

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA-PPGQB**

**GEOVÂNIA CORDEIRO DE ASSIS**

**AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE HETEROJUNÇÕES DE  
ÓXIDOS  $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$  e  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ : APLICAÇÃO NA DEGRADAÇÃO DO AZUL DE  
METILENO E EM CONVERSÃO DE SORBITOL**

**MACEIÓ-AL**

**2021**

**GEOVÂNIA CORDEIRO DE ASSIS**

**AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE HETEROJUNÇÕES  
DE ÓXIDOS  $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$  e  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ : APLICAÇÃO NA DEGRADAÇÃO DO  
AZUL DE METILENO E EM CONVERSÃO DE SORBITOL**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Ciências.

Orientador(a): Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Simoni M. Plentz Meneghetti

**MACEIÓ-AL**

**2021**

**Catálogo na fonte**  
**Universidade Federal de Alagoas**  
**Biblioteca Central**  
**Divisão de Tratamento Técnico**

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho Freitas Neto – CRB-4 – 1767

A848a Assis, Geovânia Cordeiro de.

Avaliação da atividade fotocatalítica de heterojunções de óxidos SnO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> e TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> : aplicação na degradação do azul de metileno e em conversão de sorbitol / Geovânia Cordeiro de Assis. – 2021.

160 f. : il., graf., tabs. color.

Orientadora: Simoni Margareti Plentz Meneghetti.

Co-orientador: Mario Roberto Meneghetti.

Tese (doutorado em ciências) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia. Maceió, 2021.

Bibliografia: f. 124-155.

Anexos: f. 156-160.

1. Fotocatálise. 2. Óxidos, Heterojunção de. 3. Azul de metileno - Fotodegradação. 4. Biomassa - Produtos químicos, Conversão em. 5. Biomassa - Combustíveis, Conversão em. I. Título.

CDU: 544.526.5



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS  
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E  
BIOTECNOLOGIA



BR 104 Km14, Campus A. C. Simões  
Cidade Universitária, Tabuleiro dos Martins  
57072-970, Maceió-AL, Brasil  
Fone: (82) 3214-1144  
Email: ppgqb.ufal@gmail.com

## FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Defesa de Tese da Doutoranda **GEOVÂNIA CORDEIRO DE ASSIS** intitulada: **"AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE HETEROJUNÇÕES DE ÓXIDOS  $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$  e  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ : APLICAÇÃO NA DEGRADAÇÃO DO AZUL DE METILENO E EM CONVERSÃO DE SORBITOL"**, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas no dia 26 de fevereiro de 2021, às 14h, por meio de videoconferência.

Comissão Examinadora:

Profa. Dra. Simoni Margareti-Plentz Meneghetti  
Orientadora (PPGQB/IQB/UFAL)

Profa. Dra. Mario Roberto Meneghetti  
Coorientador (PPGQB/IQB/UFAL)

Prof. Dr. Rodrigo José de Oliveira  
(PPGQ/CCT/UEPB)

Prof. Dr. Carmem Lucia de Paiva e Silva Zanta  
(PPGQB/IQB/UFAL)

Prof. Dr. Janaina Heberle Bortoluzzi  
(PPGQB/IQB/UFAL)

*“Dedico este trabalho aos meus pais, Rivaldo Luiz e Severina de Assis. Um carinho teu, tira qualquer dor. Um abraço teu traz segurança no meu caminhar. Quando eu chorar, um conselho teu me consola a alma”.*

## AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho não teria sido possível sem o apoio de muitas pessoas a quem desejo expressar a minha gratidão. Foram 4 anos de muitos acontecimentos intensos até chegar nesse momento especial.

Agradeço inicialmente a Deus. Pela dádiva da vida, pela proteção e por iluminar meu caminho e guiar meus passos. Toda honra e glória, a tí Senhor. Sem a sua proteção divina, eu não teria conseguido forças para vencer essa etapa da minha vida acadêmica.

A todos os meus familiares, em especial, aos meus pais, Sr. Vivaldo Luiz e Dna. Severina de Assis, pelo apoio incondicional, em todos os momentos, pelo amor, cuidado e pela educação, ao meu irmão Geová Cordeiro, pelo companheirismo. Ao meu sobrinho, meu Matheus, o novo amorzinho da nossa família, que chegou iluminando nossas vidas. Família é o bem mais precioso e serei eternamente grata pelo que vocês representam na minha jornada. Minha família é minha razão de viver.

Gostaria de transmitir meu mais profundo agradecimento a minha orientadora, Prof. Dra. Simoni M. P. Meneghetti, pela orientação inestimável, paciência e compreensão ao longo de toda a minha trajetória do doutorado. Este projeto foi uma experiência difícil, mas enriquecedora para mim em nível científico, e principalmente em nível pessoal. Nossas discussões e seus conselhos foram enriquecedores, e fizeram-me desenvolver novas aptidões e competências. Obrigada, por tudo!

Ao meu coorientador, Prof. Dr. Mario R. Meneghetti. Sou grata pelo seu apoio durante o doutorado. Nossas discussões sempre encorajadoras foram inspiração e motivação para mim. Obrigada pela disponibilidade constante para as discussões. Foi um prazer trabalhar com você.

Agradeço aos membros do Grupo de Catálise e Reatividade química (GCaR/UFAL). Ninguém faz pesquisa sozinho, a ciência avança porque pesquisadores rejeitam ou refinam as hipóteses à medida que aprendem sobre o trabalho de colegas, e isso acontece pelo compartilhamento de ideias. Diante disso, quero expressar minha gratidão ao grupo de pesquisa pela troca de ideias, pelas conversas, pelos café's, pelos momentos de descontração e pelas confraternizações na "*Meneghetti's House, rsrs*". Meu muito obrigada.

Gostaria de agradecer de forma carinhosa aos colegas de laboratório (Iniciantes científicos, mestrandos, doutorandos e pós-doutorandos) que me acolheram com muita gentileza na UFAL e no grupo de pesquisa, em especial aos amigos que estiveram comigo em momentos de alegrias e momentos difíceis, Tiago Gomes, Marcos Costa, Laís Pacheco, Mônica Araújo, Jailma Barros, Igor Matheus e Eid. Agradeço ao Cristian Giertias e a Prof. Dra. Janaína Bortoluzzi, por ter disponibilizado seu tempo em me ajudar quando muito precisei. Agradeço aos Professores Pedro e Aracelis pelos conselhos, e pelo incentivo pessoal e profissional. Obrigada por tudo!

Quero destacar a valiosa contribuição do Igor Matheus, aluno de Iniciação Tecnológica (PIBITI), que desenvolveu atividades no grupo de pesquisa e me acompanhou durante o desenvolvimento do meu Doutorado. Como foi gratificante ver teu crescimento, e você me fez

crescer muito também. Muito obrigada pelo seu companheirismo para o aprimoramento desse trabalho. Você tem um futuro brilhante, continue com essa responsabilidade e dedicação. OBRIGADA!

Agradeço a Thalita Marques, uma irmã que ganhei em Maceió, como foi bom dividir o apartamento com uma pessoa tão iluminada, uma cientista exemplar, e que me ajudou de tantas formas, meu muito obrigada POR TUDO, minha querida amiga. Agradeço a Tatiele Pereira, amizade que construímos praticamente desde o dia da matrícula, tenho uma admiração imensa por você, passamos por muitas coisas, mas, a superação foi constante.

