Bz_0} \left(\frac{k_1 e^{-(k_2 + k_3) t} - (k_2 + k_3) e^{-k_1 t}}{k_2 + k_3 - k_1} + 1 \right) \quad (65)$$

A Tabela 13 mostra as constantes cinéticas calculadas pela aplicação das equações 60-63 aos dados experimentais da hidroxilação fotocatalítica do benzeno. Os valores das constantes cinéticas sugerem que a rota secundária de conversão fotocatalítica do benzeno, isto é, formação dos intermediários fenólicos, ocorre preferencialmente através da produção de HQ, sendo k_2 maior que k_3 . A razão k_2/k_3 de 1,5 é consistente com a maior concentração de HQ relativamente a BQ na primeira hora de reação. Entretanto, devido à reação de equilíbrio

entre HQ e BQ, com os valores das constantes cinéticas relacionadas ao balanço HQ/BQ apontando para uma predominância de BQ ($k_{4d} \gg k_{4i}$), a produção de BQ é favorecida. Estas observações são consistentes com os dados apresentados na Figura 35, a qual mostra uma maior concentração de benzoquinona em vez de hidroquinona após 60 minutos de reação.

Tabela 13 – Constantes cinéticas de primeira-ordem derivadas para o mecanismo proposto de hidroxilação fotocatalítica do benzeno.

Constantes cinéticas (min⁻¹)	
k_1	$3,14 \times 10^{-4}$
k_2	$3,29 \times 10^{-3}$
k_3	$2,20 \times 10^{-3}$
k_{4d}	$1,51 \times 10^{-2}$
k_{4i}	$1,00 \times 10^{-7}$

Fonte: elaborado pelo autor.

Uma vez que as razões k_2/k_1 e k_3/k_1 são 10,5 e 7,0, respectivamente, isto sugere que a concentração de fenol tende a alcançar o estado estacionário. Os dados experimentais na Figura 35 concordam com esta observação, onde a curva do fenol deve alcançar um valor de concentração constante a partir de 250 minutos de reação. Entretanto, durante este período (250 minutos), apesar da razão k_{4d}/k_2 ser de 4,58 e k_2/k_1 ser de 10,5, a C_{PhOH} é maior que a de C_{HQ} , possivelmente devido a elevada fração de benzeno, isto é, ao final dos 250 minutos de reação, a concentração de benzeno é 22 vezes maior que a de PhOH.

A Figura 37 apresenta a rota reacional para a hidroxilação fotocatalítica do benzeno a fenol e seus derivados, onde são sugeridas duas rotas de conversão de benzeno de acordo com as seguintes etapas:

1. Oxidação direta do benzeno pela lacuna (h_{vb+}), seguida da conversão do cátion resultante com grupo hidroxila ou moléculas de água superficialmente adsorvidas, produzindo fenol.
2. Produção do radical ciclohexadieno por adição do radical hidroxila ao benzeno, seguido da abstração de H pelo O_2 para gerar radical HO_2^* e fenol.
3. Oxidação direta do fenol pela lacuna (h_{vb+}), seguido pela desprotonação do radical fenólico resultante e produção do radical fenóxi, o qual reage com radical superóxido

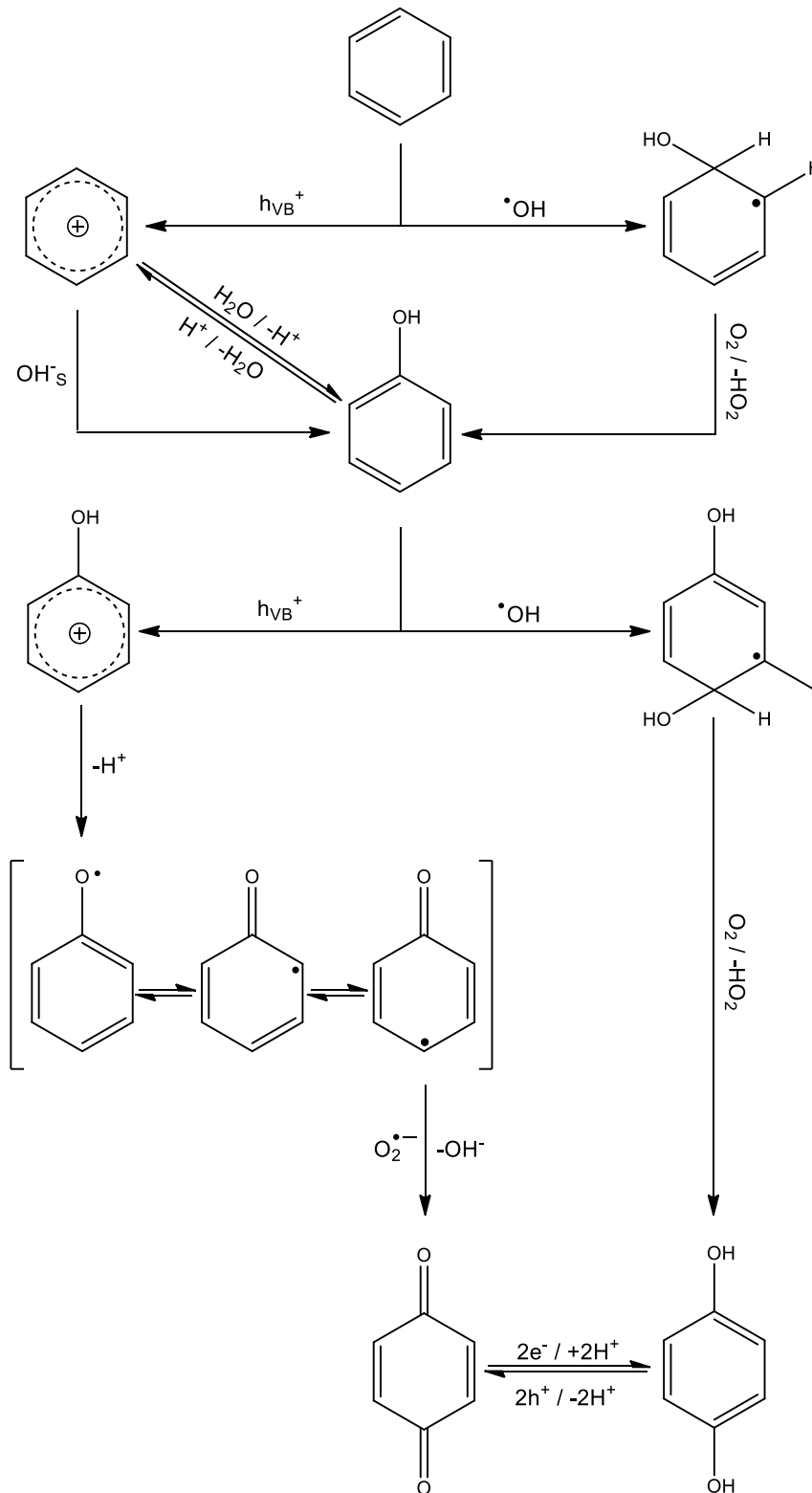
produzindo benzoquinona. É reportado que HQ e BQ estão em equilíbrio quando presentes em suspensão aquosa de TiO_2 irradiada por luz UV (D'HENNEZEL *et al.*, 1998).

4. Similarmente ao benzeno, o fenol pode ser convertido para radical hidrociclohexadienil pela adição do radical hidroxila, com a abstração de H pelo O_2 para gerar radical HO_2^\bullet e hidroquinona.

Neste estudo não são apresentados resultados da avaliação do efeito dos agentes sequestrantes de radicais ou lacunas sobre a reação de hidroxilação do benzeno. Entretanto, é razoável propor, baseando-se nos dados reacionais com o azul de metileno e nos valores das constantes cinéticas (Tabela 13), que a formação de fenol se dá preferencialmente pela ação do radical hidroxila, devido a estabilidade do benzeno. O fenol, por sua vez, é mais susceptível à oxidação por ação das lacunas ($h_{\nu b+}$), comparado ao benzeno, de acordo com os valores relativamente elevados de k_3 , o qual é atribuído à formação de HQ diretamente a partir do fenol.

O valor calculado de k_2 é maior que k_3 , sendo isto consistente desde que k_2 está relacionado à ação do radical hidroxila, o qual é altamente reativo. Esta sugestão corrobora com os resultados obtidos para degradação fotocatalítica do azul de metileno (Figura 32). No processo de hidroxilação do benzeno, é sugerido um processo competitivo entre oxidação direta pelas lacunas ($h_{\nu b+}$) e produção de radical OH^\bullet . Entretanto, k_2 é favorecido, uma vez que a concentração de água é muito maior que a de fenol.

Figura 37 – Rota reacional da conversão fotocatalítica do benzeno para fenol e seus derivados.



Fonte: D'Hennezel *et al.* (1998); Zhong *et al.* (2007).

5.5.2 Oxidação fotocatalítica seletiva do álcool benzílico a benzaldeído

A oxidação seletiva de álcoois em seus correspondentes compostos carbonílicos (especialmente aldeídos) é uma das mais importantes transformações orgânicas, visto que tais espécies são amplamente utilizadas como intermediárias e precursoras de diversas drogas, vitaminas e fragrâncias (PILLAI; SAHLE-DEMESSIE, 2003). Atualmente, com o objetivo de se obter estes aldeídos no processo industrial, agentes oxidantes, tais como KMnO_4 , MnO_2 , RuO_4 e CrO_3 , são usados no processo de oxidação seletiva. Entretanto, este método leva a produção equivalente de resíduo metálico, causando impactos negativos sobre o ambiente (XIE *et al.*, 2014). Desta forma, o desenvolvimento de técnicas ambientalmente amigáveis se faz necessário.

Diversos autores reportaram o processo de oxidação parcial de álcoois, ou seja, promoveram a conversão do grupo $-\text{CH}_2\text{OH}$ para $-\text{CHO}$ ao invés de CO_2 e H_2O (PALMISANO; YURDAKAL; *et al.*, 2007; AUGUGLIARO *et al.*, 2008; LI *et al.*, 2012; SPASIANO *et al.*, 2013; XIE *et al.*, 2014). A reação é denominada conversão fotocatalítica seletiva ou fotocatalise parcial quanto à sua terminologia (AUGUGLIARO *et al.*, 2008), a qual tem surgido como um campo vital na área fotocatalítica para a “síntese verde” na química fina e conversão de energia eficiente.

Neste contexto, as esferas de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ foram aplicadas sobre o álcool benzílico (AB) em diferentes condições reacionais, tais como presença de O_2 e composição do solvente (acetonitrila ou água).

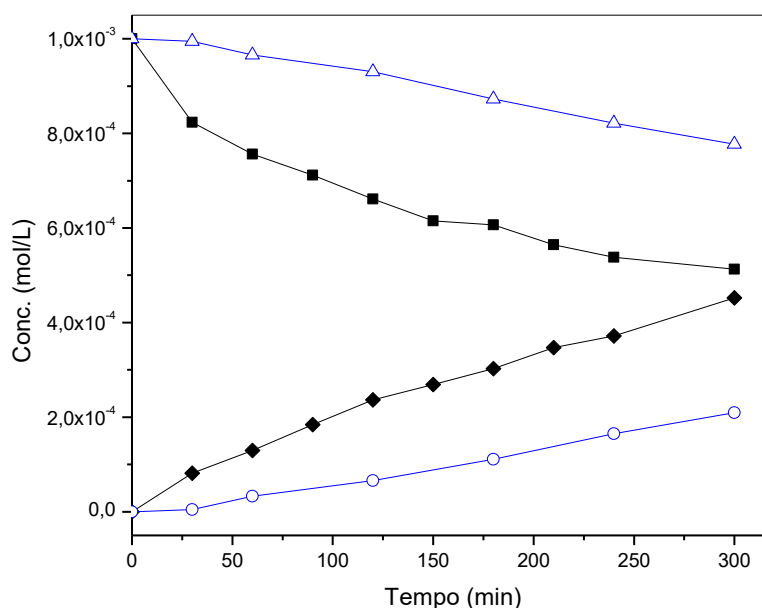
A Figura 38 apresenta a conversão do AB em seu correspondente aldeído (benzaldeído, BAD), sendo mostrado o efeito da presença do O_2 em meio acetonitrílico.

Um estudo em paralelo foi executado sem catalisador ($\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$) com presença de O_2 , onde não foi observada conversão de AB.

