

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**“Nanopartículas de Pt-TiO<sub>2</sub> com propriedades catalíticas e fotocatalíticas”**

**Adriano Cesar Rabelo**

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de DOUTOR EM CIÊNCIAS, área de concentração: Físico-Química.

**Orientador: Ernesto Chaves Pereira**

**\* bolsista CNPq**

**São Carlos - SP**

**2013**

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

R114np Rabelo, Adriano Cesar.  
Nanopartículas de Pt-TiO<sub>2</sub> com propriedades catalíticas e fotocatalíticas / Adriano Cesar Rabelo. -- São Carlos : UFSCar, 2013.  
60 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2013.

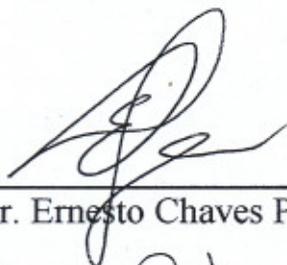
1. Catálise. 2. Fotocatálise. 3. Corantes. 4. Metila. 5. Platina. 6. Óxido de titânio. I. Título.

CDD: 541.395 (20<sup>a</sup>)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Departamento de Química  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
Curso de Doutorado

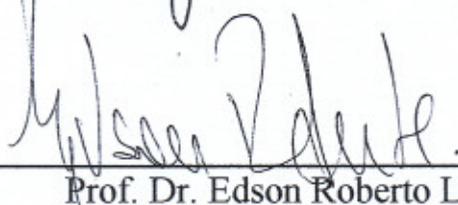
---

*Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de tese de doutorado do candidato Adriano Cesar Rabelo, realizada em 24 de abril de 2013:*



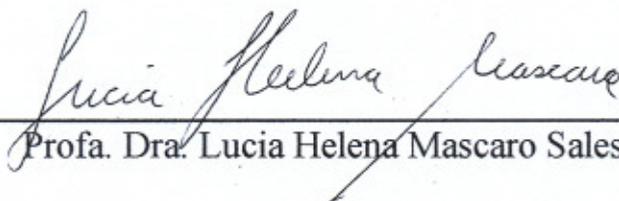
---

Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira de Souza



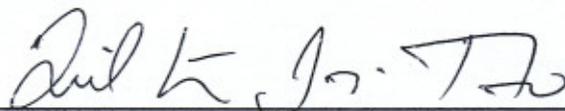
---

Prof. Dr. Edson Roberto Leite



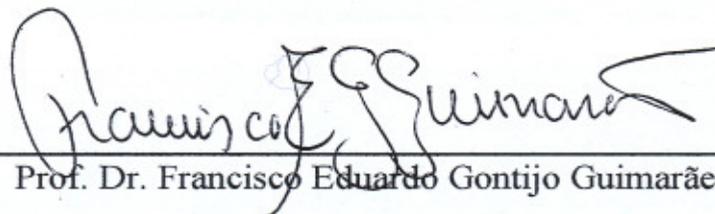
---

Profa. Dra. Lucia Helena Mascaro Sales



---

Prof. Dr. Ailton José Terezo



---

Prof. Dr. Francisco Eduardo Gontijo Guimarães

## **Agradecimentos**

-Gostaria de agradecer ao professor Ernesto pela orientação no doutorado, pelas discussões científicas e pelos conselhos em relação a minha vida profissional.

-Gostaria de agradecer também aos professores Elson Longo, Edson Roberto Leite e Ana Flávia Nogueira por terem disponibilizado seus laboratórios para alguns experimentos, além da atenção no esclarecimento de minhas dúvidas.

-Aos amigos de laboratório pelas discussões, ajudas e paciência.

-Ao CNPq e à Capes pela bolsa de doutorado.

-Ao departamento de química

## Índice de tabelas

TABELA 1: Descrição das amostras preparadas.....	28
TABELA 2: Tempo de retenção e peso molecular das espécies presentes no meio reacional para os dois catalisadores utilizados.....	40
TABELA 3: Íons característicos no espectro MS/MS do AM e dos produtos de reação.....	41
TABELA 4: Parâmetros quantitativos da análise de raios-X e BET.....	45
TABELA 5: Constante de velocidade absoluta, $k$ , normalizada pela massa de platina, $k_m$ , área superficial, $k_s$ , massa de platina e área superficial, $k_{ms}$ .....	48

## Índice de Figuras

FIGURA 1: Ilustração da nano-pilha formada no compósito de plaitna e $\text{TiO}_2$ .....	10
FIGURA 2: Ilustração do efeito NEMCA.....	11
FIGURA 3: Ilustração do efeito de forte interação entre o metal e o suporte.....	13
FIGURA 4: Catálise sob luz solar com as diversas amostras de $\text{TiO}_2$ modificado. $\diamond$ Pt- $\text{TiO}_2$ 20 % , x P25, o $\text{TiO}_2$ :Nb 0,05 %, $\square$ $\text{TiO}_2$ :Ag 0.05%, $\blacktriangle$ $\text{TiO}_2$ :Ce 0,5 %, $\blacktriangledown$ $\text{TiO}_2$ :Ce 1%.....	31
FIGURA 5: Variação do Espectro UV-Vis para P25 (a) e Pt- $\text{TiO}_2$ (b) sob radiação AM 1.5G em tempos 1, 2 e 3 h.....	32
FIGURA 6: Variação do espectro do alaranjado de metila entre 0 e 60 min para os fotocatalisadores Pt- $\text{TiO}_2$ (a) e $\text{TiO}_2$ (b) sob radiação UV.....	33
FIGURA 7: Variação das bandas em 507 (a) e 340 nm (b) para $\circ$ Pt- $\text{TiO}_2$ , $\square$ $\text{TiO}_2$ e $\diamond$ P25 sob radiação UV. ....	34
FIGURA 8: $-\ln(C/C_0)$ dos diferentes catalisadores e radiações empregados. $\square$ Pt- $\text{TiO}_2$ , $\circ$ $\text{TiO}_2$ e $\diamond$ P25 (....) radiação UV (–) Simulador Solar AM1.5G. ....	35
FIGURA 9: Espectros da solução de AM sob radiação UV na (a) presença e (b) ausência de Pt obtidos durante 8 horas. ....	36
FIGURA 10: Variação da absorbância com o decorrer do tempo para as bandas em (a) 340 e 507 nm e (b) somente em 340 nm na presença + e ausência $\diamond$ de Pt sob radiação UV.....	37
FIGURA 11: Negativo do logaritmo da razão entre concentração e a concentração inicial para os catalisadores. $\square$ Pt- $\text{TiO}_2$ , $\circ$ $\text{TiO}_2$ , + Pt e $\diamond$ Sem catalisador sob radiação UV.....	38
FIGURA 12. Espectro UV-Vis da solução de alaranjado de metila após diferentes tempos de reação no escuro: a) Na presença de partículas de Pt- $\text{TiO}_2$ : — 0 min —o— 2min —□— 5min —△— 15min —◇— 60min. b) na presença de partículas de Pt: — 0 min —o— 30min —□— 120 min —△— 240 min —◇— 480 min.....	39
FIGURA 13: Estruturas propostas para os produtos de fragmentação do AM.....	40

FIGURA 14: Estruturas propostas para os produtos de reação do alaranjado de metila.....	41
FIGURA 15:Espectro UV-VIS dos diferentes produtos de reação gerados pelos dois tipos de catalisadores. —□— Pt-TiO <sub>2</sub> and —○— Pt.....	43
FIGURA 16: Mudanças na área cromatográfica para o AM e seus produtos de reação. a) Pt-TiO <sub>2</sub> e b) Pt. —◇— MO, —□— RP1, —○— RP2, —△— RP3.....	44
FIGURA 17: Difratoograma das amostras de a) Pt-TiO <sub>2</sub> ■ Anatase ● Pt e b) Pt.....	45
FIGURA 18: Imagens de microscopia eletrônica das amostra de Pt-TiO <sub>2</sub> .....	46
FIGURA 19: Curvas de cinética de primeira ordem. (□) Pt-TiO <sub>2</sub> and (o) Pt.....	48
FIGURA 20: Variação da constante de velocidade com a porcentagem molar de Pt.....	49

## RESUMO

NANOPARTÍCULAS DE Pt-TiO<sub>2</sub> COM PROPRIEDADES CATALÍTICAS E FOTOCATALÍTICAS. O presente trabalho tem como tema central a preparação e aplicação do compósito Pt-TiO<sub>2</sub> em catálise e fotocatalise. A preparação e aplicação deste compósito está descrita em diversos trabalhos na literatura. No entanto, não foi encontrado na literatura a preparação deste material pelo método de Pechini via queima direta da resina. Além disto, nenhum dos trabalhos presentes na literatura que empregaram este compósito na fotocatalise do alaranjado de metila identificaram qualquer reação deste composto na ausência de luz. Na primeira parte deste trabalho, um sistema binário composto de partículas de Pt e TiO<sub>2</sub> foi aplicado como fotocatalisador para degradação de alaranjado de metila sob condições de iluminação distintas: luz ultravioleta e solar AM 1.5G. Nestes experimentos de fotodegradação, o compósito Pt-TiO<sub>2</sub> não mostrou uma atividade maior quando comparado com o TiO<sub>2</sub> puro. Por outro lado, uma perda rápida de coloração foi observada quando Pt-TiO<sub>2</sub> foi empregado até mesmo quando a dispersão não era iluminada. Analisando o espectro de UV-Vis da solução após separada do catalisador observou-se que uma banda de absorção em 304 nm aumentava e depois permanecia constante. Isto chamou a atenção e foi objeto de estudo na segunda parte do trabalho. Nessa parte do trabalho, experimentos de catálise do alaranjado de metila foram realizados empregando Pt-TiO<sub>2</sub> e Pt pura na ausência de luz. A reação foi acompanhada por espectroscopia UV-Vis e por cromatografia de alta performance acoplada a um espectrômetro de massa. Os produtos da reação foram identificados e sua cinética de formação foi investigada. Analisando os dados, concluímos que a mesma reação química do alaranjado de metila em solução está ocorrendo, seja quando a Pt pura foi empregada seja quando o compósito foi empregado. A única diferença neste caso foi a velocidade das reações, que para o compósito foi 266 vezes maior. A constante de velocidade foi normalizada de diversas formas, para excluir efeitos de quantidade de platina e área superficial, e o menor valor de constante de velocidade, quando esta foi normalizada pela massa e pela área superficial, foi 12 vezes maior para o compósito. A quantidade de Pt empregada no compósito foi variada e um máximo de velocidade de reação ocorre quando a porcentagem molar de Pt foi de 20 %. A presença de um máximo na atividade catalítica conforme varia-se a porcentagem de Pt evidencia a participação dos dois materiais no processo. Apesar de o TiO<sub>2</sub> não apresentar nenhuma atividade catalítica quando empregado na forma pura.

## ABSTRACT

Pt-TiO<sub>2</sub> NANOPARTICLES WITH CATALYTIC AND PHOTOCATALYTIC PROPERTIES. In the first part of this work, a binary system composed of TiO<sub>2</sub> and Pt particles was used as photocatalyst for degradation of methyl orange under different lighting conditions: simulated sunlight and ultraviolet. In these experiments, the photodegradation over the composite Pt-TiO<sub>2</sub> did not show an increase in their activities compared to pure TiO<sub>2</sub>. Moreover, during the experiments, a rapid loss of color was observed when Pt-TiO<sub>2</sub> was employed before the reaction to be illuminated. The analysis of UV-Vis spectrum showed that one band at 304 nm increased and then remained constant. This caught our attention and was the object of study and the second part of the work. In the second part, catalysis experiments for methyl orange reaction were performed using Pt-TiO<sub>2</sub> and pure Pt in the absence of light. The reaction was followed by UV-Vis spectroscopy and by high performance liquid chromatography coupled to a mass spectrometer. The reaction products were identified as their kinetics of formation. Analyzing the data, we conclude that the same reaction is occurring when pure Pt or the composite was employed. The main difference in the reaction rates is that to composite it was 266 times greater. The rate constant was standardized in different ways to exclude effects of the platinum amount and surface area. The smaller of mass and area normalized value was 12 times higher for the composite. The quantity of Pt used was varied in the composite and maximum reaction rate occurs when the Pt molar percentage was 20%. The presence of a peak at catalytic activity when the Pt mass is altered demonstrates the involvement of both materials in the process.

## Sumário

1	Preâmbulo.....	1
2	Introdução.....	2
3	Definição e classificação da catálise.....	5
4	Catálise Heterogênea.....	5
4.1	Fundamentos da Catálise Heterogênea.....	6
4.1.1	Sítios ativos.....	6
	Catalisadores em substratos de alta área.....	10
4.2	Aplicações da catálise heterogênea na geração de hidrogênio.....	13
4.3	Aplicações da Platina como Catalisador.....	17
4.4	Fotocatálise.....	18
	Fundamentos da fotocatalise.....	18
4.4.1	Propriedades fotocatalíticas do TiO <sub>2</sub> .....	23
5	Compósitos de Pt-TiO <sub>2</sub> para aplicações em fotocatalise e catálise.....	26
6	Objetivos.....	26
7	Procedimento Experimental.....	28
7.1	Síntese das nanopartículas de TiO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> (dopado), Pt-TiO <sub>2</sub> e Pt.....	28
7.2	Difração de Raios-X.....	28
7.3	Área superficial por BET.....	29
7.4	Experimentos catalíticos.....	29
7.5	Experimentos de Fotocatálise.....	29
7.6	Detecção dos produtos.....	30
8	Resultados e Discussão.....	31

	xi
8.1 Fotocatálise do Alaranjado de Metila.....	31
8.2 Catálise do Alaranjado de Metila.....	39
9 Conclusões Finais.....	51
10 Propostas Futuras.....	52
11 Referências Bibliográficas.....	53

# 1 Preâmbulo

Na primeira etapa desta tese, será descrito o uso da catálise heterogênea na remediação e prevenção da contaminação do meio ambiente. Também será abordado o uso da catálise heterogênea para conversão e armazenamento de energia. Na parte de remediação tem-se como principal técnica de remoção de poluentes, a fotocatalise. Já na parte de prevenção da contaminação do meio ambiente, a fotocatalise também tem um papel importante no tratamento de efluentes industriais líquidos ou gasosos.

Além da remoção de poluentes, a catálise heterogênea possibilita construir plantas industriais mais eficientes e pode ser empregada também na produção de combustíveis amigáveis ao meio ambiente.

Depois desta descrição inicial, será feita uma abordagem dos conceitos e fundamentos da catálise. Dentro desta seção uma atenção maior será dada a catálise heterogênea e a fotocatalise, uma vez que, os resultados farão uso destes conceitos.

Após isto serão apresentados os resultados que estão divididos em duas partes. A primeira são as medidas da velocidade de fotodegradação do alaranjado de metila para diversos catalisadores sob luz solar e ultra-violeta. A segunda trata das medidas de velocidade e identificação da reação do alaranjado de metila pelo composto Pt-TiO<sub>2</sub>.

## 2 Introdução

As atuais exigências energéticas e ambientais estão forçando cada vez mais o tratamento e diminuição do volume de efluentes assim como a otimização do consumo de energia. Sendo assim surgem três frentes de pesquisa. A primeira busca remediar o meio ambiente, a segunda visa evitar que os poluentes continuem sendo despejados no meio ambiente. Já a terceira tem como propósito otimizar a conversão e o consumo de energia.

No ar os processos são mais dinâmicos e a radiação solar exerce um papel crucial na remoção dos poluentes. Gases como os óxidos de nitrogênio, enxofre e o monóxido de carbono são rapidamente removidos após o corte na emissão. Isto ocorre devido a alta reatividade destes gases. Além destes gases, é particularmente preocupante a poluição do ar por materiais particulados. Backes et al.<sup>1</sup> encontraram correlações empíricas entre a mortalidade infantil e a taxa de nascimento prematuros com a concentração de material particulado bem como de gases poluentes como o SO<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> e O<sub>3</sub>.

Em ambientes aquáticos, quando se trata de rios e lagos, o processo de descontaminação pode ser feito via bactérias e/ou processos oxidativos avançados. Já quando se trata de mares pouco se pode fazer. Como consequência da contaminação de rios tem sido observado esta contaminação pode se estender pelos rios e mares onde estes corpos d'água desaguam. Hillebrand e Nolting<sup>2</sup> encontraram os chamados “*Poluentes Orgânicos Persistentes*” em concentrações da ordem de ng L<sup>-1</sup> em mar aberto. Considerando o volume de diluição do oceano e que estes compostos tiveram origem nos rios, a concentração destes deve chegar em níveis elevados nas proximidades do primeiro contato de tais compostos com as águas naturais.

Um grande problema apontado por Wurl e Obbard<sup>3</sup> é que estes compostos se acumulam na interface ar/água ao longo do oceano. Esta camada com espessura entre 1 e 1000 μm é um ambiente único para toda vida marinha, pois nela se desenvolvem diversos tipos de micro-organismos, larvas e ovos de peixes. A diferença de concentração entre o seio do oceano e a micro-camada chega a ser de 500 vezes. Além disto, é nesta interface que se estabelece a troca gasosa entre a atmosfera e as águas marinhas. Outra evidência de que os compostos decorrentes das atividades humanas tem alcançado águas marinhas é a presença de organo-clorados em vidas marinhas. Isto foi comprovado pelos estudos de Keller e Harms<sup>4</sup> que encontraram tais compostos no sangue e na gordura de tartarugas marinhas.

Por último temos a descontaminação do solo. Uma das vantagens neste caso é que as regiões contaminadas podem ser isoladas por barreiras que impedem seu crescimento.

Isto é impossível no ar e muito ineficiente em ambientes aquáticos. Cunningham<sup>5</sup> afirma em sua revisão que bilhões de dólares são gastos anualmente com tratamento de solos contaminados decorrente das atividades industriais. Uma das grandes preocupações com a contaminação do solo é que, como consequência desta, pode ocorrer a contaminação das águas subterrâneas. A tecnologia mais empregada para remoção de compostos orgânicos do solo é a remoção deste solo seguido da incineração e reaterramento, porém, este processo apresenta um custo elevado. Tecnologias alternativas como fito-remediação<sup>5</sup> e foto-fenton<sup>6</sup> tem sido propostas como alternativa aos métodos tradicionais.

Portanto percebe-se que a remediação do meio ambiente é um processo complexo e caro, principalmente quando se trata do solo e dos ambientes aquáticos. Logo, a segunda frente de pesquisa, que age na remoção dos poluentes antes que eles sejam lançados no meio, acaba por ser a medida altamente recomendável e que, frequentemente, esbarra na inadequação das leis para esta finalidade.

No âmbito de armazenamento e conversão de energia a situação se encontra ainda pior<sup>7</sup>. Atualmente, 80 % da energia mundial tem como fonte os combustíveis fósseis. Além disso, a demanda de energia deve aumentar uma ordem de magnitude até 2050 e como consequência direta, o aumento na emissão de poluentes tende a agravar ainda mais as complicações ambientais decorrentes do uso deste tipo de fonte de energia.<sup>8,9</sup> Em meio à estas complicações, devem ser destacados ainda o efeito estufa, a chuva ácida e a degradação da camada de ozônio<sup>8</sup> os quais são também consequência do uso de combustíveis fósseis. Diante deste cenário, vêm se configurando uma mudança de postura no sentido de buscar fontes de energias alternativas aos combustíveis fósseis. Até recentemente o custo das energias alternativas era apontado como a maior barreira de sua disseminação. Porém, com o início das aplicações destes sistemas em escala comercial o custo de produção dos mesmos tem caído significativamente com o decorrer dos anos, tornando a tecnologia cada vez mais promissora. Com isto, a atual implementação de fontes alternativas e renováveis de energia tem como principal barreira não mais a redução do seu custo, mas sim contornar o problema das flutuações na fonte e na demanda de energia<sup>10-12</sup>.

Uma das fontes de energia alternativa emergente mais promissora e disseminada atualmente é a eólica<sup>13</sup>. No entanto, as flutuações na velocidade do vento tem sido ainda um problema a ser superado. Uma outra forma de se gerar energia elétrica de forma sustentável é o uso das células fotovoltaicas, que também se deparam com o mesmo problema de flutuações na fonte e na demanda. Isto ocorre uma vez que nos períodos noturnos há

consumo de energia, porém não há radiação solar disponível para efetuar a conversão. Sendo assim uma crescente busca por novas formas de armazenamento de energia e melhora nas já existentes tem ocorrido.

Os sistemas de armazenamento de energia são divididos em duas classes conforme a capacidade de descarga. Nos de curto período de descarga temos os capacitores, supercapacitores, flywheels e supercondutores magnéticos. Já na classe de longo períodos de descarga temos bombeamento de água, ar comprimido, baterias e estoque de hidrogênio ou outros combustíveis<sup>13</sup>.

Nos últimos anos, as principais formas de armazenamento de energia empregadas no mundo tem sido a de ar comprimido ou bombeamento de água, sendo esta última, responsável pelo armazenamento de *c.a.* 3 %, (72,5 GW) da energia mundial produzida. Esta forma de armazenamento apresenta um enorme tempo de descarga dependendo apenas do tamanho do reservatório. Além do mais, suas eficiências são elevadas apresentando valores entre 65-85 %<sup>10</sup>. No entanto, suas instalações exigem um elevado investimento inicial, além do fato de que seus reservatórios de água requerem inundações de extensas áreas que devem ser previamente desmatadas, o que também tem um impacto ao meio ambiente.

Dentre os sistemas de armazenamento alternativos ao bombeamento de água e ar comprimido uma das mais promissoras do ponto de vista ambiental é a estocagem de hidrogênio<sup>14</sup>. Uma vez que a extração de energia desta molécula durante os períodos onde a oferta é menor que a demanda gera apenas água como produto. A produção de H<sub>2</sub> pode ser feita via eletroquímica<sup>15</sup>, fotoquímica<sup>16</sup>, fotoeletroquímica<sup>17-19</sup> ou química<sup>20,21</sup>.

Com isto percebe-se que a catálise pode ser empregada em diversos campos relacionados ao desenvolvimento sustentável e nas próximas seções, seus conceitos e suas aplicações serão abordados de forma mais detalhada.

### 3 Definição e classificação da catálise

Segundo Roberts<sup>22</sup> o nascimento da catálise ocorreu por volta de 1835 com os experimentos de Berzelius e o desenvolvimento dos seus conceitos e da sua definição deu-se desta época até 1900, principalmente pelas revisões publicadas por Faraday. Neste sentido, a primeira definição de catalisador foi proposta por Ostwald, em 1895, como sendo uma substância que muda a velocidade de uma reação sem alterar fatores termodinâmicos como as variações de energia livre, entalpia ou entropia<sup>22</sup>.

Ao longo do desenvolvimento da catálise, convencionou-se em dividir a catálise em três grandes grupos: homogênea, enzimática e heterogênea. Do ponto de vista de classificação da matéria<sup>23</sup>, a enzimática seria um tipo de catálise heterogênea uma vez que as enzimas se encontram na forma de dispersão e não de solução. A catálise homogênea tem sido uma das mais empregadas na indústria química e sua substituição pela catálise heterogênea tem sido tentada deste então. Neste trabalho, será utilizado a catálise heterogênea no desenvolvimento do trabalho experimental e, por esta razão, alguns conceitos e definições são delineados no texto seguinte.