Aos amigos, Laís Farias, Leonardo Mendonça e Christiano Várady, que foi um grande presente da disciplina de Termodinâmica dos Materiais. Sou feliz e grata por tê-los em minha vida. Como foi incrível dividir com vocês momentos que guardarei com muito carinho em meu coração. Obrigada pelos inúmeros cafezinhos...incluindo os cafezinhos virtuais, rsrs. Espero logo, logo reencontrá-los. Um agradecimento muito carinhoso e especial aos amigos André mendonça, Andrea Fernandes e Wander Botero, dividimos momentos incríveis, de alegrias, de muitos conselhos, e muita aprendizagem. Vocês me ensinaram muito. OBRIGADA POR TANTO.

Ao Prof. Dr. Eduardo Jorge, e a Dra. Elaine Cristina, ambos do Grupo de Óptica e Nanoscopia, Instituto de Física/UFAL, pela disponibilidade nas análises de Espectroscopia Raman, sempre que foi necessário, obrigada.

Ao Instituto de Tecnologia e Pesquisa-ITP/Aracajú, e a Dra. Roberta Anjos de Jesus, pelas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por Energia Dispersiva, obrigada.

A Central Analítica da USP, e a Michele Rocha pelas análises de Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), obrigada.

Ao Laboratório de Síntese de Catalisadores- LSCAT, pela disponibilidade nas análises de DRX.

Aos professores que compuseram a banca da Qualificação, Profa. Dra. Carmem Lúcia De Paiva e Silva Zanta, Profa. Dra. Camila Braga Dornelas e Prof. Dr. Wander Gustavo Botero, suas contribuições foram de extrema importância para o resultado. Aqui já deixo os meus agradecimentos aos professores que aceitaram o convite para compor a banca examinadora da defesa final da tese do Doutorado, Prof. Dr. Rodrigo José de Oliveira (Examinador Externo-UEPB), Prof. Dra. Carmem Lúcia De Paiva e Silva Zanta (Examinador interno-UFAL), e Profa. Dra. Janaína Heberlle Bortoluzzi (Examinador interno-UFAL).

Ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia/UFAL, e aos profissionais administrativos do PPGQB, em especial, Anderson, por tamanha prestatividade.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de estudos de Doutorado concedida.

Enfim, agradeço a todos que de forma direta ou indireta me ajudaram neste trabalho.

**MUITO OBRIGADA!**

*“Future discoveries are more likely to be  
made by scientists sharing ideas than a  
lone genius.”*

*Athene Donald*



## RESUMO

A fotocatalise heterogênea tornou-se uma área amplamente estudada nas últimas décadas e vêm sendo investigada na melhoria da qualidade de sistemas ambientais, e mais recentemente, na obtenção de insumos químicos de alto valor agregado a partir da biomassa. O objetivo deste trabalho foi investigar a atividade fotocatalítica de dois sistemas de óxidos, sistema I ( $\text{SnO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$ , e heterojunções com diferentes teores de Mo, e sistema II ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ , e heterojunções com diferentes teores de Sn. Os fotocatalisadores foram sintetizados e caracterizados por diversas técnicas a fim de determinar suas propriedades superficiais, eletrônicas e estruturais. A atividade fotocatalítica foi avaliada na fotodegradação do corante têxtil azul de metileno e na conversão fotocatalítica de sorbitol em produtos de interesse industrial. Para o sistema I, observou-se por meio da análise de FTIR-piridina que o  $\text{MoO}_3$  apresentou uma acidez superior ao  $\text{SnO}_2$ , e à medida que aumentou o teor de Mo nas heterojunções, a acidez também aumentou. Com o emprego de  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3(5\%)$ ,  $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3(25\%)$ ,  $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3(50\%)$  e  $\text{MoO}_3$ , foram observados valores de eficiência fotocatalítica para a fotodegradação do azul de metileno de 31,9, 31,0, 49,0, 82,1 e 98,7%, e na conversão fotocatalítica do sorbitol os valores de eficiência fotocatalítica de 12,3, 7,4, 13,9, 17,1, 14,6 % foram observados, respectivamente. Em termos de seletividade, as heterojunções com maior teor de Mo, tiveram um direcionamento para formação dos ácidos tartrônico, glucônico e oxálico. Para o sistema II de fotocatalisadores, o aumento do teor de Sn, provocou uma segregação das partículas, como observado por meio de micrografias de MEV, e isso resultou em uma diminuição da área superficial, e para esse conjunto de fotocatalisadores, a área superficial foi um fator determinante na avaliação da atividade fotocatalítica. Os valores referentes à eficiência fotocatalítica na degradação do azul de metileno foram de 63,6, 78,6, 87,5, 65,1 e 45,2%, respectivamente. Para  $\text{TiO}_2$  mesmo ocorrendo uma menor taxa de eficiência em relação ao  $\text{SnO}_2$ , houve uma total n-desmetilação, que foi confirmado pela presença dos subprodutos, diferente do  $\text{SnO}_2$ , onde não foi confirmada a n-desmetilação total. Com isso, pode-se inferir que a maior área superficial foi mais favorável para o mecanismo de clivagem do cromóforo e a n-desmetilação. Isso também foi confirmado nas heterojunções, quando houve o menor teor de Sn e maior área superficial, houve maior identificação de intermediários e a clivagem do cromóforo foi mais acentuada. Em relação a conversão fotocatalítica do sorbitol,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2(5\%)$ ,  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2(25\%)$  e  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2(50\%)$ , apresentaram 56, 8, 15,3, 17,6, 9,5 e 10,8 %. Em termos de seletividade, os produtos observados para o sistema II de fotocatalisadores foram, ácido glucônico, arabinose, gliceraldeído, glicolaldeído, ácido glicólico e ácido láctico. A seletividade foi alterada de acordo com o aumento do teor de Sn. De modo geral, vale ressaltar que não há relatos na literatura utilizando fotocatalisadores puros e heterojunções do tipo investigados no presente estudo para conversão de sorbitol, mostrando a viabilidade da presente investigação.

Palavras-chave: Fotocatálise heterogênea; heterojunções de óxidos; fotodegradação do azul de metileno; conversão de biomassa; insumos químicos.

## ABSTRACT

Heterogeneous photocatalysis has become an area widely studied in recent decades and has been investigated in improving the quality of environmental systems, and more recently, in obtaining high value-added chemical inputs from biomass. The objective of this work was to investigate the photocatalytic activity of two oxide systems, system I ( $\text{SnO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$ , and heterojunctions with different contents of Mo, and system II ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ , and heterojunctions with different contents of Sn. The photocatalysts were synthesized and characterized by several techniques in order to determine their surface, electronic and structural properties. The photocatalytic activity was evaluated in the photodegradation of the methylene blue textile dye and in the photocatalytic conversion of sorbitol into products of industrial interest. through FTIR-pyridine analysis that  $\text{MoO}_3$  showed an acidity higher than  $\text{SnO}_2$ , and as the Mo content in the heterojunctions increased, the acidity also increased. With the use of  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$  (5%),  $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$  (25%),  $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$  (50%) and  $\text{MoO}_3$ , photocatalytic efficiency values were observed for the photodegradation of methylene blue of 31.9, 31.0, 49.0, 82.1 and 98.7 %, and in the photocatalytic conversion of sorbitol, the photocatalytic efficiency values of 12.3, 7.4, 13.9, 17.1, 14.6% were observed, respectively. In terms of selectivity, heterojunctions with a higher Mo content, were directed towards the formation of tartronic, gluconic and oxalic acids. For system II of photocatalysts, the increase in the Sn content caused a segregation of the particles, as observed by means of SEM micrographs, and this resulted in a decrease in the surface area, and for this set of photocatalysts, the surface area was a determining factor in the assessment of photocatalytic activity. The values for photocatalytic efficiency in the degradation of methylene blue were 63.6, 78.6, 87.5, 65.1 and 45.2%, respectively. For  $\text{TiO}_2$ , even though there was a lower efficiency rate in relation to  $\text{SnO}_2$ , there was a total n-demethylation, which was confirmed by the presence of by-products, different from  $\text{SnO}_2$ , where total n-demethylation was not confirmed. Thus, it can be inferred that the larger surface area was more favorable for the chromophore cleavage mechanism and n-demethylation. This was also confirmed in heterojunctions, when there was the lowest Sn content and the largest surface area, there was greater identification of intermediates and the chromophore cleavage was more accentuated. Regarding the photocatalytic conversion of sorbitol,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  (5%),  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  (25%) and  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  (50%), showed 56.8, 15.3, 17.6, 9.5 and 10.8%. In terms of selectivity, the products observed for system II of photocatalysts were gluconic acid, arabinose, glyceraldehyde, glycoaldehyde, glycolic acid and lactic acid. The selectivity was altered according to the increase in the Sn content. In general, it is worth mentioning that there are no reports in the literature using pure photocatalysts and heterojunctions of the type investigated in the present study for conversion of sorbitol, showing the feasibility of the present investigation.

