



VIII-Oktoberforum – PPGEQ

20, 21, 22 e 23 de outubro de 2009

PRODUÇÃO FOTOCATALÍTICA DE HIDROGÊNIO A PARTIR DE SOLUÇÕES DE ETANOL EM ÁGUA

Juliana S. Espindola¹, Milena M. Silveira¹, Marla A. Lansarin¹

¹ Laboratório de Reatores - LARET

Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

R. Eng. Luis Englert, s/n. Campus Central. CEP: 90040-040 - Porto Alegre - RS - BRASIL,

E-MAIL: {juliana, marla}@enq.ufrgs.br

Resumo: O presente projeto tem o objetivo de investigar a obtenção de hidrogênio a partir da decomposição fotocatalítica da água, na presença de etanol, usando-se um catalisador a base de óxido de zinco. Neste trabalho são apresentados resultados preliminares, nos quais a atividade fotocatalítica de catalisadores ZnO, sintetizados através de diferentes metodologias, é investigada. Foram empregados cinco catalisadores, sendo um comercial e os demais preparados através de diferentes metodologias encontradas na literatura. Os ensaios foram realizados em um reator batelada operando com catalisador em suspensão, irradiado por uma lâmpada de vapor de mercúrio modificada. A Rodamina B (RB) foi utilizada como molécula teste nos experimentos, sendo a concentração inicial de RB, pH e temperatura reacional mantidos constantes em todos os experimentos. Ao longo dos ensaios, amostras do substrato foram coletadas, centrifugadas e quantificadas, usando-se um espectrofotômetro. Os catalisadores foram caracterizados por TGA e área BET. Os resultados mostram que a atividade fotocatalítica do ZnO é fortemente influenciada pela metodologia de preparação do catalisador, sendo que o catalisador preparado como descrito por HARIHARAN (2006) foi o que demonstrou melhor desempenho na degradação da Rodamina B.

Palavras-chave: fotocatalise, hidrogênio, ZnO, rodamina B

1 Introdução

A fotocatalise vem surgindo como uma alternativa eficiente, econômica e ambientalmente correta para a produção de hidrogênio a partir de recursos renováveis (AL-MALZROAI *et al.*, 2007; NADA *et al.*, 2005; STRATAKI *et al.*, 2007). Trabalhos desenvolvidos nos últimos anos têm mostrado que é possível produzir hidrogênio por fotocatalise, em temperatura e pressão ambientes, irradiando-se misturas de água e compostos orgânicos na presença de um semicondutor.

Diversos tipos de compostos orgânicos formam testados, dentre eles: ácidos orgânicos, alcoóis, aldeídos (PATSOURA *et al.*, 2007; NI *et al.*, 2005) e biomassa (KONDARIDES *et al.*, 2008). Os alcoóis se mostraram promissores para a produção de hidrogênio devido à facilidade de degradação na presença de água. O etanol, em particular, está disponível a um baixo custo de produção, é fácil e seguro para se transportar, manusear e estocar; não é tóxico e pode ser produzido em grandes quantidades a partir de fontes renováveis.

A produção de hidrogênio usando etanol como agente de sacrifício ganha importância no Brasil. Este País é um dos maiores produtores mundiais de etanol, sendo que a safra 2007/2008 foi de aproximadamente 22,5 bilhões de litros, conforme dados do Ministério da Agricultura,

Pecuária e Abastecimento (MAPA) e União da Indústria de Cana-de-açúcar (UNICA).

A atividade fotocatalítica de diversos tipos de semicondutores tem sido estudada, entre eles: TiO₂, ZnO, CdS, WO₃, etc. (SAKTHIVELA *et al.*, 2003; KONSTANTINOU & ALBANIS, 2004; KNOW *et al.*, 2000; LIU *et al.*, 1998). Embora o TiO₂ seja o mais empregado na fotocatalise (NI *et al.*, 2007; WANG *et al.*, 2007), recentemente o ZnO tem recebido maior atenção devido ao seu baixo custo, elevada atividade em vários processos fotoquímicos e por possuir energia de band gap similar a do TiO₂ (3,2 eV). Alguns pesquisadores (SAKTHIVELA *et al.*, 2003) afirmam que a grande vantagem do ZnO frente ao TiO₂ é que o primeiro absorve uma larga fração do espectro solar e uma maior quantidade de radiação. Adicionalmente, grupos de pesquisa (GOUVÊA *et al.*, 2000; DINDAR & IÇLI, 2001) mostraram que o ZnO apresenta maior eficiência que o TiO₂ na a degradação de alguns corantes.