### 4 Catálise Heterogênea

Como foi mencionado, a diferença entre esta forma de catálise e a homogênea é que o catalisador se encontra numa fase diferente da fase dos reagentes<sup>24</sup>. O fato de se encontrar em uma fase diferente leva a catálise heterogênea a ter especificidades que podem ser positivas ou negativas. Como desvantagem pode-se citar a influência do processo de transporte de massa na velocidade da reação, isto é, o reagente deve ser transportado desde o seio da solução até a superfície da partícula. Por outro lado, pode-se descrever como vantagem a facilidade em separar o catalisador do meio reacional, o que por sua vez, diminui o número de passos no processo químico levando a um decréscimo no custo e no volume de efluentes gerados no mesmo.

Segundo Zaera<sup>25</sup> apesar de a catálise heterogênea ser uma das primeiras formas de catálise estudadas e ser empregada em um grande número de processos tecnológicos, há ainda diversos problemas que não foram contornados em importantes processos químicos. Podem ser citados como exemplo disto a hidrogenação, craqueamento e reforma de hidrocarbonetos. Além destes ainda há novas aplicações que terão um longo caminho de desenvolvimento tais como: epoxidação de olefinas e oxidação parcial de compostos orgânicos. Dentre os principais problemas estão a alta temperatura de operação, baixa seletividade e rendimento. Por estas razões, desenvolver catalisadores que atendam estas

exigências é um desafio para os cientistas desta área<sup>25</sup>.

Enfim a catálise heterogênea pode ser aplicada em diversos campos da química. No entanto, ainda falta muito para a substituição da catálise homogênea pela heterogênea, a qual é ambientalmente mais amigável. Desde um ponto de vista fundamental, a contribuição da ciência de superfícies para a catálise heterogênea levaram ao desenvolvimento de catalisadores mais seletivos, eficazes e estáveis<sup>25</sup>.

## 4.1 Fundamentos da Catálise Heterogênea

Atualmente os estudos fundamentais em catálise buscam resolver o problema da tão chamada “pressure and material gap”<sup>26-29</sup>. Segundo Zaera a catálise é um antigo campo da química mas que ainda está muito distantes de estar desenvolvida. Conforme o descrito nesta revisão estamos em um grande momento desta área da ciência, onde os catalisadores não serão mais preparados pelos antigos procedimentos, mas sim por um novo conjunto de técnicas e novos procedimentos que permitirão preparar um material atômicamente planejado. Neste sentido, é expressiva a contribuição da ciência de superfície para a catálise. No entanto, tais estudos são realizados utilizando técnicas de alto vácuo. Desta forma, ainda há a chamada lacuna de pressão entre as condições em que o material foi estudado e aquelas onde é de fato aplicado<sup>30</sup>.

### 4.1.1 Sítios ativos

O conceito de sítio ativo foi descrito por Taylor<sup>31,32</sup> que, após verificar a dependência entre a estrutura do reagente e o local da superfície onde ele se adsorve, comparando catalisadores iguais, confirmou a existência de locais preferenciais para a adsorção de cada espécie química, dando a eles esta denominação<sup>33</sup>.

Com o desenvolvimento da ciência de superfícies e das técnicas de caracterização de materiais, a existência dos sítios ativos e sua estrutura ficou mais nítida. Desta forma a fronteira entre o mecanismo da catálise heterogênea e o da catálise enzimática, onde a natureza e estrutura do sítio ativo é bem definida, começa a ficar cada vez mais tênue. Uma grande evidência da existência do sítio ativo e da proximidade entre catálise enzimática e catálise heterogênea deu-se quando foi observado que na enzima nitrogenase, a dissociação da molécula de  $N_2$  ocorria sobre exatamente sete átomos de ferro presentes num cluster de Fe-S. A proximidade com a catálise heterogênea se dá porque já era de conhecimento prévio que a dissociação da molécula de  $N_2$  ocorria sobre metais como ferro, rutênio e rênio com número de coordenação justamente sete<sup>34-38</sup>.

Para se ter noção da complexidade dos sistemas catalíticos, nos estudos iniciais desta área, era de se esperar que, para uma reação cuja velocidade é determinada por um único passo, a estrutura do sítio ativo fosse mais simples de ser determinada. Porém, até mesmo nestes casos ainda há certas complicações, como a reestruturação da superfície do catalisador conforme a reação vai ocorrendo. Nesta reestruturação, átomos da superfície se movimentam e a disposição deles nesta superfície é completamente alterada. Isto ocorre mesmo para reações simples como a hidrogenação do eteno ou síntese da amônia<sup>39,40</sup>. Como há a necessidade da reestruturação da superfície do catalisador, dependendo do adsorbato e sabendo que quanto menor for uma rede de átomos mais fácil é a movimentação deste átomos dentro desta rede, é extremamente vantajoso utilizar partículas pequenas como catalisadores. Com isto entendemos o motivo de catalisadores nanométricos serem tão eficazes. Além disto, temos grandes variações na atividade catalítica conforme se altera a distribuição e a forma destas nanopartículas.

Apesar do desenvolvimento da ciência de superfícies e suas aplicações na catálise heterogênea ainda há muito que ser feito, uma vez que conforme Stipe<sup>41</sup>, muito pouco se sabe sobre processos como a adsorção e dissociação de uma simples molécula como a de O<sub>2</sub>. Neste trabalho os autores afirmam que até temperaturas de 90 K as moléculas de O<sub>2</sub> adsorvem sobre sítios ativos presentes nos terraços. Quando temperaturas acima de 90 K são empregadas, sítios em forma de ilhas ocas com formato fractal vão sendo acessados.

Além disso, para reações mais complexas, em que mais de um sítio está presente, pode ocorrer uma grande diminuição na seletividade levando a um processo com baixo rendimento. Em consequência entender e controlar o sítio ativo é crucial para resolver tais problemas.

#### **4.1.1.1 Catalisadores com múltiplos sítios**

Foi descrito na seção anterior que ligações químicas adsorvem sobre diferentes locais da superfície, o que nos leva a concluir que um mesmo material pode apresentar diferentes sítios ativos. Nesta seção, será descrito um outro caso onde um mesmo catalisador é estruturado com diferentes materiais cada um com uma propriedade catalítica diferente. Isto é extremamente útil uma vez que nem sempre é possível realizar todas as etapas de um processo utilizando apenas um catalisador.

O emprego de catalisadores com múltiplos sítios também é um dos fenômenos que aproximam cada vez mais a catálise heterogênea da catálise enzimática. Dentro da área de catálise enzimática, uma importante estrutura é o chamado complexo enzimático. Nesta

estrutura, um aglomerado de enzimas ou mesmo uma única enzima apresenta diferentes sítios ativos, onde cada um, é responsável por um processo diferente. Talvez seja ainda mais interessante quando o substrato de um determinado sítio é o produto da reação de um outro sítio. Com isto o produto gerado num primeiro sítio migra pela superfície até um segundo sítio para reagir numa segunda etapa da reação. É importante ressaltar que, neste caso, a reação pode ocorrer em uma velocidade muito superior quando comparado com o processo ocorrendo em duas enzimas separadas. A justificativa para este aumento é a economia de dois processos de difusão, choque efetivo, adsorção e dessorção no caso de reações que ocorrem via dois sítios, sendo que quanto maior o número de sítios para o processo maior é a economia destes processos. Dentro da catálise heterogênea não enzimática isto também ocorre e o processo de migração das espécies pela superfície do catalisador é chamado de spillover<sup>42,43</sup>. Um exemplo de catalisadores de múltiplos sítios ocorre na fotocatalise. Os autores<sup>44</sup> mostram que recobrando a superfície das partículas de GaN:ZnO com partículas menores de Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e composto Rh-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o processo de fotólise ocorre com velocidades maiores. Neste sistema tem-se um material com capacidade de absorver luz, porém a capacidade de reduzir e oxidar espécies na solução não é apreciável, logo, o par elétron-buraco se forma mas não é absorvido de forma apreciável pela solução. Após o recobrimento com os outros dois materiais observa-se a migração do elétron no sentido do composto de Rh-Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e a migração do buraco no sentido do Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Esta migração ocorre devido a posição das bandas de energia dos materiais e transferência de carga. Com isto tem-se um composto de quatro materiais cada um com uma função diferente.

#### **4.1.1.1.1 Formação de nano-pilhas**

Um efeito interessante quando se utiliza catalisadores com múltiplos sítios, é a formação de nano-pilhas.<sup>45</sup> Este efeito pode ocorrer quando, na partícula do catalisador encontram-se diferentes tipos de sítios sendo um anódico e outro catódico para diferentes espécies ou até mesmo para uma mesma espécie no meio como é o caso da reação do CO sobre Pt, (ver equação química Eq.Q.1). Neste exemplo um mesmo material apresenta tanto sítios catódicos quanto anódicos para uma mesma espécie. Neste caso, o elétron gerado a partir de uma reação anódica, sobre uma parte da partícula, move-se em direção ao sítio catódico, em que é transferido para espécies receptoras ocorrendo então uma reação de redução. Logo, há um movimento de cargas dentro das partículas que por outro lado não gera corrente em circuito externo, uma vez que a corrente elétrica flui dentro da partícula. No caso da platina sobre TiO<sub>2</sub> seja na presença de CO ou ácido fórmico combinado com O<sub>2</sub> como agente oxidante, há um fluxo de cargas mensurável fluindo da platina para o TiO<sub>2</sub>, ver

FIGURA 1.



Um dos trabalhos que mostra o fluxo de cargas foi feito por He et al.<sup>45</sup> que utilizando um eletrodo de Pt-TiO<sub>2</sub> em solução de ácido fórmico registraram um fluxo de corrente elétrica quando O<sub>2</sub> estava presente. Eles observaram também, que este fluxo parava quando N<sub>2</sub> era purgado no recipiente e por isso afirmam que o O<sub>2</sub> é o agente oxidante. Park et al.<sup>46</sup> estudaram a importância da interface óxido/Pt em reações de *water gas shift* e mostrou que a barreira Schottky formada entre Pt e TiO<sub>2</sub> gera uma corrente elétrica que flui irreversivelmente da Pt para o TiO<sub>2</sub>, aumentando a velocidade da reação entre CO e H<sub>2</sub>O. Neste trabalho eles utilizaram um dispositivo formado por camadas de Au/TiO<sub>2</sub>/Pt/Au com contatos elétricos nas camadas de Au para medir a corrente elétrica. Os autores mostram que correntes de até 350 nA fluem no circuito. Em um trabalho anterior do mesmo grupo foram observados valores de corrente de até 37 μA<sup>47</sup>. Nestes trabalho os autores utilizam o termo nano-diodos, porém é de conhecimento fundamental que diodos são dispositivos capazes de retificar a corrente elétrica mas não de realizar conversão de energia química em elétrica<sup>48</sup>. Por isso, no presente trabalho o termo nano-pilhas foi considerado como mais conveniente do ponto de vista fundamental.

Em seguida, será feita uma discussão sobre a influência do substrato na atuação do sítio, uma vez que os catalisadores podem ser utilizados sobre algum material com alta área superficial. Neste sentido, as próximas seções se dedicam mostrar como o suporte pode modificar a estrutura e desempenho do catalisador.

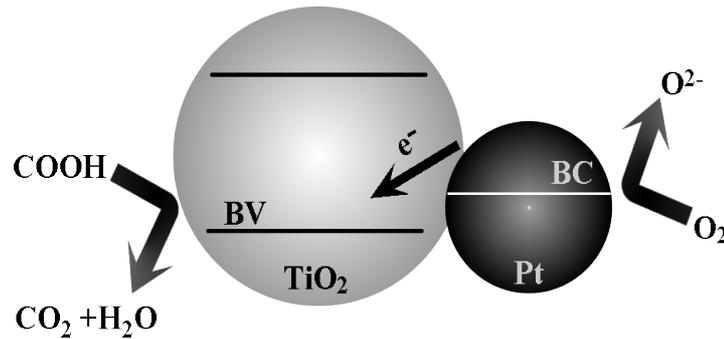


FIGURA 1: Ilustração da nano-pilha formada no compósito de plaitna e  $\text{TiO}_2$ .

### **Catalisadores em substratos de alta área.**

Durante o desenvolvimento da catálise um importante avanço ocorreu quando os catalisadores que antes eram aplicados na forma de pó foram dispersos na superfície de materiais com grandes áreas superficiais. A utilização de pós não suportados provoca a aglomeração das partículas e o crescimento das partículas durante sua utilização. Além disto alguns materiais a base de carbono ou óxidos podem apresentar áreas superficiais de até  $3419 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ <sup>49</sup>.

No início da aplicação dos catalisadores sobre suportes de alta área superficial a ideia central era de que o suporte serviria apenas para dispersar o catalisador sobre uma grande área superficial. Porém, alguns estudos mostraram que o aumento da atividade catalítica foi superior ao previsto pelo fator de área. Segundo Tauster et al.<sup>50</sup> os primeiros indícios de que o suporte tinha um papel a mais, surgiram quando Schwab et al.<sup>51-53</sup> mostrou que a atividade catalítica e as energias de ativação estavam sendo influenciadas pelo substrato. Na literatura estes dois efeitos estão sendo explorados.

#### ***Efeitos de Suporte***

Vários autores relataram aumento na velocidade de reações que utilizam a platina ou outros metais nobres suportados sobre óxidos<sup>54-58</sup>. Segundo Li et al.<sup>59</sup> e Park et al.<sup>46</sup> esta abordagem foi discutida pela primeira vez por Schwab et al.<sup>51-53,60,61</sup> que proporam a presença de sítios ativos situados na interface entre as duas fases, que funcionam como centros de transferência de carga. Atualmente três efeitos importantes surgem quando um óxido é empregado como suporte. Um deles é o fluxo de carga que já foi tratado na seção 4.1 os outros dois serão descritos nas duas próximas seções.

## Modificação não-eletroquímica da atividade catalítica

O primeiro efeito causado pelo suporte que será tratado aqui é a *modificação não-eletroquímica da atividade catalítica* também conhecido como *NEMCA* (*Non electrochemical modification of catalytic activity*). Este fenômeno ocorre quando o movimento atômico dentro da matriz fornece os reagentes para a reação de uma forma mais eficaz que o meio gasoso ou aquoso contendo os reagentes e o catalisador. Segundo a literatura<sup>57,62</sup> íons, tais como  $H^+$ ,  $Na^+$  ou  $O^{2-}$  na rede do óxido, mostram uma atividade química mais elevada que aqueles em fase líquida ou gasosa.

Segundo Nicole et al.<sup>63</sup> a velocidade da catálise chega a aumentar em até 150 vezes e de acordo com Vayenas et al. o efeito da modificação não faradaica de um catalisador foi publicada pela primeira vez para a reação de oxidação do etileno sobre platina policristalina, onde os autores mostram um aumento de velocidade de até 300 vezes<sup>64</sup>.

Uma forma de se verificar se este efeito está ocorrendo ou não, é polarizar o catalisador de forma que não ocorra reações faradaicas e medir a velocidade da reação. Se a velocidade aumenta conforme aumenta-se a polarização, é um indicio de que este efeito está ocorrendo. Neste caso o movimento de íons na matriz do óxido é causado pelo campo elétrico, (ver FIGURA 2).

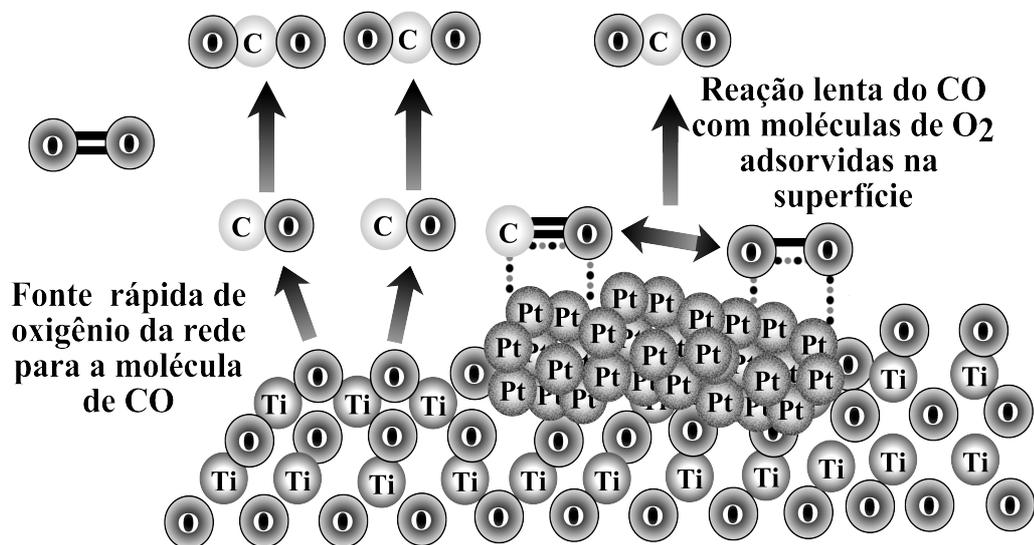


FIGURA 2: Ilustração do efeito NEMCA

### Forte interação metal-suporte

Um outro efeito devido a aplicação do catalisador suportado é o SIMS, *Strong Interaction Metal-Supporte*. Esse efeito ocorre quando o aumento da velocidade é maior que o

previsto pelo aumento da área superficial. Além disto, mudanças na energia de ativação mostram que diferentes estruturas eletrônicas estão presentes devido a interação entre o suporte e metal.

Até a identificação do SIMS os suportes mais empregados eram de alumina e sílica, porém, estes suportes apresentam fracas interações<sup>63</sup>. Com isto, óxidos como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{CeO}_2$  tem começado a tomar espaço, devido a sua forte interação com nanopartículas metálicas.

A interação entre as duas fases e a atividade catalítica pode ocorrer pelo efeito de forte interação entre o metal e o suporte. Este tipo de interação depende de vários fatores, tais como a área da superfície dos agregados de metal, do estado de oxidação dos elementos na fase de óxido, e principalmente, do número de sítios na interface metal/óxido. Os efeitos catalíticos observados são propostos como sendo uma função de transferência de carga entre os átomos do metal e do óxido<sup>55,65-68</sup>. Conseqüentemente, a atividade catalítica é fortemente dependente das condições de síntese do material. Um caso recente em que se observou o efeito de SIMS são as reações do furfuraldeído sobre Pt- $\text{TiO}_2$ . A FIGURA 3, ilustra o efeito de SIMS conforme ilustrado na literatura<sup>69</sup>.

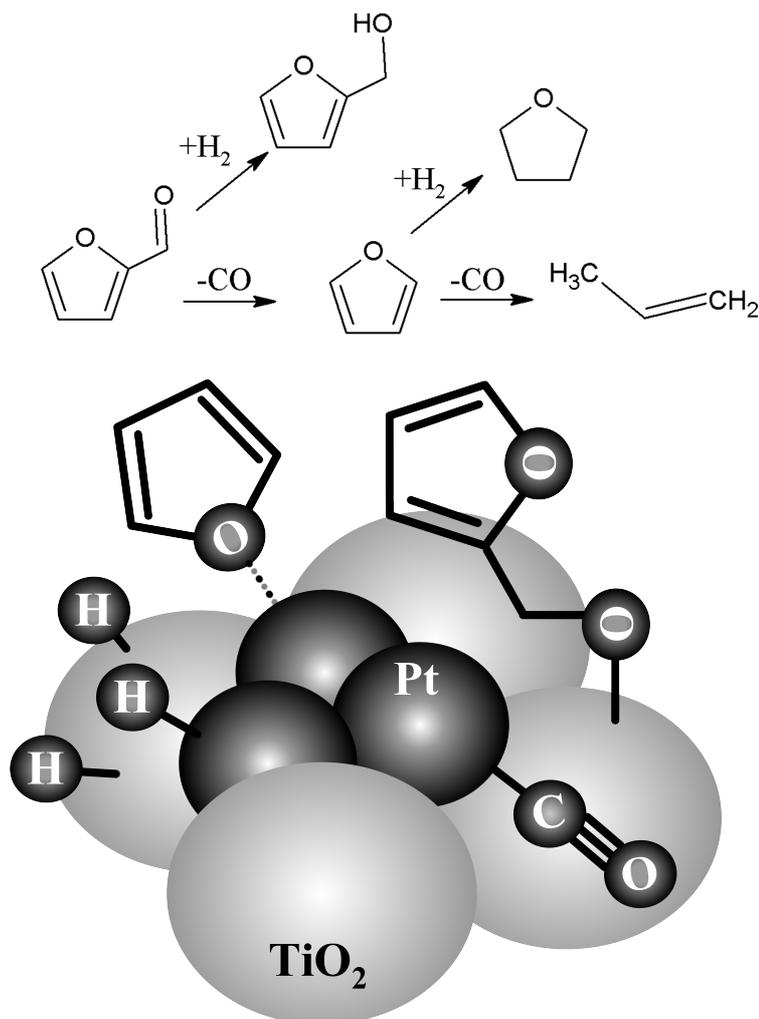


FIGURA 3: Ilustração do efeito de forte interação entre o metal e o suporte.

## 4.2 Aplicações da catálise heterogênea na geração de hidrogênio

Um das principais aplicações da platina como catalisador é no armazenamento de energia na forma de hidrogênio molecular. A produção de hidrogênio via eletroquímica tem uma eficiência na faixa de 65 %. Por esta razão, vários grupos<sup>7,15,17,19-21,70-72</sup> em diferentes frentes tentam melhorar o processo de obtenção do H<sub>2</sub> a partir da água por meio da eletrólise. Porém, apenas 5 % da produção de hidrogênio ocorre via eletrólise e o restante é produzido a partir de derivados do petróleo. Desta forma, a utilização de hidrogênio, com as tecnologias atuais de produção deste reagente, não resolve o problema da emissão de poluentes e gases responsáveis pelo efeito estufa. O maior problema na produção de hidrogênio via eletrólise é o alto sobrepotencial para efetuar o processo em velocidades adequadas<sup>15</sup>. Por esta razão, a busca de novos materiais que diminuam este sobrepotencial é um dos principais caminhos para disseminação desta forma de produção de hidrogênio.

Já para a produção de H<sub>2</sub> via química, um dos sistemas químicos mais

empregados é a reação entre  $\text{CH}_4$  e o  $\text{CO}_2$  chamada *reforma do metano*. Porém, um sub-produto desta reação é o  $\text{CO}$ , o que não resolve o problema da emissão de gases poluentes. Uma forma de se contornar o problema é utilizando a reação de *water gas shift (WGS)*. Nesta reação o  $\text{CO}$  proveniente da reação entre o  $\text{CH}_4$  ou qualquer outro hidrocarboneto e o  $\text{CO}_2$ , reage com a água para gerar  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}_2$ . Ou seja, acoplando a reação de reforma de hidrocarbonetos com a reação de WGS temos na primeira etapa deste processo um consumo de  $\text{CO}_2$  o que já é vantajoso do ponto de vista ambiental. A segunda etapa consome apenas água. Logo, o emprego da reação de reforma de metano juntamente com a reação de WGS (ver Eq.Q. 2 e 3) está dentre os sistemas mais promissores na produção de  $\text{H}_2$ . Ela se torna ainda mais vantajosa quando o hidrocarboneto é substituído por compostos orgânicos provenientes de biomassa<sup>73</sup>.



Um dos problemas na reação de WGS é a alta temperatura necessária para ativar a maioria dos catalisadores empregados. Isto se dá porque a reação direta é exotérmica, logo, altas temperaturas deslocam o equilíbrio no sentido dos reagentes, o que diminui o rendimento da reação. Com isto, catalisadores de baixa temperatura tem sido buscados. Uma das propostas mais promissoras é a utilização de metais nobres suportados sobre óxidos (tais como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$  e  $\text{ZrO}_2$ ) que sofrem redução parcial<sup>74</sup>. Um outro problema neste processo é que o catalisador atualmente empregado é a platina que apresenta custo muito elevado. Logo, buscar catalisadores que substituam a Pt ou formas de platina que apresentem alta velocidade empregando baixas massas é essencial para a disseminação deste processo para geração do  $\text{H}_2$  para uso como combustível. Atualmente o  $\text{H}_2$  gerado pela reforma de metano é empregado apenas na síntese de amônia, reagente essencial na síntese de adubos.