**Keywords:** Heterogeneous photocatalysis; oxide heterojunctions; photodegradation of methylene blue; conversion of biomass; chemical inputs.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1.</b> Representação da teoria de bandas.....	23
<b>Figura 2.</b> Diagrama de bandas para alguns semicondutores.....	24
<b>Figura 3.</b> Representação esquemática dos processos eletrônicos básicos da fotocatalise heterogênea.....	25
<b>Figura 4.</b> Fórmula química, e espectro de absorção de azul de metileno.....	31
<b>Figura 5.</b> Formação de intermediários a partir do Azul de metileno e respectivos comprimentos de onda para identificação. ....	33
<b>Figura 6.</b> Estrutura da biomassa lignocelulósica. ....	35
<b>Figura 7.</b> Exemplos selecionados de produtos químicos de valor agregado obtidos a partir da biomassa lignocelulósica. ....	38
<b>Figura 8.</b> Evolução do número de publicações relacionadas com os termos “Photocatalysis and Biomass”. Dados da Web of Science (ISI, 2021). ....	41
<b>Figura 9.</b> Oxidação fotocatalítica da glicose em ácido glucárico, ácido glucônico e arabitol).....	43
<b>Figura 10.</b> Rota fotocatalítica de conversão de glicose proposta por Chong. ....	44
<b>Figura 11.</b> Rotas de reação propostas para conversão fotocatalítica de glicose aquosa com Rh/TiO <sub>2</sub> -R.....	45
<b>Figura 12.</b> Rota fotocatalítica proposta por Bellardita e colaboradores ....	47
<b>Figura 13.</b> Estrutura química do Sorbitol ....	52
<b>Figura 14.</b> Possíveis rotas para formação isossorbida partindo do sorbitol. ....	53
<b>Figura 15.</b> Procedimento experimental para TiO <sub>2</sub> via método precipitação. ....	58
<b>Figura 16.</b> Câmara fotocatalítica com reator, sistema de coleta de amostras e sistema de refrigeração acoplado. ....	65
<b>Figura 17.</b> Difratoograma de Raios-X para SnO <sub>2</sub> (comercial), MoO <sub>3</sub> e suas respectivas heterojunções: SnO <sub>2</sub> /MoO <sub>3</sub> (5%), SnO <sub>2</sub> /MoO <sub>3</sub> (25%) e SnO <sub>2</sub> /MoO <sub>3</sub> (50%). ....	70
<b>Figura 18.</b> A) Espectros de absorção UV-vis do SnO <sub>2</sub> , MoO <sub>3</sub> e as heterojunções, B) Gráfico de Tauc para todos os fotocatalisadores ....	73
<b>Figura 19.</b> Espectros Raman para SnO <sub>2</sub> , MoO <sub>3</sub> , SnO <sub>2</sub> /MoO <sub>3</sub> (5%), SnO <sub>2</sub> /MoO <sub>3</sub> (25%), SnO <sub>2</sub> /MoO <sub>3</sub> (50%). ....	75
<b>Figura 20.</b> Espectros de FTIR-Piridina para SnO <sub>2</sub> , MoO <sub>3</sub> e as heterojunções com diferentes teores de Mo em 25 °C.....	77

<b>Figura 21.</b> Espectros de FTIR para SnO <sub>2</sub> , MoO <sub>3</sub> e as heterojunções SnO <sub>2</sub> /MoO <sub>3</sub> (5%), SnO <sub>2</sub> /MoO <sub>3</sub> (25%) e SnO <sub>2</sub> /MoO <sub>3</sub> (50%).....	80
<b>Figura 22.</b> Mudanças espectrais do azul de metileno mostrando fotodegradação em (A) MoO <sub>3</sub> ; (B) SnO <sub>2</sub> ; (C) SnO <sub>2</sub> /MoO <sub>3</sub> (5%); (D) SnO <sub>2</sub> /MoO <sub>3</sub> (25%); (E) SnO <sub>2</sub> /MoO <sub>3</sub> (50%); (F) SnO <sub>2</sub> + MoO <sub>3</sub> Mistura física (25%).....	83
<b>Figura 23.</b> A) Diminuição da concentração em função do por meio de SnO <sub>2</sub> , MoO <sub>3</sub> , SnO <sub>2</sub> /MoO <sub>3</sub> (5%), SnO <sub>2</sub> /MoO <sub>3</sub> (25%) e SnO <sub>2</sub> /MoO <sub>3</sub> (5%) e SnO <sub>2</sub> + MoO <sub>3</sub> (25%). B) Eficiência fotocatalítica dos fotocatalisadores .....	85
<b>Figura 24.</b> Conversão do Sorbitol (1 mM) a 30 °C empregando SnO <sub>2</sub> , MoO <sub>3</sub> , SnO <sub>2</sub> /MoO <sub>3</sub> (5%), SnO <sub>2</sub> /MoO <sub>3</sub> (25%), SnO <sub>2</sub> /MoO <sub>3</sub> (50%) e SnO <sub>2</sub> /MoO <sub>3</sub> (50%) na ausência de luz. ....	88
<b>Figura 25.</b> Formação de produtos obtidos diretamente do sorbitol. ....	90
<b>Figura 26.</b> Produtos formados a partir do sorbitol observados por Sanwald et al., (2016) .....	91
<b>Figura 27.</b> Seletividade obtida por meio dos fotocatalisadores SnO <sub>2</sub> , MoO <sub>3</sub> , e suas respectivas heterojunções para produtos obtidos a partir do sorbitol.....	93
<b>Figura 28.</b> Rendimento dos produtos formados para os fotocatalisadores: SnO <sub>2</sub> , MoO <sub>3</sub> , e suas respectivas heterojunções .....	95
<b>Figura 29.</b> Difractogramas de raios-X de TiO <sub>2</sub> , SnO <sub>2</sub> , SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> (5%), SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> (25%) e SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> (50%). ....	99
<b>Figura 30.</b> Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio e distribuição de tamanho de poros para TiO <sub>2</sub> , SnO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> /SnO <sub>2</sub> (5%), TiO <sub>2</sub> /SnO <sub>2</sub> (25%) e TiO <sub>2</sub> /SnO <sub>2</sub> (50%). .....	102
<b>Figura 31.</b> (A) Espectros de absorção no UV-Vis (UV-DRS). (B) Gráficos de Tauc para TiO <sub>2</sub> , SnO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> /SnO <sub>2</sub> (5%), TiO <sub>2</sub> /SnO <sub>2</sub> (25%) e TiO <sub>2</sub> /SnO <sub>2</sub> (50%). ....	104
<b>Figura 32.</b> Micrografias de Microscopia Eletrônica de Varredura e distribuição elementar (EDS) para (A), TiO <sub>2</sub> , (B) SnO <sub>2</sub> (C)TiO <sub>2</sub> /SnO <sub>2</sub> (5%), (D) TiO <sub>2</sub> /SnO <sub>2</sub> (25%) e (E) TiO <sub>2</sub> /SnO <sub>2</sub> (50%). ....	106
<b>Figura 33.</b> Espectros de FTIR obtidos para o TiO <sub>2</sub> , SnO <sub>2</sub> e suas respectivas heterojunções TiO <sub>2</sub> /SnO <sub>2</sub> (5%), TiO <sub>2</sub> /SnO <sub>2</sub> (25%) e TiO <sub>2</sub> /SnO <sub>2</sub> (50%). ....	107
<b>Figura 34.</b> A) Diminuição da concentração apresentando influência do tempo no escuro; B) Diminuição da concentração na presença de fotocatalisador + UV; C) Eficiência fotocatalítica para todos os fotocatalisadores. ....	109