O presente projeto tem o objetivo de investigar a obtenção de hidrogênio a partir da decomposição fotocatalítica da água, na presença de etanol, usando-se catalisadores a base de óxido de zinco em reator slurry e compará-los com o TiO₂ (Degussa P-25). Em um primeiro momento, será investigada a fotoatividade do ZnO preparado por diversas metodologias, de forma a definir o

método que permite obter um catalisador com melhor eficiência para a fotocatalise. Definida a metodologia de preparação do ZnO, este será imobilizado e sua atividade para a produção de hidrogênio em meio alcoólico será determinada.

Neste trabalho são apresentados os resultados preliminares, obtidos para a atividade fotocatalítica de diferentes catalisadores ZnO. Foram utilizados cinco catalisadores de ZnO, sendo um comercial, e os demais sintetizados conforme dados da literatura (LI & HANEDA, 2003; HARIHARAN, 2006; PEREZ-LOPEZ *et al.*, 2005; YANG & CHAN, 2009). Os ensaios para a determinação da atividade fotocatalítica destes catalisadores foram realizados em suspensão, empregando-se a Rodamina B como substrato padrão.

2. Materiais e Métodos

Preparação dos catalisadores

Os catalisadores utilizados neste estudo estão relacionados na Tabela 1. Os catalisadores ZnO-A a D foram preparados de acordo com diferentes métodos encontrados na literatura, conforme indicado nesta mesma Tabela.

Tabela 1. Relação dos catalisadores utilizados.

Catalisador	Tipo	Referência
TiO ₂	Comercial	-
ZnO	Comercial	-
ZnO-A	Sintetizado	LI & HANEDA (2003)
ZnO-B	Sintetizado	HARIHARAN (2006)
ZnO-C	Sintetizado	PEREZ-LOPEZ <i>et al.</i> (2005)
ZnO-D	Sintetizado	YANG & CHAN (2009)

O catalisador ZnO-A foi sintetizado pelo método de precipitação alcalina a partir das soluções aquosas de Zn(NO₃)₂ e NH₄OH. O precipitado foi mantido sob agitação a 90°C por 3h para envelhecimento. Então a amostra foi filtrada e levada à estufa para secar a 100°C por 48 h e calcinada a 600°C por 2h (LI & HANEDA, 2003).

Para a preparação do catalisador ZnO-B, uma solução alcoólica de ácido oxálico a 50°C foi adicionada lentamente a uma solução alcoólica de acetato de zinco a 60°C. A mistura foi mantida aquecida e sob agitação até a formação de um precipitado denso. O precipitado foi seco a 80°C por 20 h em uma estufa e então foi macerado e calcinado a 500°C por duas horas (HARIHARAN, 2006).

A síntese do catalisador ZnO-C foi realizada pelo método da decomposição térmica, descrito na literatura (PEREZ-LOPEZ *et al.*, 2005). Neste, uma amostra de nitrato de zinco foi desidratada em uma mufla e então calcinada sob fluxo de ar sintético (100 mL min⁻¹) em um reator tubular a 400°C por 4h. A taxa de aquecimento foi de 2°C min⁻¹.

O catalisador ZnO-D foi preparado por precipitação, utilizando sulfato de zinco como fonte de zinco e carbonato de amônia como agente precipitante. O precipitado foi

mantido sob agitação a 45°C por 30 min e então foi filtrado a vácuo e lavado com água/etanol por três vezes. O produto foi seco em estufa a 100°C por 24h, macerado e calcinado a 600°C por 1h (YANG & CHAN, 2009).

Após a síntese dos catalisadores, todos foram macerados e classificados, sendo que apenas a fração de finos, com diâmetro de partícula inferior a 60 mesh, foi empregada nos ensaios de degradação da Rodamina B. As amostras foram caracterizadas por TGA em uma termobalança (TA Instruments, SDT Q600), com fluxo de ar sintético de 100 mL min⁻¹ e taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹ até 800°C.

Ensaios de degradação da Rodamina B

Os ensaios foram realizados em um reator batelada encamisado de 50 mL, irradiado com uma lâmpada de vapor de mercúrio (Philips HPL-N 125Watt) modificada pela remoção do revestimento interno do bulbo. O controle da temperatura foi feito por um termopar do tipo K, a aeração foi feita por um compressor de 15 W de potência com ajuste de vazão e a agitação do meio foi mantida constante por meio de uma barra magnética e agitador. A radiação da lâmpada foi ajustada para 5 mW cm⁻¹, pela variação da distância entre a lâmpada e a solução, e foi medida no início de cada ensaio através de um radiômetro (Cole-Parmer Instrument, Radiometer Series 9811). Uma representação esquemática do aparato experimental utilizado é apresentada na Figura 1.