Conforme observado na Figura 38, há uma diminuição tanto da taxa de conversão do álcool benzílico (48,7% para 22,3%) quanto da taxa de produção do benzaldeído (45,2% para 20,9%), sugerindo que o O_2 desempenha um importante papel na oxidação fotocatalítica do AB. Este fato corrobora com as reações fundamentais do processo fotocatalítico, onde o O_2 molecular adsorvido na superfície do fotocatalisador irá atuar como espécie aceptora de elétrons, favorecendo a separação do par elétron/lacuna, levando à manutenção do fotocatalisador em seu estado excitado. Este resultado foi semelhante ao obtido no estudo de degradação fotocatalítica do azul de metileno, ao se investigar o mecanismo fotocatalítico (Figura 32), onde a substituição do O_2 por N_2 leva a diminuição da cinética reacional. Xiao *et*

al. (2013) reportou resultado similar ao encontrado neste estudo, onde foi alcançada taxa de conversão da mesma ordem empregando um fotocatalisador de composição $\text{Bi}_{12}\text{O}_{17}\text{Cl}_2$ sob irradiação na região do visível. Apesar disto, a substituição de O_2 por N_2 não afetou a seletividade da reação quanto à produção de benzaldeído, atingindo níveis de 92,8% e 94,0%, respectivamente.

Figura 38 – Efeito da presença de O_2 na oxidação fotocatalítica do álcool benzílico. O_2 : (■) álcool benzílico, (◆) benzaldeído. N_2 : (△) álcool benzílico, (○) benzaldeído. $C_0 = 1,0$ mM, $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2 = 10$ g/L, UV-A (365 nm, 8 W).

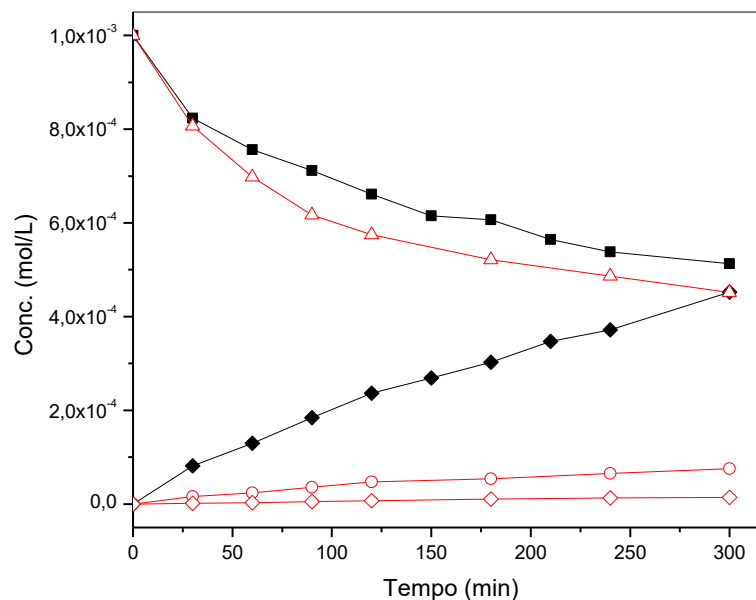


Fonte: elaborado pelo autor.

Outro aspecto avaliado nesta reação foi o efeito da composição do solvente, sendo realizados testes com álcool benzílico solubilizado em acetonitrila ou água, conforme Figura 39. Semelhantemente à acetonitrila, o teste realizado em água foi constantemente aerado.

Percebe-se claramente que o solvente assume importância na oxidação do álcool benzílico por via fotocatalítica. Em relação à reação executada em acetonitrila, o meio aquoso acarretou em uma maior conversão do álcool benzílico, alcançando níveis de 54,8% de redução de sua concentração. Entretanto, este decaimento não produziu uma quantidade estequiométrica de seu correspondente aldeído, atingindo uma produção de apenas 7,5% de benzaldeído.

Figura 39 – Efeito da composição do solvente na oxidação fotocatalítica do álcool benzílico. CH₃CN: (■) álcool benzílico, (◆) benzaldeído. H₂O: (△) álcool benzílico, (○) benzaldeído, (◇) ácido benzoico. C₀ = 1,0 mM, SiO₂@TiO₂ = 10 g/L, UV-A (365 nm, 8 W).



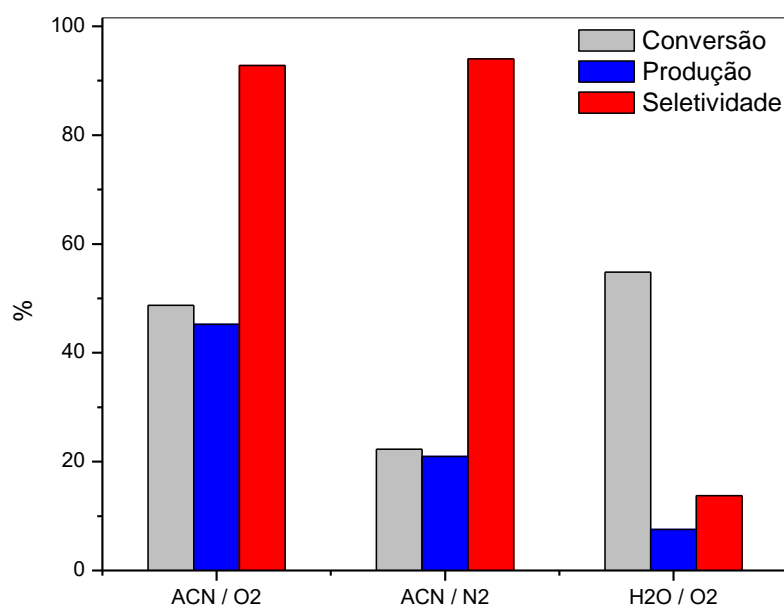
Fonte: elaborado pelo autor.

Adicionalmente, é observada uma baixa formação de ácido benzoico (ACB) na reação em meio aquoso, o que indica a ocorrência de reações sucessivas dos intermediários. Outro aspecto a se levar em conta é a menor seletividade encontrada para a reação processada em água (13,8%), significativamente inferior à encontrada em meio acetonitrílico. Resultado semelhante foi encontrado por Xie *et al.* (2014), onde um fotocatalisador de composição In₂S₃ foi empregado na oxidação seletiva do álcool benzílico a benzaldeído sob irradiação na região do visível na presença de O₂ em quatro solventes: trifluorbenzeno (TBF), tolueno (TOL), acetonitrila (ACN) e água (H₂O). Os pesquisadores constataram uma forte influência da polaridade do solvente na performance reacional, onde, em termos de produção e seletividade, os solventes foram ordenados da seguinte forma: TBF > TOL > ACN > H₂O. O melhor desempenho do fotocatalisador em trifluorbenzeno foi atribuída a uma maior solubilidade do O₂. Ainda com relação a este estudo, de maneira semelhante, a utilização da água como solvente influenciou negativamente no desempenho do fotocatalisador. Este fato está relacionado à produção de espécies radicalares altamente reativas (OH[•]), os quais reagem de forma não-seletiva com o substrato orgânico adsorvido. Como consequência, o sistema fotocatalítico ganha quanto ao grau de conversão, porém perde em termos de produção e

seletividade. Esta constatação é reforçada pela produção de ácido benzoico (ACB) ao se empregar água como solvente, o que leva a crer na ocorrência de reações em série devido ao constante ataque não-seletivo dos radicais hidroxila ao álcool benzílico e ao benzaldeído, o qual nesta situação se torna um intermediário reacional.

A Figura 40 apresenta um quadro comparativo do desempenho fotocatalítico das esferas $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ na oxidação do álcool benzílico a benzaldeído nas diferentes condições experimentadas.

Figura 40 – Oxidação fotocatalítica do álcool benzílico a benzaldeído usando esferas de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ sob diferentes condições reacionais.



Fonte: elaborado pelo autor.

A Tabela 14 apresenta valores de conversão e seletividade da oxidação fotocatalítica do álcool benzílico a benzaldeído obtida por diversos autores.

Uma análise comparativa dos dados apresentados na Tabela 14 permite concluir que as esferas $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ mostraram eficiência fotocatalítica na oxidação do álcool benzílico a benzaldeído, obtendo-se valores de conversão e seletividade semelhantes aos reportados por outros pesquisadores quando do uso da acetonitrila como solvente.

De maneira análoga aos resultados apresentados na Tabela 12 relativa à hidroxilação fotocatalítica do benzeno a fenol e seus derivados, o desempenho das esferas $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ na oxidação fotocatalítica do AB se torna ainda mais evidente ao se comparar a

potência da fonte de irradiação empregada (8 W), a qual é muito inferior aos demais trabalhos.

Tabela 14 – Quadro comparativo de conversão e seletividade da oxidação fotocatalítica do álcool benzílico a benzaldeído em diferentes estudos.

Fotocatalisador	Condição reacional	Conversão (%)	Seletividade (%)	Referências
TiO ₂ /MAGSNC ^a	C ₀ = 1,5 mM; Cat. = 1,0 g/L; UV-A (125 W) 4 h Solvente: CH ₃ CN Solvente: H ₂ O	50 5	90 41	Colmenares <i>et al.</i> (2016)
TiO ₂ -anatase	C ₀ = 0,067 M Catalisador = 5,3 g/L UV-A (100 W) 4 h Solvente: CH ₃ CN	44	99	Zhang <i>et al.</i> (2009)
HP0,5 ^b	C ₀ = 1,0 mM Catalisador = 0,4 g/L UV-A (125 W) 6 h Solvente: H ₂ O	50	28	Augugliaro <i>et al.</i> (2008)
Au/CdMoO ₄	C ₀ = 0,062 M Catalisador = 33,3 g/L Xe (300 W) 4 h Solvente: BTF	32	100	Bi <i>et al.</i> (2015)
In ₂ S ₃	C ₀ = 0,033 M Catalisador = 5,3 g/L Xe (300 W) 4 h Solvente: BTF Solvente: CH ₃ CN Solvente: H ₂ O	41 40 95	99,8 8,1 1,1	Xie <i>et al.</i> (2014)
SiO ₂ @TiO ₂	C ₀ = 1,0 mM Catalisador = 10,0 g/L UV-A (8 W) 5 h Solvente: CH ₃ CN (ar) Solvente: CH ₃ CN (N ₂) Solvente: H ₂ O (ar)	49 22 55	93 94 14	Este estudo

^a MAGSNC: nanocompósitos de sílica-maghemita

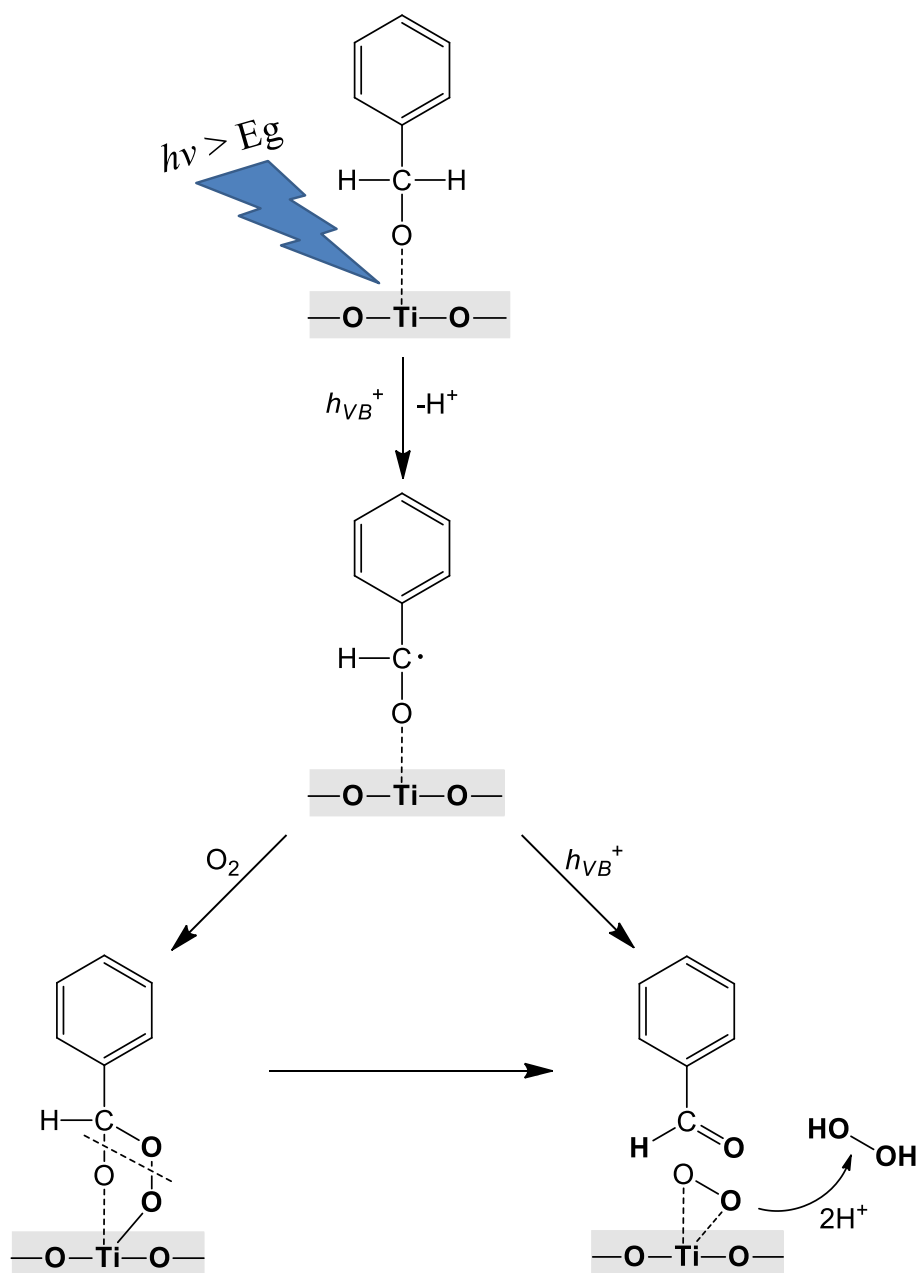
^b HP: home-preparade (TiO₂ anatase)

Fonte: elaborado pelo autor.