<b>Figura 35.</b> Mudanças espectrais do azul de metileno mostrando fotodegradação em (A) $\text{TiO}_2$ ; (B) $\text{SnO}_2$ ; (C) $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ (5%); (D) $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ (25%); (E) $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ (50%); (F) $\text{TiO}_2 + \text{SnO}_2$ Mistura física (25%).....	114
<b>Figura 36.</b> Conversão de sorbitol utilizando $\text{TiO}_2$ , $\text{SnO}_2$ e as respectivas heterojunções $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ (5%), $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ (25%) e $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ (50%) .....	116
<b>Figura 37.</b> Seletividade obtida por meio dos fotocatalisadores $\text{TiO}_2$ , $\text{SnO}_2$ , e suas respectivas heterojunções para produtos obtidos a partir do sorbitol.....	120
<b>Figura 38.</b> Rendimento dos produtos formados para os fotocatalisadores: $\text{TiO}_2$ , $\text{SnO}_2$ , e suas respectivas heterojunções com diferentes teores de Sn (5, 25 e 50%) .....	122

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Reagentes e solventes.....	55
<b>Tabela 2.</b> Padrões analíticos e solventes utilizados com os respectivos fornecedores e porcentagens em pureza.....	66
<b>Tabela 3:</b> Propriedades eletrônicas e superficiais de SnO <sub>2</sub> , MoO <sub>3</sub> , SnO <sub>2</sub> /MoO <sub>3</sub> (5%), SnO <sub>2</sub> /MoO <sub>3</sub> (25%), SnO <sub>2</sub> /MoO <sub>3</sub> (50%).....	70
<b>Tabela 4.</b> Quantidade de sítios ácidos de Lewis e Brönsted (mmol. g <sup>-1</sup> ) e sua razão (LAS/BAS), em diferentes temperaturas obtidas a partir do espectro de infravermelho da piridina adsorvida nos catalisadores.....	78
<b>Tabela 5.</b> Teores de estanho determinados por ICP OES.....	96
<b>Tabela 6:</b> Propriedades texturais e estruturais de TiO <sub>2</sub> , SnO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> /SnO <sub>2</sub> (5%), TiO <sub>2</sub> /SnO <sub>2</sub> (25%) e TiO <sub>2</sub> /SnO <sub>2</sub> (50%).....	99
<b>Tabela 7.</b> Valores de energia de band gap para TiO <sub>2</sub> , SnO <sub>2</sub> , e as respectivas heterojunções .com diferentes teores de Sn.....	103

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>RID</b>	<i>Refractive Index detector</i>
<b>DoE</b>	<i>United States Department of Energy</i>
<b>DoE/NREL</b>	<i>Department of Energy's National Renewable Energy Laboratory</i>
<b>MEV</b>	<i>Microscopia eletrônica de varredura</i>
<b>EDS</b>	<i>Espectroscopia de Energia Dispersiva</i>
<b>CLAE</b>	<i>Cromatografia Líquida de Alta Eficiência</i>
<b>DHA</b>	<i>Hidroxiacetona</i>
<b>HMF</b>	<i>5-hidroximetifurfural</i>
<b>DFP</b>	<i>2,5-diformilfurano</i>
<b>ACN</b>	<i>Acetonitrila</i>
<b>US</b>	<i>Ultrasson</i>
<b>HPA</b>	<i>Heteropoliácidos</i>
<b>CTAB</b>	<i>Brometo de cetiltrimetilamônio</i>
<b>ICP OES</b>	<i>Optical Emission Spectrometry with Inductively Coupled Plasma</i>
<b>FTIR</b>	<i>Fourier-transform infrared spectroscopy</i>
<b>UV-Vis</b>	<i>Espectroscopia no ultravioleta visível</i>
<b>BC</b>	<i>Banda de Condução do semicondutor</i>
<b>BV</b>	<i>Banda de Valência do semicondutor</i>
<b>POAs</b>	<i>Processos Oxidativos Avançados</i>
<b>E<sub>g</sub></b>	<i>Energia de Band Gap</i>
<b>DRX</b>	<i>Difração de Raios-X</i>
<b>FWHM</b>	<i>Full Width at Half Maximum</i>
<b>DRS</b>	<i>Diffuse Reflectance Spectroscopy</i>
<b>JCPDS</b>	<i>Joint Committee of Powder Diffraction Standards</i>
<b>pH</b>	<i>Potencial Hidrogeniônico</i>
<b>B.E.T.</b>	<i>Brunauer-Emmett-Teller</i>
<b>T<sub>c</sub></b>	<i>Tamanho de cristalito</i>
<b>UV</b>	<i>Ultravioleta</i>

## SUMÁRIO

<b>1. Introdução</b> .....	<b>18</b>
<b>2. Objetivos</b> .....	<b>21</b>
2.1. Objetivo geral .....	21
2.2. Objetivos específicos .....	21
<b>3. Fundamentação Teórica</b> .....	<b>22</b>
3.1. Fotocatálise Heterogênea.....	22
3.4. Mecanismos eletrônicos envolvidos na presença de fotocatalisadores .....	24
3.5 Óxidos e heterojunções com potencial aplicação em fotocatálise heterogênea .....	27
3.6 Azul de metileno.....	31
3.7 Biomassa vegetal .....	33
3.8 Processos utilizados na conversão de biomassa .....	39
3.9 Fotocatálise heterogênea aplicada à conversão de biomassa em produtos de interesse industrial .....	40
3.10 Polióis como produtos químicos de plataforma biorrenováveis.....	51
<b>4. Metodologia</b> .....	<b>56</b>
<b>4.1. Síntese dos fotocatalisadores</b> .....	<b>56</b>
4.1.1 Sistema I: SnO <sub>2</sub> /MoO <sub>3</sub> .....	56
4.1.2 Sistema II: TiO <sub>2</sub> /SnO <sub>2</sub> .....	57
<b>4.2 Caracterização dos materiais</b> .....	<b>59</b>
4.2.1 Difração de raios-X .....	59
4.2.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier.....	60
4.2.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier- Piridina	61
4.2.4 Espectroscopia Raman .....	61
4.2.5 Espectroscopia de Refletância Difusa no Ultravioleta-Visível (DRS).....	62
4.2.6 Análise por Fisissorção de Nitrogênio .....	63
4.2.9 Determinação do teor de Sn e Ti por meio de espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado .....	63
<b>4.3 Testes fotocatalíticos</b> .....	<b>64</b>
4.3.1 Avaliação da atividade na fotodegradação do azul de metileno.....	64
4.3.2 Avaliação da atividade na conversão fotocatalítica do sorbitol .....	66
<b>5. Resultados e discussões</b> .....	<b>69</b>
<b>5.1 Sistema I (SnO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub>)</b> .....	<b>69</b>