Uma outra forma de obtenção de hidrogênio é a quebra fotocatalítica e fotoeletrocatalítica da água. Neste processo uma fonte de luz com energia superior a do “*gap*” aumenta a população de elétrons na banda de condução e buracos na banda de valência. Os buracos oxidam a molécula de água presente na fase aquosa gerando  $\text{H}^+$  e  $\text{O}_2$ . Por outro lado, os elétrons provocam a redução da água gerando  $\text{H}_2$  e  $\text{OH}^-$ . Dependendo da posição das bandas de energia, a transferência de carga para água pode se dar de forma espontânea (fotocatálise) ou auxiliada por um campo elétrico (fotoeletrocatalise).

Um dos grandes impasses neste processo de obtenção de hidrogênio é que um material que realiza a quebra espontânea da água sob radiação solar numa taxa apreciável ainda não foi obtido. Quando por um lado o material gera H<sub>2</sub> de forma espontânea, como é o caso do TiO<sub>2</sub>, por outro lado ele não absorve radiação na faixa do visível, uma vez que nesta região se concentra a maior parte da radiação solar. Já quando o material apresenta compatibilidade com o espectro solar, como é o caso da hematita, é necessário aplicar energia na forma de diferença de potencial elétrico para que o fluxo de carga ocorra, o que é mais uma fonte de perda de energia e que diminui a eficiência do processo por completo<sup>16,71,75</sup>.

A energia mínima necessária para quebrar a água é de 1,23 V. Logo, um material que começa a absorver luz em um comprimento de onda menor que 1240 nm, que corresponde a 1,23 eV seria um bom candidato para quebrar a água. O CdSe apresenta um gap de 1,7 eV e seria um bom candidato. No entanto sua banda de valência está abaixo do potencial de oxidação da água, logo, este material é capaz de reduzir a água, mas não é capaz de oxidá-la. Um material que apresenta uma estrutura perfeita para realizar a fotólise da água seria o CdS que possui um “*gap*” de 2,4 eV e suas bandas estão em posições apropriadas para oxidar e reduzir a água. Porém, o sulfeto de cádmio sofre corrosão quando a oxidação ocorre. Pleskov e Gurevich<sup>76</sup> afirmam que quando o buraco chega à superfície, no lugar da água são os íons sulfetos que são oxidados, gerando assim enxofre elementar e íons Cd<sup>2+</sup>.

Através destes exemplos nota-se que um grande conjunto de parâmetros como bandgap, posição das bandas de energia, inércia química, sobrepotencial de oxidação e redução da água, são necessárias para considerar um material como possível fotocatalisador. É importante frisar que este material perfeito ainda não foi sintetizado. Uma estratégia para contornar este problema é utilizar compósitos, cujas propriedades, quando somadas, poderiam atender todos os pré-requisitos mencionados acima.

O uso de hidrogênio vai mais além do que uma forma de armazenamento de energia, se considerarmos o impacto ambiental causado pela queima de combustíveis fósseis. Além disto os combustíveis fósseis não são uma fonte de energia renovável. Sendo assim o emprego do hidrogênio como combustível pode resolver dois problemas. O primeiro é a emissão de poluentes oriundos da queima dos derivados de petróleo. O segundo é que este combustível quando extraído da água é renovável. Outra proposta para substituição dos combustíveis fósseis é o uso de biomassa. Porém, a substituição de florestas e culturas alimentícias por culturas fontes de biomassa tem causado no Brasil, desde o início do projeto “*pró álcool*” grandes impactos sócio-econômicos. Uma abordagem destes impactos esta bem

descrita numa matéria da plataforma BNDES de 2008<sup>77</sup>.

Dentro deste contexto, a geração de hidrogênio é um dos caminhos capaz de evitar todos estes tipos de problema. Como sua fonte é abundante, a água, e sua combustão reabastece seus reservatórios, a redução da água para armazenamento e a oxidação do hidrogênio para geração de energia pode ser a grande solução do problema energético mundial.

Uma vez que a energia proveniente de algum dos processos descritos acima foi armazenada na forma de  $H_2$ , o próximo passo é a realização do processo inverso quando a produção está abaixo do necessário. Atualmente a forma mais viável e utilizada é a combustão direta do  $H_2$ , porém, é bem conhecido que esta forma de conversão de energia, via motores de combustão interna é ineficiente, *c.a.* 38 %<sup>78</sup>. Já a conversão eletroquímica, via células a combustíveis, além da maior eficiência, *c.a.* 65-70 %, apresenta grandes vantagens, tais como, alta densidade de energia, possibilidade de ser construído de forma modular e o fato de não utilizar materiais tóxicos na sua construção<sup>10</sup>.

Diferente da combustão direta, nestes dispositivos a oxidação do combustível se dá num local fisicamente separado da redução do oxigênio, ocorrendo assim um fluxo de cargas de um compartimento para o outro. Com isto a conversão de energia química para elétrica ocorre de forma mais eficiente. No entanto, o custo destes dispositivos ainda é elevado<sup>10,14</sup> e, portanto, tem sido investido esforços na redução do custo de construção das células a combustíveis.

O catalisador mais empregado nas células a combustíveis é a platina a qual, como é de conhecimento comum, é escasso na natureza e, conseqüentemente, caro. Logo, a substituição ou diminuição na quantidade empregada deste metal torna-se um dos principais objetivos desta linha de pesquisa.

O fato da queima de  $H_2$  não gerar poluentes e sua fonte ser abundante coloca esta substância como um combustível modelo. Porém, alguns problemas ainda precisam ser contornados como, por exemplo, seu armazenamento e transporte, uma vez que esta substância é pouco densa e altamente explosiva. Sabendo também que uma das reações reversas do *water gas shift* é utilizada também para a produção de metanol<sup>74</sup>, este último composto tem sido uma das propostas para contornar os problemas no uso do  $H_2$  como combustível para células a combustíveis. Esta substância é encontrada em forma líquida e estável dentro de uma ampla faixa de temperaturas. Além destas vantagens em relação ao hidrogênio, existe ainda a facilidade de oxidação deste sobre a platina quando comparado com

o etanol. Para esta última molécula, existe uma dificuldade na sua oxidação completa devido a alta estabilidade da ligação carbono-carbono.

### 4.3 Aplicações da Platina como Catalisador

Dentro de todos os processos químicos apresentados até aqui, a platina tem sido utilizada como catalisador em todos eles. Além disso, a indústria de catalisadores sozinha consome 40 % da platina produzida <sup>79</sup>.

Numa revisão bibliográfica utilizando as palavras chaves “*Platinum*” ou “*Pt*” combinadas com “*Catal\**” obteve-se *c.a.* 12 mil artigos. Dentre os mais citados estão aqueles onde a platina é empregada como eletrodo de células a combustível<sup>80-82</sup>, catalisadores coloidais<sup>83</sup>, oxidação de metano<sup>84</sup>, *water gas shift*<sup>85</sup> e oxidação catalítica de olefinas<sup>86</sup>.

A platina tem sido um dos principais materiais empregados como eletrodo em células à combustível, isto se deve à facilidade de reduzir o O<sub>2</sub> e oxidar os diversos combustíveis empregados, tais como, H<sub>2</sub>, metanol, etanol e glicerol.

Dentre as aplicações da platina como catalisador um dos grandes avanços ocorreram com o desenvolvimento das técnicas de preparação de monocristais e da difração de elétrons de baixa energia *in situ*. Com isto, uma compreensão mais profunda dos mecanismos de reação que ocorrem sobre a superfície da platina de outros materiais foi possível. Utilizando estas técnicas, Lang et al.<sup>87</sup> observaram que moléculas de H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> que não se quimisorvem facilmente sobre as faces (111) e (100) se quimisorvem facilmente em baixas temperaturas e pressões nas superfícies contendo degraus. Os autores justificam que o fato da quimisorção ser mais fácil sobre superfícies contendo degraus se deve ao número de vizinhos que um adsorbato encontra nestes degraus. Com um número elevado de vizinhos as chances de uma molécula se adsorver quimicamente é muito maior devido ao grande número de orbitais disponíveis para estabelecer a ligação química.

Com isto, as rotas sintéticas foram replanejadas para preparar a platina de forma que esta apresentasse uma densidade de degraus elevada. Pensando na questão do número de vizinhos percebe-se a importância das estruturas porosas na catálise. Um método muito divulgado na literatura é a preparação de gaiolas contendo os catalisadores. Os autores<sup>88</sup> tratam o sistema na forma de gaiola como sendo os primeiros passos para reatores de nanoescala.

Esta nova forma de enxergar a catálise teve grandes aplicações no emprego da platina como catalisador na forma coloidal. No início acreditava-se que a redução do tamanho

das partículas era o principal responsável pelo aumento da atividade catalítica. Isto era correlacionado diretamente com a elevada área superficial. Sendo assim, a platina foi muito empregada na forma de pó finamente dividido ou nanopartículas esféricas. Após a publicação de Narayanan<sup>83</sup>, a platina começou a ser empregada de uma forma diferente. Neste trabalho, os autores mostraram diferenças nos processos catalíticos conforme se alterava o formato das nanopartículas dispersas. Os autores quantificaram os átomos de Pt presentes nos vértices e nas faces e desta forma encontraram que quanto maior o número de átomos nos vértices melhor era a atividade catalítica. Segundo Sau et al.<sup>89</sup> o motivo da mudança na atividade catalítica se deve não só ao número de átomos nos vértices e faces, mas também a outros fatores como torções na rede, tipo de faceta e plano cristalográfico exposto. Estas novas ideias tem sido aplicadas nas diversas áreas onde a platina é utilizada como catalisador. Sendo assim nota-se que a platina tem grande foco da ciência de catalisadores e muito se tem feito para entender os mecanismos de reação que ocorrem na superfície deste metal.

#### **4.4 Fotocatálise**

Em se tratando da remediação e prevenção da poluição do meio ambiente, a catálise heterogênea desempenha papel crucial. Dentro deste contexto, a fotodegradação de efluentes, a conversão dos gases poluentes emitidos por motores de combustão interna e das chaminés das indústrias, utilizando os chamados processos oxidativos avançados<sup>90</sup> tem sido cada vez mais empregados e evitado que milhares de litros de poluentes fossem despejados no meio ambiente.

Estes processos são baseados na geração de radical hidroxila, o qual apresenta um poder oxidativo elevado a ponto de oxidar diversos compostos orgânicos até CO<sub>2</sub> e água. Além disso, é importante desenvolver photo-catalisadores para a remoção dos poluentes nos efluentes industriais, estejam estes em solução gasosa ou aquosa. Finalmente, é importante frisar que uma enorme lista de novos poluentes, chamados de poluentes emergentes, estão sendo encontrados nos lagos, rios, solo e no ar. Neste sentido, foi proposto em duas conferências recentes<sup>91,92</sup>, a remoção de 33 destes compostos poluidores até 2015. Com isto, medidas urgentes para acelerar o desenvolvimento de técnicas de tratamento efluentes está ocorrendo e, novamente, a catálise tem papel crucial neste cenário.

#### **Fundamentos da fotocatálise**

O processo de geração dos radicais hidroxilas se inicia com a absorção de luz num comprimento de onda apropriado para cada sistema. Até então, acreditava-se que bastava

uma radiação eletromagnética com energia maior ou igual ao “*gap*”. No entanto, alguns estudos mostram que esta relação é mais complexa. Stafford et al.<sup>93</sup> mostraram que o TiO<sub>2</sub> comercial da marca Degussa denominado P25, ( $gap = 3,23 eV \sim 387 nm$ ), o rendimento quântico da reação diminui gradativamente de 0,007 para 0,002 quando o comprimento de onda da radiação varia de 400 até 370 nm. A partir deste valor o rendimento começa a aumentar e chega a atingir 0,073 nm quando a radiação num comprimento de onda de 300 nm é empregada. Ou seja, um aumento de até uma ordem no rendimento quântico pode ser obtido variando o comprimento de onda da radiação incidente.

Os autores apontam como motivo do aumento da atividade fotocatalítica, a baixa recombinação de elétrons com energia maior que a do *gap*. Já a diminuição do rendimento até 370 nm não foi explicada. Como os autores não mostraram a forma como o *gap* foi medido, não podemos discutir sobre as imprecisões nas medidas. Um dos métodos mais empregados para obter o *gap* de amostras na forma de pó é a extrapolação de uma reta na curva de reflectância difusa. Logo, a posição do *gap* fica situada quando o processo de geração dos pares elétron-buraco está na eminência de ocorrer. Sendo assim, no comprimento de onda correspondente ao *gap* a taxa de geração de portadores ainda é muito baixa, o que poderia justificar o baixo rendimento até um certo comprimento onda. No entanto, isto não justificaria uma diminuição do rendimento com a diminuição do comprimento de onda.

Estes resultados diferem de outros trabalhos na literatura, uma vez que ele mostra um mínimo na relação entre o comprimento excitação e o rendimento quântico. Podemos aqui estender esta relação e afirmarmos que na verdade há um máximo seguido de um aumento constante quando comprimento de ondas menores que 370 são empregados. Isto pode ser feito uma vez que é bem conhecido que a P25 não realiza a fotodegradação em comprimento de ondas na região do visível. Ou seja, o aumento do rendimento quântico com o aumento do comprimento de onda após 370 nm ocorrerá até um certo valor e depois cairá para zero, quando atingir a região onde o TiO<sub>2</sub> não é capaz de absorver a radiação.

Na literatura há dois grupos de opiniões diferentes, uns afirmam que a degradação aumenta com o comprimento de onda e outra afirma que há um máximo em comprimento de ondas intermediários. Segundo Bayarri et al.<sup>94</sup> muitos dos trabalhos publicados apresentam conclusões errôneas, uma vez que não consideraram o fluxo de fótons. Neste trabalho os autores controlaram o fluxo de fótons e observaram um importante papel da fotólise do composto orgânico no rendimento quântico da reação, uma vez que a fotólise apresentou rendimento quântico maior que a fotocatalise. Por fim os autores concluíram que a

fotólise é responsável por um quinto da reação de fotodegradação. Como os compostos orgânicos apresentam bandas de absorvência estreitas diferente dos semi-condutores, a posição dos máximos na fotólise variara conforme o composto empregado. Pode ser que aí esteja uma das causas da divergência de conclusões existentes na literatura.

Um estudo mais detalhado sobre a influência do comprimento de onda na atividade fotocatalítica foi feito por Vesborg et al.<sup>95</sup>. Neste trabalho, além do comprimento de onda, verificou-se a influência do número de fótons incidentes. Eles concluíram que há um máximo na relação entre a velocidade de reação e o comprimento de onda. Segundo os autores a queda da atividade fotocatalítica para comprimento de onda menores é consequência da baixa capacidade de penetração para fótons muito energéticos. No entanto, pelos dados de reflectância difusa das amostras percebe-se que a absorção é praticamente constante para comprimento de onda menores que 340 nm. Com este dado a proposta de que a baixa capacidade de penetração justifica a queda da eficiência de conversão do reagente em produto não é consistente.

Já a respeito da queda na eficiência de conversão para comprimento de ondas maiores, os autores afirmam que pode ser devido ao fato dos fótons não terem energia suficiente para realizar de forma eficiente a transição banda-banda. Ou seja, o elétron é promovido para estados localizados, nos quais as cargas não tem mobilidade para difundir para a superfície do catalisador e promover a fotocatalise.

Em se tratando do comprimento de onda de excitação, as pesquisas em fotocatalisadores tem um objetivo comum, que é encontrar um material que forme radicais hidroxila sob luz solar. Uma estratégia neste sentido foi introduzir dopantes na rede cristalina do  $\text{TiO}_2$  para que este se tornasse capaz de absorver luz visível. Diversos dopantes foram empregados, no entanto conforme a capacidade do  $\text{TiO}_2$  de absorver luz solar aumentava, a atividade catalítica era prejudicada. Um dos motivos foi o aumento da taxa de recombinação conforme se inseria os dopantes na rede<sup>96</sup>. Quando se dopa o  $\text{TiO}_2$  com íons de valência menor que do  $\text{TiO}_2$  surgem vacâncias de oxigênio para manter o balanço de carga. Estas vacâncias são centros de recombinação não radiativos que fazem com que a taxa de recombinação aumente. Uma forma apontada pelos autores para evitar o surgimento das vacâncias de oxigênio foi adicionar um co-dopante com valência maior que a do  $\text{TiO}_2$ . Estrelan et al.<sup>97</sup> utilizaram como co-dopante dos íons ferro(III) o íon nióbio(V). Desta forma os autores mostraram aumentos significativos na atividade fotocatalítica do  $\text{TiO}_2$ . Outra estratégia no sentido de obter um material que realizasse a fotocatalise sob radiação solar foi utilizar óxidos

binários ou ternários.

Outra proposta interessante é adaptar o espectro solar ao material ao invés de ajustar o material ao espectro solar. Com isto os chamados conversores ascendentes são uma grande proposta. Conversores ascendentes são materiais que por meio de processos ópticos não lineares emitem fótons com energia superior a daqueles que foram absorvidos. Materiais contendo Er(III) são capazes de absorver até 4 fótons em 1500 nm e emitir um fóton em 410 nm. Wang et al.<sup>98</sup> utilizando compósitos de TiO<sub>2</sub> e Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> dopado com íons Er(III) e TiO<sub>2</sub> realizaram a fotocatalise com TiO<sub>2</sub> em luz visível.

Após, a geração do par elétron-buraco cada transportador migra para a superfície da partícula do fotocatalisador. Neste processo temos duas variáveis importantes: o tempo de vida e o comprimento de difusão dos transportadores. Ou seja, quanto menor a densidade de defeitos na rede de um fotocatalisador menor será a taxa de recombinação e maior será eficiência do transporte de cargas no seio do semicondutor. Além desta característica, os planos cristalinos que melhor conduzem as cargas devem estar perpendicular a superfície. Desta forma as cargas livres podem rapidamente atingir a superfície do material sem sofrer recombinação. Assim, a probabilidade de recombinação será baixa e o comprimento de difusão alto.

Em materiais policristalinos as regiões de contorno de cristalito apresentam alta taxa de recombinação. Estas regiões podem ser minimizadas se o tamanho de cristalito for maior. No entanto, a área superficial cai com o aumento do tamanho de cristalito. Sendo assim, deve haver um máximo na resposta fotocatalítica quando se varia o tamanho de cristalito. É importante frisar que esta avaliação tem que ser feita com um tamanho de partícula constante. Se fixarmos o tamanho de cristalito e diminuirmos o tamanho de partícula teremos elevada área superficial e uma diminuição nas regiões de contorno do cristalito, o que de acordo com o proposto acima seria vantajoso. Tan et al.<sup>99</sup> utilizando um planejamento fatorial obtiveram correlações empíricas entre o tamanho de cristalito e a constante de velocidade de degradação do alaranjado de metila. Os autores afirmam que entre 7 e 29 nm de tamanho de cristalito, quanto menor for o cristal maior será a atividade fotocatalítica. Já nos estudos feito por Behnajady et al.<sup>100</sup> os autores encontraram um efeito oposto entre o tamanho de cristalito e a fotocatalise. Eles mostraram que TiO<sub>2</sub> com tamanho de cristalito de 27 nm a fotodegradação de ácido Vermelho 88 ocorre mais rápida que quando comparadas com nanopartículas de 8 nm e com mesma porcentagem de fase.

Becker et al.<sup>101</sup> estudaram simultaneamente o efeito do tamanho de partículas e

de cristalito numa faixa entre 20 e 90 nm para o tamanho de partícula e entre 4 e 30 nm para o tamanho de cristalito. Neste trabalho os autores mostraram que partículas menores tem um efeito maior na fotocatalise que cristalitos menores. Eles atribuem este maior efeito ao aumento da área superficial e a mudança na posição da banda de condução, a qual fica mais positiva e facilita a injeção de cargas do corante para a partícula. Porém, os autores não explicam como eles mediram a variação na posição da banda de condução. Um dos motivos que está causando o aumento da fotoatividade é a diminuição da regiões de contorno do cristal. Tais regiões são centros de recombinação que prejudicam o transporte de portadores do centro para a superfície da partícula.

Outro parâmetro importante na fotocatalise é o tamanho de aglomerados de partículas em suspensão. Se os aglomerados são muito grandes eles podem dificultar o processo de adsorção e dessorção das espécies que estão sendo fotocatalisadas. Além disto, ainda pode dificultar o contato entre os radicais hidroxila e os compostos reagentes na solução. Uma vez que os radicais terão que migrar no interior dos aglomerados.

O tamanho de aglomerados está relacionado como o tamanho de partículas, potencial Zeta, pH da suspensão e concentração de partículas na suspensão. Considerando uma mesma massa de catalisador por volume de solução, pode-se estudar a influência do tamanho de partículas e da concentração no tamanho de aglomerados. Desta forma se tivermos partículas pequenas a concentração de partículas será maior. Por outro lado, no processo de formação dos aglomerados uma alta concentração de partículas favorece o crescimento dos mesmos. Neste caso duas saídas para contornar este problema seriam: a diluição da suspensão ou o aumento do tamanho de partículas. A diluição da suspensão, entretanto, a partir de um certo valor, leva a diminuição da capacidade da mesma de absorver a luz, o que é claro, deve ser evitado. Já o crescimento das partículas leva a uma diminuição da área superficial o que também não é vantajoso.

Uma outra saída é alterar a carga na superfície das partículas alterando o potencial Zeta das mesmas. Isto pode fazer com que estas fiquem carregadas na suspensão e, portanto, levaria a uma diminuição no processo de formação dos aglomerados. Porém, nestes caso, a interação entre os compostos e o fotocatalisador pode ser alterada e, conseqüentemente, a velocidade da reação. Esta interação depende fortemente do pH da solução e do pKa das espécies. Neste sentido, os melhores valores de pH e potencial Zeta seriam aqueles em que as partículas e as espécies estejam carregadas e com cargas opostas. Desta forma, o tamanho de aglomerados diminuiria e a interação entre catalisador e as

espécies químicas permaneceria elevada.

Uma outra variável na fotocatálise é a orientação preferencial das faces dos cristais. Dentro da catálise, sabe-se que cada plano cristalino têm energia e atividade catalítica diferentes. Na fotocatálise, a orientação preferencial tem dois papéis. Primeiro é a condução dos portadores de carga até a superfície. Sabe-se que planos cristalinos diferentes tem condutividades diferentes. Logo, se um plano que conduz pouco for o plano preferencial, a velocidade da fotocatálise pode ser prejudicada.

O segundo efeito da orientação preferencial é a atividade catalítica de cada plano. Se a face que está preferencialmente exposta for a que melhor realiza a transferência de carga entre partícula e solução, mais efetiva será a catálise. É importante ressaltar que nem sempre o plano que mais conduz gera a face como maior propriedade catalítica. Neste caso, tem-se que avaliar qual é o processo que está limitando a fotocatálise, se é o transporte dos portadores de carga até a superfície ou se é o processo de troca de cargas entre a solução e a partícula.

#### **4.4.1 Propriedades fotocatalíticas do TiO<sub>2</sub>**

O titânio é um dos materiais mais versáteis utilizado na engenharia. O dióxido de titânio apresenta diversas propriedades interessantes, entre as quais pode-se citar, seu poder catalítico e sua biocompatibilidade com tecidos vivos<sup>102</sup>.