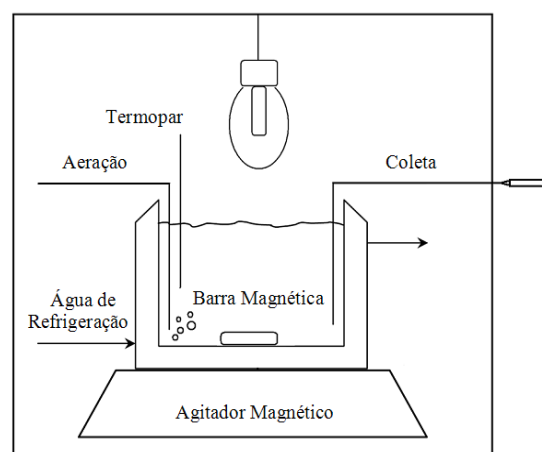


Figura 1. Representação do aparato experimental – Ensaios de degradação da RB.

A solução de Rodamina B, (40 ppm, concentração mantida fixa durante todos os experimentos), foi preparada a partir de uma solução estoque e teve seu pH ajustado para 8, pH ótimo segundo SOARES *et al.* (2007). No reator, o catalisador foi misturado a 25 mL de solução de Rodamina B. Esta mistura foi deixada, na ausência de radiação, a uma temperatura de 30°C, sob agitação e aeração por um período de 1h (tempo de escuro), tempo necessário para que ocorra o equilíbrio de adsorção (SOARES *et al.*, 2007). Após, foi ligada a lâmpada e teve início a reação fotocatalítica. Amostras de 1mL foram coletadas nos tempos: 0, 5, 15, 30 e 60 min; através de um sistema seringa-cateter acoplado ao reator.

As amostras foram diluídas numa razão de 1:10 e centrifugadas. A solução coletada após centrifugação foi armazenada em frascos âmbar e, posteriormente, foi feita a leitura da absorvância no comprimento de onda de 553 nm (SOARES *et al.*, 2007) em um espectrofotômetro de feixe duplo (Varian, Cary100). A absorvância foi relacionada à concentração de Rodamina-B através de uma curva de calibração.

Para cada experimento, foram realizadas três repetições e a média entre os valores obtidos foi utilizada como resultado.

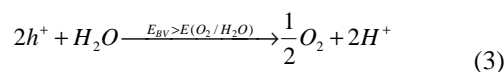
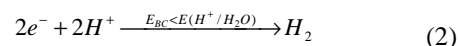
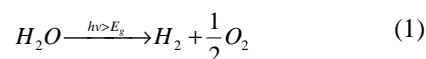
Os ensaios de determinação da concentração ótima de catalisador foram realizados conforme aqui descrito, sendo variada a massa de TiO₂ adicionada a solução, de forma a obter diferentes concentrações de catalisador na suspensão. A concentração ótima obtida a partir destes ensaios foi adotada, após verificação da sua validade para os catalisadores sintetizados, para a realização dos experimentos de avaliação da atividade fotocatalítica dos diferentes catalisadores ZnO para a degradação de Rodamina B.

Para a determinação da remoção de corante, foram avaliadas as contribuições das etapas de adsorção e degradação fotocatalítica da Rodamina B. Conhecendo-se a concentração inicial do corante e aquela obtida após o período de 1h em que ocorre o equilíbrio de adsorção (tempo de escuro), foi possível determinar a quantidade de corante que se adsorveu na superfície do catalisador. Esta quantidade, quando somada à quantidade de corante que sofre degradação ao longo dos 60 minutos de reação, permite determinar a remoção total de corante.

Produção fotocatalítica de hidrogênio

Tanto para o processo de degradação fotocatalítica de poluentes quanto para a produção fotocatalítica de hidrogênio, é necessário que ocorra a fotogeração de um par elétron/vacância no semicondutor. No entanto, o papel do par elétron/vacância é diferente nos dois processos. Na purificação fotocatalítica de ar/água, as vacâncias na banda de valência são responsáveis pela indução da decomposição dos contaminantes. A banda de condução desempenha um papel de menor importância neste processo. Por outro lado, quando a fotocatalise é empregada para a produção de hidrogênio, os elétrons da banda de condução se tornam importantes e seu papel é provocar a redução dos cátions (H⁺) para formar moléculas de hidrogênio (H₂).

Os semicondutores quando imersos em água em condições anaeróbicas e na presença de uma fonte de energia luminosa com energia superior à energia de band gap, são capazes de provocar a decomposição da molécula de água em hidrogênio e oxigênio (Equação 1). No entanto, para que isso ocorra é necessário que o nível de energia das suas bandas de valência e de condução sejam adequados para a redução do hidrogênio e oxidação da água (ASHOKKUMAR, 1998, NI *et al.*, 2005), conforme indicado pelas equações 2 e 3.