5.1.1 Difração de Raios-X (DRX).....	69
5.1.2 Espectroscopia de Refletância Difusa no Ultravioleta-visível (DRS).....	72
5.1.3 Espectroscopia Raman .....	74
5.1.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier- Piridina .....	76
5.1.5 Espectroscopia de absorção na Região do Infravermelho (FTIR).....	79
5.1.6 Estudo fotocatalítico.....	81
5.1.6.1 Reação de fotodegradação de azul de metileno.....	81
5.1.6.2 Conversão fotocatalítica de sorbitol utilizando o sistema I (SnO <sub>2</sub> /MoO <sub>3</sub> ).....	87
5.1.6.4 Produtos formados na conversão fotocatalítica do sorbitol.....	89
<b>5.2 Sistema II (TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>).....</b>	<b>97</b>
5.2.1 Determinação do teor de estanho por Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) .....	97
5.2.2 Difração de Raios-X.....	98
5.2.3 Fisissorção de Nitrogênio.....	101
5.2.4 Espectroscopia de Refletância Difusa no Ultravioleta-Visível (DRS).....	103
5.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada à Espectroscopia por Energia Dispersiva.....	105
5.2.6 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier.....	107
5.2.7 Estudos Fotocatalíticos.....	107
5.2.7.1 Fotodegradação de Azul de Metileno.....	108
5.2.7.2 Reação de conversão fotocatalítica do sorbitol .....	116
<b>6. Considerações finais e Perspectivas .....</b>	<b>123</b>
<b>7. Referências Bibliográficas .....</b>	<b>125</b>
<b>8. Anexos.....</b>	<b>157</b>
<b>8.1 Anexo 1: Fichas Cristalográficas .....</b>	<b>157</b>
<b>8.2 Anexo 2: Avaliação de parâmetros separadamente .....</b>	<b>158</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Atualmente a sociedade enfrenta desafios econômicos e ambientais significativos devido aos preços cada vez maiores do petróleo e aos impactos negativos do uso aos combustíveis fósseis. A utilização de fontes renováveis alternativas para a produção de produtos químicos e energia, é essencial para diminuir a dependência das fontes fósseis (Owusu & Asumadu-Sarkodie, 2016). Em particular, a biomassa representa uma fonte alternativa viável devido à sua alta abundância. A produção de combustíveis e produtos químicos a partir de moléculas de plataformas derivadas de biomassa é uma das melhores soluções para reduzir a dependência de recursos fósseis e minimizar os problemas ambientais (Volf & Polpa, 2018).

Em 2004, o departamento de energia dos EUA (DOE) selecionou os 12 principais produtos químicos de plataforma que podem ser produzidos a partir de biomassa (WERPY *et al.*, 2004). Estes produtos químicos podem ser produzidos a partir de açúcares, por meio de fermentação microbiana ou processos químicos e podem ser convertidos em outros produtos valiosos. Em 2010, após seis anos desde a publicação do relatório do DOE em 2004, foi feita uma atualização, baseada em novos critérios, que incluiu novos produtos químicos com grande potencial de uso (Bozell & Petersen, 2010).

Muitas pesquisas sobre a conversão de açúcares em produtos químicos (moléculas de plataforma) vêm sendo realizadas durante as últimas três décadas. Nesse contexto, o sorbitol constitui um bom exemplo e existem várias tecnologias que podem ser usadas para sua conversão em combustíveis e produtos químicos de alto valor. No entanto, essas tecnologias são baseadas em processos de conversão termoquímica e/ou bioquímica, limitados por algumas restrições, tais como alto custo de reagentes e equipamentos, alto consumo de energia e condições severas de reação. Portanto, a exploração de novas rotas para a produção de produtos químicos de plataformas ou combustíveis a partir da biomassa está se tornando cada vez mais importante (PAYORMHORM *et al.*, 2017).

De fato, os processos industriais tradicionais não cumprem frequentemente os requisitos atuais de sustentabilidade, segurança ambiental e eficiência energética necessários para representar um processo “verde”. Por essa razão, a fotocatalise heterogênea tem sido proposta como uma via promissora para rotas sintéticas alternativas. Por outro lado, a baixa seletividade e os altos custos relacionados à separação

do fotocatalisador disperso são os principais inconvenientes que impedem a aplicação industrial de fotocatalise heterogênea neste campo.

A fotocatalise heterogênea tornou-se uma área amplamente estudada nas últimas décadas devido ao seu grande potencial para resolver os problemas de poluição ambiental e a crise energética mundial. Como uma tecnologia verde que apresenta vantagens exclusivas de operação, como temperatura ambiente e possibilidade de utilização de luz solar, limpa e renovável. A fotocatalise heterogênea continua a ser um ator importante da química moderna no século XXI.

De acordo com a literatura, para semicondutores não modificados usados como fotocatalisadores individuais com *band gap* largo, o par elétron-lacuna fotogerado prontamente se recombinam antes de chegar à superfície para iniciar reações, diminuindo muito seu desempenho fotocatalítico (Zhang & Jaroniec, 2018). Várias estratégias têm sido exploradas para aumentar a concentração de portadores de carga e suprimir a recombinação de elétrons-lacuna em fotocatalisadores semicondutores (Gomathi & Kumar, 2011), além de melhorar propriedades como área superficial. Dentre essas, pode-se citar a dopagem com metal (Bakar & Ribeiro, 2016), (Humayun *et al.*, 2018) e o desenvolvimento de heterojunções (Marschall, 2013; LI *et al.*, 2016).

Zhang & Jaroniec (2018) mostraram que o design de heterojunções é uma maneira eficaz de melhorar a separação de portadores de cargas, criando um campo elétrico interno. Além disso, heterojunções podem aprimorar além das propriedades eletrônicas, as propriedades superficiais e estruturais.

Adicionalmente, a eficiência fotocatalítica é frequentemente abordada na literatura na aplicação de descontaminação ambiental por meio da fotodegradação de diversas espécies, como corantes têxteis, pesticidas, fármacos e produtos de higiene pessoal (Al Farraj *et al.*, 2019; Varma *et al.*, 2020). Diversas heterojunções de óxidos, e óxidos puros já vem sendo investigadas na fotodegradação do azul de metileno, sendo esse um corante com diversas aplicações industriais, biológicas e farmacêuticas. Por sua vasta aplicação, esse corante, na grande maioria das vezes é despejado de forma inadequada no meio ambiente, sem tratamento primário adequado, o que provoca contaminação de corpos hídricos e conseqüentemente riscos de contaminação ambiental. É importante salientar que, em estudos fotocatalíticos, o azul de metileno é comumente usado como poluente modelo, graças à sua baixa absorção de luz na faixa de 300-520 nm.