São conhecidos três tipos de estruturas naturais de dióxido de titânio: rutilo (tetragonal), anatase (tetragonal) e brookita (ortorrômbico)<sup>103</sup>. O TiO<sub>2</sub> na fase rutilo absorve luz em uma faixa mais ampla do espectro eletromagnético do que o TiO<sub>2</sub> na fase anatase. Entretanto, este último tipo apresenta melhores resultados em aplicações eletrocatalíticas<sup>104</sup>. A diferença está na estrutura energética das duas fases. Ambos apresentam a banda de condução posicionada próxima do potencial de oxidação e redução do hidrogênio, todavia, as duas formas apresentam baixo caráter redutor. Mas, como a fase anatase tem sua banda de condução mais próxima da posição negativa, este tem maior caráter redutor em relação à fase rutilo. Esta diferença da posição da banda de condução fornece à fase anatase melhores propriedades catalíticas. Devido ao fato de absorver em comprimentos de onda maiores do que o ultravioleta, no ultravioleta próximo, há a promoção de reações em maior taxa. Assim, qualquer mudança nas propriedades espectroscópicas relacionadas com a radiação UV-Vis, altera significativamente as propriedades catalíticas do material<sup>104</sup>.

O uso do TiO<sub>2</sub> como catalisador tem impulsionado a pesquisa na direção da

obtenção de materiais com maior porosidade, visto que, em termos cinéticos, a área superficial apresenta influências sobre a velocidade de reação. A obtenção de dióxido de titânio nanoporoso pode ser realizada por diversos métodos, incluindo os métodos por via úmida, dentre eles, deposição em templates de alumina anódica, técnica de microemulsão, processos químicos menos severos, métodos hidrotérmicos e anodização. Em paralelo aos métodos por via úmida temos os métodos por via seca, como: deposição por vapor químico de organo-metálicos, método da evaporação térmica, método da oxidação por vapor de etanol<sup>105</sup>.

Investigações recentes mostraram que o dióxido de titânio com estrutura nanométrica apresenta características superiores a qualquer outra forma do material para uso em aplicações em fotocatalise<sup>104</sup>, sensores<sup>106</sup> e imunossensores<sup>107</sup>, aplicações fotoelétrica e fotovoltaicas<sup>108</sup>.

O uso do dióxido de titânio em células solares tem melhorado a eficiência das células fotovoltaicas de diversas formas; seja atuando como espaçador ótico<sup>109</sup> ou servindo como camada bloqueadora de buracos<sup>110</sup>. Este material é utilizado também para aumentar o tempo de vida da célula devido a sua capacidade de impermear a célula ao oxigênio<sup>110</sup>. Além disto o dióxido de titânio é o principal material utilizado como ânodo nas células fotoeletroquímicas<sup>108</sup>. No entanto, a maior parte da energia provenientes do sol está na região do visível, região esta, em que este material não absorve luz.

Preparar este material de forma que o mesmo apresentasse bandas de absorção na região visível do espectro seria ideal para as diversas aplicações aqui apresentadas. Uma substância que absorve na região do visível e é estável sob irradiação ainda é desconhecida, pois, outros semicondutores com menor band gap sofrem autólise ao receberem energia eletromagnética. Com o objetivo de diminuir o gap de energia e aumentar as propriedades catalíticas do material pode se propor a dopagem do mesmo. Neste caso a estrutura cristalina é mantida enquanto a estrutura eletrônica sofre alterações significativas<sup>104</sup>.

Outra maneira de modificar o dióxido de titânio é depositar na superfície das partículas um outro material que absorva a luz visível e depois transfira o elétron para o dióxido de titânio. Com este objetivo, alguns sulfetos foram empregados e apresentaram bons resultados<sup>111</sup>, no entanto, como visto anteriormente a inércia química destes materiais prejudicam o emprego destes como fotocatalisador.

A deposição de metais nobres sobre o TiO<sub>2</sub> tem sido amplamente explorada para aplicações em fotocatalise. Como estes metais são inertes e tem boa capacidade de reduzir o oxigênio, o processo de transferência do elétron para solução é facilitado e a

fotocatálise é acelerada. Assim, mesmo com uma quantidade de fótons na região do UV, relativamente baixa é possível realizar a fotocatalise sob luz solar<sup>112</sup>.

## 5 Compósitos de Pt-TiO<sub>2</sub> para aplicações em fotocatalise e catálise

Como já foi mostrado na seção 4.3, a platina é empregada em quase todos os campos da catálise heterogênea, seja na indústria química, seja em células a combustíveis ou no armazenamento de energia na forma de hidrogênio<sup>113</sup>. Além destas aplicações onde a princípio a platina atua sozinha, na fotocatalise a platina também tem sido amplamente empregada como sítio catódico nas partículas de TiO<sub>2</sub><sup>114-117</sup>.

A maioria dos trabalhos publicados nesta área empregam compósitos Pt-TiO<sub>2</sub> que foram preparados pelo método de deposição fotoquímica<sup>118-122</sup>. Neste procedimento, uma solução contendo os precursores de íons metálicos e partículas ou um filme do óxido é iluminada com radiação UV. Elétrons foto-gerados reduzem os íons metálicos que se depositam sobre a superfície das partículas do óxido, depositando-se na forma de ilhas.

Como uma alternativa a este método de preparação, no presente trabalho, propomos o uso do método de Pechini<sup>123</sup> para preparar nanopartículas Pt-TiO<sub>2</sub> em um único passo. Originalmente, o método Pechini é um substituto muito econômico para a via sol-gel convencional, que também é usado para preparar óxidos. Além disso, este método apresenta como vantagem adicional, a existência de um grande número de variáveis controladas que permitem a modulação das propriedades da amostra. O processo consiste na complexação de cátions utilizando um ácido  $\alpha$ -hidrocarboxílico (em geral, ácido cítrico), seguido pela adição de um álcool (normalmente, etileno glicol). A formação do polímero ocorre devido à reação de poliesterificação entre o complexo e o di-álcool. Depois de um tratamento térmico, a parte orgânica é queimada, resultando na formação do óxido. Muitas variáveis, tais como a proporção molar entre os agentes de gelificação e os íons precursores do metal, além da temperatura de calcinação ou gelificação e o tempo de duração de cada etapa podem ser alterados, o que leva ao controle das propriedades do óxido. Embora, em princípio, este método seja uma rota para preparação de óxidos, o nosso grupo de pesquisa tem demonstrado, em estudos anteriores, que também é possível a obtenção de partículas metálicas de Pt e de filmes por este método<sup>124</sup>. No presente estudo, investigou-se a reação do alaranjado de metila, AM, sobre Pt ou Pt-TiO<sub>2</sub> no escuro. É importante enfatizar que diversos trabalhos<sup>112,125-133</sup> empregaram o sistema Pt-TiO<sub>2</sub> para degradação do alaranjado de metila, porém, em nenhum deles os autores observaram reações no escuro.

## 6 Objetivos

O objetivo deste trabalho é modificar o TiO<sub>2</sub> seja pela adição de dopantes ou

pela formação de compósitos, para aplicações em fotocatalise. A dopagem será feita com metais como Prata, Cério, Nióbio. Já os compósitos serão preparados empregando Pt como segunda fase. A atividade fotocatalítica será avaliada empregando luz solar e ultravioleta.

## 7 Procedimento Experimental

### 7.1 Síntese das nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> (dopado), Pt-TiO<sub>2</sub> e Pt.

Nanopartículas foram preparadas pelo método de Pechini<sup>123</sup>. Os reagentes, ácido cítrico anidro, AC, (Synth PA), etileno-glicol, EG, (Mallinckrodt), isopropóxido de titânio (IV), Ti, (Alfa Aesar) e um precursor do segundo metal, foram utilizados sem qualquer purificação adicional. A razão molar entre AC, EG e metal foi mantida constante. A TABELA 1 escreve cada amostra preparada. A solução precursora foi obtida por dissolução dos compostos precursores dos metais em EG com agitação à 70 ° C, seguindo da adição de AC. Em seguida, a solução precursora foi submetida a uma temperatura de 110 ° C durante 60 min para ocorrer a poli-esterificação entre o ácido cítrico e o etilenoglicol, após isso, o gel foi calcinado a 500 °C durante 120 min. O material final foi obtido na forma de pó. Para avaliar a reprodutibilidade, várias amostras de Pt-TiO<sub>2</sub> foram preparadas e suas propriedades catalíticas foram avaliadas sob radiação de lâmpadas UV e solar.

TABELA 1: Descrição das amostras preparadas

Identificação	% dopante	Precursor
TiO <sub>2</sub>	0	Ti(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub>
TiO <sub>2</sub> :Nb-005	0,05	Ti(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> ; NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> [NbO(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )]3H <sub>2</sub> O
TiO <sub>2</sub> :Ag-005	0,05	Ti(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> ; AgNO <sub>3</sub>
TiO <sub>2</sub> :Ce-05	0,5	Ti(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> ; CeCl <sub>3</sub>
TiO <sub>2</sub> :Ce-1	1	Ti(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> ; H <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> Pt · CeCl <sub>3</sub>
Pt-TiO <sub>2</sub> -1	1	Ti(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> ; H <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> Pt · 6H <sub>2</sub> O
Pt-TiO <sub>2</sub> -5	5	Ti(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> ; H <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> Pt · 6H <sub>2</sub> O
Pt-TiO <sub>2</sub> -20	20	Ti(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> ; H <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> Pt · 6H <sub>2</sub> O
Pt-TiO <sub>2</sub> -60	60	Ti(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> ; H <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> Pt · 6H <sub>2</sub> O
Pt <sub>pura</sub>	0	H <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> Pt · 6H <sub>2</sub> O

### 7.2 Difração de Raios-X

As análises por difração de raios-X, (DRX), dos catalisadores foram realizadas utilizando um difratômetro Rigaku modelo DMax/2500PC, com radiação CuK $\alpha$  radiation ( $\lambda=1,54 \text{ \AA}$ ). Os difratogramas foram obtidos no intervalo 2 $\theta$  entre 20 ° e 110 ° com um passo de 0,05 ° e um tempo de integração de 0,5 s por ponto. Tamanhos dos cristalitos e de composição de fase, foram calculados a partir dos dados de XRD pelo método de Refinamento de Rietveld utilizando o software GSAS (Sistema de Análise de Estrutura Geral).<sup>134,135</sup>

### 7.3 Área superficial por BET

A isoterma de Brunauer-Emmett-Teller, BET, foi utilizada para medir as áreas superficiais por adsorção física de N<sub>2</sub>, utilizando um instrumento Micromeritics ASAP – 2000. 100 mg de amostras foram deixadas no dessecador por um dia para remoção da água superficial.

### 7.4 Experimentos catalíticos

A atividade catalítica das amostras foram todas avaliadas tanto no escuro através da reação de um azo-corante, alaranjado de metila, AM (Chemis PA) em meio aquoso com pH 3, cuja alteração na região do espectro UV-VIS é facilmente detectável. Estas experiências foram realizadas num vaso envolvido por uma camisa de água termoestabilizada para assegurar que a temperatura era de 20 °C ±1 durante todos os experimentos. Uma massa de 50 mg do catalisador foi adicionada à 50 mL de solução contendo 20 ppm de alaranjado de metila. O pH foi ajustado para 3 pela adição de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado, este processo é importante para carregar positivamente a superfície do catalisador, uma vez que o corante tem carga negativa na sua estrutura. Em seguida, o recipiente foi colocado dentro de uma caixa escura. Alíquotas de 3 ml foram retiradas e centrifugadas imediatamente usando uma centrífuga modelo Quimis 0222T28, para separar os catalisadores, e em seguida analisadas por espectrofotometria de UV-Vis utilizando um equipamento da Variant modelo Cary 5G. A separação completa do catalisador foi checada a partir da análise do espectro de UV-VIS numa faixa entre 600 e 800 nm. Nesta faixa não há absorção de luz por parte do MO, e é possível assegurar que não há partículas de catalisador, uma vez que não há espalhamento de luz. Como controle da configuração experimental e para possibilitar a análise de dados obtidos em outros tipos de foto-reatores uma amostra de controle teve sua atividade fotocatalítica avaliada. Como amostra de controle utilizou-se a P25 comercializada pela empresa Degussa.

### 7.5 Experimentos de Fotocatálise

As fotocátalises sob luz UV foram realizadas numa caixa contendo seis lâmpadas UV Philips modelo TUV 15W G15T8 UV C Vida Longa. A potência de cada lâmpada é de 15 watts com um máximo de comprimento de onda em 253,7 nm. Já para as medidas da atividade fotocatalítica sob luz solar utilizou-se uma fonte de luz de Xenon da e um filtro modelo air mass 1.5G da empresa NEWPORT. A medida da atividade catalítica dos pós foram realizadas num vaso envolvido por uma camisa de água circulante para manter a

temperatura da reação constante em 20 °C. 50 mg de catalisador foram adicionados no recipiente que continha 50 mL de solução de AM (Chemis P.A.), 20 ppm. As alíquotas de 3 mL foram retiradas em intervalos de tempo regulares e imediatamente centrifugado para separar o catalisador. Em seguida o sobrenadante foi analisado por espectrofotometria de UV-Vis utilizando um espectrofotômetro de UV-VIS-NIR (Cary modelo 5G).

## 7.6 Detecção dos produtos

Após as medidas de espectroscopia UV-Vis da solução sobrenadante, as amostras foram analisadas por cromatografia líquida acoplada com espectrometria de massa, LC-PDA-MS/MS. O equipamento foi composto por um 2695 Alliance HPLC (Waters, Manchester, UK) acoplado a um Quattro-LC espectrômetro de massa triplo quadrupolo ESI (Waters, Manchester, UK). A separação cromatográfica foi realizada em uma coluna Phenomenex Synergy, 4,6 mm x 250 mm C-18 (Phenomenex), sob uma taxa de fluxo de 1,0 mL min<sup>-1</sup>. A cromatografia líquida foi realizada em uma condição isocrática de fase móvel composta por acetonitrilo e água (70:30 v / v) com 0,1% de ácido trifluoroacético (JT Baker). O espectrômetro de massas foi operado no modo eletro-spray iônico no modo negativo, com capilar de 3,6 kV, cone de 45 V, e extrator de 4,0 V. Dois experimentos diferentes foram realizados a fim de avaliar os produtos da reação quantitativamente (verificação completa) e qualitativamente (*monitoramento de múltipla reação*, MRM). A partir dos dados de fragmentação e do espectro UV-Vis podemos identificar quais produtos se formaram<sup>136-141</sup>.

## 8 Resultados e Discussão

### 8.1 Fotocatálise do Alaranjado de Metila

No início da busca por materiais que aumentassem a atividade fotocatalítica do  $\text{TiO}_2$  sob radiação solar, iniciamos nossos estudos realizando algumas modificações do  $\text{TiO}_2$ , descritas a seguir. Em uma primeira etapa, fizemos dopagens com íons prata, cério e nióbio com diferentes valores de concentrações e além disso, preparamos compósitos deste material com nanopartículas de platina.

A FIGURA 4 mostra as curvas associadas a velocidade de reação dos diversos materiais sob radiação solar. Nelas, percebemos que dentre todas as amostras o compósito Pt- $\text{TiO}_2$  apresenta uma elevada atividade, que supera a amostra de controle comercial, a P25.

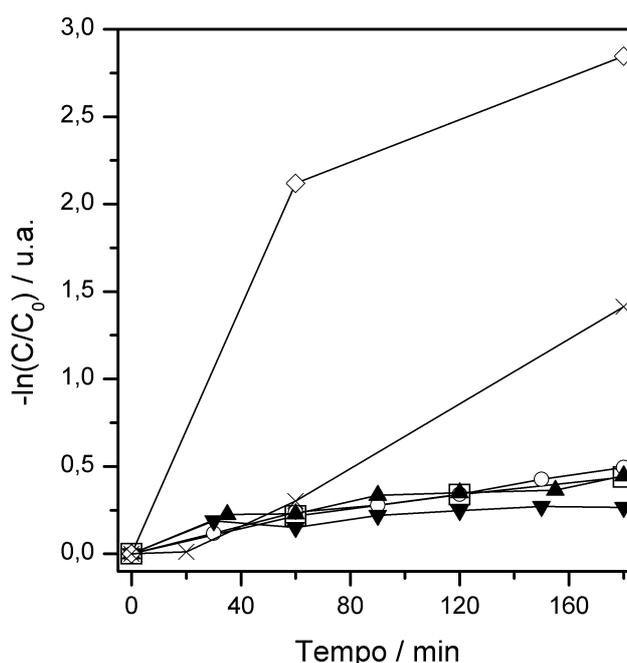


FIGURA 4: Catálise sob luz solar com as diversas amostras de  $\text{TiO}_2$  modificado. ◇ Pt- $\text{TiO}_2$  20 %, x P25, o  $\text{TiO}_2$ :Nb 0,05 %, □  $\text{TiO}_2$ :Ag 0,05%, ▲  $\text{TiO}_2$ :Ce 0,5 %, ▼  $\text{TiO}_2$ :Ce 1%.

Pela evolução do espectro com o decorrer do tempo, (ver FIGURA 5), percebemos que a banda do alaranjado de metila em torno de 507 nm decai rapidamente, enquanto que uma banda em torno de 340 nm cresce e depois começa a decair lentamente. O surgimento de uma nova banda nesta região evidencia que o composto não foi completamente degradado, o que não é desejado. Uma informação importante deste experimento é que uma

variação de cor foi observada antes mesmo da suspensão ser iluminada.

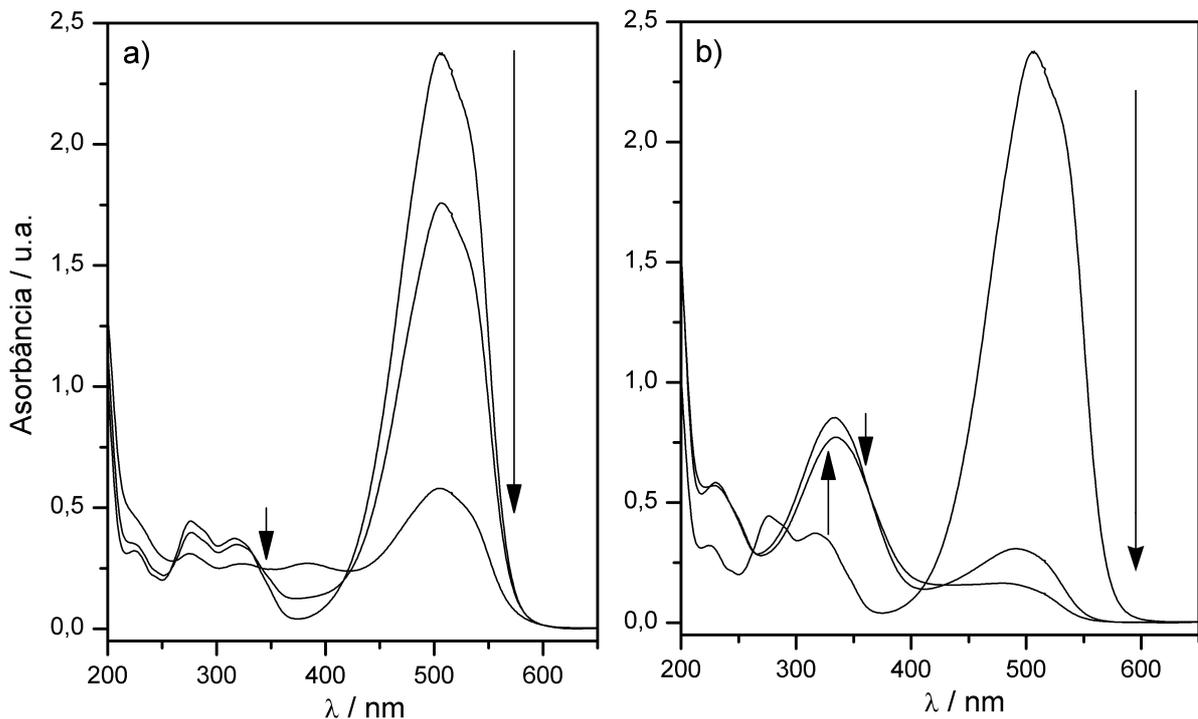


FIGURA 5: Variação do Espectro UV-Vis para P25 (a) e Pt-TiO<sub>2</sub> (b) sob radiação AM 1.5G em tempos 1, 2 e 3 h.

Considerando que a banda em 507 nm tenha decaído numa velocidade tão rápida e que ainda não havia sido observada para diversas amostras já preparadas pelo grupo, tentou-se realizar a degradação completa do corante sob radiação UV. Tal proposta está relacionada ao fato de ser bem conhecido que o TiO<sub>2</sub> provoca, em muitas condições, a mineralização completa de compostos orgânicos quando a radiação UV é empregada no lugar da radiação solar. Para compreender se o caminho da reação está relacionada aos sítios ativos sobre o TiO<sub>2</sub> ou à Pt, foram preparadas duas amostras em que a única diferença entre elas é a presença ou não de um porcentagem molar de 20 % de Pt. Além disto, neste experimento para acompanhar a modificação das bandas sob radiação UV, o início da retirada das alíquotas de suspensão foi realizado imediatamente após a adição do catalisador.

Na FIGURA 6 observa-se a evolução dos espectros sob radiação UV para os dois tipos de amostra. Percebe-se que ambas as bandas decaem mais rapidamente sob radiação UV quando comparado com o experimento realizado sob radiação solar. Isto é mais nítido para a banda em 340 nm, uma vez que depois de três horas, sob radiação solar, esta banda apresenta uma absorvância de 0,75 quando Pt-TiO<sub>2</sub> é empregado. Já sob radiação UV, após 1 h de experimento o valor da absorvância é menor que 0,2. É importante ressaltar que, mesmo com velocidades diferentes, a passagem por um máximo de absorvância ocorre tanto

sob radiação solar quanto sob radiação UV, o que pode indicar que o produto de reação é o mesmo.

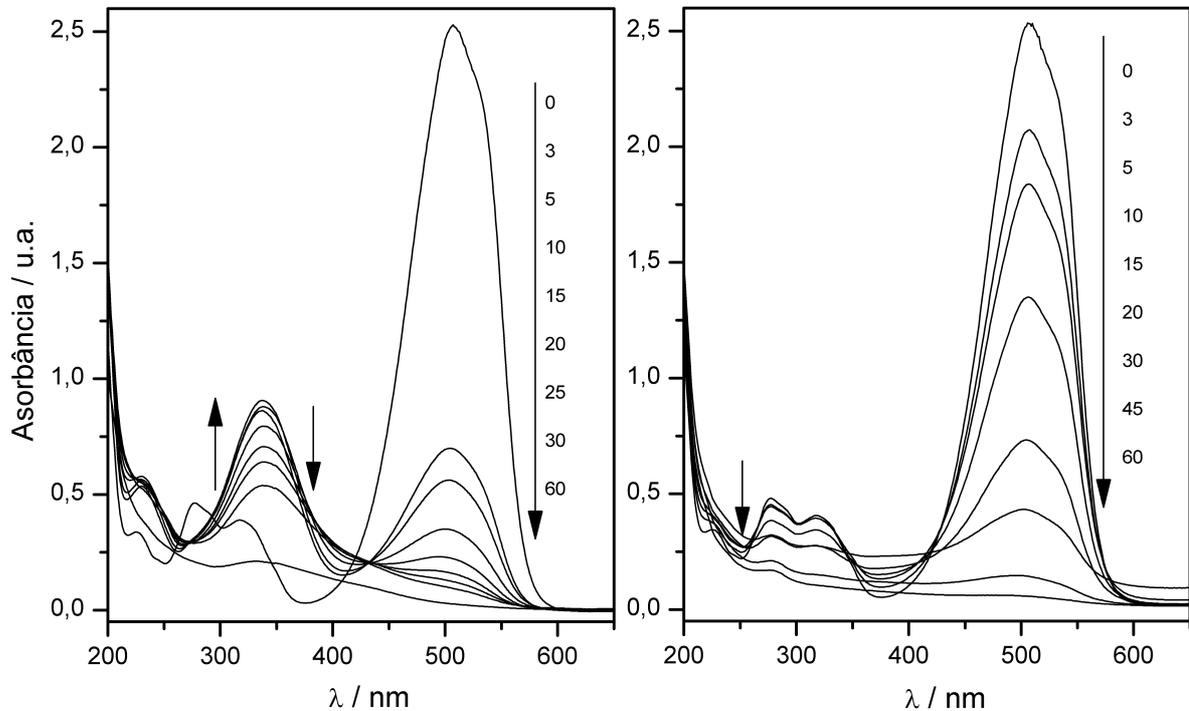


FIGURA 6: Variação do espectro do alaranjado de metila entre 0 e 60 min para os fotocatalisadores Pt-TiO<sub>2</sub> (a) e TiO<sub>2</sub> (b) sob radiação UV.