Levando-se em consideração os dados experimentais obtidos e com base nos estudos reportados por outros pesquisadores (ZHANG *et al.*, 2009; FENG *et al.*, 2011; XIE *et al.*, 2014), é proposto um esquema reacional apresentado nos seguintes tópicos e demonstrado na Figura 41.

1. Uma molécula de álcool adsorve na superfície das esferas via processo de desprotonação, a qual reage com a lacuna foto-gerada (h_{VB}^+) para formar um radical carbônico via subsequente desprotonação.
2. Na ausência de oxigênio, o radical carbônico perderá mais um elétron por reação novamente com as lacunas, levando a formação do benzaldeído.
3. Na presença de O_2 , o radical superóxido formado pela redução do O_2 na banda de condução do TiO_2 excitado, reage com o radical carbônico, formando um intermediário com estrutura de ponte de oxigênio.
4. A clivagem da ligação C–O do álcool e da ligação O–O do O_2 levam a formação do benzaldeído. A estrutura em ponte da ligação peróxido do TiO_2^- pode se combinar com prótons para formar H_2O_2 . Em estudo realizado por Zhang e colaboradores (2009) utilizando isótopos de oxigênio, foi demonstrado que sob presença de O_2 o átomo de O do aldeído não foi originado da água superficialmente adsorvida ou dos grupos OH do TiO_2 , mas sim do O_2 , indicando papel relevante desta espécie quando presente no processo fotocatalítico.

Figura 41 – Rota reacional da oxidação fotocatalítica seletiva do álcool benzílico a benzaldeído na presença de esferas de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ com e sem presença de O_2 .



Fonte: elaborado pelo autor.

5.5.3 Redução fotocatalítica do nitrobenzeno

O processo de redução fotocatalítica é intrinsecamente mais seguro quando comparada às reações químicas tipicamente empregadas, as quais, em geral, ocorrem sob presença de espécies ambientalmente prejudiciais, como monóxido de carbono, borohidretos, sulfetos e metais pesados. Quanto aos processos fotocatalíticos, as reações redutoras são bem menos frequentes do que as oxidativas, principalmente devido ao fato de que a capacidade de redução de um elétron da banda de condução se apresente consideravelmente menor do que a capacidade oxidativa da lacuna na banda de valência (PALMISANO; AUGUGLIARO; *et al.*, 2007).

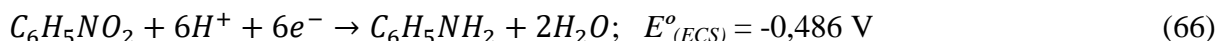
A anilina é um dos principais compostos empregados na produção de produtos farmacêuticos, corantes, pigmentos e pesticidas em escala laboratorial e industrial (CORMA *et al.*, 2007; WANG *et al.*, 2010). O processo comumente executado para produção da anilina se dá pela redução via hidrogenação catalítica do nitrobenzeno. Neste processo, metais de transição (Cu e Ni) e metais nobres (Pt, Pd e Au) são tipicamente usados como catalisadores, onde a reação requer elevadas temperatura e pressão de H₂, além de um longo tempo reacional para se alcançar uma seletividade satisfatória à anilina (LEE; CHEN, 2000; LI *et al.*, 2006; CORMA *et al.*, 2007; WANG *et al.*, 2010).

Neste contexto, a redução fotocatalítica do nitrobenzeno para anilina tem despertado atenção da comunidade científica, tendo em vista as vantagens apresentadas em comparação aos métodos tradicionais de síntese da anilina, tais como desenvolvimento da reação em temperatura ambiente, redução dos custos operacionais e benefícios do ponto de vista ambiental pela redução significativa de resíduos (MOHAMED; KADI, 2014).

Neste trabalho, alguns fatores que influenciam no desempenho do fotocatalisador na reação de redução fotocatalítica do nitrobenzeno foram avaliados, tais como: composição do solvente, presença de O₂ e estabilidade do fotocatalisador.

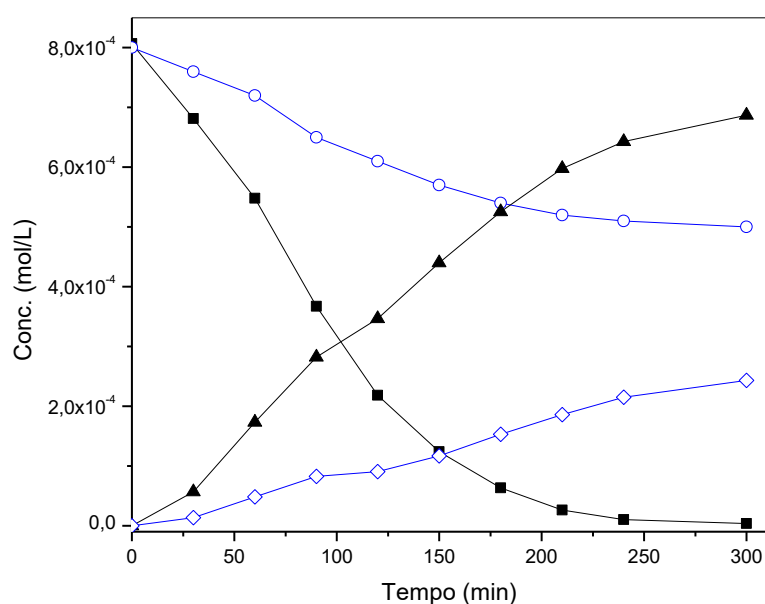
Na Figura 42 é apresentado o desempenho fotocatalítico para a redução do nitrobenzeno com relação ao efeito do solvente. O meio foi borbulhado com N₂ por 30 minutos para eliminação do O₂ antes de acionar a lâmpada.

Anteriormente à análise comparativa do efeito do solvente, deve-se fazer uma breve discussão pelo simples fato da ocorrência da reação. Independentemente do solvente, observa-se da Figura 42 um processo de conversão do nitrobenzeno (NB) para anilina (AN). Esta reação só é termodinamicamente favorável se a espécie promotora da redução possuir um potencial padrão mais negativo que o encontrado na reação em questão:



O TiO_2 possui uma banda de condução com potencial de $-0,85 \text{ V}$ (*vs.* ECS), sendo então um semicondutor hábil para a redução fotocatalítica do nitrobenzeno a anilina (FLORES *et al.*, 2007).

Figura 42 – Efeito do solvente na redução fotocatalítica do nitrobenzeno. Metanol: (■) nitrobenzeno, (▲) anilina. Etanol: (○) nitrobenzeno, (◇) anilina. $C_0 = 8,0 \times 10^{-4} \text{ M}$, $SiO_2@TiO_2 = 10 \text{ g/L}$, UV-A (365 nm, 8W).



Fonte: elaborado pelo autor.

Conforme visto na Figura 42, claramente a composição do solvente afeta de modo significativo o desempenho do fotocatalisador na redução do nitrobenzeno (NB) a anilina (AN). A reação processada em metanol atingiu maiores níveis de conversão de NB e produção de AN quando comparada com a reação em meio etanólico. Apesar dos diferentes desempenhos quanto à conversão e produção, em ambos os solventes a seletividade foi de 100% para anilina, não sendo identificado nenhum outro produto reacional.

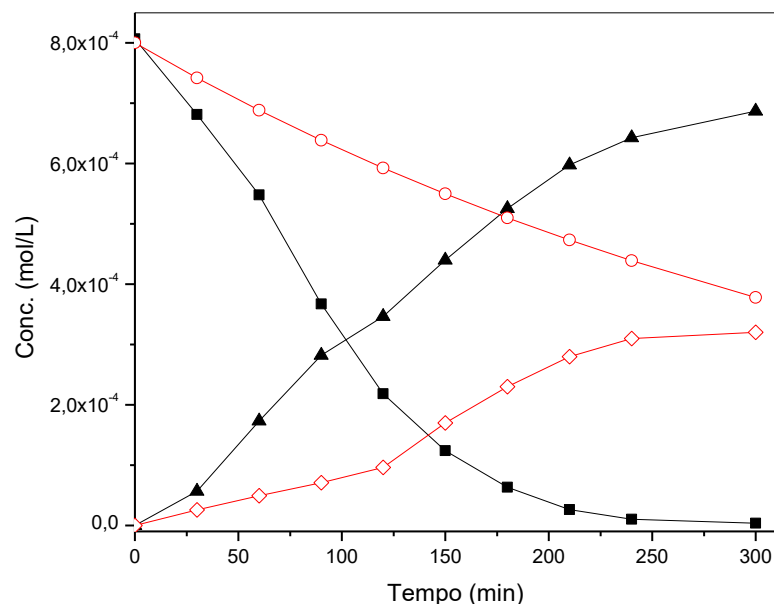
Este fato está relacionado às propriedades do solvente, tais como viscosidade e polaridade/polarizabilidade, isto é, a habilidade de um solvente estabilizar uma carga ou um dipolo por meio de sua constante dielétrica. Um aumento da polaridade/polarizabilidade corresponde a uma melhor estabilização das espécies intermediárias carregadas produzidas, provocando um aumento da taxa reacional (PALMISANO; AUGUGLIARO; *et al.*, 2007), o

que justifica o melhor desempenho em meio metanólico, haja vista sua menor viscosidade e maior constante dielétrica em comparação ao etanol. Resultado semelhante foi reportado por Chen *et al.* (2010) na redução fotocatalítica do nitrobenzeno por TiO_2 , onde também foi experimentado o isopropanol como solvente. Tais pesquisadores ordenaram os solventes quanto ao desempenho do fotocatalisador da seguinte forma: isopropanol < etanol < metanol.

Além de solventes alcoólicos, a reação de redução fotocatalítica do NB também foi executada em meio aquoso. Nesta condição, não foi observada nenhuma redução de concentração do NB, assim como não houve produção de anilina. Este fato reforça ainda mais a influência do solvente no desenvolvimento do processo fotocatalítico em questão. A redução do nitrobenzeno ocorre pelos elétrons presentes na banda de condução do fotocatalisador, onde as lacunas foto-geradas atuarão de forma antagônica ao objetivo da reação, uma vez que as mesmas possuem propriedades oxidativas. Como o potencial de oxidação das lacunas presentes na banda de valência é muito superior ao potencial de redução dos elétrons presentes na banda de condução, substâncias capazes de inibir a ação das lacunas devem ser adicionadas. Neste sentido, o metanol irá capturar as lacunas foto-geradas atuando como doador de elétrons, impedindo a recombinação do par elétron/lacuna (IMAMURA *et al.*, 2013) e inibindo reações de oxidação.

Outro aspecto avaliado foi o efeito da presença de O_2 na reação, conforme apresentado na Figura 43.

Figura 43 – Efeito da presença do O_2 na redução fotocatalítica do nitrobenzeno. N_2 : (■) nitrobenzeno, (▲) anilina. O_2 : (○) nitrobenzeno, (◇) anilina. $C_0 = 8,0 \times 10^{-4}$ M, $SiO_2@TiO_2 = 10$ g/L, UV-A (365 nm, 8W), solvente: metanol.