Nesta perspectiva, este trabalho buscou investigar a atividade fotocatalítica de heterojunções de óxidos. Para tanto foram sintetizados dois sistemas de heterojunções,

$\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$  e  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  que foram caracterizados e aplicados, em comparação aos óxidos puros, em reações de fotodegradação do corante têxtil azul de metileno e na conversão fotocatalítica de sorbitol para a obtenção de moléculas de plataforma de interesse industrial.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

Avaliar a atividade fotocatalítica de heterojunções de semicondutores do tipo  $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$  e  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ , comparativamente aos óxidos puros, por meio da fotodegradação do azul de metileno, com o intuito de observar e identificar diferentes mecanismos de fotodegradação, e conversão fotocatalítica de sorbitol, visando obter insumos químicos de interesse industrial.

### 2.2 Objetivos específicos

- ✓ Sintetizar óxidos e heterojunções empregando o método de via-úmida, precipitação e co-precipitação;
- ✓ Caracterizar os materiais, por meio de Difração de Raios-X, Espectroscopia Raman, Espectroscopia de Reflectância Difusa, Espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier, Fisissorção de Nitrogênio, FTIR-piridina, Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS);
- ✓ Avaliar a atividade fotocatalítica dos óxidos puros e suas heterojunções em reações de fotodegradação de azul de metileno e na conversão da sorbitol,
- ✓ Monitorar a fotodegradação do azul de metileno, e identificar por meio de Espectrofotometria UV-Vis, subprodutos;
- ✓ Identificar e quantificar os produtos formados na conversão do sorbitol por meio de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE).

### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

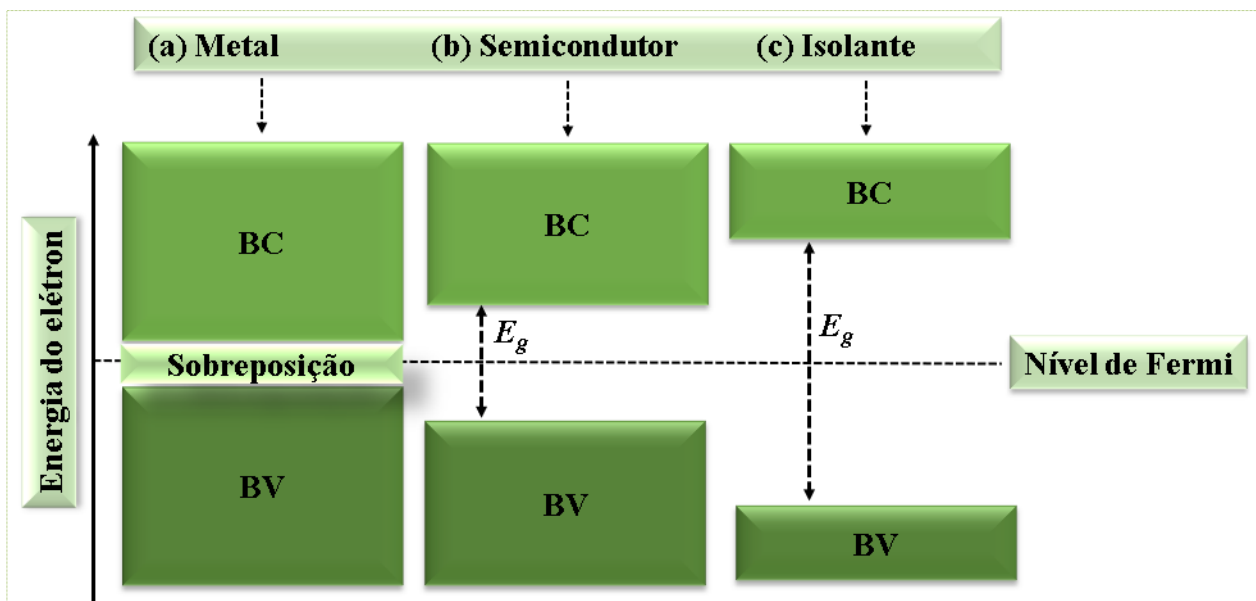
#### 3.1 Fotocatálise Heterogênea

A fotocatálise heterogênea é baseada na ativação de materiais semicondutores, como óxidos de metais (Serpone & Emeline, 2008; Kannan, *et al.*, 2020; Zhang, *et al.*, 2020; Li, *et al.*, 2017), sulfetos, nitretos, halogenetos e muitas outras famílias de sólidos (Kubacka *et al.*, 2021). Outros materiais fotocatalíticos empregados frequentemente são perovskitas, wolframatos, bismutatos, polioxometalatos, estruturas orgânicas metálicas, estruturas orgânicas covalentes, haletos de prata e materiais contendo carbono, como grafeno, nitreto de carbono, pontos de carbono, fibras, nanotubos e outros (Ong *et al.*, 2016; Teixeira *et al.*, 2018; Haug *et al.*, 2020; Yu *et al.*, 2019). Dentre eles, os mais utilizados são os óxidos de metais de transição e os mistos constituem o maior e mais importante grupo de materiais fotocatalíticos (Gołabiewska, *et al.*, 2018). O princípio da fotocatálise heterogênea baseia-se na geração de espécies oxidantes na superfície do semicondutor (Fu, *et al.*, 2013). Diante disso, para entender os mecanismos eletrônicos em semicondutores, é necessário inicialmente compreender o conceito de teoria de bandas, que está bem estabelecido na física do estado sólido (Li & Kwok, 2012). De acordo com os postulados de Bohr na mecânica quântica, a energia de um elétron pode ter valores estritamente discretos em um átomo isolado (ou seja, o elétron pode ocupar um dos orbitais). No caso de um sistema contendo vários átomos quimicamente ligados, os orbitais eletrônicos são combinados em um número proporcional à quantidade de átomos, formando assim os chamados orbitais moleculares. Com o crescimento posterior do sistema ao nível macroscópico, o número de orbitais torna-se excessivamente grande e a diferença de energia entre os elétrons nos orbitais vizinhos torna-se muito pequena, assim, os níveis de energia formam dois conjuntos quase contínuos, que são as faixas de energia ou bandas energéticas (Razumovsky, 2020).

Nos semicondutores e isolantes, a banda de energia que contém elétrons é chamada de banda de valência (BV) e a banda que não contém elétrons é chamada de banda de condução (BC). A diferença em termos de energia entre BV e BC é conhecido como *gap*. Entre a BV e a BC existe um nível de energia hipotético, o nível de Fermi (Figura 1), que em equilíbrio termodinâmico, teria 50% de probabilidade de ser ocupado por um elétron. (Gupta & Yan, 2016).

A condutividade de um material está altamente relacionada com a densidade de elétrons na BC, e assim quanto mais elétrons nessa banda, mais condutivo é o material. Quando o gap entre a BV e BC se sobrepõe ou não existe (não há lacuna de energia), o movimento do elétron é desimpedido e o sólido atua como um bom condutor, que é o caso dos metais. Nesses, um grande número de elétrons está na BC, e o elétron que recebe qualquer valor de energia pode se mover livremente entre as bandas, o que explica porque os metais são excelentes condutores, Figura 1 (a). Quando existe um *gap* entre a BV e a BC (normalmente entre 0,5 e 4,0 eV), a energia térmica ou elétrica ajuda a passagem de elétrons da BV para a BC (deixando uma vaga eletrônica (buraco) na BV), levando a alguma condução (Figura 1 (b)), e esses materiais são chamados semicondutores. Quando o gap normalmente for superior a 5,0 eV, nenhum elétron é capaz de transitar por ele, portanto, nenhum elétron está presente na condução. O material sólido então se comporta como um isolante (He, 2020; Gaya, 2014), Figura 1 (c).