Na FIGURA 7a podemos acompanhar a evolução da banda em 507 nm para diferentes catalisadores e irradiações. Nela podemos observar que, sob radiação UV, para TiO<sub>2</sub> e Pt-TiO<sub>2</sub>, a banda desaparece em 60 minutos. Percebemos também que a reação sobre o Pt-TiO<sub>2</sub> é bem mais rápida do que aquela sobre o TiO<sub>2</sub> preparado nas mesmas condições. Já sob radiação solar, até mesmo depois de 3h nenhum dos catalisadores conseguiu reduzir esta banda até o fim. Nesta figura, pode-se confirmar o que havia sido observados nos dados já apresentados, o composto provoca o decaimento da banda em 507 nm numa velocidade superior a da amostra P25. A avaliação das velocidades de decaimento para os diferentes catalisadores e radiações empregados fica mais evidente quando aplica-se o logaritmo na razão entre as concentrações e a concentração inicial de AM (Ver FIGURA 8).

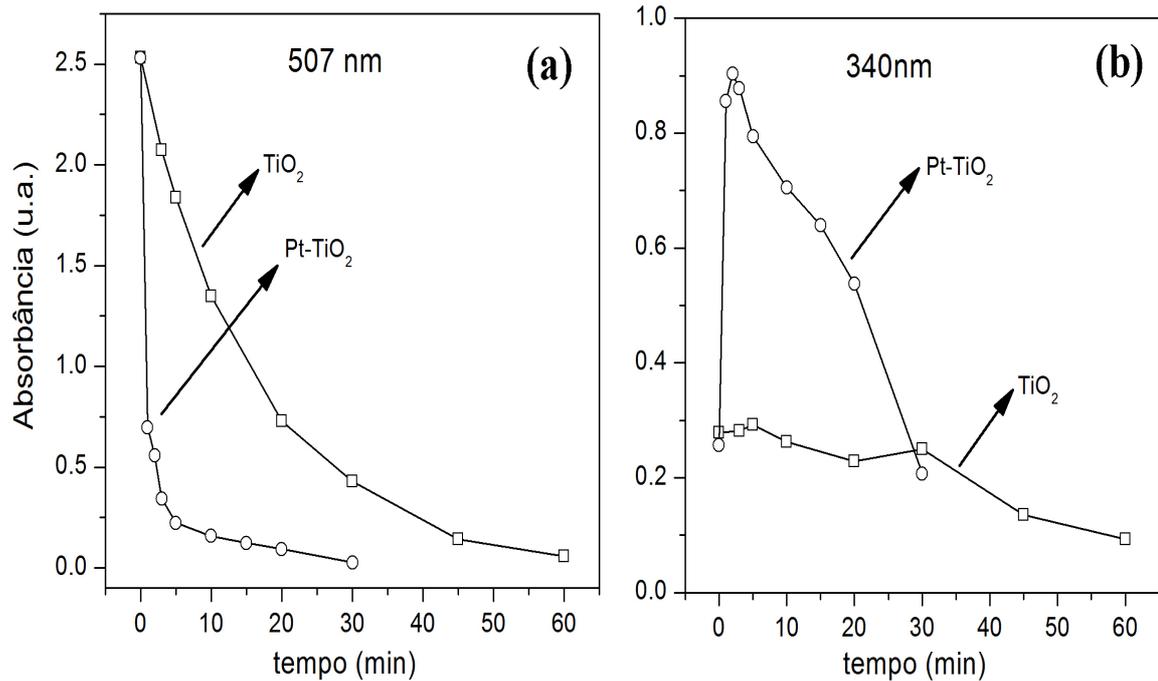


FIGURA 7: Variação das bandas em 507 (a) e 340 nm (b) para ○ Pt-TiO<sub>2</sub>, □ TiO<sub>2</sub> e ◇ P25 sob radiação UV.

Na FIGURA 8, é possível observar que sob radiação UV o mecanismo para Pt-TiO<sub>2</sub> não é de primeira ordem, diferente do TiO<sub>2</sub> que apresenta uma boa linearização apresentando um coeficiente de correlação de 0,99863 e angular de 63 h<sup>-1</sup> indicando um mecanismo de primeira ordem. Para P25 e Pt-TiO<sub>2</sub> sob radiação UV não é possível avaliar o mecanismo, uma vez que não há uma quantidade de pontos suficiente. Através dos dados apresentados na FIGURA 7b pode-se afirmar que o composto não seria viável para aplicações em fotocatalise, pois apesar da banda em 507 nm decair rapidamente em relação ao TiO<sub>2</sub> puro seja sob radiação UV, a segunda banda sob ambas as radiações decai mais lentamente para o composto que para o TiO<sub>2</sub> puro.

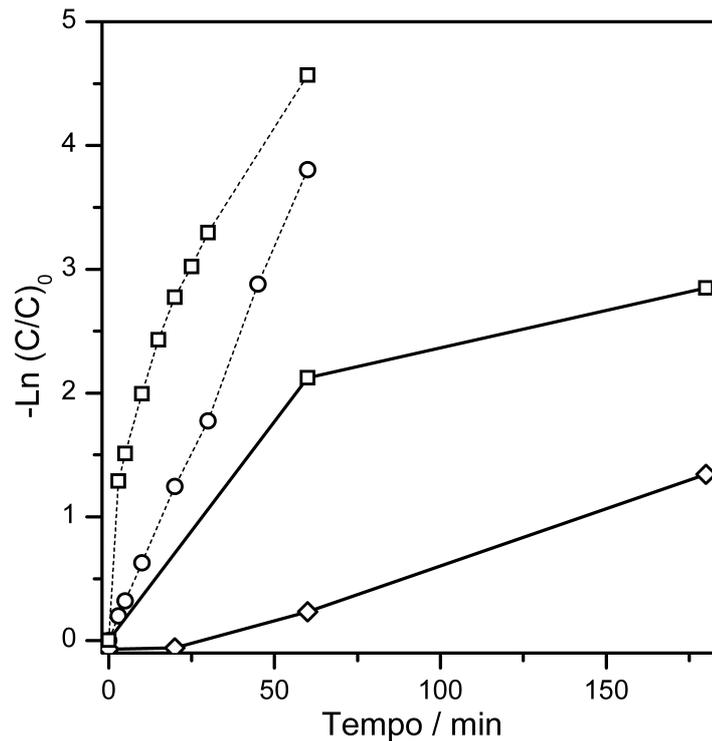


FIGURA 8:  $-\ln(C/C)_0$  dos diferentes catalisadores e radiações empregados. □ Pt-TiO<sub>2</sub>, ○ TiO<sub>2</sub> e ◇ P25 (....) radiação UV (–) Simulador Solar AM1.5G.

Uma questão importante surge até esta parte do trabalho. Seria a platina que estaria realizando a catalise da reação que provoca o aumento da banda em 340 nm e o TiO<sub>2</sub> estaria degradando o produto da reação? Isto justificaria o aumento da banda no início seguido do decaimento desta banda. Justificaria também o aumento da velocidade de decaimento da banda em 540, uma vez que quando a radiação UV é aplicada há duas reações consumindo este grupo. Estas reações seriam a reação que gera o aumento da banda em 340 nm e a outra seria de degradação que é bem conhecida e foi mostrada quando o TiO<sub>2</sub> é empregado sem Pt.

Para esclarecer esta dúvida dois experimentos foram realizados. O primeiro foi a fotocatalise utilizando apenas platina, a fim de avaliar a reação que promove o aumento da banda em 340 nm. O segundo experimento foi feito para avaliar a degradação do AM sob radiação UV sem catalisador, sendo este experimento necessário para eliminar o efeito da radiação UV sobre o AM. Os resultados destes dois experimentos podem ser observados na FIGURA 9. Pela evolução dos espectros, nota-se que na ausência de platina, o espectro evolui como se o TiO<sub>2</sub> estivesse sendo empregado na forma pura. Já na presença de platina o espectro evolui como no caso da Pt-TiO<sub>2</sub>, porém o aumento da banda de 340 não está tão evidente.

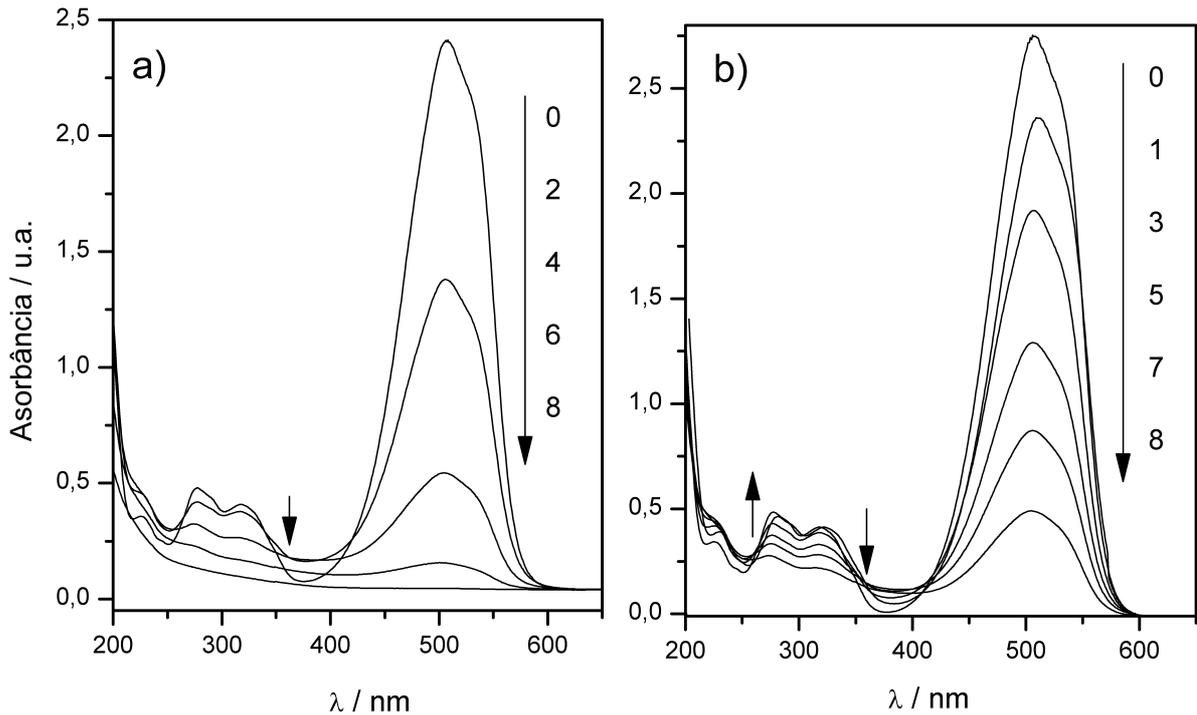


FIGURA 9: Espectros da solução de AM sob radiação UV na (a) presença e (b) ausência de Pt obtidos durante 8 horas.

Comparando os dois conjuntos de espectros pode-se afirmar que a platina neste caso, diferentemente dos casos anteriores atrasou o decaimento da banda em 540 nm. Uma análise mais precisa pode ser feita pela FIGURA 10 onde mostramos a variação das absorvâncias com o decorrer do tempo. Observando a FIGURA 10a nota-se que neste caso há pouca variação da banda em 340 nm em relação à de 507 nm. Percebe-se também que realmente a platina prejudicou o processo de decaimento da banda de 507 nm. Já pela FIGURA 10 é possível afirmar que assim como no caso do compósito Pt-TiO<sub>2</sub> a banda em 340 aumenta inicialmente e depois decai. No entanto, apenas um ponto evidencia isto.

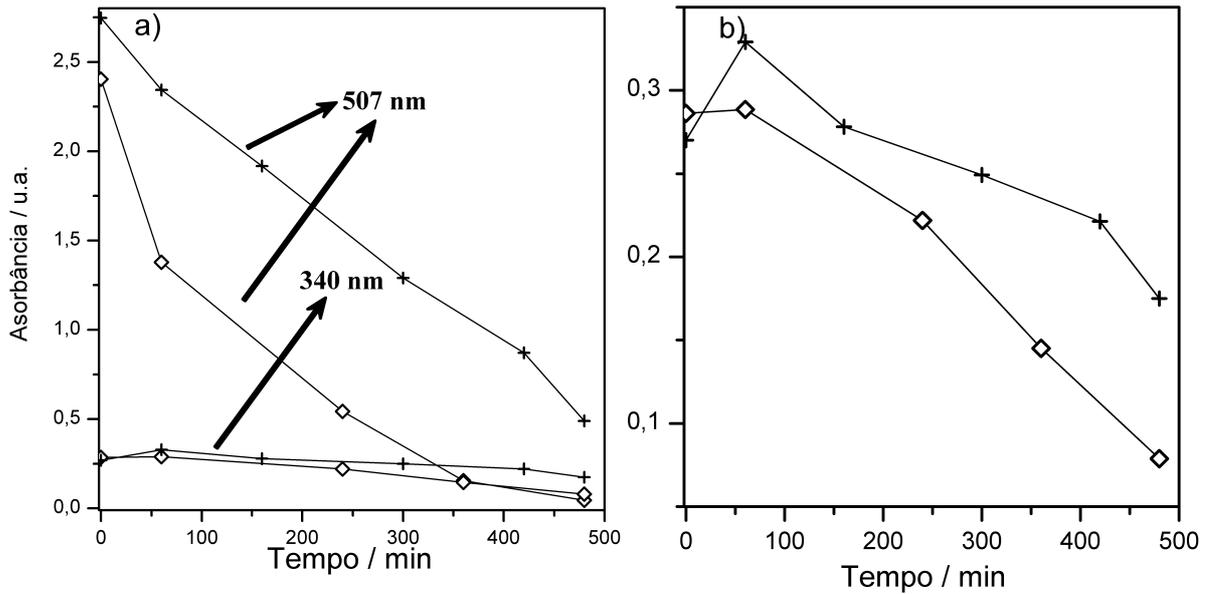


FIGURA 10: Variação da absorbância com o decorrer do tempo para as bandas em (a) 340 e 507 nm e (b) somente em 340 nm na presença + e ausência ◇ de Pt sob radiação UV.

Com isto podemos sugerir que a reação que gera o aumento na banda de 340 é catalisada pela platina. Porém, quando esta está associada com  $\text{TiO}_2$ , a reação ocorre em uma velocidade significativamente maior. Esta diferença de velocidade pode ser melhor visualizada quando avaliamos as curvas de  $-\ln(C/C_0)$  vs  $t$  construídas a partir dos experimentos de fotocatalise no UV, o que pode ser observado na FIGURA 11. Nesta figura, é possível verificar que a degradação AM apenas sob radiação UV segue uma reação de primeira ordem apresentando coeficiente angular e de correlação de  $0,5 \text{ h}^{-1}$  e  $0,9666$  consecutivamente. Ou seja, o emprego de  $\text{TiO}_2$  como fotocatalisador aumenta a velocidade em mais de 7 vezes.

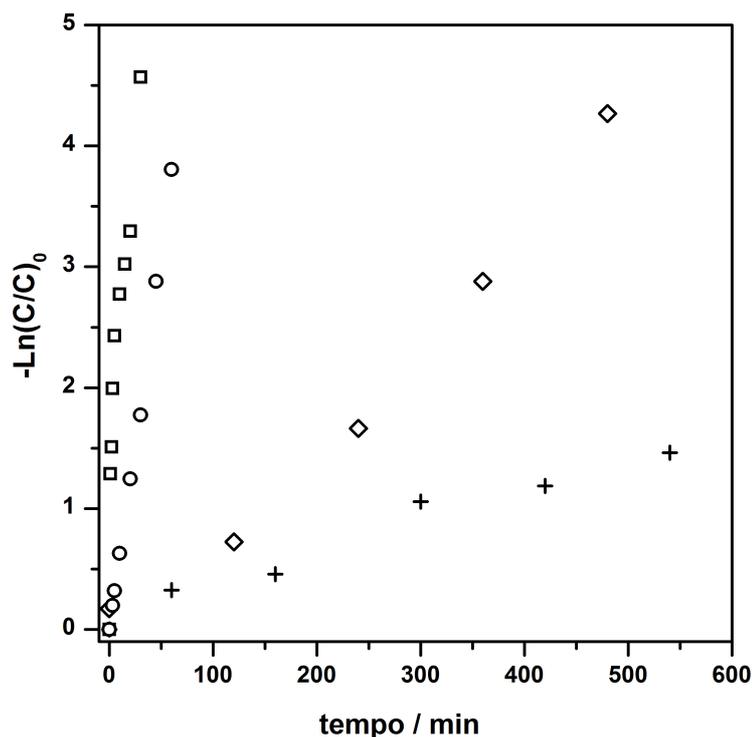


FIGURA 11: Negativo do logaritmo da razão entre concentração e a concentração inicial para os catalisadores.  $\square$  Pt-TiO<sub>2</sub>,  $\circ$  TiO<sub>2</sub>, + Pt e  $\diamond$  Sem catalisador sob radiação UV.

Após estes estudos iniciais de fotocatalise a mudança de cor da solução antes da suspensão ser irradiada nos chamou a atenção. Iniciou-se então a investigação desta reação e os resultados serão apresentados na seção 8.2.

Até o presente momento percebemos que no sistema Pt-TiO<sub>2</sub> sob radiação ocorrem dois tipos de reações, uma delas já é bem conhecida e se trata da degradação AM quando é irradiado. Neste caso quando uma luz UV é empregada e quando o TiO<sub>2</sub> é empregado como fotocatalisador a velocidade de reação aumenta expressivamente. O mecanismo desta reação é de primeira ordem e a velocidade pode ser aumentada mais de 7 vezes quando o TiO<sub>2</sub> é empregado como fotocatalisador.

Já a segunda reação que ocorre tem como principal característica o aumento da banda em 340 nm. Este aumento foi observado sempre que a platina estava no meio e nenhuma vez quando não estava. Quando a platina não está na forma de composto a queda da banda em 507 nm ocorre de forma mais lenta. Já quando está associada ao TiO<sub>2</sub> a taxa de decaimento desta banda aumenta significativamente, o que sugere mais uma via de consumo deste grupo cromóforo.

Apesar do composto acelerar o decaimento da banda em 540 nm, o decaimento da banda em 340 nm não ocorre mais rápido que para o TiO<sub>2</sub> puro. Esta ineficiência para fotocatalise ocorre tanto para a P25 sob luz solar, quanto para o TiO<sub>2</sub>

preparado de forma idêntica a do compósito. Com isto este sistema não seria promissor para aplicações em fotocatalise. A ideia de se aplicar o Pt-TiO<sub>2</sub> como fotocatalisador se torna ainda mais inviável quando se leva em conta os dois parâmetros mais importantes para se avaliar um fotocatalisador, que são a velocidade de degradação e o custo do catalisador.

## 8.2 Catálise do Alaranjado de Metila

A reação do AM sobre as amostras de Pt e Pt-TiO<sub>2</sub> foram monitoradas por espectroscopia UV-Vis e os espectros de absorbância das soluções para ambos os catalisadores têm o mesmo perfil de evolução cinética, tal como apresentado na FIGURA 12. Muitos trabalhos descrevem a degradação completa do AM sob iluminação em TiO<sub>2</sub> puro<sup>142-145</sup>, resultando em uma solução praticamente sem absorção na região do UV-Vis. No entanto, para ambas as amostras aqui estudadas, tanto Pt quanto Pt-TiO<sub>2</sub> no escuro, isto não ocorre, uma vez que uma banda em 340 nm associada aos anéis aromáticos<sup>146</sup>, aumenta e em seguida permanece constante, mostrando que compostos orgânicos ainda estão presentes no meio reacional. Além disso, a banda de 507 nm diminui durante o processo de reação, demonstrando que a transformação provavelmente ocorreu no grupo azo que compõe a molécula de AM.

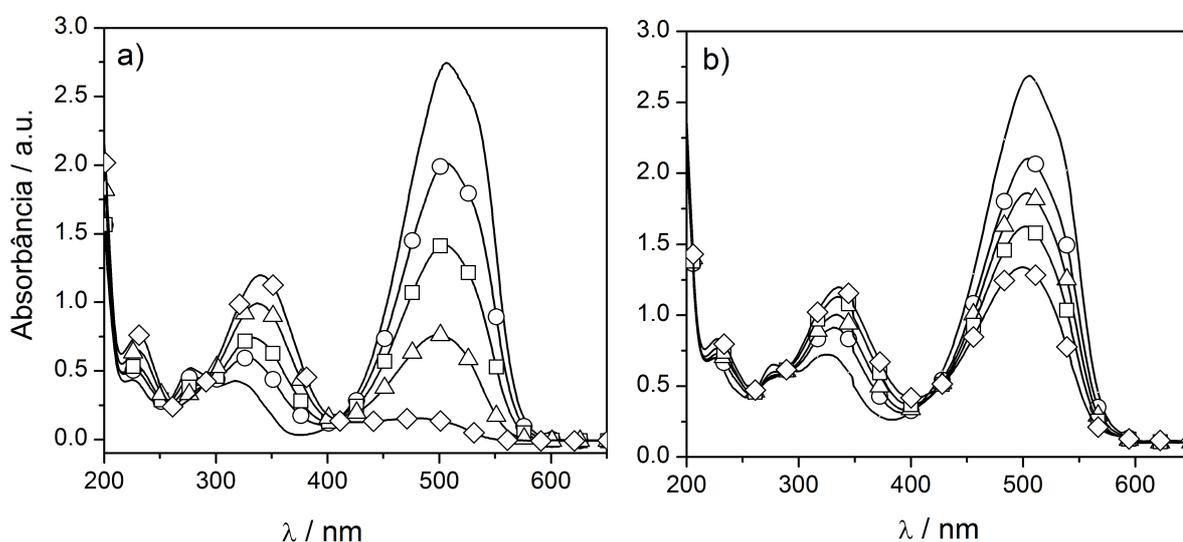


FIGURA 12. Espectro UV-Vis da solução de alaranjado de metila após diferentes tempos de reação no escuro: a) Na presença de partículas de Pt-TiO<sub>2</sub>: — 0 min —○— 2min —□— 5min —△— 15min —◇— 60min. b) na presença de partículas de Pt: — 0 min —○— 30min —□— 120 min —△— 240 min —◇— 480 min.