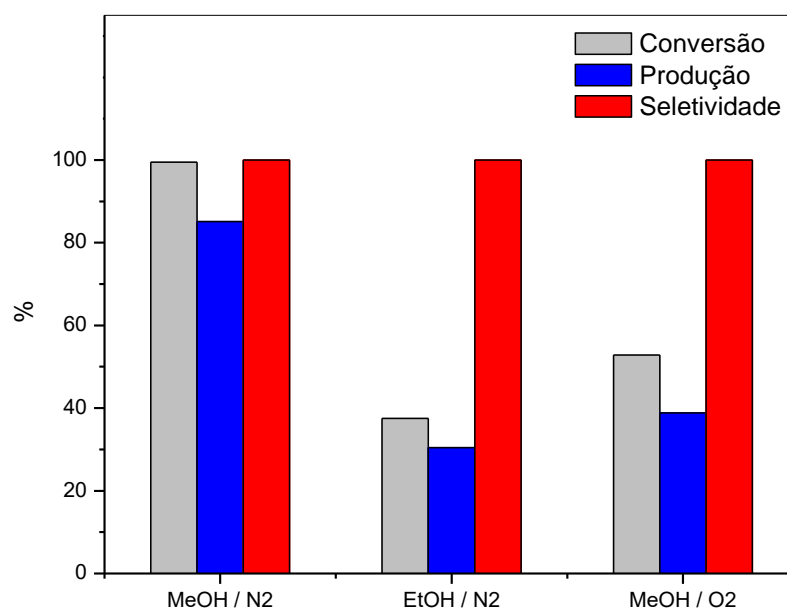


Fonte: elaborado pelo autor.

A presença de O_2 no meio acarretou em um decréscimo dos níveis de conversão de NB e produção de NA, porém não afetou a seletividade ($> 99\%$). A diminuição da taxa reacional se dá pelo efeito competitivo entre NB e O_2 pelos elétrons da banda de condução do fotocatalisador. Quando adsorvido, o O_2 atuará como acceptor de elétrons, havendo a produção do radical $O_2^{\cdot-}$. Resultados semelhantes foram encontrados por Kominami *et al.* (2009) na redução fotocatalítica do nitrobenzeno em suspensão aquosa de TiO_2 na presença de ácido oxálico como sequestrante de lacuna, onde foi reportado um decréscimo de produção de anilina em relação ao aumento da pressão parcial de O_2 no sistema.

A Figura 44 mostra uma análise comparativa de desempenho do fotocatalisador nas diferentes condições experimentais.

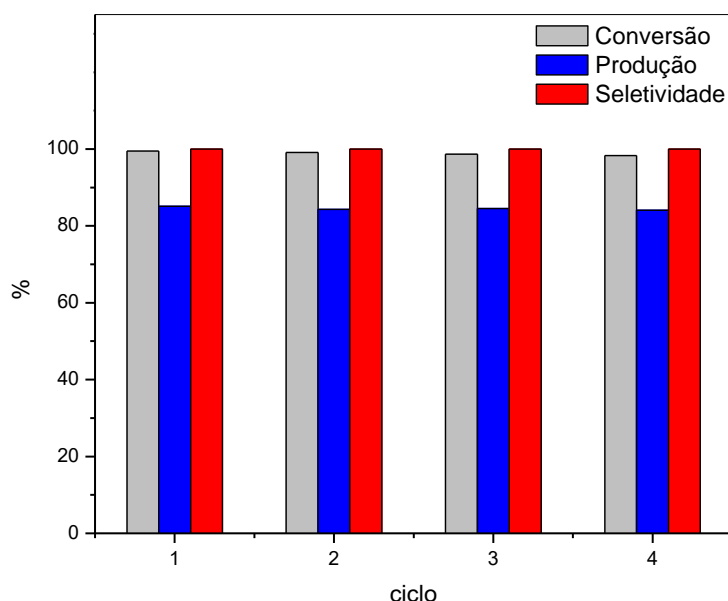
Figura 44 – Redução fotocatalítica do nitrobenzeno a anilina usando esferas de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ sob diferentes condições reacionais.



Fonte: elaborado pelo autor.

As esferas $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ foram submetidas a teste de estabilidade quanto à redução fotocatalítica do nitrobenzeno a anilina. Para tanto, foi adotado o mesmo procedimento realizado no ensaio de reciclagem do material executado no teste de reuso com o azul de metileno, onde as amostras são saturadas com o substrato e posteriormente submetidas à irradiação UV-C para liberação dos sítios superficialmente expostos à luz. Os experimentos foram realizados em metanol após previa eliminação do O_2 por borbulhamento de N_2 . Os resultados de estabilidade das esferas estão apresentados na Figura 45.

Figura 45 – Estabilidade das esferas $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ para a redução fotocatalítica no nitrobenzeno a anilina.



Fonte: elaborado pelo autor.

Conforme exposto na figura 45, as esferas $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ demonstraram ser estáveis quanto à sua aplicação na redução fotocatalítica do nitrobenzeno à anilina, confirmando a viabilidade do método de reciclagem fotocatalítica do material, não sendo observada redução da performance fotocatalítica das esferas.

A Tabela 15 mostra resultados reportados por diversos autores quanto à aplicação de diferentes fotocatalisadores na síntese de anilina via redução do nitrobenzeno. Conforme exposto, apesar do tempo reacional ser superior aos demais estudos, uma completa conversão do nitrobenzeno a anilina foi alcançada utilizando-se uma fonte de irradiação com energia muito inferior (8 W); por exemplo ao se comparar com o trabalho de Huang e colaboradores (2010), onde foi empregada uma lâmpada de Xe de 2.000 W.

Tabela 15 – Quadro comparativo de conversão e seletividade da redução fotocatalítica do nitrobenzeno à anilina em diferentes estudos.

Fotocatalisador	Condição Reacional	Conversão (%)	Seletividade (%)	Referências
Ag-TiO ₂	C ₀ = 1,6 x 10 ⁻⁴ mol/L Cat. = 1,0 g/L UV-A 400 W, 1 h Solvente: H ₂ O + CH ₃ OH (N ₂)	86	70	Huang <i>et al.</i> (2010)
TiO ₂ (JRC-TIO-1) A*	C ₀ = 0,01 mol/L	21	71	Shiraishi <i>et al.</i> (2012)
TiO ₂ (JRC-TIO-) R*	Cat. = 1,0 g/L Xe 2.000 W, 4 h Solvente: 2-propanol (N ₂)	>99	97	
TiO ₂ (MT-150A) R*	C ₀ = 0,01 mol/L	99	98	Imamura <i>et al.</i> (2013)
TiO ₂ (JRC-TIO-6) R*	Cat. = 10,0 g/L	98	97	
TiO ₂ (ST-01) A*	UV-A 400 W, 15 min	80	75	
TiO ₂ (P25) A,R*	Solvente: 2-propanol (Ar)	90	83	
SiO ₂ @TiO ₂	C ₀ = 8,0 x 10 ⁻⁴ mol/L Cat. = 10,0 g/L UV-A 8 W, 5 h			Este estudo
	Solvente: CH ₃ OH (N ₂)	>99	>99	
	Solvente: C ₂ H ₅ OH (N ₂)	38	>99	
	Solvente: CH ₃ OH (O ₂)	53	>99	

* TiO₂ fornecido de diferentes fabricantes em diferentes fases: anatase (A) e rutilo (R).

Fonte: elaborado pelo autor.

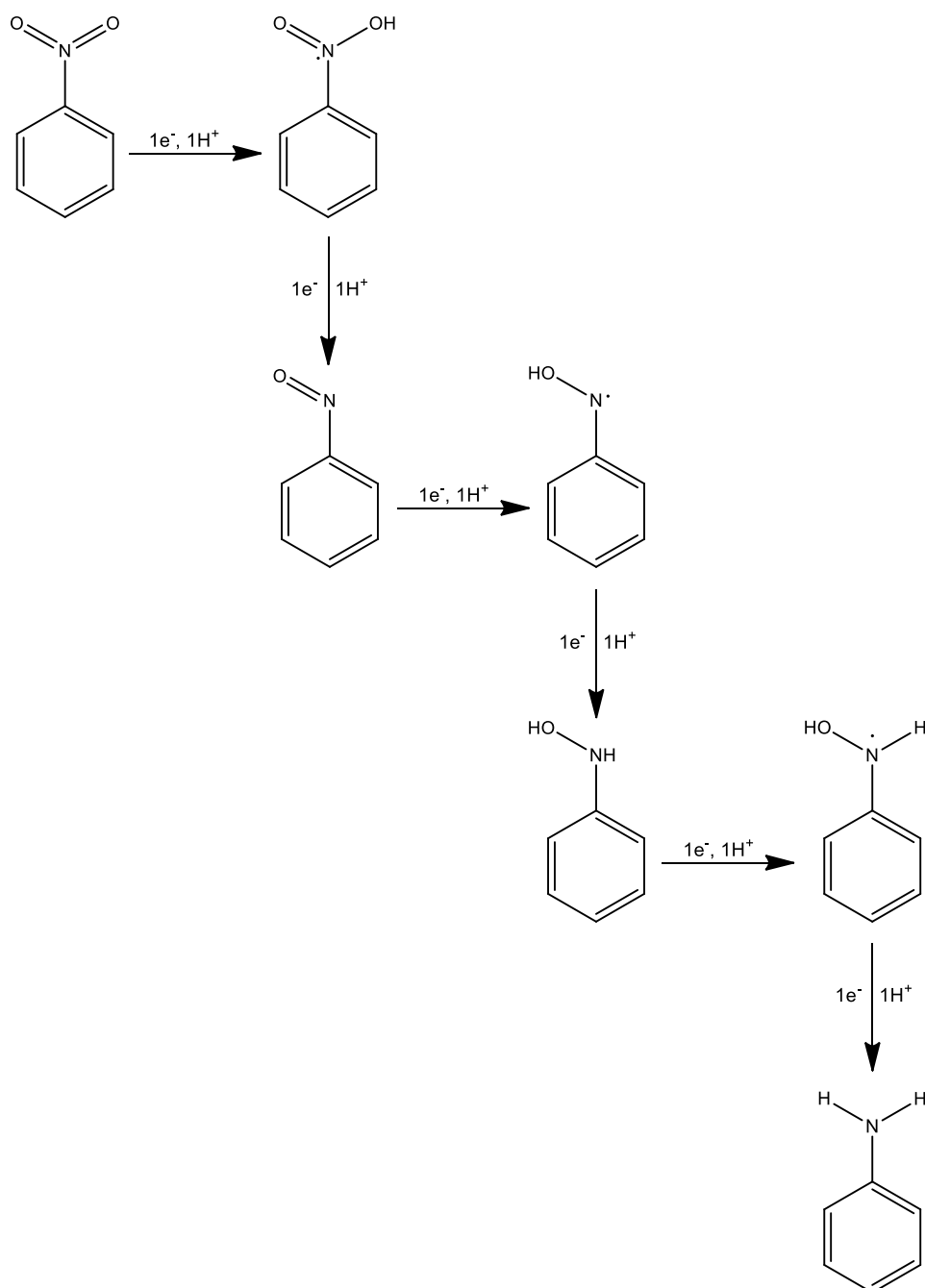
Com base nos dados experimentais obtidos neste estudo e em informações extraídas de trabalhos reportados por diversos pesquisadores (FLORES *et al.*, 2007; MOHAMED; KADI, 2014; QUSTI *et al.*, 2014), foi proposto um mecanismo reacional de redução fotocatalítica do nitrobenzeno à anilina, o qual é apresentado na Figura 46 e detalhado nos seguintes tópicos:

1. Reação entre o metanol e as lacunas foto-geradas, produzindo formaldeído e H redutor, conforme reações abaixo:



2. O nitrobenzeno adsorvido reage com elétron da banda de condução e com H, gerando o radical aniônico $\text{NB-N}^{\cdot-}\text{OOH}$, o qual dá origem ao intermediário nitrosobenzeno.
3. O radical $\text{NB-N}^{\cdot-}\text{OH}$ é produzido a partir da redução do nitrosobenzeno, sendo gerado o intermediário N-hidroxianilina.
4. A N-hidroxianilina sofre mais uma transferência de elétron, produzindo o radical $\text{NB-N}^{\cdot-}\text{OOH}$, o qual é facilmente convertido à anilina.

Figura 46 – Mecanismo reacional de redução fotocatalítica do nitrobenzeno à anilina.



Fonte: adaptado de Flores *et al.* (2007).

De acordo com Flores *et al.* (2007), o excesso de solvente alcoólico usado nos experimentos juntamente com as condições anaeróbicas e longos períodos de irradiação, suportam a hipótese de que a redução fotocatalítica do nitrobenzeno ocorre principalmente pelos radicais hidroxialquilas derivados do metanol (reação 67). Entretanto, a reação direta entre o substrato acceptor de elétrons (nitrobenzeno) e os elétrons da banda de condução do fotoatalisador (TiO_2) deve também contribuir para uma significativa produção de anilina.

6 CONCLUSÕES

Os resultados apresentados neste trabalho permitiram elucidar com maiores detalhes o mecanismo fotocatalítico em diferentes situações, sendo abordado reações do tipo oxidativas e redutoras, além de um maior esclarecimento sobre a forma pela qual um substrato é adsorvido em uma superfície porosa.