Os ensaios para a produção fotocatalítica de hidrogênio estão sendo realizados em atmosfera inerte (nitrogênio) em um reator de quartzo irradiado por uma lâmpada de vapor de mercúrio (Philips HPL-N 125Watt) modificada. O reator possui um termopar acoplado e saídas para coletas das fases líquidas e gasosas. O catalisador é utilizado em suspensão e mantido sob agitação. Uma representação do aparato experimental é apresentada na Figura 2.

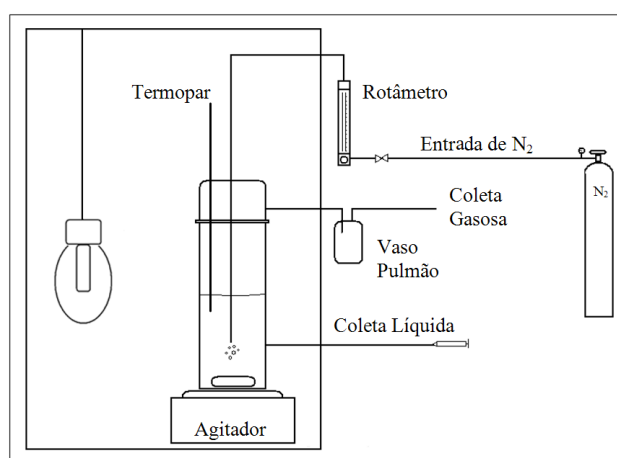


Figura 2. Representação do aparato experimental – Produção de hidrogênio a partir de soluções água - etanol.

A análise da fase líquida, para identificação do consumo de etanol, é feita por TOC (*Total Organic Carbon*) modelo VCSH da Shimadzu. A fase gasosa é analisada para identificação de hidrogênio. Utiliza-se um GC (*Gas Chromatograph*) modelo AutoSystem XL da Perkin Elmer dotado de coluna empacotada Poropak Q 80/100 Mesh, detector TCD (*Thermal Conductivity Detector*) e nitrogênio como gás de arraste.

3. Resultados e Discussões

Primeiramente foram realizados experimentos para a determinação da concentração ótima do TiO₂ (P-25, Degussa), catalisador tomado como referência durante a comparação do desempenho dos diferentes catalisadores ZnO para a degradação da Rodamina B. A concentração ótima é um parâmetro dependente da geometria do reator, intensidade de radiação e concentração do composto orgânico, daí a importância da sua determinação para otimização dos ensaios de degradação da Rodamina B no aparato experimental utilizado.

Considerando-se que a degradação da Rodamina B ocorre por uma cinética de pseudoprimera ordem, cuja taxa de degradação é dada pelas Equações 4 e 5, foi possível determinar a velocidade específica da reação, k (min^{-1}), conhecendo-se a concentração do corante, C , em diferentes tempos ao longo da reação.

$$-dC/dt = k C \quad (4)$$

$$\ln(C_0/C) = k t \quad (5)$$

A concentração inicial (C_0) empregada na determinação da velocidade da reação foi aquela atingida após se estabelecer o equilíbrio de adsorção do corante na superfície do catalisador, sendo obtida após 1h de escuro.

Determinação da concentração ótima

Foram realizados ensaios nas concentrações de 0,10, 0,30, 0,50, 0,55, 0,60 e 0,65 g L^{-1} de TiO_2 . Os valores obtidos para a velocidade específica da reação são apresentados na Figura 3.

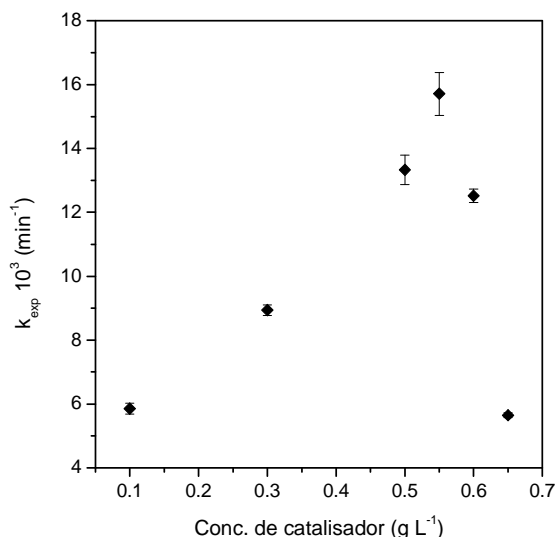


Figura 3. Velocidade específica da reação de degradação de Rodamina B para diferentes concentrações do catalisador TiO_2 .