As reações sobre Pt-TiO<sub>2</sub> e Pt foram acompanhadas por análise de LC-UV-MS/MS em que quatro compostos com o mesmo tempo de retenção e m/z foram detectados, (ver TABELA 2), o que indica que ambos os processos catalíticos conduziram aos mesmos

produtos. O composto com tempo de retenção de 5,00 min corresponde ao MO. As estruturas dos produtos de reação foram propostos por comparação com o espectro de CID-MS/MS MO.

TABELA 2: Tempo de retenção e peso molecular das espécies presentes no meio reacional para os dois catalisadores utilizados.

Material	Tempo de Retenção (min)	<i>m/z</i>
Pt-TiO <sub>2</sub>	5,38	318
	5,00	304
	4,22	290
	3,82	276
Pt	5,40	318
	5,01	304
	4,27	290
	3,83	276

Os dados de MS / MS de AM contém um pico em *m/z* 304, 289, 260, 240, 225, e 156, que permite propor a via de fragmentação apresentada na (FIGURA 13). A maioria destes fragmentos surgem devido a perda dos grupos CH<sub>3</sub> (15 Da) e SO<sub>2</sub> (64 Da) (ver TABELA 3). Os produtos da reação RP1, RP2 e RP3 também seguem esquemas de fragmentação semelhantes.

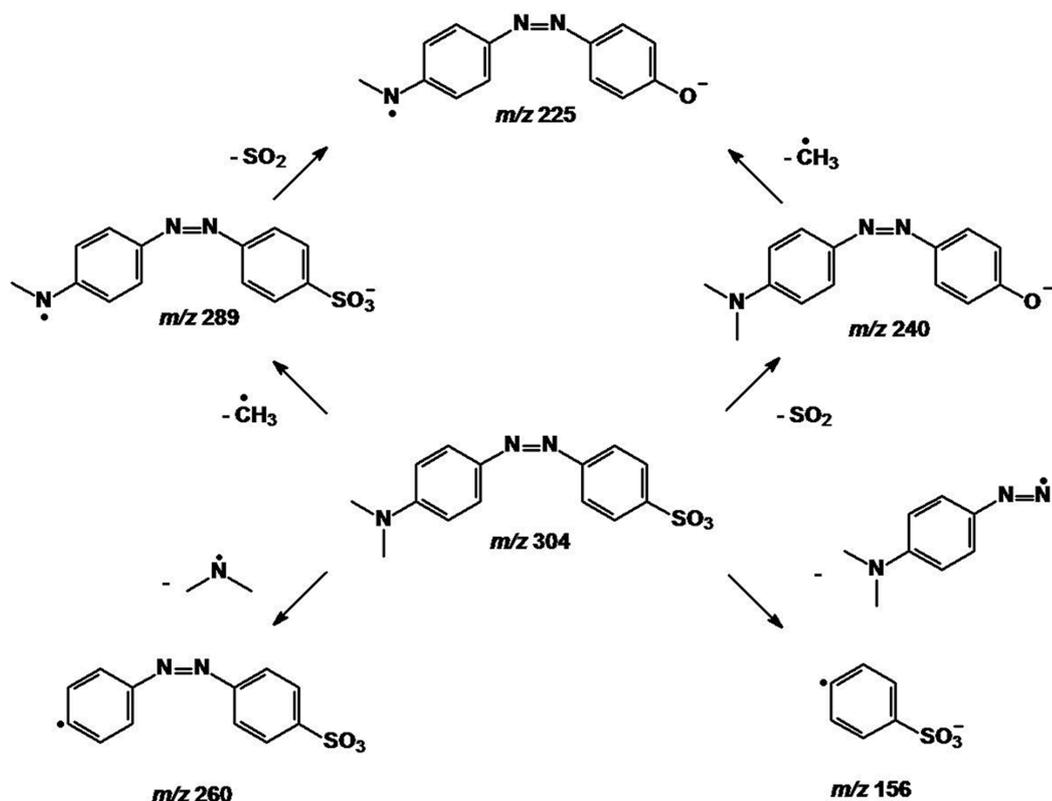


FIGURA 13: Estruturas propostas para os produtos de fragmentação do AM.

Considerando estes resultados, pode-se concluir que a reação do alaranjado de metila sobre ambos, Pt-TiO<sub>2</sub> e Pt, produz os três compostos mostrados na FIGURA 14. Dois deles são produzidos por sucessivas N-desmetilações (RP1, *m/z* = 291, e RP2, *m/z* = 277) e o

outro produto de reação é gerado por uma metilação do anel aromático N, N-dimethylaniline (RP3,  $m/z = 319$  Da).

TABELA 3: Íons característicos no espectro MS/MS do AM e dos produtos de reação.

Íon	MO	RP1	RP2	RP3
$[M-H]^-$	304	276	290	318
$[M-H-CH_3]^-$	289	-	275	-
$[M-H-C_2H_6N]^-$	260	-	-	274
$[M-H-SO_2]^-$	240	212	226	254
$[M-H-CH_3-SO_2]^-$	225	-	210	239
$[M-H-C_2H_6N-SO_2]^-$	-	-	-	211
$[C_6H_4SO_3]^-$	156	156	156	156

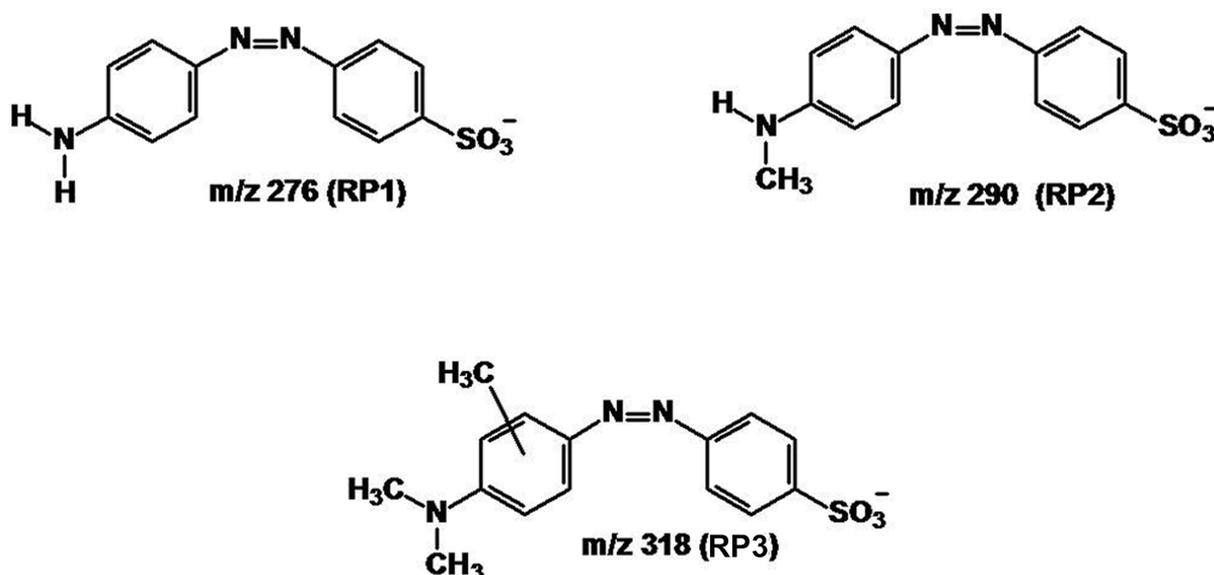


FIGURA 14: Estruturas propostas para os produtos de reação do alaranjado de metila.

De acordo com estas análises, os produtos de reação RP1 e RP2 foram gerados por perdas de grupos metila a partir do N,N-dimetil agrupamento amina. O íon precursor de RP2 ( $m/z$  276) produz fragmentos de  $m/z$  212 (perda de  $SO_2$ ) e,  $m/z$  156, que aparece nos espectros MS / MS de todos os três produtos. O pico em  $m/z$  156 é uma boa impressão digital da porção benzenossulfônica, o que indica que essa parcela, permanece intacta durante a

reação. Por outro lado, o íon precursor provenientes de RP1 ( $m/z$  290) produz fragmentos de  $m/z$  275, 226, e 210. Tais íons correspondem a perdas de grupo metila, grupo  $\text{SO}_2$ , e uma porção de metil- $\text{SO}_2$ , respectivamente. O terceiro produto, RP3, com  $M_w$  14 Da, que é maior do que a do precursor MO, foi detectado por análise de LC-MS. No entanto, tanto AM e RP3 têm espectros MS/MS similar. Estes resultados sugerem que o esqueleto básico do RP3 é mantido, porém, com um grupo metila substituindo um átomo de hidrogênio em um dos anéis aromáticos. O espectro MS/MS para o produto de reação revelou um fragmento iônico em  $m/z$  156, indicando que este metila adicional não é limitado a uma porção benzenossulfônico, mas é limitado ao anel N,N-dimetilanilina. Essa proposta é suportada pelos outros íons observados no espectro MS/MS do RP3 (FIGURA 14). Os fragmentos iônicos em  $m/z$  274 ( $[\text{M}-\text{H}-\text{C}_2\text{H}_6\text{N}]^-$ ), 254 ( $[\text{MH}-\text{SO}_2]^-$ ) e 239 ( $[\text{MH}-\text{CH}_3-\text{SO}_2]^-$ ) são idênticos aos presentes no espectro MS/MS do AM, com a adição de 14 da. Finalmente, o espectro MS/MS do RP3, também contém um íon  $[\text{MH}-\text{C}_2\text{H}_6\text{N}-\text{SO}_2]^-$  em  $m/z$  211.

Os espectros de UV-Vis de cada produto de reação (FIGURA 15) foram úteis para a confirmação das atribuições estruturais feitas com base nos dados de MS. As curvas estão deslocadas 0,2 unidades no eixo das ordenadas para uma melhor apresentação. Os produtos com um tempo de retenção de 3,8 (RP2) e 4,2 (RP1) minutos exibem absorções na região de 400 a 500 nm, bem como o AM não reagido, cujo tempo de retenção é de 5,0 min. Portanto, o produto RP2 parece ser o principal responsável pela absorção em 440 nm. Todos os produtos de reação absorvem na faixa de 300-400 nm o que explica o aumento da banda nesta região. Em conclusão, os compostos são os mesmos para ambos os catalisadores.

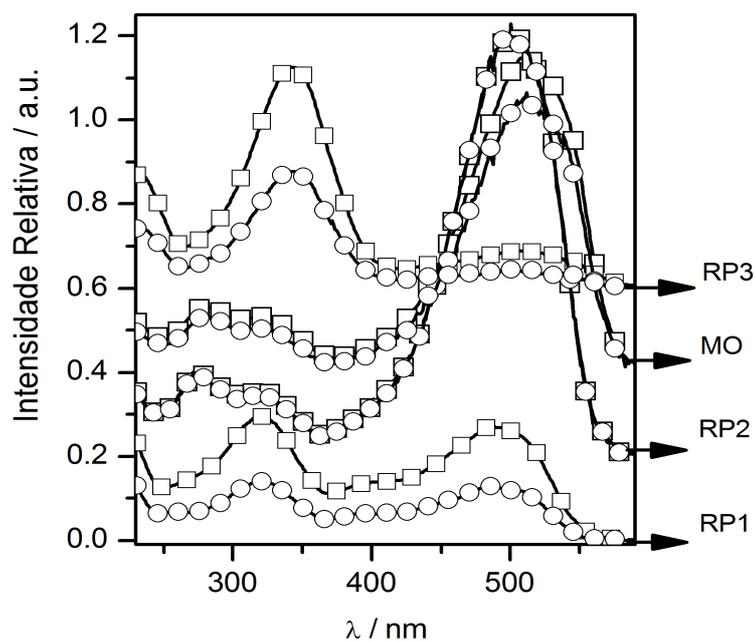


FIGURA 15:Espectro UV-VIS dos diferentes produtos de reação gerados pelos dois tipos de catalisadores. — □ — Pt-TiO<sub>2</sub> and — ○ — Pt.

Depois de provar que os produtos são os mesmos, o mecanismo foi investigado por mudanças na área de cromatografia de acordo com o tempo de reação (ver FIGURA 16). Para ambos os catalisadores, a concentração de AM diminuiu exponencialmente, mas com diferentes constantes de velocidade específicas. No caso do catalisador de Pt, a concentração dos produtos de reação RP1 e RP2, aumenta inicialmente e depois de alguns minutos diminui até um valor constante. Já empregando a Pt em TiO<sub>2</sub>, a concentração de RP1 e RP2 aumenta e permanece constante após alguns segundos. Os resultados obtidos até agora não permitem propor qualquer explicação para a diferença na na velocidade da reação.

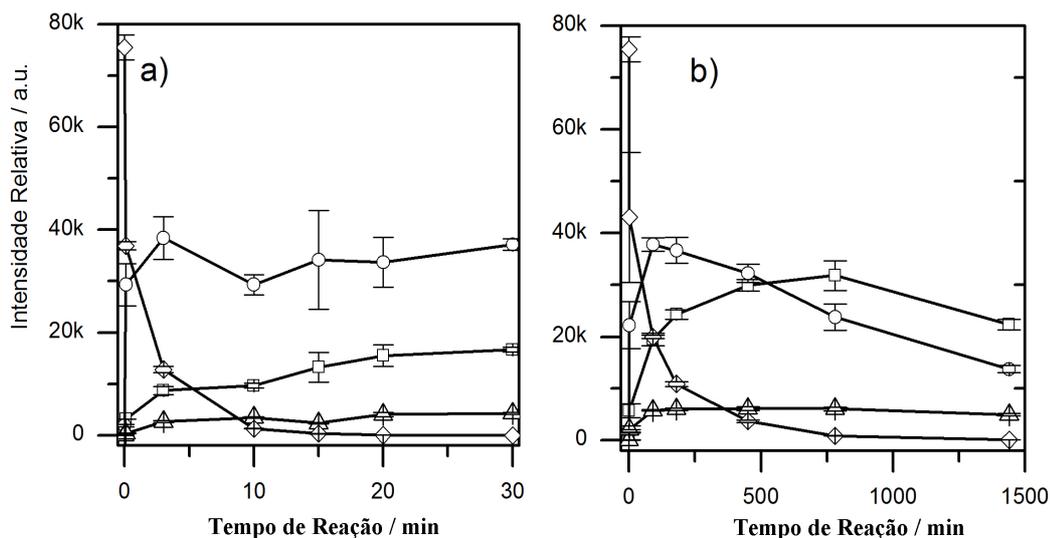


FIGURA 16: Mudanças na área cromatográfica para o AM e seus produtos de reação. a) Pt-TiO<sub>2</sub> e b) Pt. —◇— MO, —□— RP1, —○— RP2, —△— RP3.

Um fato interessante que pode ser discutido é que, apesar de nas curvas espectrais da FIGURA 12 não absorvência significativa na faixa espectral entre 400-500 nm, onde alguns compostos como RP1 e RP2 absorvem (FIGURA 15). Surge então a seguinte dúvida: como estes compostos estão presente no meio reacional ao final da reação e mesmo assim não há absorção significativa na região do espectro, onde estes compostos absorvem? Uma explicação para isto é considerar que tanto, RP1 e RP2, apresentam uma absorvidade molar extremamente baixa, logo, mesmo estando no meio, quase não há absorção de luz nesta região.

A FIGURA 17 mostra o perfil da difração de raios-X para as amostras de Pt e Pt-TiO<sub>2</sub>. A porcentagem de fase e o tamanho médio de cristalito, foi calculado pelo método de Rietveld. Os dados extraídos da DRX assim como aqueles de área superficial, medidos por BET estão na TABELA 4.

O tamanho médio de cristalito calculado para Pt, foi de 53 nm, enquanto que as nanopartículas de compostos de Pt-TiO<sub>2</sub> apresentaram uma significativa redução no tamanho do cristalito da Pt (27 nm). As porcentagens de fase na amostra Pt-TiO<sub>2</sub> foi de 76,9% de TiO<sub>2</sub> o qual se encontrava principalmente na forma de anatase (com vestígios de fase rutilo) e 23,0% de Pt fase metálica o que é muito próximo da sua composição nominal (20,0% de Pt). Nestas amostras, o tamanho médio de cristalito era de 23 nm. As áreas superficiais calculadas foram de 2,3 e 50,8 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> para as amostras de Pt e Pt-TiO<sub>2</sub>, respectivamente. Para efeitos de comparação, o pó de TiO<sub>2</sub> puro, preparado utilizando o mesmo processo, conduz a um material contendo praticamente 100 % de fase anatase com cristalitos de 14 nm e uma área superficial de 67 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>.

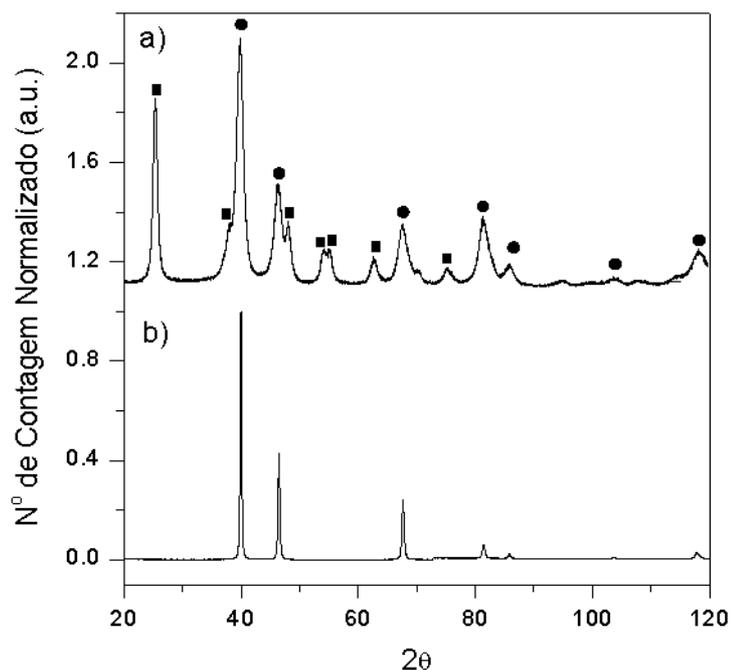


FIGURA 17: Difratoograma das amostras de a) Pt-TiO<sub>2</sub> ■ Anatase ● Pt e b) Pt

Comparando estes dados, podemos dizer que a fase da platina se encontra completamente segregada, uma vez que toda a quantidade da substância utilizada na síntese se apresentou na forma de Pt pura. Pelas áreas de superficiais,  $S_{\text{BETs}}$ , medidas por BET percebe-se um decréscimo de 22 vezes em relação à Pt depositada sobre o TiO<sub>2</sub>, enquanto que o tamanho de cristalito foi apenas 2 vezes menor. Isso indica que a platina pura apresenta uma estrutura muito mais compacta que a estrutura das partículas de Pt-TiO<sub>2</sub>, como é esperado.

TABELA 4: Parâmetros quantitativos da análise de raios-X e BET.

Sample	Porcentagem de Fase (100 %)			$D_s$ (nm)		$S_{\text{BET}}$ (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
	Pt	anatase	rutile	anatase	Pt	
TiO <sub>2</sub>	-	100.0	0.0	14		67
Pt-TiO <sub>2</sub>	23.1	76.9	0.1	23	27	50.8
Pt	100.0	-	-	-	53	2.3

A FIGURA 18 apresenta a imagem de microscopia eletrônica de transmissão de uma amostra de Pt-TiO<sub>2</sub>. Nesta figura, é possível observar a existência de TiO<sub>2</sub> nanopartículas formadas por mais de um cristalito, que ancora o cristalitos Pt sobre eles.

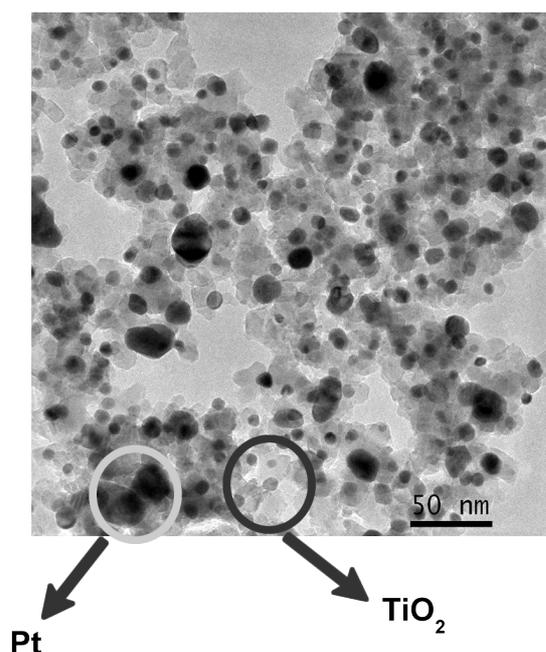


FIGURA 18: Imagens de microscopia eletrônica das amostra de Pt-TiO<sub>2</sub>

Antes de entrar na diferença cinética da reação, é importante salientar que, na ausência de luz UV não há reação do AM sobre TiO<sub>2</sub> puro. As curvas de cinética de reação para os catalisadores são apresentadas na FIGURA 19. É fácil observar que a taxa de reação sobre Pt-TiO<sub>2</sub> é extremamente maior do que aquelas sobre Pt. Estes dados estão resumidos na TABELA 5, em que as constantes de velocidade de reação foram calculadas usando diferentes formas de normalização. Em geral, na literatura, o parâmetro mais importante é a massa de platina empregada, sendo que este parâmetro,  $k_m$ , é um dos que determinam o custo total do processo. Em seguida, na TABELA 5, considerando-se esta forma de normalização, pode-se observar que a reação nas amostras de Pt-TiO<sub>2</sub> é 266 vezes mais rápida do que em nanopartículas de Pt. Agora, levando em conta apenas a mudança na área superficial,  $k_{SBET}$ , a constante de velocidade é 18 vezes mais elevada para o Pt-TiO<sub>2</sub> em relação à Pt. Finalmente, considerando-se os dois parâmetros de normalização, massa de Pt e área de superficial,  $k_{ms}$ , a reação nas amostras de Pt-TiO<sub>2</sub> é de 12 vezes mais rápida.

Como descrito acima, um critério importante para mostrar as vantagens das amostras binárias, como aqui descrito, é o seu custo e, portanto, a coluna 1 da TABELA 5 apresenta o resultado mais impressionante. De um ponto de vista mais fundamental, os valores de  $k$  normalizados pela massa de Pt e área superficial, apresentado na coluna 4, são mais provocantes. Usando esta forma de normalização, os resultados devem vir das propriedades eletrônicas das amostras. As mudanças em tais propriedades eletrônicas podem estar relacionadas a uma dopagem do TiO<sub>2</sub> com átomos Pt. Esta hipótese não é provável uma

vez que a quantidade total de Pt proveniente do ácido adicionado à solução do precursor, 20 % mol / mol, foi completamente identificada na forma de fase segregada nas partículas formadas, como pode ser observado na TABELA 2.

Uma explicação para o aumento da velocidade pode ser o efeito NEMCA já apresentado na seção 4.1. No entanto como este efeito ocorre em sistemas eletroquímicos, e exige a existência de um campo eléctrico aplicado <sup>63</sup> Por consequência, esta última proposição não é provável uma vez que não existe um campo eléctrico externo aplicado às amostras durante os ensaios aqui descritos.

Outra explicação possível pode ser o reforço da atividade catalítica devido ao efeito de forte interação metal-suporte, SIMS, já apresentado na seção que ocorre quando uma camada de óxido, de baixa valência, recobre as nanopartículas metálicas <sup>147,148</sup>. De fato, o efeito do suporte existe mas sua origem ainda é desconhecida, logo, afirmar que este efeito é o único responsável pelo aumento da atividade catalítica ainda não é possível mas deve estar presente.