De maneira mais objetiva, são listadas abaixo algumas considerações relevantes levantadas a partir dos dados experimentais apresentados nesta tese:

- O método de síntese proposto levou à obtenção de um material esférico de elevada porosidade e área superficial, sem formação de fase cristalina definida e com distribuição homogênea de TiO_2 sobre a superfície da sílica;
- A adsorção do azul de metileno sobre as esferas $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ foi fortemente limitada pelo pH da solução, evidenciando-se a relação entre carga superficial e grau de afinidade com o adsorbato;
- O mecanismo de adsorção do corante se deu primeiramente através da camada limite do adsorvente e posteriormente pela difusão intrapartícula, sendo alcançado o equilíbrio de adsorção/dessorção, onde a aplicação de modelos de isotermas revelaram uma adsorção do tipo química e superfície não-homogênea do adsorvente;
- Os estudos fotocatalíticos das esferas $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ sobre o corante azul de metileno apontam para o efeito da concentração inicial do corante sobre a ordem de reação;
- A aplicação das esferas fotocatalíticas sobre soluções aquosas de benzeno levou a produção de fenol e seus derivados hidroxilados (hidroquinona e benzoquinona), onde o mecanismo reacional proposto demonstrou ocorrer reações consecutivas acarretando em um acúmulo de benzoquinona no meio;
- A oxidação fotocatalítica do álcool benzílico a benzaldeído através das esferas $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ foi executada sobre diferentes condições, sendo demonstrado o papel importante do solvente no desempenho do fotocatalisador, em que a acetonitrila levou a uma seletividade muito superior do que a água, além de um papel menos relevante do O_2 na taxa global;

- O estudo de redução fotocatalítica do nitrobenzeno à anilina pelas esferas $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ demonstrou a viabilidade do uso das esferas nesta reação, onde conversões e seletividades da ordem de 100% foram alcançadas quando da presença de N_2 em meio metanólico. Foi constatado que a polaridade do solvente influencia no desempenho fotocatalítico, bem como a presença de O_2 afeta negativamente no desenvolvimento da reação.
- As esferas sintetizadas se mostraram atrativas do ponto de vista de aplicabilidade, não sendo observado perda de eficiência nas reações fotocatalíticas de degradação do azul de metileno e redução do nitrobenzeno, indicando que o método de reciclagem fotocatalítico proposto é viável.
- As reações de conversão fotocatalítica com o uso das esferas $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ para fins de síntese de derivados orgânicos demonstrou performance do material sintetizado semelhante (ou até superior) aos resultados reportados da literatura, sendo ressaltada a energia muito inferior da fonte de irradiação aplicada.

ANEXO I – Cromatogramas para identificação dos derivados orgânicos nas reações de conversão fotocatalítica

Figura 47 – Monitoramento cromatográfico a 254 nm (a) e 270 nm (b) da hidroxilação fotocatalítica do benzeno a fenol, hidroquinona e benzoquinona. $[Bz]_0 = 11,7 \text{ mM}$, solvente = água (70 mL) + acetonitrila (5 mL), UV-A (365 nm, 5 W), $SiO_2@TiO_2$: 10 g/L.

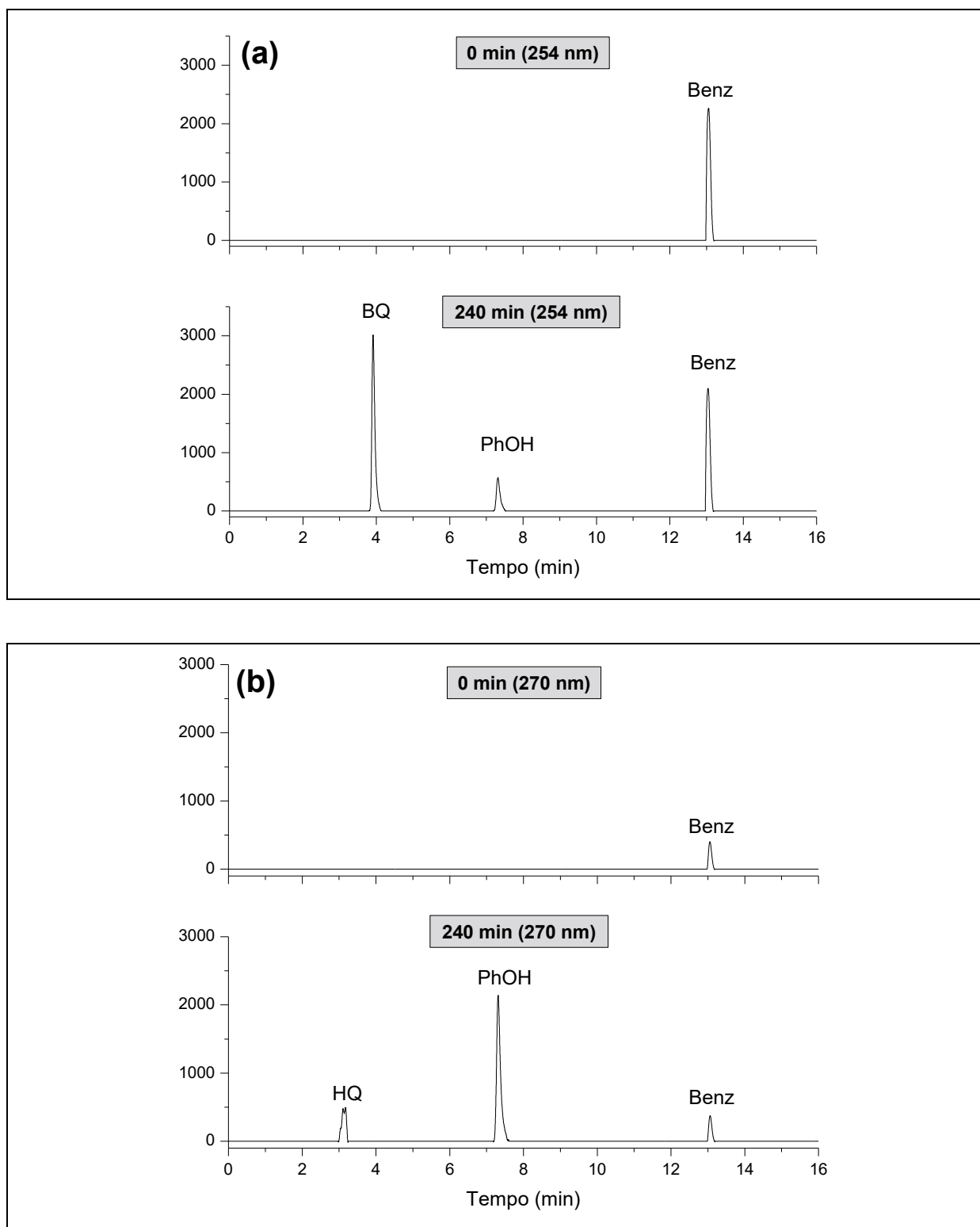


Figura 48 – Monitoramento cromatográfico da oxidação fotocatalítica do álcool benzílico (AB) a benzaldeído (BAD). $C_0 = 1,0$ mM, $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2 = 10$ g/L, solvente: CH_3CN , UV-A (365 nm, 8 W).

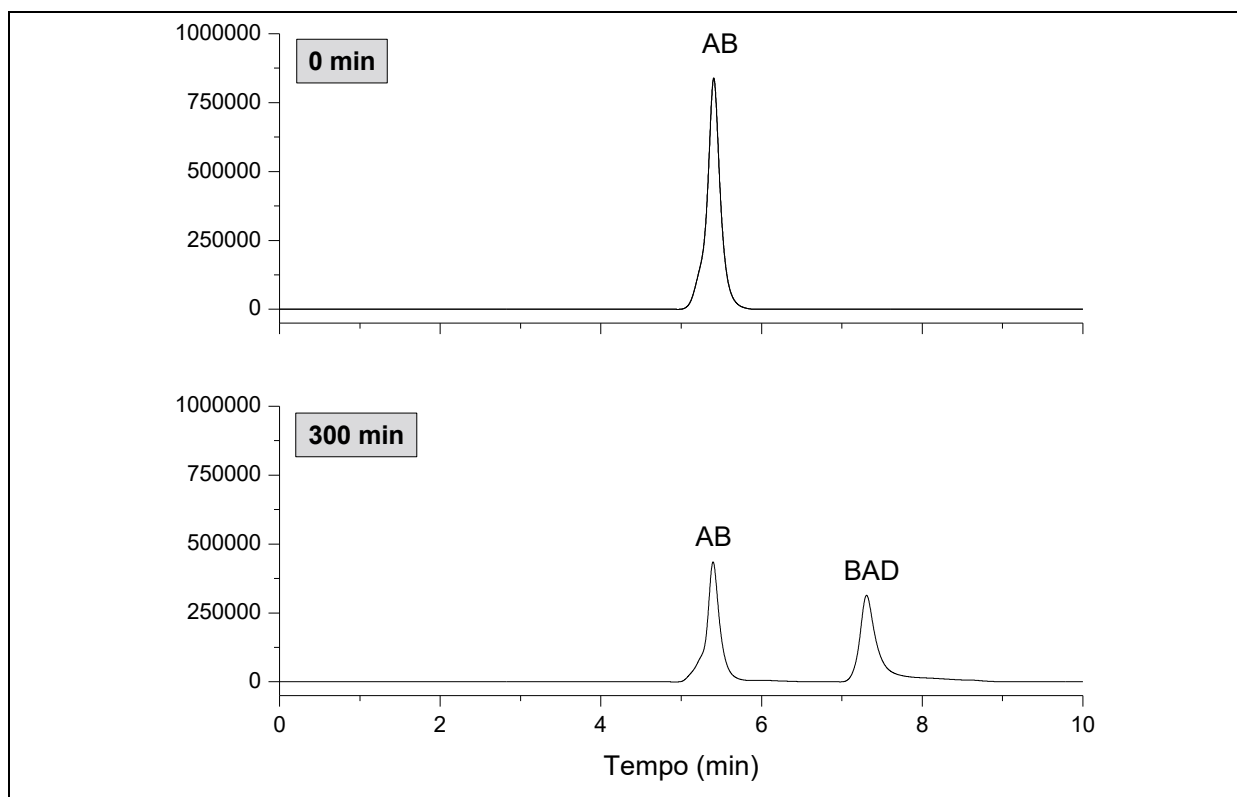
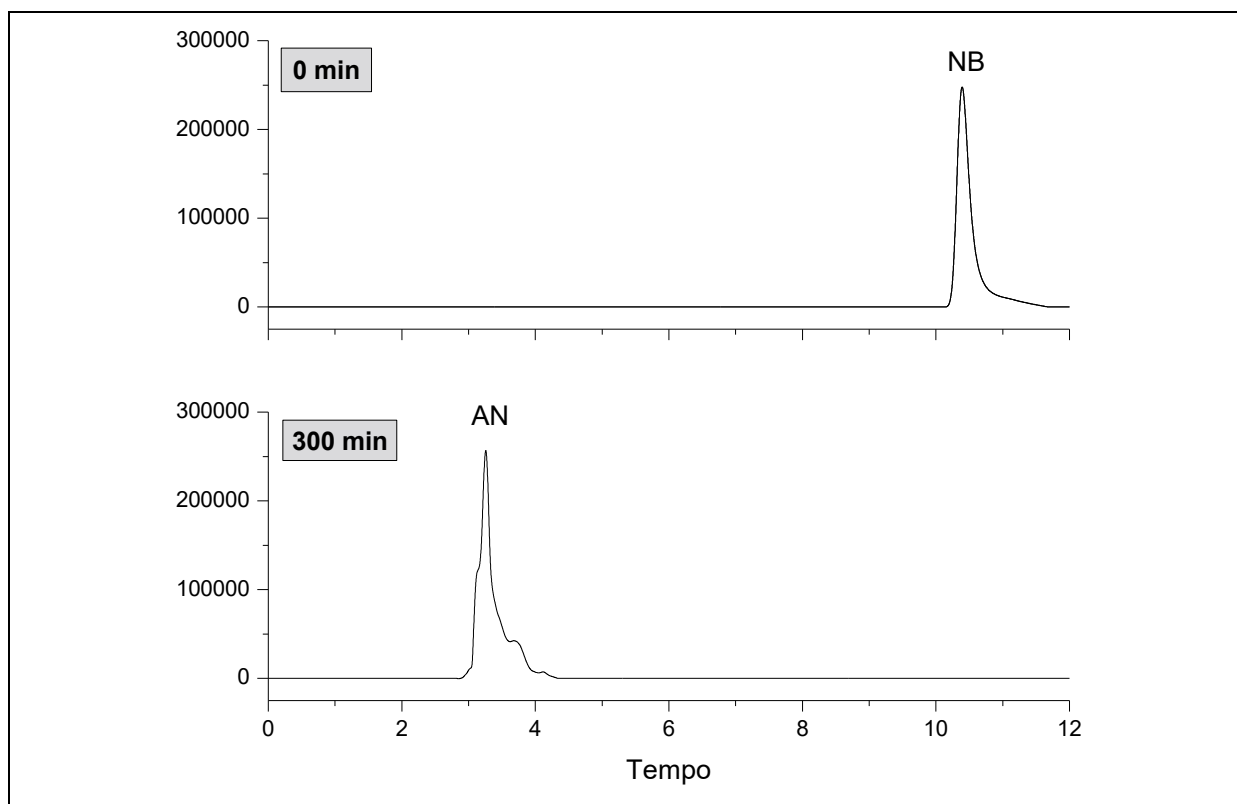


Figura 49 – Monitoramento cromatográfico da redução fotocatalítica seletiva do nitrobenzeno (NB) à anilina (AN). $C_0 = 8,0 \times 10^{-4}$ M, $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2 = 10$ g/L, solvente: CH_3OH , UV-A (365 nm, 8W).