Como se pode observar a partir da Figura 3, a maior taxa de degradação da Rodamina B é obtida para uma concentração de TiO_2 de $0,55 \text{ g L}^{-1}$, sendo esta, portanto, a concentração ótima para o aparato experimental utilizado no presente trabalho.

A existência de uma concentração ótima de catalisador está associada à geometria do reator, fonte de radiação (comprimento de onda e potência) e a concentração inicial do contaminante. A velocidade da geração de radicais $^{\circ}\text{OH}$ e, conseqüentemente, da degradação dos contaminantes orgânicos, aumenta linearmente com o aumento da concentração do catalisador até um determinado valor. Acima desse valor, aqui chamado de “concentração ótima”, há uma redução da velocidade de degradação. Isso é explicado pela redução da penetração da radiação no meio reacional com a adição de mais catalisador, para reatores do tipo slurry e pela máxima absorção da radiação, para todos os tipos de reator.

(KONSTANTINOU & ALBANIS, 2004; PERA-TITUS *et al.*, 2004).

Para os catalisadores ZnO sintetizados, a verificação da concentração ótima foi feita através da realização de ensaios nas concentrações de 0,50, 0,55 e $0,60 \text{ g L}^{-1}$ de catalisador, comprovando a existência de um máximo em $0,55 \text{ g L}^{-1}$. Desta maneira, os resultados apresentados a seguir referem-se a ensaios realizados com diferentes catalisadores ZnO na concentração ótima.

Comparação do desempenho de diferentes catalisadores ZnO na degradação fotocatalítica de Rodamina B

Os resultados obtidos para a degradação da Rodamina B ao longo da reação são apresentados na Figura 4 e, para fins de comparação, também é apresentado na Figura 4 o desempenho do catalisador TiO_2 .

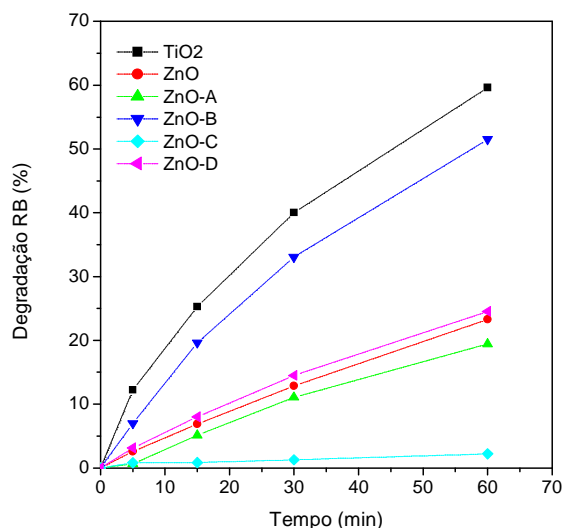


Figura 4. Degradação da Rodamina B em função do tempo de reação ($0,55 \text{ g L}^{-1}$ de ZnO).

Como se pode ver nesta Figura, todos os catalisadores apresentaram atividade fotocatalítica; no entanto, apenas o catalisador ZnO-B apresentou um desempenho comparável ao do TiO_2 para a degradação da Rodamina B. O desempenho inferior dos catalisadores ZnO frente ao TiO_2 está associado a sua instabilidade durante a irradiação e a ocorrência de fotocorrosão do ZnO pela radiação UV. Este fenômeno é considerado a principal razão para a redução da atividade fotocatalítica de alguns semicondutores, tais como ZnO e CdS , em meio aquoso (FOX & DULAY, 1993; LI & HANEDA, 2003; MILLS & HUNTE, 1997).

Os dados da remoção de corante são apresentados na Figura 5, onde foi evidenciada a contribuição dos processos de adsorção e degradação da Rodamina B.

Conforme se pode observar na Figura 5, os catalisadores com maior atividade fotocatalítica também apresentam maior percentual de corante adsorvido.

A partir dos dados obtidos ainda foi possível determinar a velocidade específica da reação, k , para cada um dos catalisadores. Os valores de k são apresentados na

Tabela 2. Também é apresentado na Tabela 2 o erro associado e os valores de R^2 obtidos na linearização dos dados para ajuste à Equação 5.