Uma terceira hipótese para o aumento da velocidade da reação é a formação de nanopilhas que também já foi descrita na seção 4.1. No nosso caso este direcionamento do fluxo de elétron, pode estar auxiliando na troca de cargas entre as espécies presentes no meio.

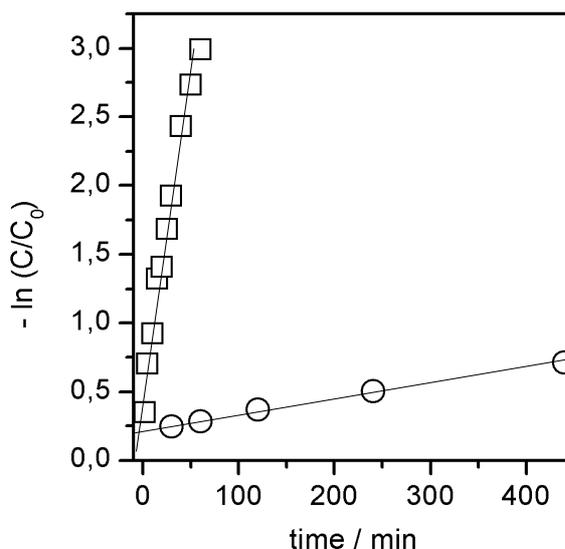


FIGURA 19: Curvas de cinética de primeira ordem. ( $\square$ ) Pt-TiO<sub>2</sub> and ( $\circ$ ) Pt.

TABELA 5: Constante de velocidade absoluta,  $k$ , normalizada pela massa de platina,  $k_m$ , área superficial,  $k_s$ , massa de platina e área superficial,  $k_{ms}$ .

Material	$K (10^{-3} \text{ min}^{-1})$	$K_m (\text{min}^{-1} \text{ g}_{\text{Pt}}^{-1})$	$K_s (10^{-3} \text{ g min}^{-1} \text{ m}^{-2})$	$K_{ms} (\text{g min}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ g}_{\text{Pt}}^{-1})$
Pt-TiO <sub>2</sub>	449	29,3	8,84	0,577
Pt	1,13	0,110	0,491	0,048
Razão	397	266	18,0	12,0

Afim de investigar o efeito da concentração de Pt na velocidade de reação, reações com diferentes concentrações nominais de Pt foram preparadas e queimadas nas mesmas condições. A FIGURA 20 mostra os valores das constantes de velocidade para as amostras preparadas. O valor 0 para amostras puras de TiO<sub>2</sub> é teórico, uma vez que quando só o TiO<sub>2</sub> foi empregado não houve catálise. Pelos valores nota-se que o valor da constante passa por um máximo e depois segue caindo nos últimos dois pontos. A presença de um máximo na curva é uma forte evidência de que há a participação dos dois materiais e que pode estar ocorrendo a formação de uma pilha galvânica. Uma vez que a corrente catódica deve ser obrigatoriamente igual a anódica em todo sistema eletroquímico, a corrente elétrica passa por um máximo quando nenhuma das regiões, catódica ou anódica está limitando a corrente. Uma forma de se obter o máximo de corrente é aumentar ou diminuir razão entre a área catódica ou anódica conforme uma ou outra está limitando a corrente. Isto ocorre porque cada região apresenta diferentes parâmetros que controlam o valor da corrente. Dentre estes parâmetros está a concentração e mobilidade dos reagentes, além da área eletroativa e o potencial de oxidação e redução. Para exemplificar esta questão, suponhamos nas mesmas condições que o material empregado como ânodo consegue promover uma corrente 3 vezes maior que o

cátodo. Logo para atingirmos o máximo de corrente é preciso que o cátodo possua uma área 3 vezes maior que a do ânodo. No nosso caso esta situação ótima deve ocorrer quando uma porcentagem molar de Pt está por volta de 20 %.

Uma outra explicação é que as reações ocorram em duas etapas e da mesma forma que pensamos para a corrente elétrica pode ser pensando aqui. Se um dos materiais apresenta uma cinética diferente, a área deste deve ser aumentada até que a velocidade das duas reações atinja o mesmo valor.

Nas duas hipóteses apontadas acima também deve ser considerar a distribuição de área em cada material. Uma vez que as espécies precisam migrar para o sítio, sobre o sítio e no segundo caso de um sítio para outro. Com isto a forma como a área de cada material está distribuída sobre a área total do compósito também deve ter um efeito importante no caso apresentado.

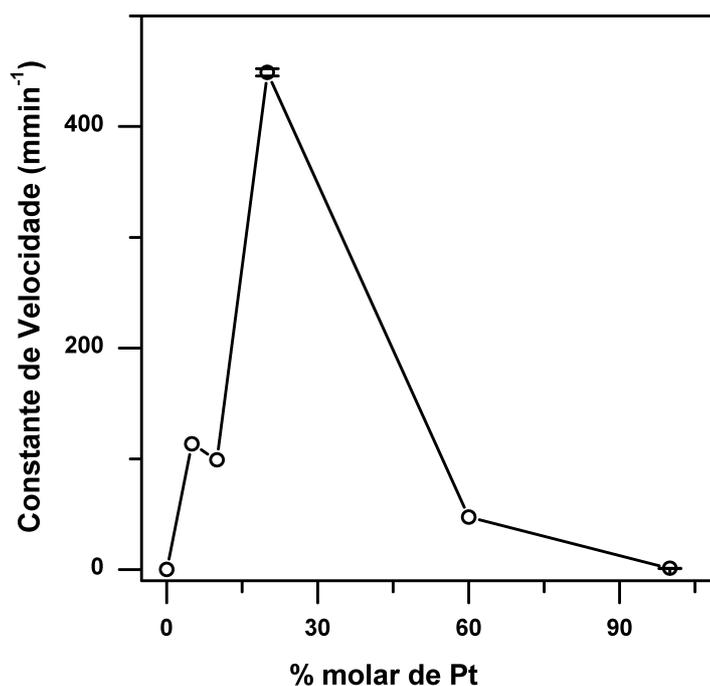


FIGURA 20: Variação da constante de velocidade com a porcentagem molar de Pt

Logo, percebemos que tanto o efeito de SIMS quanto a formação de nanopilhas podem estar ocorrendo e a partir dos dados apresentados não é possível discernir entre as mesmas.

A reação do alaranjado de metila, catalisada por platina, produz os mesmos produtos de reação tanto pura quanto quando suportada em  $\text{TiO}_2$ . Diferentes formas de normalização foram utilizadas para comparar a constante de velocidade de reação. Tendo em

conta apenas a massa de Pt, a reação sobre a superfície de Pt-TiO<sub>2</sub> é 266 vezes mais rápida, ou seja, seria necessário muito menos platina para realizar algum processo químico de interesse, o que diminui extremamente o custo final da produção. De um ponto de vista mais fundamental, considerando que a densidade de sítio ativos é constante nas duas formas de platina, quando normalizamos pela massa, pela área superficial e pela massa de platina empregada, a reação ainda assim ocorreu 12 vezes mais rápida quando Pt-TiO<sub>2</sub> foi empregado. Este resultado é muito importante, pois, através desta forma de normalização, o aumento observado deve ter surgido a partir das propriedades eletrônicas das partículas e da interface entre os componentes do compósito. Diferentes explicações podem ser propostas para explicar os nossos dados, e considerando os resultados obtidos, a formação de uma célula nano-eletrônica nos parece a mais provável. É importante salientar que mais esforços experimentais devem ser realizados para alcançar um modelo mais embasado experimentalmente.

## 9 Conclusões Finais

Apesar de nenhum dos catalisadores empregados terem efetuado a degradação do alaranjado de metila sob luz solar o estudo revelou uma nova rota para melhoria da atividade catalítica da platina. No entanto, é necessário comparar a atividade com a literatura. Para isto é preciso aplicar este sistema em reações e condições padrões que possibilitem tal comparação.

A concentração de platina apresenta um ponto de máximo muito acentuado mostrando que a área exposta de cada catalisador tem papel crucial para atingir atividades tão elevadas do catalisador. No entanto mais pontos são necessários na FIGURA 20 para obter um ajuste empírico que aponte o ponto máximo e possibilite chegar no máximo de atividade do composto.

A existência de um ponto de máximo é uma evidência de que os dois materiais devem participar da reação, sendo que, quando puros a velocidade da reação é muito baixa para a platina e não ocorre para o  $\text{TiO}_2$ . Isto também justifica o fato de nenhum outro trabalho, empregando o mesmo sistema, ter notado a ocorrência desta reação. Nestes trabalhos os autores observaram apenas o decaimento normal da banda em 507 nm e empregaram quantidades de platina de até 5 %, ou seja, estavam antes do aumento abrupto.

Outro ponto importante é que a primeira etapa de degradação do alaranjado de metila ocorre sem gastos de energia, uma vez que a lâmpada se encontra desligada. Com isto, o processo de degradação pode ocorrer em duas etapas e uma economia no processo pode ser obtida.

## 10 Propostas Futuras

-Preparar o sistema Pt-TiO<sub>2</sub> em diversas concentrações e aplicar em sistemas comerciais como *water gas shift*, redução de hidrogênio, oxidação de CO, reforma de hidrocarbonetos, Fischer-Tropsch dentre outras.

-Imobilizar as partículas sobre eletrodos condutores e estudar aplicações para oxidação de combustíveis renováveis e redução de O<sub>2</sub>. Com isto avaliar a potencialidade do material para aplicações em células a combustível.

Após a imobilização das partículas em eletrodos pode se efetuar a caracterização eletroquímica e identificar como cada caminho catódico ou anódico é influenciado pela concentração dos reagentes da reação. Como temos um material constituído de dois sítios um catódico outro anódico, um tratamento como eletrodo misto que é bem estabelecido na literatura pode ser desenvolvido.

-Caracterizar o material e tentar correlacionar os parâmetros estruturais com as respostas catalíticas. Como foi dito no decorrer da tese, o tamanho e o formato tem grande influência na atividade catalítica. Da mesma forma compreender como estão as interfaces entre os materiais e dentro de cada material podem trazer informações importantes que apontem o motivo de um máximo tão acentuado na atividade catalítica. Técnicas de microscopia podem dar ideia da área exposta de cada catalisador e permitir a correlação destas áreas com a atividade catalítica. Numa forma mais profunda estas técnicas poderiam ser empregadas com o corante no meio. Uma vez que pelas curvas de cinética há períodos de estados quase estacionários que podem permitir observar a interação entre as espécies e o catalisador. Uma vez que isto ocorra, pode-se enfim chegar na principal evidência de como cada material está atuando.

Microscopia Raman, micro-Raman podem dar informações importantes sobre os modos vibracionais das fases presentes e das interfaces. Estas técnicas aplicadas *in situ* podem também dar informações sobre a interação do corante com os catalisadores, uma vez que moléculas adsorvidas apresentam modos vibracionais diferentes daquelas não adsorvidas.

## 11 Referências Bibliográficas

1. BACKES, C. H.; NELIN, T.; GORR, M. W. & WOLD, L. E. "Early life exposure to air pollution: how bad is it?". *Toxicol. Lett.*, 216 (1): 47, 2013.
2. HILLEBRAND, M. T. J. & NOLTING, R. F. "Sampling Procedures For Organochlorines And Trace Metals In Open Ocean Waters". *TrAC, Trends. Anal. Chem.*, 6 (3): 74, 1987.
3. WURL, O. & OBBARD, J. P. "A review of pollutants in the sea-surface microlayer (sml): a unique habitat for marine organisms". *Mar. Pollut. Bull.*, 48 (11-12): 1016, 2004.
4. KELLER, J. M.; KUCKLICK, J. R.; HARMS, C. A. & MCCLELLAN-GREEN, P. D. "Organochlorine contaminants in sea turtles: correlations between whole blood and fat". *Environ. Toxicol. Chem.*, 23 (3): 726, 2004.
5. CUNNINGHAM, S. D. & BERTI, W. R. "Remediation of contaminated soils with green plants - an overview". *In vitro cellular & developmental biology-plant*, 29P (4): 207, 1993.
6. VENNY; GAN, S. & NG, N. K. "Current status and prospects of Fenton oxidation for the decontamination of persistent organic pollutants (POPs) in soils". *Chem. Eng. J. (Amsterdam, Neth.)*, 213, 295, 2012.
7. HEINTZ, A. "Solar energy combined with chemical reactive systems for the production and storage of sustainable energy. A review of thermodynamic principles". *J. Chem. Thermodyn.*, 46, 99, 2012.
8. DINCER, I. "Renewable energy and sustainable development: a crucial review". *Renewable Sustainable Energy. Rev.*, 4 (2): 157, 2000.
9. EISENBERG, R. & NOCERA, D. G. "Preface: overview of the forum on solar and renewable energy". *Inorg. Chem.*, 44 (20): 6799, 2005.
10. CHEN, H.; CONG, T. N.; YANG, W.; TAN, C.; LI, Y. & DING, Y. "Progress in electrical energy storage system: A critical review". *Prog. Nat. Sci.*, 19 (3): 291, 2009.
11. KEIL, J.; AG, D. B. & MAYER, T. "State-of-the-art electricity storage systems". *Nat. Res.*, 2012.
12. DAUD, M. Z.; MOHAMED, A. & HANNAN, M. A. "A review of the integration of Energy Storage Systems (ESS) for utility grid support". *Przeglad Elektrotechniczny*, 88 (10A): 185, 2012.
13. ANDRIJANOVITS, A.; HOIMOJA, H. & VINNIKOV, D. "Comparative review of long-term energy storage technologies for renewable energy systems". *Electron. Electr. Eng.*, 118 (2): 21, 2012.
14. AJANOVIC, A. "On the economics of hydrogen from renewable energy sources as an alternative fuel in transport sector in Austria". *Int. J. Hydrogen Energ.*, 33 (16): 4223, 2008.
15. SUBBARAMAN, R.; TRIPKOVIC, D.; CHANG, K.-C.; STRMCNIK, D.; PAULIKAS, A. P.; HIRUNSIT, P.; CHAN, M.; GREELEY, J.; STAMENKOVIC, V. & MARKOVIC, N. M. "Trends in activity for the water electrolyser reactions on 3d M(Ni,Co,Fe,Mn) hydr(oxy)oxide catalysts". *Nat. Mater.*, 11 (6): 550, 2012.
16. TOWNSEND, T. K.; BROWNING, N. D. & OSTERLOH, F. E. "Overall photocatalytic water splitting with NiOx–SrTiO3 – a revised mechanism". *Energ. Environ. Sci.*, 5 (11): 9543, 2012.
17. MINGGU, L. J.; WAN DAUD, W. R. & KASSIM, M. B. "An overview of photocells and photoreactors for photoelectrochemical water splitting". *Int. J. Hydrogen Energ.*, 35 (11): 5233, 2010.
18. KLAHR, B.; GIMENEZ, S.; FABREGAT-SANTIAGO, F.; HAMANN, T. & BISQUERT, J. "Water oxidation at hematite photoelectrodes: the role of surface states". *J. Am. Chem. Soc.*, 134 (9): 4294, 2012.
19. SZYMANSKI, P. & EL-SAYED, M. A. "Some recent developments in photoelectrochemical water splitting using nanostructured TiO<sub>2</sub>: a short review". *Theor. Chem. Acc.*, 131 (6): 1202, 2012.

20. HUANG, S.-C.; LIN, C.-H. & WANG, J.-H. "Trends of water gas shift reaction on close-packed transition metal surfaces". *J. Phys. Chem. C*, 114 (21): 9826, 2010.
21. BOISEN, A.; JANSSENS, T. V. W.; SCHUMACHER, N.; CHORKENDORFF, I. & DAHL, S. "Support effects and catalytic trends for water gas shift activity of transition metals". *Journal Of Molecular Catalysis A: Chemical*, 315 (2): 163, 2010.
22. ROBERTS, M. W. "Birth of the catalytic concept". *Catal. Lett.*, 67 (1): 1, 2000.
23. SHAW, D. J. "introdução a química dos colóides e de superfícies". 185, 1975.
24. ROSENTHAL, D. "Functional surfaces in heterogeneous catalysis: A short review". *Phys. Status Solidi A*, 208 (6): 1217, 2011.
25. ZAERA, F. "New challenges in heterogeneous catalysis for the 21st century". *Catal. Lett.*, 142 (5): 501, 2012.
26. POPPA, H. "Nucleation, growth, and tem analysis of metal particles and clusters deposited in uhv". *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 35, 359, 1993.
27. HENRY, C. R. "Shape variations of Pd particles under oxygen adsorption". *Surf. Sci. Rep.*, 31, 231, 1998.
28. CAMPBELL, C. T. " Ultrathin metal films and particles on oxide surfaces: Structural, electronic and chemisorptive properties". *Surf. Sci. Rep.*, 27, 1, 1997.
29. MONDLOCH, J. E.; BAYRAM, E. & FINKE, R. G. "A review of the kinetics and mechanisms of formation of supported-nanoparticle heterogeneous catalysts". *Journal Of Molecular Catalysis A: Chemical*, 355, 1, 2012.
30. GAO, F. & GOODMAN, D. W. "Model catalysts: simulating the complexities of heterogeneous catalysts". *Annual Review Of Physical Chemistry*, 63, 265, 2012.
31. TAYLOR, H.S. "A Theory of the Catalytic Surface". *Proc. Roy. Soc. A*, 108 (745): 105, 1925.
32. SOMORJAI, G. A.; MCCREA, K. R. & ZHU, J. "Active sites in heterogeneous catalysis: development of molecular concepts and future challenges". *Top. Catal.*, 18 (3-4): 157, 2002.
33. OSBORNE, J.A.; JARDINE, F. H.; YOUNG, J. F. & WILKINSON "Hydride intermediates in homogeneous hydrogenation reactions of olefins and acetylenes using rhodium catalysts ". *Chem. Commun.*, SN (17): 131, 1965.
34. SOMORJAI, G.A. & BORODKO, Y " Adsorbate (substrate)-induced restructuring of active transition metal sites of heterogeneous and enzyme catalysts". *Catal. Lett.*, 59, 89, 1999.
35. H. BEINERT, R. H. H. & E. M. " Iron-sulfur clusters: Nature's modular, multipurpose structures". *Science*, 277 (5326) 653, 1997.
36. Kennedy, M.C.; Kent, T.A.; Emptage, M.; Merklet, H.; Beinert, H. & Munck, E. "Incorporation Of [Sulfide-S-35 Into The Fe-S Cluster Of Aconitase". *J. Biol. Chem.*, 259 (5): 14463, 1984.
37. J.B. HOWARD, J.B. & REES, D.C. "Structural Basis of Biological Nitrogen Fixation". *Chem. Rev.*, 96 (7): 2965, 1996.
38. BOLIN, J. T.; RONCO, A. E.; MORGAN, T. V.; MORTENSON, L. E.; XUONG, N. H. "The unusual metal clusters of nitrogenase: structural features revealed by x-ray anomalous diffraction studies of the MoFe protein from *Clostridium Pasteurianum*". *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 98 (3) 1078, 1993.
39. WANDER, A.; VAN HOVE, M.; SOMORJAI, G. "Molecule-induced displacive reconstruction in a substrate surface: Ethylidyne adsorbed on Rh(111) studied by low-energy-electron diffraction". *Phys. Rev. Lett.*, 67 (5): 626, 1991.
40. SOMORJAI, G.A. & RUPPRECHTER, G. "Dynamics of surfaces and reaction kinetics in heterogeneous catalysis". *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 35, 1997.
41. STIPE, B. C.; REZAEI, M. A.; HO, W.; GAO, S.; PERSSON, M. & LUNDQVIST, B. I. "Single-molecule dissociation by tunneling electrons". *Phys. Rev. Lett.*, 78 (23): 4410, 1997.

42. PRINS, R. "Hydrogen spillover. facts and fiction". *Chem. Rev.*, 112 (5): 2714, 2012.
43. PRINS, R.; PALFI, V. K. & REIHER, M. "Hydrogen spillover to nonreducible supports". *J. Phys. Chem. C*, 116 (27): 14274, 2012.
44. MAEDA, K. & DOMEN, K. "Photocatalytic water splitting: recent progress and future challenges". *Phys. Chem. Lett.*, 1 (18) 2655, 2010.
45. HE, C.; XIONG, Y.; ZHU, X. & LI, X. "A platinumised TiO<sub>2</sub> film with both photocatalytic and non-photocatalytic activities towards the oxidation of formic acid". *Appl. Catal. A-Gen.*, 275 (1-2): 55, 2004.
46. PARK, J. Y.; RENZAS, J. R.; CONTRERAS, A. M. & SOMORJAI, G. A. "The genesis and importance of oxide-metal interface controlled heterogeneous catalysis; the catalytic nanodiode". *Topics Catal.*, 46 (1-2): 217, 2007.
47. JI, X.; ZUPPERO, A.; GIDWANI, J. M. & SOMORJAI, G. A. "The catalytic nanodiode: gas phase catalytic reaction generated electron flow using nanoscale platinum titanium oxide Schottky diodes". *Nano Lett.*, 5 (4): 753, 2005.
48. REZENDE, S. M. "Materiais e Dispositivos Eletrônicos"., Editora Livraria da Física, 2ª Ed, São Paulo, 2004.
49. CHANG, Y. M.; WU, C. Y. & WU, P. W. "Synthesis of large surface area carbon xerogels for electrochemical double layer capacitors". *J. Power Sources*, 223, 147, 2013.
50. TAUSTER, S. J.; FUNG, S. C.; BAKER, R. T. & HORSLEY, J. A. "Strong interactions in supported-metal catalysts". *Science (New York, N.Y.)*, 211 (4487): 1121, 1981.
51. SCHWAB, G. M.; PIETSCH, E. & ZEITSCHRIFT, E. J. "Não encontrado". *J. Phys. Chem.*, 13 (1): 13, 1931.
52. SCHWAB, G. M.; PIETSCH, E. & ZEITSCHRIFT, E. J. "Não encontrado". *J. Phys. Chem., Abteilung B: Chimie Der Elementarprozesse, Aufbau Der Materie*, 1 (1): 386, 1928.
53. SCHWAB, G. M.; PIETSCH, E. & ZEITSCHRIFT, E. J. "Não encontrado". *J. Phys. Chem.*, 2 (1): 262, 1929.
54. ANTOLINI, E.; LOPES, T. & GONZALEZ, E. R. "An overview of platinum-based catalysts as methanol-resistant oxygen reduction materials for direct methanol fuel cells". *J. Alloy. Compd.*, 461, 253, 2008.
55. BAMWENDA, G. R.; TSUBOTA, S.; NAKAMURA, T. & ã, M. H. "The influence of the preparation methods on the catalytic activity of platinum and gold supported on TiO<sub>2</sub> for CO oxidation". *Catal. Lett.*, 44 (1-2): 83, 1997.
56. CASTILLO, N.; PÉREZ, R.; MARTÍNEZ-ORTIZ, M. J.; DÍAZ-BARRIGA, L.; GARCÍA, L. & CONDE-GALLARDO, A. "Journal of Alloys and Compounds". *J. Alloy Compd.*, 495 (1): 453, 2010.
57. KOTSIANOPOULOS, N. & BEBELIS, S. "Electrochemical characterization of the Pt/ $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system under conditions of in situ electrochemical modification of catalytic activity for propane combustion". *J Appl. Electrochem.*, 40 (10): 1883, 2010.
58. BAN, M. A. "Supported metal oxide and other catalysts for ethane conversion: a review". *Catal. Today.*, 51, 1999.
59. LI, G. & GRAY, K. "The solid-solid interface: Explaining the high and unique photocatalytic reactivity of TiO<sub>2</sub>-based nanocomposite materials". *Chem. Phys.*, 339 (1-3): 173, 2007.
60. SCHWAB, G. M. "Boundary-layer catalysis". *Angew. Chem., Int. Ed.*, 6 (4): 375, 1967.
61. SCHWAB, G. M. & KOLLER, K. "Combined action of metal and semiconductor catalyst". *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (12): 3078, 1968.
62. PAPAIOANNOU, E. I.; SOUENTIE, S.; SAPOUNTZI, F. M.; HAMMAD, A.; LABOU, D.; BROSDA, S. & VAYENAS, C. G. "The role of TiO<sub>2</sub> layers deposited on YSZ on the electrochemical promotion of C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> oxidation on Pt". *J. Appl. E. C.*, 40 (10): 1859, 2010.
63. NICOLE, J.; TSIPLAKIDES, D.; PLIANGOS, C.; VERYKIOS, X. E.; COMNINELLIS,