REFERÊNCIAS

AFFAM, A. C.; CHAUDHURI, M. Degradation of pesticides chlorpyrifos, cypermethrin and chlorothalonil in aqueous solution by TiO₂ photocatalysis. **Journal of Environmental Management**, v. 130, p. 160–165, 2013.

AL-QODAH, Z.; LAFI, W. K.; AL-ANBER, Z.; AL-SHANNAG, M.; HARAHSEH, A. Adsorption of methylene blue by acid and heat treated diatomaceous silica. **Desalination**, v. 217, n. 1-3, p. 212–224, 2007.

ANDERSON, C.; BARD, A. J. Improved Photocatalytic Activity and Characterization of Mixed TiO₂/SiO₂ and TiO₂/Al₂O₃ Materials. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 101, n. 14, p. 2611–2616, 1997.

ANDERSSON, M.; KISELEV, A.; ÖSTERLUND, L.; PALMQVIST, A. E. C. Microemulsion-mediated room-temperature synthesis of high-surface-area rutile and its photocatalytic performance. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 18, p. 6789–6797, 2007.

ANNE, M.; DULAY, T. Heterogeneous Photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 93, p. 341–357, 1993.

ASENJO, N. G.; SANTAMARÍA, R.; BLANCO, C.; et al. Correct use of the Langmuir-Hinshelwood equation for proving the absence of a synergy effect in the photocatalytic degradation of phenol on a suspended mixture of titania and activated carbon. **Carbon**, v. 55, p. 62–69, 2013.

AUGUGLIARO, V.; KISCH, H.; LODDO, V.; et al. Photocatalytic oxidation of aromatic alcohols to aldehydes in aqueous suspension of home-prepared titanium dioxide. 1. Selectivity enhancement by aliphatic alcohols. **Applied Catalysis A: General**, v. 349, n. 1-2, p. 182–188, 2008.

AUTA, M.; HAMEED, B. H. Modified mesoporous clay adsorbent for adsorption isotherm and kinetics of methylene blue. **Chemical Engineering Journal**, v. 198-199, p. 219–227, 2012.

BACH, U.; LUPO, D.; COMTE, P.; et al. Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO₂ solar cells with high photon-to-electron conversion efficiencies. **Nature**, v. 395, n. 6702, p. 583–585, 1998.

BACSA, R. R.; GRÄTZEL, M. Rutile Formation in Hydrothermally Crystallized Nanosized Titania. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 79, n. 8, p. 2185–2188, 1996.

BAJPAI, S. K.; CHAND, N.; CHAURASIA, V. Investigation of Water Vapor Permeability and Antimicrobial Property of Zinc Oxide Nanoparticles-Loaded Chitosan-Based Edible Film. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 115, p. 674–683, 2010.

BELLARDITA, M.; ADDAMO, M.; PAOLA, A. DI; et al. Photocatalytic activity of TiO₂/SiO₂ systems. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, n. 1-3, p. 707–713, 2010.

- BELLARDITA, M.; ADDAMO, M.; PAOLA, A. DI; PALMISANO, L. Photocatalytic behaviour of metal-loaded TiO₂ aqueous dispersions and films. **Chemical Physics**, v. 339, n. 1-3, p. 94–103, 2007.
- BEYDOUN, D.; AMAL, R.; LOW, G.; MCEVOY, S. Role of Nanoparticles in Photocatalysis. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 1, p. 439–458, 1999.
- BHATKHANDI, D. S.; PANGARKAR, V. G.; BEENACKERS, A. A. C. M. Photocatalytic degradation for environmental applications - A review. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 77, n. 1, p. 102–116, 2002.
- BI, J.; ZHOU, Z.; CHEN, M.; et al. Plasmonic Au/CdMoO₄ photocatalyst: Influence of surface plasmon resonance for selective photocatalytic oxidation of benzylic alcohol. **Applied Surface Science**, v. 349, p. 292–298, 2015.
- BOYD, G. E.; ADAMSON, A. W.; MAYERS JR, L. S. The Exchange Adsorption of Ions from Aqueous Solutions by Organic Zeolites. II. Kinetics. **Journal of the American Chemical Society**, v. 69, n. 11, p. 2836–2848, 1947.
- BRAGA, T. P.; GOMES, E. C. C.; SOUSA, A. F. DE; et al. Synthesis of hybrid mesoporous spheres using the chitosan as template. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 355, n. 14-15, p. 860–866, 2009.
- BRAGA, T. P.; LONGHINOTTI, E.; PINHEIRO, A. N.; VALENTINI, A. Synthesis of hybrid spheres for the dehydrogenation of ethylbenzene in the presence of CO₂. **Applied Catalysis A: General**, v. 362, n. 1-2, p. 139–146, 2009.
- CARP, O.; HUISMAN, C.; RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 32, n. 1-2, p. 33–177, 2004.
- CHANG, J.; MA, J.; MA, Q.; et al. Adsorption of methylene blue onto Fe₃O₄/activated montmorillonite nanocomposite. **Applied Clay Science**, v. 119, p. 132–140, 2016.
- CHEN, A. H.; YANG, C. Y.; CHEN, C. Y.; CHEN, C. Y.; CHEN, C. W. The chemically crosslinked metal-complexed chitosans for comparative adsorptions of Cu(II), Zn(II), Ni(II) and Pb(II) ions in aqueous medium. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, n. 2-3, p. 1068–1075, 2009.
- CHEN, C.; MA, W.; ZHAO, J. Semiconductor-mediated photodegradation of pollutants under visible-light irradiation. **Chemical Society reviews**, v. 39, n. 11, p. 4206–19, 2010.
- CHEN, J. Y.; ZHOU, P. J.; LI, J. L.; WANG, Y. Studies on the photocatalytic performance of cuprous oxide/chitosan nanocomposites activated by visible light. **Carbohydrate Polymers**, v. 72, n. 1, p. 128–132, 2008.
- CHEN, S.; ZHANG, H.; YU, X.; LIU, W. Photocatalytic Reduction of Nitrobenzene by Titanium Dioxide Powder. **Chinese Journal of Chemistry**, v. 28, p. 21–26, 2010.
- CHEN, X.; MAO, S. S. Titanium Dioxide Nanomaterials : Synthesis , Properties , Modifications , and Applications. **Chem. Rev.**, v. 107, p. 2891–2959, 2007.

CHIOU, C. S.; SHIE, J. L.; CHANG, C. Y.; LIU, C. C.; CHANG, C. T. Degradation of di-n-butyl phthalate using photoreactor packed with TiO₂ immobilized on glass beads. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, n. 2, p. 1123–1129, 2006.

COLMENARES, J. C.; OUYANG, W.; OJEDA, M.; et al. Mild ultrasound-assisted synthesis of TiO₂ supported on magnetic nanocomposites for selective photo-oxidation of benzyl alcohol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 183, p. 107–112, 2016.

CORMA, A.; CONCEPCIÓN, P.; SERNA, P. A different reaction pathway for the reduction of aromatic nitro compounds on gold catalysts. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 46, n. 38, p. 7266–7269, 2007.

D'HENNEZEL, O.; PICHAT, P.; OLLIS, D. F. Benzene and toluene gas-phase photocatalytic degradation over H₂O and HCL pretreated TiO₂: by-products and mechanisms. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 118, n. 3, p. 197–204, 1998.

DAFFIER, A.; FELTZ, A.; JUNG, J.; LUDWIG, W.; KAISERSBERGER, E. Characterization of rutile and anatase. **Journal of Thermal Analysis**, v. 33, p. 803–809, 1988.

DHANANASEKARAN, S.; PALANIVEL, R.; PAPPU, S. Adsorption of Methylene Blue, Bromophenol Blue and Coomassie Brilliant Blue by α -Chitin Nanoparticles. **Journal of Advanced Research**, v. 7, n. 1, p. 113–124, 2015.

DUBININ, M. M. The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically nonuniform surfaces. **Chemical Reviews**, v. 60, n. 2, p. 235–241, 1960.

DURAN, C.; OZDES, D.; GUNDOGDU, A.; SENTURK, H. B. Kinetics and Isotherm Analysis of Basic Dyes Adsorption onto Almond Shell (*Prunus dulcis*) as a Low Cost Adsorbent. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 56, p. 2136–2147, 2011.

FAN, S.; TANG, J.; WANG, Y.; et al. Biochar prepared from co-pyrolysis of municipal sewage sludge and tea waste for the adsorption of methylene blue from aqueous solutions : Kinetics , isotherm , thermodynamic and mechanism. **Journal of Molecular Liquids**, v. 220, p. 432–441, 2016.

FENG, W.; WU, G.; LI, L.; GUAN, N. Solvent-free selective photocatalytic oxidation of benzyl alcohol over modified TiO₂. **Green Chemistry**, v. 13, n. 11, p. 3265, 2011.

FLORES, S. O.; RIOS-BERNIJ, O.; VALENZUELA, M. A.; et al. Photocatalytic reduction of nitrobenzene over titanium dioxide: By-product identification and possible pathways. **Topics in Catalysis**, v. 44, n. 4, p. 507–511, 2007.

FRANK, S. N.; BARD, A. J. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solutions at TiO₂ powder. **Journal of the American Chemistry Society**, v. 99, n. 1, p. 303–304, 1976.

FRANK, S. N.; BARD, A. J. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide and sulfite in aqueous solutions at semiconductor powder. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 81, n. 15, p. 1484–1488, 1977.

FU, X.; CLARK, L. A.; YANG, Q.; ANDERSON, M. A. Enhanced Photocatalytic Performance of Titania-Based Binary Metal Oxides: $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ and $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$. **Environ. Sci. Technol.**, v. 30, n. 2, p. 647–653, 1996.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, v. 238, n. 5358, p. 37–38, 1972.

FUJISHIMA, A.; OOTSUKI, J.; YAMASHITA, T.; HAYAKAWA, S. Behavior of Tumor Cells on Photoexcited Semiconductor Surface. **Photomed. Photobiol.**, v. 8, p. 45–46, 1986.

FUJISHIMA, A.; ZHANG, X.; TRYK, D. A. TiO_2 photocatalysis and related surface phenomena. **Surface Science Reports**, v. 63, p. 515–582, 2008.

GAO, E.; WANG, W. Role of graphene on the surface chemical reactions of BiPO_4 -rGO with low OH-related defects. **Nanoscale**, v. 5, n. 22, p. 11248–56, 2013.

GIOLLI, C.; RIZZI, G.; SCRIVANI, A.; et al. Characterization of TiO_2 coatings prepared by a modified electric arc-physical vapour deposition system. **Surface & Coatings Technology**, v. 202, p. 13–22, 2007.

GLAZE, W.; KANG, J.-W.; CHAPIN, H. The chemistry of water treatment process involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. **Ozone Science & Engineering**, v. 9, p. 335–352, 1987.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. **Advances in Environmental Research**, v. 8, n. 3-4, p. 501–551, 2004.

GORAI, S.; GANGULI, D.; CHAUDHURI, S. Morphological control in solvothermal synthesis of copper sulphides on copper foil. **Materials Research Bulletin**, v. 42, n. 2, p. 345–353, 2007.

GRÄTZEL, M.; GR, M. Photoelectrochemical cells. **Nature**, v. 414, n. 6861, p. 338–344, 2001.

GRATZEL, M.; O'REGAN, B. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitised colloidal TiO_2 films. **Nature**, v. 354, p. 56–58, 1991.

GUDE, K.; GUN'KO, V. M.; BLITZ, J. P. Adsorption and photocatalytic decomposition of methylene blue on surface modified silica and silica-titania. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 325, n. 1-2, p. 17–20, 2008.