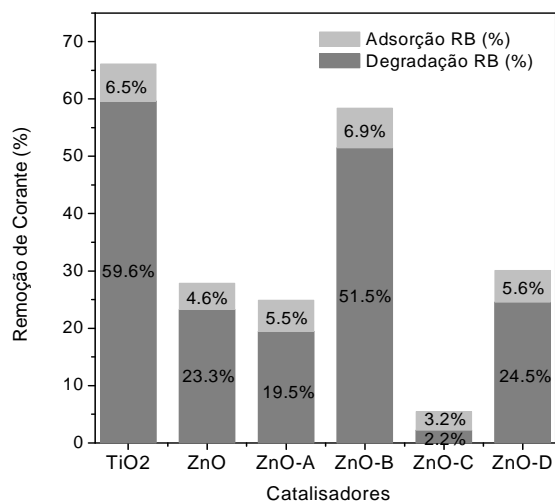


Figura 5. Percentual de remoção de corante obtida ao final do processo (0,55 g L⁻¹ de catalisador, 1h de reação).

Tabela 2. Velocidade específica obtida para os diferentes catalisadores na concentração ótima (0,55 g L⁻¹).

Catalisador	$k \cdot 10^3$ (min ⁻¹)	Erro. 10 ³	R^2
TiO ₂	15,71	0,672	0,992
ZnO-B	12,43	0,356	0,996
ZnO-D	4,85	0,141	0,996
ZnO	4,45	0,053	0,999
ZnO-A	3,64	0,101	0,995
ZnO-C	0,40	0,047	0,964

Como se pode observar na Tabela 2, a velocidade específica da reação empregando ZnO-B foi de 0,0124 min⁻¹, bastante próxima à obtida para o catalisador TiO₂ (0,0157 min⁻¹). Este resultado indica a potencialidade do ZnO para a degradação da Rodamina B. Adicionalmente, é possível observar que houve um bom ajuste à Equação 2 para todos os ensaios, confirmando que a reação de degradação da Rodamina B ocorre de acordo com uma cinética de pseudoprimeira ordem.

Caracterização dos catalisadores ZnO

A Tabela 3 apresenta as áreas superficiais obtidas pelo método de BET para os catalisadores sintetizados. Adicionalmente, são apresentadas as áreas BET e tamanhos das partículas esperados quando se prepara os catalisadores segundo os métodos descritos na literatura (LI & HANEDA, 2003; HARIHARAN, 2006; PEREZ-LOPEZ *et al*, 2005; YANG & CHAN, 2009). Salienta-se que a caracterização dos catalisadores preparados no presente trabalho ainda encontra-se em andamento.

Pode-se observar na Tabela 3 que as áreas superficiais dos catalisadores ZnO sintetizados são levemente inferiores aquelas indicadas na literatura. Este resultado

pode ser atribuído a metodologia adotada para o cálculo da área superficial e, principalmente, a baixa área dos catalisadores, muito próximas da margem de erro experimental. Contudo, os resultados são coerentes, pois as áreas superficiais obtidas são da mesma ordem de grandeza das áreas indicadas na literatura.

Tabela 3. Área BET e tamanho de partícula dos catalisadores utilizados na degradação fotocatalítica da Rodamina B.

Catalisador	BET Obtida (m ² g ⁻¹)	BET Esperada* (m ² g ⁻¹)	Tamanho da Partícula* (μm)
ZnO-A	< 5	3,2 ± 0,2	5,50 ± 0,35
ZnO-B	12,5	27,0	0,035 ± 0,005
ZnO-C	< 5	1,0	0,060
ZnO-D	13,3	32,3	0,020 - 0,050

* Segundo dados da literatura

A partir dos dados apresentados na Tabela 3, ainda é possível identificar que os catalisadores que apresentaram melhores desempenhos para a degradação fotocatalítica de Rodamina B são aqueles com maior área superficial e menor tamanho de partícula (ZnO-B, ZnO-D). Além disso, como era de se esperar, adsorveram a maior quantidade de reagente, como mostra a Figura 5. Estes catalisadores possuem dimensão da ordem de nanômetros, e tem despertado a atenção de diversos grupos de pesquisa por apresentarem menores custos de produção e maior estabilidade fotocatalítica (YU *et al*, 2004).

Segundo HARIHARAN (2006) e YANG & CHAN (2009), os semicondutores ZnO em nano-escala possuem propriedades físicas e químicas bastante diferentes das do semicondutor em micro-escala. Quando usados como catalisador é esperado um aumento na atividade catalítica não somente por causa da sua elevada área superficial, mas também devido às mudanças nas propriedades da superfície tais como defeitos superficiais.

Outro fator que afeta a atividade do catalisador é a sua morfologia. Segundo LI & HANEDA (2003), o ZnO possui características morfológicas bastante complexas e grande diversidade de formas, tais como esférica, elipsoidal, prismática, irregular, entre outras; as quais tem influência sobre o desempenho do catalisador. As diferentes morfologias do ZnO podem ser obtidas através de diferentes metodologias de preparação do catalisador. Ainda, segundo BRAMWENDA & ARAKAWA (2001), a cristalinidade é considerada como um fator determinante para a atividade fotocatalítica.