- C. & VAYENAS, C. G. "Electrochemical Promotion and Metal–Support Interactions". *J. Catal.*, 204 (1): 23, 2001.
64. VAYENAS, C. "Kinetics, limit cycles, and mechanism of the ethylene oxidation on platinum". *J. Catal.*, 66 (1): 36, 1980.
65. PENNER, S.; WANG, D.; PODLOUCKY, R.; SCHLOGL, R. & HAYEK, K. "Rh and Pt nanoparticles supported by CeO<sub>2</sub>: Metal-support interaction upon high-temperature reduction observed by electron microscopy". *Chem. Phys.*, 6 (22): 5244, 2004.
66. HAYEK, K.; FUCHS, M.; REICHL, W. & RUPPRECHTER, G. "Studies of metal–support interactions with “real” and “inverted” model systems: reactions of CO and small hydrocarbons with hydrogen on noble metals in contact with oxides". *Top. Catal.*, 13, 55, 2000.
67. HALLER, G. L. & RESASCO, D. E. "Metal support interaction - group-viii metals and reducible oxides". *Adv. Catal.*, 3, 173, 1989.
68. RUPPRECHTER, G.; SEEBER, G.; GOLLER, H. & HAYEK, K. "Structure–Activity Correlations on Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Rh /TiO<sub>2</sub> Thin Film Model Catalysts after Oxidation and Reduction". *J. Catal.*, 186 (1): 201, 1999.
69. BAKER, L. R.; KENNEDY, G.; VAN SPRONSEN, M.; HERVIER, A.; CAI, X.; CHEN, S.; WANG, L.-W. & SOMORJAI, G. A "Furfuraldehyde hydrogenation on titanium oxide-supported platinum nanoparticles studied by sum frequency generation vibrational spectroscopy: acid-base catalysis explains the molecular origin of strong metal-support interactions". *J. Am. Chem. Soc.*, 134 (34): 14208, 2012.
70. SHANGGUAN, W. & YOSHIDA, A. "Photocatalytic Hydrogen Evolution from Water on Nanocomposites Incorporating Cadmium Sulfide into the Interlayer". *J. Phys. Chem. B*, 106 (47): 12227, 2002.
71. KATZ, M. J.; RIHA, S. C.; JEONG, N. C.; MARTINSON, A. B. F.; FARHA, O. K. & HUPP, J. T. "Toward solar fuels: Water splitting with sunlight and “rust”?". *Coord. Chem. Rev.*, 256 (21-22): 2521, 2012.
72. SCHUMACHER, N.; BOISEN, A.; DAHL, S.; GOKHALE, A.; KANDOI, S.; GRABOW, L.; DUMESIC, J.; MAVRIKAKIS, M. & CHORKENDORFF, I. "Trends in low-temperature water?gas shift reactivity on transition metals". *J. Catal.*, 229 (2): 265, 2005.
73. YI, N.; SI, R.; SALTSBURG, H. & FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, M. "Active gold species on cerium oxide nanoshapes for methanol steam reforming and the water gas shift reactions". *Energy & Environ. Sci.*, 3 (6): 831, 2010.
74. RIBEIRO, M. C.; JACOBS, G.; LINGANISO, L.; AZZAM, K. G.; GRAHAM, U. M. & DAVIS, B. H. "Low temperature Water Gas Shift: Evaluation of Pt/HfO<sub>2</sub> and correlation between reaction mechanism and periodic trends in tetravalent (ti, zr, hf, ce, th) metal oxides". *ACS Catal.*, 1 (10): 1375, 2011.
75. NI, M.; LEUNG, M. K. H.; LEUNG, D. Y. C. & SUMATHY, K. "A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO<sub>2</sub> for hydrogen production". *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 11 (3): 401, 2007.
76. PLESKOV, Y. V. & GUREVICH, Y. Y. "In semiconductor photoelectrochemistry". Plenum Prss., New York, 1986.
77. CORDEIRO, Â. & BOAS, S. "Impactos da indústria canavieira no Brasil". Plataforma BNDES, 2008.
78. COMMISSION, C. E. "Fuell Cell Vehicles". <http://www.consumerenergycenter.org/transportation/fuelcell/index.html>>2012, 20:48 no dia 26 de março de 2013.
79. THOMAS, J. M. "Heterogeneous catalysis: enigmas, illusions, challenges, realities, and emergent strategies of design". *J. Chem. Phys.*, 128 (18): 182502, 2008.
80. PAULUS, U. A.; WOKAUN, A.; SCHERER, G. G.; SCHMIDT, T. J.; STAMENKOVIC, V.; RADMILOVIC, V.; MARKOVIC, N. M. & ROSS, P. N. "Oxygen reduction on carbon-supported Pt-Ni and Pt-Co alloy catalysts". *J. Phys. Chem. B*, 106 (16): 4181, 2002.

81. LI, W. Z.; LIANG, C. H.; ZHOU, W. J.; QIU, J. S.; ZHOU, Z. H.; SUN, G. Q. & XIN, Q. "Preparation and characterization of multiwalled carbon nanotube-supported platinum for cathode catalysts of direct methanol fuel cells". *J. Phys. Chem. B*, 107 (26): 6292, 2003.
82. GASTEIGER, H. A.; KOCHA, S. S.; SOMPALLI, B. & WAGNER, F. T. "Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs". *Appl. Catal., B*, 56 (1-2): 9, 2005.
83. NARAYANAN, R. & EL-SAYED, M. A. "Shape-Dependent Catalytic Activity of Platinum Nanoparticles in Colloidal Solution". *Nano Lett.*, 4 (7): 1343, 2004.
84. PERIANA, R. A.; TAUBE, D. J.; GAMBLE, S.; TAUBE, H.; SATOH, T. & FUJII, H. "Platinum catalysts for the high-yield oxidation of methane to a methanol derivative". *Science*, 280 (5363): 560, 1998.
85. FU, Q.; SALTSBURG, H. & FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, M. "Active nonmetallic Au and Pt species on ceria-based water-gas shift catalysts". *Science*, 301 (5635): 935, 2003.
86. SMIDT, J.; HAFNER, W.; JIRA, R.; SEDLMEIER, J.; SIEBER, R.; RÜTTINGER, R. & KOJER, H. "Katalytische umsetzungen von olefinen an platinmetall-verbindungen das consortium-verfahren zur herstellung von acetaldehyd". *Angewandte Chemie*, 71 (5): 176, 1959.
87. LANG, B.; JOYNER, R. W. & SOMORJAI, G. A. "Low energy electron diffraction studies of chemisorbed gases on stepped surfaces of platinum". *Surf. Sci.*, 30 (2): 454, 1972.
88. YIN, Y.; RIOUX, R. M.; ERDONMEZ, C. K.; HUGHES, S.; SOMORJAI, G. A. & ALIVISATOS, A. P. "Formation of hollow nanocrystals through the nanoscale Kirkendall effect". *Science (New York, N.Y.)*, 304 (5671): 711, 2004.
89. SAU, T. K.; ROGACH, A. L.; JÄCKEL, F.; KLAR, T. A & FELDMANN, J. "Properties and applications of colloidal nonspherical noble metal nanoparticles". *Adv. Mater.*, 22 (16): 1805, 2010.
90. DING, Z.; LU, G. Q. & GREENFIELD, P. F. "Role of the crystallite phase of TiO<sub>2</sub> in heterogeneous photocatalysis for phenol oxidation in water". *J. Phys. Chem. B*, 104 (19): 4815, 2000.
91. PARLIAMENT, E. & COUNCIL "European Directive". Directive 2000/60/EC Of The European Parliament and of The Council of 23 October 2000: Establishing a framework for community action in the field of water policy, 2000.
92. PARLAMENT, U. "Directive, Usa". Information on oswer directive 9200.4-17P - Use of monitored natural attenuation at superfund, rcra corrective action, and underground storage tank sites, 4, at <<http://www.epa.gov/oust/directiv/d9200417.htm>>1999.
93. STAFFORD, U.; GRAY, K. A. & KAMAT, P. V "Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol: The effects of varying TiO<sub>2</sub> concentration and light wavelength". *J. Catal*, 167 (1): 25, 1997.
94. BRUSA, M. A. & GRELA, M. A. "Photon flux and wavelength effects on the selectivity and product yields of the photocatalytic air oxidation of neat cyclohexane on TiO<sub>2</sub> particles". *J. Phys. Chem. B*, 109 (5): 1914, 2005.
95. VESBORG, P. C. K.; IN, S.; OLSEN, J. L.; HENRIKSEN, T. R.; ABRAMS, B. L.; HOU, Y.; KLEIMAN-SHWARSCTEIN, A.; HANSEN, O. & CHORKENDORFF, I. "Quantitative measurements of photocatalytic CO-Oxidation as a Function of Light Intensity and wavelength over TiO<sub>2</sub> nanotube thin films in  $\mu$ -reactors". *J. Phys. Chem. C*, 114 (25): 11162, 2010.
96. HABER, J.; NOWAK, P. & SOCHA, R. P. "Preparation of TiO<sub>2</sub> for photocatalytic applications – doping of TiO<sub>2</sub>/Ti with transition metal ions". *Polish J. Chem*, 1766, 1753, 2008.
97. ESTRELLAN, C. R.; SALIM, C. & HINODE, H. "Photocatalytic activity of sol-gel derived TiO<sub>2</sub> co-doped with iron and niobium". *Reac. Kinet. Catal. Lett.*, 98 (1): 187, 2009.

98. WANG, J.; LI, R.; ZHANG, Z.; SUN, W.; XU, R.; XIE, Y.; XING, Z. & ZHANG, X. "Efficient photocatalytic degradation of organic dyes over titanium dioxide coating upconversion luminescence agent under visible and sunlight irradiation". *App. Catal. A: Gen.*, 334 (1-2): 227, 2008.
99. TAN, R.-J.; TSENG, Y.-H. & KUO, C.-H. "Crystal size control of TiO<sub>2</sub> using experimental strategies in sol-gel process". *Micro & Nano Lett.*, 5 (6): 361, 2010.
100. BEHNAJADY, M. A.; MODIRSHAHLA, N.; SHOKRI, M.; ELHAM, H. & ZEININEZHAD, A. "The effect of particle size and crystal structure of titanium dioxide nanoparticles on the photocatalytic properties". *J. Environ. Sci. Health, Part A: Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng.*, 43 (5): 460, 2008.
101. BECKER, J.; RAGHUPATHI, K. R.; ST. PIERRE, J.; ZHAO, D. & KOODALI, R. T. "Tuning of the crystallite and particle sizes of ZnO nanocrystalline materials in solvothermal synthesis and their photocatalytic activity for dye degradation". *J. Phys. Chem. C*, 115 (28): 13844, 2011.
102. KAR, A; RAJA, K. & MISRA, M. "Electrodeposition of hydroxyapatite onto nanotubular TiO<sub>2</sub> for implant applications". *Surf. Coat. Technol.*, 201 (6): 3723, 2006.
103. ŠTENGL, V.; BAKARDJIEVA, S.; MURAFKA, N.; ŠUBRT, J.; MĚŠŤÁNKOVÁ, H. & JIRKOVSKÝ, J. "Preparation, characterization and photocatalytic activity of optically transparent titanium dioxide particles". *Mater. Chem. Phys.*, 105 (1): 38, 2007.
104. MOR, G. K.; VARGHESE, O. K.; PAULOSE, M.; ONG, K. G. & GRIMES, C. A. "Fabrication of hydrogen sensors with transparent titanium oxide nanotube-array thin films as sensing elements". *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 90 (14): 2011, 2006.
105. DAOTHONG, S.; SONGMEE, N.; THONGTEM, S. & SINGJAI, P. "Size-controlled growth of TiO<sub>2</sub> nanowires by oxidation of titanium substrates in the presence of ethanol vapor". *Scripta Materialia*, 57 (7): 567, 2007.
106. MOR, G. K.; VARGHESE, O. K.; PAULOSE, M.; ONG, K. G. & GRIMES, C. A. "Fabrication of hydrogen sensors with transparent titanium oxide nanotube-array thin films as sensing elements". *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 90 (14): 2011, 2006.
107. MANTZILA, A. G. & PRODROMIDIS, M. I. "Development and study of anodic Ti/TiO<sub>2</sub> electrodes and their potential use as impedimetric immunosensors". *Surf. Sci.*, 51, 3537, 2006.
108. GRÄTZEL, M. "Photoelectrochemical Cells". *Nature*, 414 (6861): 338, 2001.
109. LEE, J. K.; COATES, N. E.; CHO, S.; CHO, N. S.; MOSES, D.; BAZAN, G. C.; LEE, K. & HEEGER, A. J. "Efficacy of TiO<sub>x</sub> optical spacer in bulk-heterojunction solar cells processed with 1,8-octanedithiol". *Appl. Phys. Lett.*, 92 (24): 243308, 2008.
110. HAYAKAWA, A.; YOSHIKAWA, O.; FUJIEDA, T.; UEHARA, K. & YOSHIKAWA, S. "High performance polythiophene/fullerene bulk-heterojunction solar cell with a TiO<sub>2</sub> hole blocking layer". *Appl. Phys. Lett.*, 90 (16): 163517, 2007.
111. QI, L.; YU, J. & JARONIEC, M. "Preparation and enhanced visible-light photocatalytic H<sub>2</sub>-production activity of CdS-sensitized Pt/TiO<sub>2</sub> nanosheets with exposed (001) facets". *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13 (19): 8915, 2011.
112. MENG, Z.-D.; ZHU, L.; CHOI, J.-G.; CHEN, M.-L. & OH, W.-C. "Effect of Pt treated fullerene/TiO<sub>2</sub> on the photocatalytic degradation of MO under visible light". *J. Mater. Chem.*, 21 (21): 7596, 2011.
113. JOLLIE, D. "Platinum Metals Review". *Review. Platin. Met.*, 54 (3): 2010.
114. COLÓN, G.; HIDALGO, M. C.; NAVÍO, J. A.; PULIDO MELIÁN, E.; GONZÁLEZ DÍAZ, O. & DOÑA RODRÍGUEZ, J. M. "Highly photoactive ZnO by amine capping-assisted hydrothermal treatment". *Appl. Catal. B*, 83 (1-2): 30, 2008.
115. SIEMON, U. "Heterogeneous photocatalytic reactions comparing TiO<sub>2</sub> and Pt/TiO<sub>2</sub>". *J. Photochem. Photobiol., A: Chemistry*, 148 (1-3): 247, 2002.

116. HUFSCHMIDT, D.; BAGNEMANN, D.; TESTA, J. J.; EMILIO, C. A. & LITTER, M. I. "Enhancement of the photocatalytic activity of various TiO<sub>2</sub> materials by platinisation". *Photo. Biochem. A*, 148 (1-3): 223, 2002.
117. RIASSETTO, D.; HOLTZINGER, C. & LANGLET, M. "Influence of platinum nanoparticles on the photocatalytic activity of sol-gel derived TiO<sub>2</sub> films". *J. Mater. Sci.*, 44 (10): 2637, 2009.
118. ISMAIL, A. A.; BAHNEMANN, D. W. & AL-SAYARI, S. A. "Synthesis and photocatalytic properties of nanocrystalline Au, Pd and Pt photodeposited onto mesoporous RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> nanocomposites". *Appl. Catal. A-Gen.*, **431-432**, 62, 2012.
119. LAKSHMINARASIMHAN, N.; BOKARE, A. D. & CHOI, W. "Effect of agglomerated state in mesoporous TiO<sub>2</sub> on the Morphology of Photodeposited Pt and Photocatalytic Activity". *J. Phys. Chem. C*, 116 (33): 17531, 2012.
120. KRAEUTLER, B. & BARD, A. J. "Heterogeneous photocatalytic preparation of supported catalysts - photodeposition of platinum on TiO<sub>2</sub> powder and other substrates". *J. Am. Ceram. Soc.*, 100 (13): 4317, 1978.
121. KIMURA, K.; EINAGA, H. & TERAOKA, Y. "Catalytic properties of platinum supported on titanium dioxide by liquid-phase adsorption of colloidal nanoparticles". *Catalysis Letters*, 139 (1-2): 72, 2010.
122. AN, H.; ZHOU, J.; LI, J.; ZHU, B.; WANG, S.; ZHANG, S.; WU, S. & HUANG, W. "Deposition of Pt on the stable nanotubular TiO<sub>2</sub> and its photocatalytic performance". *Catal. Comm.*, 11 (3): 175, 2009.
123. PECHINI, M. USPTO Patent, No 3330697, 1967.
124. FREITAS, R.; OLIVEIRA, R.; SANTOS, M.; BULHOES, L. & PEREIRA, E. "Preparation of Pt thin film electrodes using the Pechini method". *Mat. Let.*, 60 (15): 1906, 2006.
125. FERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ, C.; DOÑA-RODRÍGUEZ, J. M.; GONZÁLEZ-DÍAZ, O.; SECK, I.; ZERBANI, D.; PORTILLO, D. & PEREZ-PEÑA, J. "Synthesis of highly photoactive TiO<sub>2</sub> and Pt/TiO<sub>2</sub> nanocatalysts for substrate-specific photocatalytic applications". *Appl. Catal. B*, 125, 383, 2012.
126. HOU, X.; GU, X.; HU, Y.; ZHANG, J. & LIU, A. "Enhanced Pt/TiO<sub>2</sub> thin films prepared by electron beam irradiation". *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, 251 (2): 429, 2006.
127. LI, F. "The enhancement of photodegradation efficiency using Pt-TiO<sub>2</sub> catalyst". *Chemosphere*, 48 (10): 1103, 2002.
128. LIN, F.; ZHANG, Y.; WANG, L.; ZHANG, Y.; WANG, D.; YANG, M.; YANG, J.; ZHANG, B.; JIANG, Z. & LI, C. "Highly efficient photocatalytic oxidation of sulfur-containing organic compounds and dyes on TiO<sub>2</sub> with dual cocatalysts Pt and RuO<sub>2</sub>". *Appl. Catal. Env. B*, 127, 363, 2012.
129. LIU, Z.; GUO, B.; HONG, L. & JIANG, H. "Physicochemical and photocatalytic characterizations of TiO<sub>2</sub>/Pt nanocomposites". *J. Photochem. Photobiol., A*, 172 (1): 81, 2005.
130. MURCIA, J. J.; NAVÍO, J. A. & HIDALGO, M. C. "Insights towards the influence of Pt features on the photocatalytic activity improvement of TiO<sub>2</sub> by platinisation". *Appl. Catal. Env. B*, 126, 76, 2012.
131. SIVAKUMAR, M.; TOWATA, A.; YASUI, K.; TUZIUTI, T.; KOZUKA, T. & IIDA, Y. "Dependence of sonochemical parameters on the platinization of rutile titania - an observation of a pronounced increase in photocatalytic efficiencies". *Ultrason. Sonochem.*, 17 (3): 621, 2010.
132. SU, Y. & DENG, Y. "Effect of structure on the photocatalytic activity of Pt-doped TiO<sub>2</sub> nanotubes". *App. Surf. Sci.*, 257 (23): 9791, 2011.

133. ZHANG, F.; XIE, F.; FONG, T.; ZHANG, K.; CHEN, T. & OH, W. "Photocatalytic degradation of Methyl Orange on Platinum and Palladium Co-doped TiO<sub>2</sub> Nanoparticles". *Synth. React. Inorg., Met.-Org., Nano-Met. Chem.*, 42 (5): 685, 2012.
134. RIETVELD, H. M. "Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement". *Acta Crystallogr.*, 22, 151, 1967.
135. LARSON, A. C. & VON DREELE, R. B. "General Structure Analysis System GSAS: Los Alamos". *Nat. Lab. Rep.*, 86, 2000.
136. CASTRO-PEREZ, J. M. "Current and future trends in the application of HPLC-MS to metabolite-identification studies". *Drug Discovery Today*, 12 (5-6): 249, 2007.
137. HAO, C.; ZHAO, X. & YANG, P. "GC-MS and HPLC-MS analysis of bioactive pharmaceuticals and personal-care products in environmental matrices". *TrAC, Trends Anal. Chem.*, 26 (6): 569, 2007.
138. MCFADDEN, W. H. "A historical review of the online combination of gc/ms and hplc/ms". *Abst. Papers Am. Chem. Soc.*, 201 (Part 1): 29, 1991.
139. PERCHET, G.; MERLINA, G.; REVEL, J.-C.; HAFIDI, M.; RICHARD, C. & PINELLI, E. "Evaluation of a TiO<sub>2</sub> photocatalysis treatment on nitrophenols and nitramines contaminated plant wastewaters by solid-phase extraction coupled with ESI HPLC-MS". *J. Hazard. Mater.*, 166 (1): 284, 2009.
140. STEINMANN, D. & GANZERA, M. "Recent advances on HPLC/MS in medicinal plant analysis". *Eur. J. Pharm. Sci.*, 55 (4, SI): 744, 2011.
141. URBAN, J.; VANEK, J. & STYS, D. "Current State of HPLC-MS Data Processing and Analysis in Proteomics and Metabolomics". *Curr. Proteomics*, 9 (2): 80, 2012.
142. ANANDAN, S. "Photocatalytic effects of titania supported nanoporous MCM-41 on degradation of methyl orange in the presence of electron acceptors". *Dyes Pigm.*, 76 (2): 535, 2008.
143. COUTINHO, C. A. & GUPTA, V. K. "Photocatalytic degradation of methyl orange using polymer-titania microcomposites". *J. Col. Int. Sci.*, 333 (2): 457, 2009.
144. LANGHUAN, H.; ZHONGXIN, S. & YINGLIANG, L. "N-doped TiO<sub>2</sub> nanotubes with visible light photo-activity for degradation of methyl orange in water". *J. Cer. Soc. Jap.*, 115 (1337): 28, 2007.
145. SOHN, Y. S.; SMITH, Y. R.; MISRA, M. & SUBRAMANIAN, V. (RAVI) "Electrochemically assisted photocatalytic degradation of methyl orange using anodized titanium dioxide nanotubes". *Appl. Cat. Env. B*, 84 (3-4): 372, 2008.
146. GOMATHI DEVI, L.; GIRISH KUMAR, S.; MOHAN REDDY, K. & MUNIKRISHNAPPA, C. "Photo degradation of methyl orange an azo dye by advanced Fenton process using zero valent metallic iron: influence of various reaction parameters and its degradation mechanism". *J. Hazard. Mater.*, 164 (2-3): 459, 2009.
147. GRYBOS, R.; BENCO, L.; BUCKO, T. & HAFNER, J. "Molecular adsorption and metal-support interaction for transition-metal clusters in zeolites: NO adsorption on Pd(n) (n=1-6) clusters in mordenite". *J. Catal.*, 130 (10): 104503, 2009.
148. MOJET, B. "A new model describing the metal-support interaction in noble metal catalysts". *J. Catal.*, 186 (2): 373, 1999.