GUIBAL, E. Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review. **Separation and Purification Technology**, v. 38, n. 1, p. 43–74, 2004.

HAMALOĞLU, K. Ö.; ÇELEBI, B.; SAĞ, E.; TUNCEL, A. A new method for the synthesis of monodisperse-porous titania microbeads by using polymethacrylate microbeads as template. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 207, p. 17–26, 2015.

HAMEED, B. H.; EL-KHAIARY, M. I. Malachite green adsorption by rattan sawdust: Isotherm, kinetic and mechanism modeling. **Journal of Hazardous Materials**, v. 159, n. 2-3, p. 574–579, 2008.

HERRMANN, J. Heterogeneous photocatalysis : state of the art and present applications. **Topics in Catalysis**, v. 34, n. May, p. 49–65, 2005.

HIDALGO, M. C.; AGUILAR, M.; MAICU, M.; NAVÍO, J. A.; COLÓN, G. Hydrothermal preparation of highly photoactive TiO₂ nanoparticles. **Catalysis Today**, v. 129, n. 1-2 SPEC. ISS., p. 50–58, 2007.

HO, Y.; MALARVIZHI, R.; SULOCHANA, N. Equilibrium Isotherm Studies of Methylene Blue Adsorption onto Activated Carbon Prepared from *Delonix regia* Pods. **Journal of Environmental Protection Science**, v. 3, p. 111–116, 2009.

HO, Y. S.; PORTER, J. F.; MCKAY, G. Divalent Metal Ions Onto Peat : Copper , Nickel and Lead Single Component Systems. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 141, p. 1–33, 2002.

HOUAS, A.; LACHHEB, H.; KSIBI, M.; et al. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 31, n. 2, p. 145–157, 2001.

HU, J.; LIU, L.; XIAO, Z. Adsorptions of Cd(II) and methylene blue from aqueous solution by silica hybrid hollow spheres. **RSC Adv.**, v. 5, n. 83, p. 68092–68098, 2015.

HUANG, H.; ZHOU, J.; LIU, H.; ZHOU, Y.; FENG, Y. Selective photoreduction of nitrobenzene to aniline on TiO₂ nanoparticles modified with amino acid. **Journal of hazardous materials**, v. 178, n. 1-3, p. 994–8, 2010.

IMAMURA, K.; YOSHIKAWA, T.; HASHIMOTO, K.; KOMINAMI, H. Stoichiometric production of aminobenzenes and ketones by photocatalytic reduction of nitrobenzenes in secondary alcoholic suspension of titanium(IV) oxide under metal-free conditions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 134-135, p. 193–197, 2013.

ISMAIL, B.; TAJAMMUL, S.; AKRAM, S. Adsorption of methylene blue onto spinel magnesium aluminate nanoparticles: Adsorption isotherms, kinetic and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 219, p. 395–402, 2013.

JAROENWORALUCK, A.; PIJARN, N.; KOSACHAN, N.; STEVENS, R. Nanocomposite TiO₂-SiO₂ gel for UV absorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 181-182, p. 45–55, 2012.

JIANG, F.; ZHENG, Z.; XU, Z.; ZHENG, S. Preparation and characterization of SiO₂-pillared H₂Ti₄O₉ and its photocatalytic activity for methylene blue degradation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, n. 2-3, p. 1250–1256, 2009.

JUN, Y. W.; CASULA, M. F.; SIM, J. H.; et al. Surfactant-Assisted Elimination of a High Energy Facet as a Means of Controlling the Shapes of TiO₂ Nanocrystals. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, n. 51, p. 15981–15985, 2003.

KADIB, A. EL; MOLVINGER, K.; CACCIAGUERRA, T.; BOUSMINA, M.; BRUNEL, D. Chitosan templated synthesis of porous metal oxide microspheres with filamentary nanostructures. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 142, n. 1, p. 301–307, 2011.

- KAUSAR, A.; BHATTI, H. N.; MACKINNON, G. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the removal of U(VI) by low cost agricultural waste. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 111, p. 124–133, 2013.
- KIM, S. H.; NGO, H. H.; SHON, H. K.; VIGNESWARAN, S. Adsorption and photocatalysis kinetics of herbicide onto titanium oxide and powdered activated carbon. **Separation and Purification Technology**, v. 58, n. 3, p. 335–342, 2008.
- KIM, S. K.; CHANG, H.; CHO, K.; et al. Enhanced photocatalytic property of nanoporous TiO₂/SiO₂ micro-particles prepared by aerosol assisted co-assembly of nanoparticles. **Materials Letters**, v. 65, n. 21-22, p. 3330–3332, 2011.
- KITAMURA, Y.; OKINAKA, N.; SHIBAYAMA, T.; et al. Combustion synthesis of TiO₂ nanoparticles as photocatalyst. **Powder Technology**, v. 176, n. 2-3, p. 93–98, 2007.
- KOLEN'KO, Y. V.; GARSHEV, A. V.; CHURAGULOV, B. R.; et al. Photocatalytic activity of sol-gel derived titania converted into nanocrystalline powders by supercritical drying. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 172, n. 1, p. 19–26, 2005.
- KOMINAMI, H.; IWASAKI, S.; MAEDA, T.; et al. Photocatalytic Reduction of Nitrobenzene to Aniline in an Aqueous Suspension of Titanium(IV) Oxide Particles in the Presence of Oxalic Acid as a Hole Scavenger and Promotive Effect of Dioxygen in the System. **Chemistry Letters**, v. 38, n. 5, p. 410–411, 2009.
- KUHN, H. J.; BRASLAVSKY, S. E.; SCHMIDT, R. ORGANIC AND BIOMOLECULAR CHEMISTRY DIVISION * (IUPAC Technical Report) Chemical actinometry (IUPAC Technical Report). **Pure Applied Chemistry**, v. 76, n. 12, p. 2105–2146, 2004.
- KUMAR, K.-N. P.; KEIZER, K.; BURGGRAAF, A. J.; et al. Densification of nanostructured titania assisted by a phase transformation. **Nature**, v. 358, n. 6381, p. 48–51, 1992.
- LACHHEB, H.; AHMED, O.; HOUAS, A.; NOGIER, J. P. 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.
- LANDMANN, M.; RAULS, E.; SCHMIDT, W. G. The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂. **Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal**, v. 24, n. 19, p. 195503, 2012.
- LEE, J. H.; YANG, Y. S. Effect of hydrolysis conditions on morphology and phase content in the crystalline TiO₂ nanoparticles synthesized from aqueous TiCl₄ solution by precipitation. **Materials Chemistry and Physics**, v. 93, n. 1, p. 237–242, 2005.
- LEE, J. W.; OTHMAN, M. R.; EOM, Y.; et al. The effects of sonification and TiO₂ deposition on the micro-characteristics of the thermally treated SiO₂/TiO₂ spherical core-shell particles for photo-catalysis of methyl orange. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 116, n. 1-3, p. 561–568, 2008.
- LEE, J.-W.; KONG, S.; KIM, W.-S.; KIM, J. Preparation and characterization of SiO₂/TiO₂ core-shell particles with controlled shell thickness. **Materials Chemistry and Physics**, v. 106, n. 1, p. 39–44, 2007.

- LEE, S.; CHEN, Y. Nitrobenzene hydrogenation on Ni–P, Ni–B and Ni–P–B ultrafine materials. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 152, p. 213–223, 2000.
- LI, C. J.; XU, G. R.; ZHANG, B.; GONG, J. R. High selectivity in visible-light-driven partial photocatalytic oxidation of benzyl alcohol into benzaldehyde over single-crystalline rutile TiO₂ nanorods. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 115-116, p. 201–208, 2012.
- LI, G.; BAI, R.; ZHAO, X. S. Coating of TiO₂ thin films on the surface of SiO₂ microspheres: toward industrial photocatalysis. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 21, p. 8228–8232, 2008.
- LI, H.; ZHAO, Q.; WAN, Y.; DAI, W.; QIAO, M. Self-assembly of mesoporous Ni-B amorphous alloy catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 244, n. 2, p. 251–254, 2006.
- LI, W.; LI, D.; ZHANG, W.; et al. Microwave Synthesis of Zn x Cd 1– x S Nanorods and Their Photocatalytic Activity under Visible Light. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 5, p. 2154–2159, 2010.
- LINSEBIGLER, A. L.; LU, G.; YATES, J. T. Photocatalysis on TiO₂ surfaces: Principles, mechanisms, and selected results. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 3, p. 735–758, 1995.
- LIU, H.; DU, Y.; YANG, J.; ZHU, H. Structural characterization and antimicrobial activity of chitosan/betaine derivative complex. **Carbohydrate Polymers**, v. 55, p. 291–297, 2004.
- LIU, S.; YU, J.; JARONIEC, M. Tunable photocatalytic selectivity of hollow TiO₂ microspheres composed of anatase polyhedra with exposed {001} facets. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n. 34, p. 11914–11916, 2010.
- LLANO, B.; RESTREPO, G.; MARÍN, J. M.; NAVÍO, J. A.; HIDALGO, M. C. Characterisation and photocatalytic properties of titania–silica mixed oxides doped with Ag and Pt. **Applied Catalysis A: General**, v. 387, n. 1-2, p. 135–140, 2010.
- LODDO, V.; MARCÌ, G.; MARTÍN, C.; 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.
- LUTTRELL, T.; HALPEGAMAGE, S.; TAO, J.; et al. Why is anatase a better photocatalyst than rutile? Model studies on epitaxial TiO₂ films. **Scientific reports**, v. 4, p. 4043, 2014.
- MACWAN, D. P.; DAVE, P. N.; CHATURVEDI, S. A review on nano-TiO₂ sol–gel type syntheses and its applications. **Journal of Materials Science**, v. 46, n. 11, p. 3669–3686, 2011.
- MAHESH, K. P. O.; KUO, D.-H.; HUANG, B.-R. Facile synthesis of heterostructured Ag-deposited SiO₂@TiO₂ composite spheres with enhanced catalytic activity towards the photodegradation of AB 1 dye. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 396, p. 290–296, 2015.

- MARUGÁN, J.; LÓPEZ-MUÑOZ, M.-J. M.-J.; GRIEKEN, R. VAN; AGUADO, J. Photocatalytic Decolorization and Mineralization of Dyes with Nanocrystalline TiO₂/SiO₂ Materials. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 46, n. 101, p. 7605–7610, 2007.
- MATOS, J.; GARCÍA, A.; PARK, S. E. Ti-containing mesoporous silica for methylene blue photodegradation. **Applied Catalysis A: General**, v. 393, n. 1-2, p. 359–366, 2011.
- MATSUNAGA, T.; TOMODA, R.; NAKAJIMA, T.; WAKE, H. Photoelectrochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders. **FEMS Microbiology Letters**, v. 29, n. 1, p. 211–214, 1985.
- MOHAMED, R. M.; KADI, M. W. Green synthesis of aniline by phosphorus-doped titanium dioxide polymorphs. **Ceramics International**, v. 40, n. 5, p. 6597–6604, 2014.
- MORO, C. C. Nanotubos de TiO₂ dopados com nitrogênio: comparação das atividades fotocatalíticas de materiais obtidos através de diferentes técnicas. **Química Nova**, v. 35, n. 8, p. 1560–1565, 2012.
- MOUNIR, B.; PONS, M. N.; ZAHRAA, O.; YAACOUBI, A.; BENHAMMOU, A. Discoloration of a red cationic dye by supported TiO₂ photocatalysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 148, n. 3, p. 513–520, 2007.
- NAGAVENI, K.; HEGDE, M. S.; RAVISHANKAR, N.; SUBBANNA, G. N.; MADRAS, G. Synthesis and structure of nanocrystalline TiO₂ with lower band gap showing high photocatalytic activity. **Langmuir**, v. 20, n. 7, p. 2900–2907, 2004.
- NAKATA, K.; FUJISHIMA, A. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 13, n. 3, p. 169–189, 2012.
- NAVROTSKY, A.; KLEPPA, O. J. Enthalpy of the Anatase-Rutile Transformation. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 50, n. 11, p. 626–626, 1967.
- NEPPOLIAN, B.; CHOI, H. C.; SAKTHIVEL, S. Solar / UV-induced photocatalytic degradation of three commercial textile dyes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 89, p. 303–317, 2002.
- OJA, I.; MERE, A.; KRUNKS, M.; et al. Structural and electrical characterization of TiO₂ films grown by spray pyrolysis. **Thin Solid Films**, v. 515, n. 2 SPEC. ISS., p. 674–677, 2006.
- OLLIS, D. F. Kinetics of liquid phase photocatalyzed reactions: An illuminating approach. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 6, p. 2439–2444, 2005.
- PALMISANO, G.; AUGUGLIARO, V.; PAGLIARO, M.; PALMISANO, L. Photocatalysis: a promising route for 21st century organic chemistry. **Chemical Communications**, , n. 33, p. 3425, 2007.
- PALMISANO, G.; YURDAKAL, S.; AUGUGLIARO, V.; LODDO, V.; PALMISANO, L. Photocatalytic selective oxidation of 4-methoxybenzyl alcohol to aldehyde in aqueous suspension of home-prepared titanium dioxide catalyst. **Advanced Synthesis and Catalysis**, v. 349, n. 6, p. 964–970, 2007.