**Figura 1. Representação da teoria de bandas.**

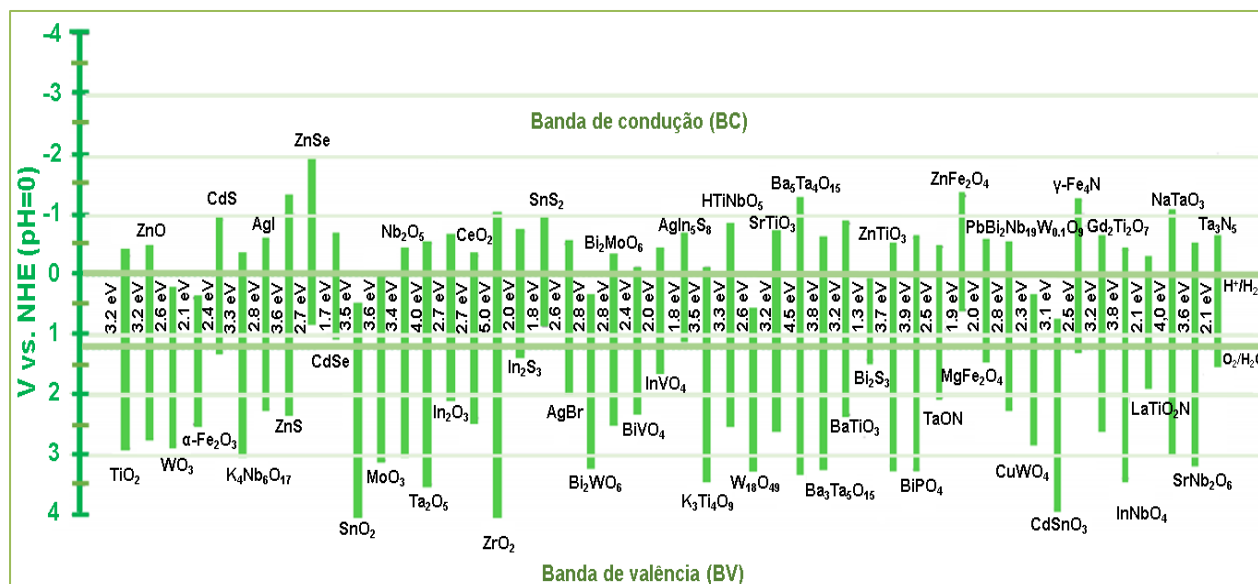


Fonte: Autora, 2021.

Na literatura são mencionados estudos de fotocatalise empregando diversos semicondutores, tais como ZnO (Xie, *et al.*, 2020), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Wua, *et al.*, 2020), SnO<sub>2</sub> (Rani, *et al.*, 2020), TiO<sub>2</sub> (Shi, *et al.*, 2020), CeO<sub>2</sub> (Habib, *et al.*, 2020), WO<sub>3</sub> (Bhavsara, *et al.*, 2020), CdS (Bhavsara, *et al.*, 2020) e MoO<sub>3</sub> (Tariq, *et al.*, 2020). Entre os fotocatalisadores, o TiO<sub>2</sub> é um dos semicondutores mais estudados, devido a sua elevada estabilidade, baixo custo e baixa toxicidade (Asahi, *et al.*, 2001). O conhecimento das

posições das BV e BC e dos níveis energéticos dos pares redox é essencial para estabelecer se a oxidação e/ou redução das espécies em solução ocorre (Loddo, *et al.*, 2018), e a posição das BV e BC para diferentes materiais está descrita no diagrama apresentado na Figura 2.

**Figura 2. Diagrama de bandas para alguns semicondutores.**



Fonte: Adaptado de Marschall *et al.*, (2013)

### 3.4 Mecanismos eletrônicos envolvidos na presença de fotocatalisadores

A fotocatalise heterogênea é conduzida pela ativação dos semicondutores com a incidência de luz UV ou visível (Linsebigler, *et al.*, 1995). As reações fotocatalíticas são conceitualmente diferentes das reações catalíticas, porque no último caso os catalisadores contêm sítios ativos, que facilitam a conversão de um substrato em um produto. Já no caso de fotocatalisadores, os seus sítios de reação são realmente ativados na presença da luz UV ou visível (Ohtani, 2010).

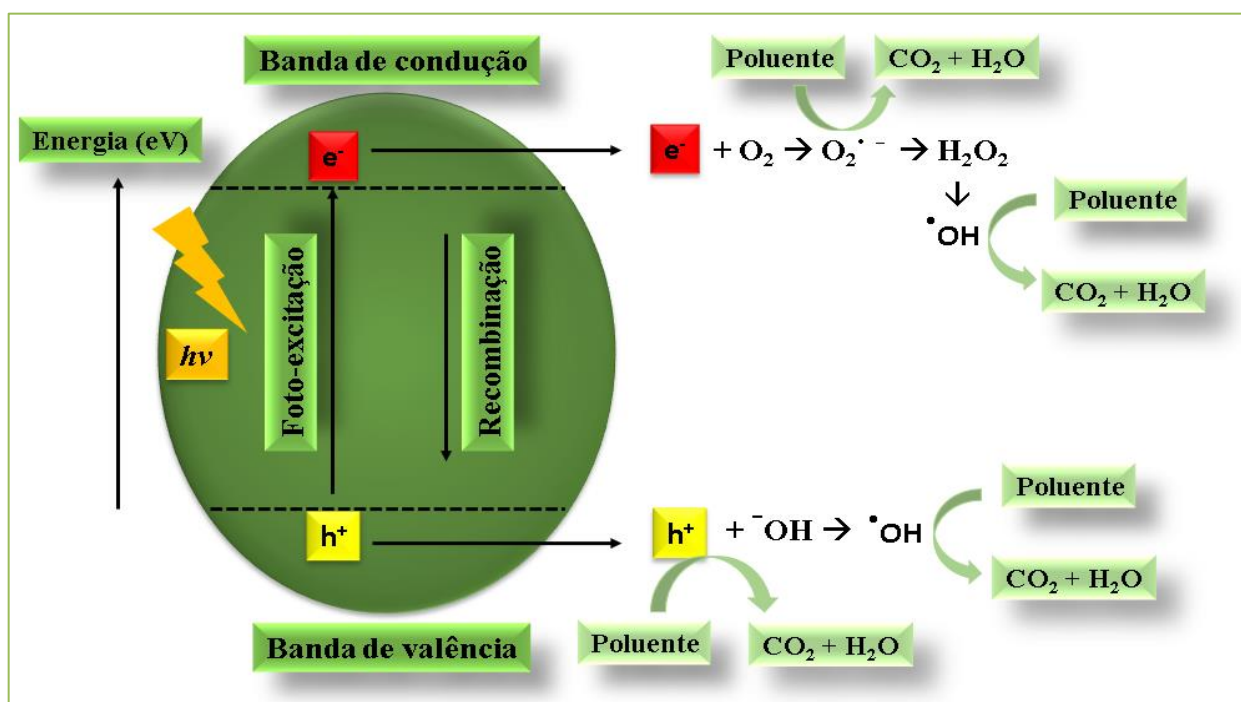
A fotocatalise heterogênea é um Processo Oxidativo Avançado (POA), e tal processo é baseado na geração de espécies muito reativas, como os radicais hidroxilas (OH $\cdot$ ), que oxidam uma ampla gama de substâncias, tais como poluentes orgânicos, de forma rápida (Legrini, *et al.*, 1993). Os princípios eletrônicos da fotocatalise heterogênea já estão bem estabelecidos (Schiavello, 1993; Karthikeyan, *et al.*, 2020; Li & Chu, 2018; He, *et al.*, 2020). O valor da energia de *band gap*, que separa as bandas energéticas no



semicondutor, prediz a energia mínima e o comprimento de onda da luz necessários para promover um elétron ( $e^-$ ) da BV para a BC, *via* fotoexcitação.