Os resultados da Termogravimetria (TG) e da Análise Térmica Diferencial (DTA) das amostras de catalisadores ZnO são apresentados na Figura 6.

As curvas apresentadas na Figura 6 permitem identificar as perdas de massa e variações de temperatura que ocorreram durante tratamento térmico do catalisador com fluxo de 100 mL min⁻¹ de ar sintético. Observa-se que, em todos os casos, a perda de massa é muito pequena (abaixo de 2% para os catalisadores ZnO e ZnO-B a D; ≈3% para o catalisador ZnO-A) e também que não é

possível correlacionar perda total de massa e atividade fotocatalítica.

Produção fotocatalítica de hidrogênio

Até o presente momento, não foi possível comprovar a produção de hidrogênio nos experimentos.

4. Conclusões

Os resultados obtidos permitiram concluir que, para o sistema fotocatalítico utilizado no presente estudo, a concentração de $0,55 \text{ g L}^{-1}$ é a que confere velocidade máxima a reação de degradação da Rodamina B, sendo chamada de concentração ótima de catalisador. Os resultados mostram ainda que a atividade fotocatalítica do ZnO é fortemente influenciada pela metodologia de preparação do catalisador, dado que o rendimento da reação de degradação da Rodamina B diferiu bastante entre os catalisadores. A metodologia de preparação de um catalisador imprime características tais como: morfologia, cristalinidade, área superficial e tamanho das partículas do ZnO, interferindo portanto, na atividade fotocatalítica.

O catalisador ZnO preparado como descrito por HARIHARAN (2006) foi o que demonstrou melhor desempenho na degradação da Rodamina B, apresentando uma velocidade específica de reação comparável à obtida com TiO_2 .

Até o presente momento não foi possível identificar a produção de hidrogênio nos experimentos realizados.

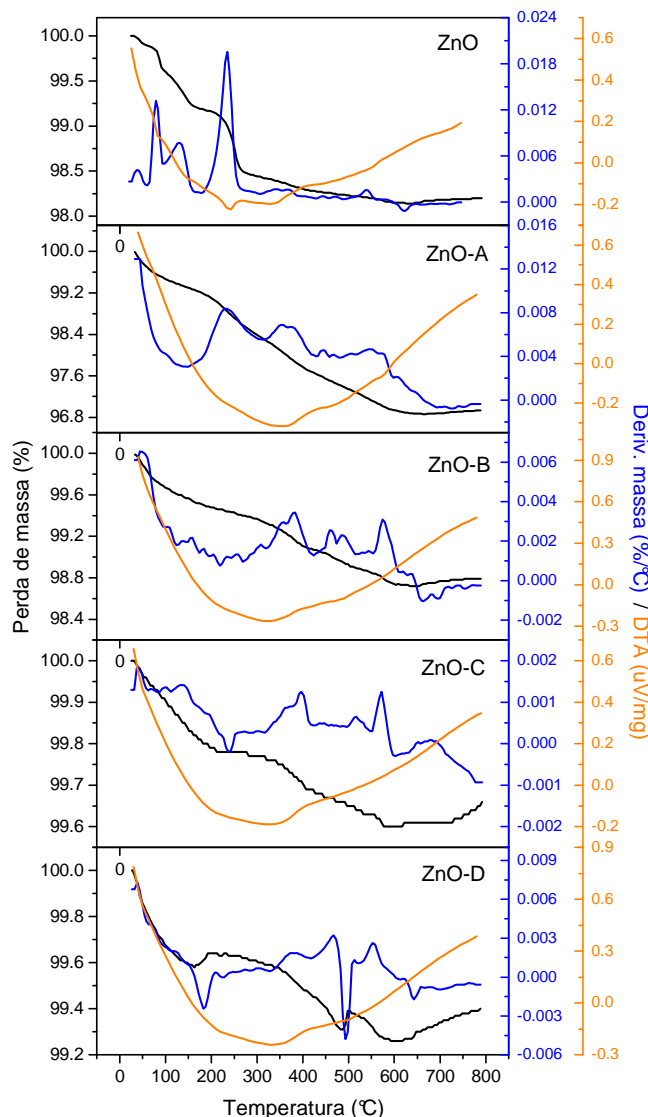


Figura 6. TGA das amostras de ZnO utilizadas na degradação fotocatalítica da Rodamina B.