PARK, H.; CHOI, W. Photocatalytic conversion of benzene to phenol using modified TiO₂ and polyoxometalates. **Catalysis Today**, v. 101, n. 3-4, p. 291–297, 2005.

PARK, H.; PARK, Y.; KIM, W.; CHOI, W. Surface modification of TiO₂ photocatalyst for environmental applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 15, n. 1, p. 1–20, 2013.

PILLAI, U. R.; SAHLE-DEMESSIE, E. Oxidation of alcohols over Fe³⁺/montmorillonite-K10 using hydrogen peroxide. **Applied Catalysis A: General**, v. 245, n. 1, p. 103–109, 2003.

PREETHI, T.; ABARNA, B.; RAJARAJESWARI, G. R. Influence of chitosan–PEG binary template on the crystallite characteristics of sol–gel synthesized mesoporous nano-titania photocatalyst. **Applied Surface Science**, v. 317, p. 90–97, 2014.

PRUDEN, A.; OLLIS, D. F. Photoassisted Heterogeneous Catalysis : The Degradation of Trichloroethylene in Water. **Journal of Catalysis**, v. 82, p. 404–417, 1983.

QUSTI, A. H.; MOHAMED, R. M.; ABDEL SALAM, M. Photocatalytic synthesis of aniline from nitrobenzene using Ag-reduced graphene oxide nanocomposite. **Ceramics International**, v. 40, n. 4, p. 5539–5546, 2014.

RECK, E.; RICHARDS, M. TiO₂ manufacture and life cycle analysis. **Pigment & Resin Technology**, v. 28, n. 3, p. 149–157, 1999.

REICHENBERG, D. Properties of Ion Exchange Resins in Relation to their Structure. III. Kinetics of Exchange. **Journal of American Chemical Society**, v. 75, n. 3, p. 589–597, 1953.

ROBERT, D.; PARRA, S.; PULGARIN, C.; KRZTON, A.; WEBER, J. V. Chemisorption of phenols and acids on TiO₂ surface. **Applied Surface Science**, v. 167, p. 51–58, 2000.

SAAD, N.; AL-MAWLA, M.; MOUBARAK, E.; AL-GHOUL, M.; EL-RASSY, H. Surface-functionalized silica aerogels and alcogels for methylene blue adsorption. **RSC Advances**, v. 5, n. 2, p. 6111–6122, 2015.

SALGADO, B. C. B.; VALENTINI, A. Síntese e Desempenho Fotocatalítico de Esferas Macroporosas de Sílica Revestidas com Dióxido de Titânio. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. Xx, p. 2291–2310, 2015.

SANKAPAL, B. R.; SARTALE, S. D.; LUX-STEINER, M. C.; ENNAOUI, A. Chemical and electrochemical synthesis of nanosized TiO₂ anatase for large-area photon conversion. **Comptes Rendus Chimie**, v. 9, n. 5-6, p. 702–707, 2006.

SCHRAUZER, G. N.; GUTH, T. D. Photolysis of Water and Photoreduction of Nitrogen on Titanium-Dioxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 99, n. 22, p. 7189–7193, 1977.

SERPONE, N.; DONDI, D.; ALBINI, A. Inorganic and organic UV filters: Their role and efficacy in sunscreens and suncare products. **Inorganica Chimica Acta**, v. 360, n. 3, p. 794–802, 2007.

SHIRAIISHI, Y.; TOGAWA, Y.; TSUKAMOTO, D.; TANAKA, S.; HIRAI, T. Highly Efficient and Selective Hydrogenation of Nitroaromatics on Photoactivated Rutile Titanium Dioxide. **ACS Catalysis**, v. 2, p. 2475–2481, 2012.

SINGHA, B.; DAS, S. K. Adsorptive removal of Cu(II) from aqueous solution and industrial effluent using natural/agricultural wastes. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 107, p. 97–106, 2013.

SIRIMAHACHAI, U.; NDIEGE, N.; CHANDRASEKHARAN, R.; WONGNAWA, S.; SHANNON, M. A. Nanosized TiO₂ particles decorated on SiO₂ spheres (TiO₂/SiO₂): synthesis and photocatalytic activities. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 56, n. 1, p. 53–60, 2010.

SO, W. W.; PARK, S. B.; KIM, K. J.; SHIN, C. H.; MOON, S. J. The crystalline phase stability of titania particles prepared at room temperature by the sol-gel method. **Journal of Materials Science**, v. 36, n. 17, p. 4299–4305, 2001.

SOMASHEKAR, D.; JOSEPH, R. Chitosanases - properties and applications: a review. **Bioresource Technology**, v. 55, p. 35–45, 1996.

SOUSA NETO, V. DE O.; CARVALHO, T. V.; HONORATO, S. B.; et al. Coconut bagasse treated by thiourea/ammonia solution for cadmium removal: Kinetics and adsorption equilibrium. **BioResources**, v. 7, n. 2, p. 1504–1524, 2012.

SPASIANO, D.; PILAR PRIETO RODRIGUEZ, L. DEL; OLLEROS, J. C.; et al. TiO₂/Cu(II) photocatalytic production of benzaldehyde from benzyl alcohol in solar pilot plant reactor. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 136-137, p. 56–63, 2013.

SUN, H.; WANG, C.; PANG, S.; et al. Photocatalytic TiO₂ films prepared by chemical vapor deposition at atmosphere pressure. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 354, n. 12-13, p. 1440–1443, 2008.

TSENG, W. J.; CHAO, P. S. Synthesis and photocatalysis of TiO₂ hollow spheres by a facile template-implantation route. **Ceramics International**, v. 39, n. 4, p. 3779–3787, 2013.

VELA, N.; MARTÍNEZ-MENCHÓN, M.; NAVARRO, G.; PÉREZ-LUCAS, G.; NAVARRO, S. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from groundwater by heterogeneous photocatalysis under natural sunlight. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 232, p. 32–40, 2012.

WANG, J.; YUAN, Z.; NIE, R.; HOU, Z.; ZHENG, X. Hydrogenation of nitrobenzene to aniline over silica gel supported nickel catalysts. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 10, p. 4664–4669, 2010.

WANG, J.; ZHAO, G.; ZHANG, Z.; et al. Investigation on degradation of azo fuchsine using visible light in the presence of heat-treated anatase TiO₂ powder. **Dyes and Pigments**, v. 75, n. 2, p. 335–343, 2007.

WANG, R.; HASHIMOTO, K.; FUJISHIMA, A.; CHIKUNI, M. Light-Induced Amphiphilic Surfaces. **Nature**, v. 388, n. July 1997, p. 431–432, 1997.

- WANG, Y.; LI, B.; ZHOU, Y.; JIA, D. Chitosan-induced synthesis of magnetite nanoparticles via iron ions assembly. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 19, n. April, p. 1256–1261, 2008.
- WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. **Journal of the Sanitary Engineering Division**, v. 89, n. 2, p. 31–60, 1963.
- WEN, J.; LI, X.; LIU, W.; et al. Photocatalysis fundamentals and surface modification of TiO₂ nanomaterials. **Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis**, v. 36, n. 12, p. 2049–2070, 2015.
- WEN, P.; ITOH, H.; TANG, W.; FENG, Q. Single nanocrystals of anatase-type TiO₂ prepared from layered titanate nanosheets: Formation mechanism and characterization of surface properties. **Langmuir**, v. 23, n. 23, p. 11782–11790, 2007.
- WILHELM, P.; STEPHAN, D. Photodegradation of rhodamine B in aqueous solution via SiO₂/TiO₂ nano-spheres. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 185, n. 1, p. 19–25, 2007.
- XIAO, G.; SU, H.; TAN, T. Synthesis of core–shell bioaffinity chitosan–TiO₂ composite and its environmental applications. **Journal of Hazardous Materials**, v. 283, p. 888–896, 2015.
- XIAO, X.; JIANG, J.; ZHANG, L. Applied Catalysis B : Environmental Selective oxidation of benzyl alcohol into benzaldehyde over semiconductors under visible light : The case of Bi₁₂O₁₇Cl₂ nanobelts. “**Applied Catalysis B, Environmental**,” v. 142-143, p. 487–493, 2013.
- XIE, M.; DAI, X.; MENG, S.; FU, X.; CHEN, S. Selective oxidation of aromatic alcohols to corresponding aromatic aldehydes using In₂S₃ microsphere catalyst under visible light irradiation. **Chemical Engineering Journal**, v. 245, p. 107–116, 2014.
- XIN, Y.; LIU, H.; HAN, L.; ZHOU, Y. Comparative study of photocatalytic and photoelectrocatalytic properties ofalachlor using different morphology TiO₂/Ti photoelectrodes. **Journal of hazardous materials**, v. 192, n. 3, p. 1812–1818, 2011.
- XU, T.; CAI, Y.; SHEA, K. E. O. Adsorption and Photocatalyzed Oxidation of Methylated Arsenic Species in TiO Suspensions. **Environmental Science Technology**, v. 41, n. 15, p. 5471–5477, 2007.
- 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.
- YANG, J.; CHEN, C.; JI, H.; MA, W.; ZHAO, J. Mechanism of TiO₂ -Assisted Photocatalytic Degradation of Dyes under Visible Irradiation : Photoelectrocatalytic Study by TiO₂ -Film Electrodes. **J. Phys. Chem. B**, v. 109, p. 21900–21907, 2005.
- YANG, J.; TIAN, F.; WANG, Z.; et al. Effect of Chitosan MolecularWeight and Deacetylation Degree on Hemostasis. **Journal of biomedical materials research. Part B, Applied biomaterials**, v. 84B, n. 1, p. 131–137, 2008.

- ZANJANCHI, M. A.; GOLMOJDEH, H.; ARVAND, M. Enhanced adsorptive and photocatalytic achievements in removal of methylene blue by incorporating tungstophosphoric acid-TiO₂ into MCM-41. **Journal of Hazardous Materials**, v. 169, n. 1-3, p. 233–239, 2009.
- ZHANG, G.; YI, J.; SHIM, J.; LEE, J.; CHOI, W. Photocatalytic hydroxylation of benzene to phenol over titanium oxide entrapped into hydrophobically modified siliceous foam. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 102, n. 1-2, p. 132–139, 2011.
- ZHANG, J.; ZHOU, P.; LIU, J.; YU, J. New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO₂. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 16, n. 38, p. 20382–20386, 2014.
- ZHANG, L.; XING, Z.; ZHANG, H.; LI, Z.; WU, X. High thermostable ordered mesoporous SiO₂ – TiO₂ coated circulating-bed biofilm reactor for unpredictable photocatalytic and biocatalytic performance. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 180, p. 521–529, 2016.
- ZHANG, M.; WANG, Q.; CHEN, C.; et al. Oxygen atom transfer in the photocatalytic oxidation of alcohols by TiO₂: Oxygen isotope studies. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 48, n. 33, p. 6081–6084, 2009.
- ZHENG, X.; LI, D.; LI, X.; et al. Photoelectrocatalytic degradation of rhodamine B on TiO₂ photonic crystals. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 29, p. 15299–15306, 2014.
- ZHENG, Z.; HUANG, B.; QIN, X.; ZHANG, X.; DAI, Y. Strategic synthesis of hierarchical TiO₂ microspheres with enhanced photocatalytic activity. **Chemistry - A European Journal**, v. 16, n. 37, p. 11266–11270, 2010.
- ZHIYONG, Y.; LAUB, D.; BENSIMON, M.; KIWI, J. Flexible polymer TiO₂ modified film photocatalysts active in the photodegradation of azo-dyes in solution. **Inorganica Chimica Acta**, v. 361, n. 3, p. 589–594, 2008.
- ZHONG, J.; WANG, J.; TAO, L.; et al. Photocatalytic degradation of gaseous benzene over TiO₂/Sr₂CeO₄: Kinetic model and degradation mechanisms. **Journal of Hazardous Materials**, v. 139, n. 2, p. 323–331, 2007.
- ZHOU, H.; QU, Y.; ZEID, T.; DUAN, X. Towards highly efficient photocatalysts using semiconductor nanoarchitectures. **Energy & Environmental Science**, v. 5, n. 5, p. 6732, 2012.