5. Referências

- AL-MALZROAI, L.S. *et al.* The photocatalytic reforming of methanol. *Catalysis Today* **2007**, 122, 46.
- ASHOKKUMAR, M. An overview on semiconductor particulate systems for photoproduction of hydrogen. *Int. J. Hydrogen Energy*. **1998**, 23, 427.
- BRAMWEDA, G.R.; ARAKAWA, H. Photoassisted hydrogen production from a waterethanol solution: a comparison of activities of Au-TiO₂ and Pt-TiO₂. *Appl. Catal. A: General.*, **2001**, 205, 181.
- DINDAR, S.; IÇLI, J. J. *Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2001**, 140, 263.
- FOX, M.; DULAY, M. *Chem. Rev.*, **1993**, 93, 341.
- SAKTHIVELA, S.; NEPPOLIANB, B.; SHANKARB, M.; ARABINDOOR, B.; PALANICHAMYB, M.;

- MURUGESANB, V. Heterogeneous photocatalysis. *Solar Energ. Mater. Solar Cells*, **2003**, 77, 65.
- GOUVÊA, K.; WYPYCH, F.; MORAES, S.; DURAN, N.; NAGATA, N.; PERALTA-ZAMORA, P. *Chemosphere*, **2000**, 40, 433.
- HARIHARAN, C. Photocatalytic degradation of organic contaminants in water by ZnO nanoparticles: Revisited. *Appl. Catal. A: General*. **2006**, 304, 55.
- KONDARIDES, D. I.; DASKALAKI, V. M.; PATSOURA, A.; VERYKIOS, X. E. Hydrogen Production by Photo-Induced Reforming of Biomass Components and Derivatives at Ambient Conditions. *Catal Lett*. **2008**, 122, 26.
- KONSTANTINOOU, I. K.; ALBANIS, T. A. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations *Appl. Catal. B: Environm.*, **2004**, 49, 1.
- KWON, Y.T.; SONG, K.Y.; LEE, W.I.; CHOI, G.J.; DO, Y.R. *J. Catal.*, **2000**, 191, 192.
- LI, D.; HANEDA, H. Morphologies of zinc particles and their effects on photocatalysis. *Chemosphere.*, **2003**, 51, 129.
- LIU, B.; TORIMOTO, T.; YONEYAMA, H. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1998, 113, 93.
- MILLS, A.; HUNTE, S. An overview of semiconductor photocatalysis. *J.Photochem. .Photobiol. A: Chem.*, **1997**, 108, 1.
- NADA, A. A.; BARAKAT, M. H.; HAMED, H. A.; MOHAMED, N. R.; VEZIROGLU, T. N. Studies on the photocatalytic hydrogen production using suspended modified TiO₂ photocatalysts. *Int J Hydrogen Energy* **2005**, 30, 687.
- NI, M.; LEUNG, M.; LEUNG, D.; SUMATHY, K. A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production. *Renew. Sustain. Energ. Rev.*, **2007**, 11, 401.
- PATSOURA, A.; KONDARIDES, D.; VERYKIOS, X. Photocatalytic degradation of organic pollutants with simultaneous production of hydrogen. *Catal. Today*. **2007**, 124, 94.
- PERA-TITUS, M.; GARCÍA-MOLINA, V.; BAÑOS, M. A.; GIMÉNEZA, J.; ESPLUGAS, S. *Appl. Catal. B: Environm.*, **2004**, 47, 219.
- PEREZ-LOPEZ, O.; FARIAS, A.; MARCILIO, N.; BUENO, J. *Mat. Res. Blletin.*, **2005**, 40, 2089.
- REVISTA ÚNICA. www.unica.com.br, acessado em 01 de dezembro de 2008
- SOARES, E. T.; LANSARIN, M. A.; MORO, C. C. A study of process variables for the photocatalytic degradation of rhodamine B. *Braz. J. Chem. Eng.*, **2007**, 24, 29.
- STRATAKI, N.; BEKIARI, V.; KONDARIDES, D. I.; LIANOS, P. Hydrogen production by photocatalytic alcohol reforming employing highly efficient nanocrystalline titania films. *Applied Catalysis B: Environmental* **2007**, 77, 184.
- WANG, H.; XIE, C.; ZHANG, W.; CAI, S.; YANG, Z.; GUI, Y. *J. Hazard. Mat.*, **2007**, 141, 645.
- YANG, G.; CHAN, S. Photocatalytic reduction of chromium(VI) in aqueous solution using dye-sensitized nanoscale ZnO under visible light irradiation. *J Nanopart Res.*, **2009**, 11, 221.
- YU, D.; CAI, R.; LIU, Z. Studies on the photodegradation of Rhodamine dyes on nanometer-sized zinc oxide. *Spectrochim. Acta Part A*. **2004**, 60, 1617.