Portanto, citando como exemplo o  $\text{TiO}_2$ -anatase, de  $E_g = 3,2 \text{ eV}$ , os elétrons podem ser promovidos, quando um fóton em um comprimento de onda de  $\sim 387 \text{ nm}$  é emitido sobre o  $\text{TiO}_2$ . Após a irradiação, um par elétron-buraco ( $e^-/h^+$ ) é gerado pela produção de um buraco positivo na BV ( $h^{+BV}$ ) e um elétron na BC ( $e^{-BC}$ ). Essas espécies carregadas podem reagir com moléculas adsorvidas na superfície promovendo reações (Pang, *et al.*, 2021), Figura 3.

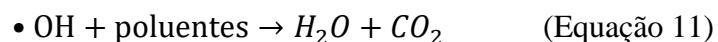
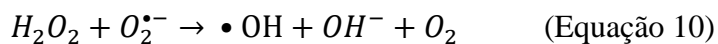
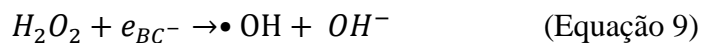
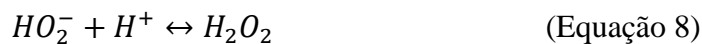
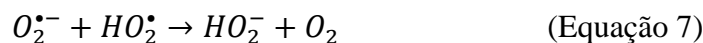
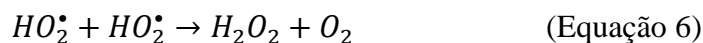
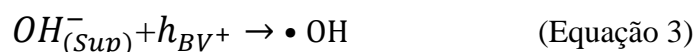
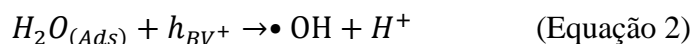
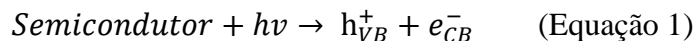
**Figura 3. Representação esquemática dos processos eletrônicos básicos da fotocatalise heterogênea.**



Fonte: Adaptado de Fujishima, *et al.*, (2008).

As reações de oxidação podem ocorrer entre a lacuna da BV e a água ou com os íons hidroxila, produzindo radicais hidroxila. As reações de redução podem ocorrer entre o elétron da banda de condução e o oxigênio molecular, produzindo o íon radical superóxido ( $\text{O}_2^{\bullet -}$ ), o qual pode produzir peróxido de hidrogênio, que por sua vez produz radicais hidroxila. As várias etapas envolvidas são a ativação do fotocatalisador (Equação 1), reação entre a lacuna da BV e a água adsorvida (Equação 2), reação entre a lacuna da BV e os grupos  $\text{OH}^-$  na superfície da partícula de  $\text{TiO}_2$  (Equação 3), formação do íon

radical superóxido (Equação 4), formação do peróxido de hidrogênio (Equação 5 a 8), e geração de radicais hidroxila pela quebra do peróxido de hidrogênio (Equação 9 a 11) (Teixeira & Jardim, 2004). Os radicais hidroxila formados irão participar da completa mineralização de compostos orgânicos, ou na obtenção de subprodutos de interesse industrial.



O par  $e^-/h^+$  ainda pode sofrer recombinações internas, que são prejudiciais à eficiência de um fotocatalisador, provenientes de vários fatores, como por exemplo, devido à presença de defeitos cristalinos que podem reter o elétron ou bloquear o buraco (Wang, *et al.*, 2014), ou quando o fóton incidente não possui energia suficiente para promover os elétrons da BV para a BC, diminuindo diretamente a eficiência da reação (Figura 3) (Abe, 2010). Como se pode observar, o par ( $e^-/h^+$ ) gerado participa da degradação fotocatalítica de moléculas adsorvidos, diretamente ou por meio da formação de espécies reativas (Jimenez-Relinque & Castellote, 2015; Jimenez-Relinque & Castellote, 2018). A identificação dessas espécies e suas taxas de geração e recombinação são, conseqüentemente, de importância científica e tecnológica, pois podem contribuir para o desenho de novos materiais com aplicações práticas.

### 3.5 Óxidos e heterojunções com potencial aplicação em fotocatalise heterogênea

Nos últimos anos, pesquisadores vêm se dedicando ao aprimoramento das propriedades de semicondutores e relataram resultados interessantes de aplicações fotocatalíticas (Huang, *et al.*, 2020; Alshehri, *et al.*, 2018; Tran, *et al.*, 2019; Hu, *et al.*, 2019; Chen, *et al.*, 2020). Vários óxidos metálicos com propriedades de semicondutores, incluindo TiO<sub>2</sub> (Xu, *et al.*, 2020), ZnO (Khan, *et al.*, 2020), CeO<sub>2</sub> (Choudhary, *et al.*, 2020), SnO<sub>2</sub> (Rani, *et al.*, 2020), WO<sub>3</sub> (Zhao, *et al.*, 2020), MoO<sub>3</sub> (Al-Namshah, *et al.*, 2020), entre outros, têm sido extensivamente estudados em sistemas fotocatalíticos. Suas características como propriedades superficiais, estruturais, eletrônicas, morfologia e tamanho de partícula foram investigadas para melhorar sua fotoatividade (Li & Haneda, 2003).

SnO<sub>2</sub> é um semicondutor do tipo *n* (Rani, *et al.*, 2020), que possui excelentes propriedades ópticas, eletrônicas, e estabilidade química (Luo, *et al.*, 2011), amplamente utilizado em sensores de gás (Pan, *et al.*, 2010), células solares (Tennakone, *et al.*, 1999) e baterias de íon de lítio (Lin, *et al.*, 2012). Além dessas aplicações, o SnO<sub>2</sub> tem sido aplicado em reações catalíticas e fotocatalíticas (Batzill & Diebold, 2005). É um semicondutor com um intervalo de banda larga de 3,6 eV, ou seja, ele absorve principalmente a luz UV, e por possuir um gap largo o par de elétron (e<sup>-</sup>) e lacuna (h<sup>+</sup>), responsável pela geração das espécies oxidativas durante o processo fotocatalítico, se recombina facilmente (Kar & Patra, 2013; Kar, *et al.*, 2015). No entanto, várias estratégias vêm sendo elucidadas para prevenir a recombinação de pares de elétrons e lacunas, como a dopagem de metal/óxido (Choi, *et al.*, 1994; Bloh, *et al.*, 2012), modificação no método de síntese (Yeow, *et al.*, 2009), diferentes morfologias (Wang, *et al.*, 2012) e incorporação de terras raras (Al-Hamdi, *et al.*, 2014). Além dessas estratégias, as heterojunções entre dois ou mais semicondutores vem ganhando atenção crescente (Kronawitter, *et al.*, 2011; Ayodhya & Veerabhadram, 2018; Babu, *et al.*, 2020; Sonu, *et al.*, 2019; Kumar, *et al.*, 2020; Tran, *et al.*, 2019).

Normalmente, as heterojunções consistem em dois ou mais semicondutores com estrutura e propriedade semelhantes. Porém, o acoplamento de dois semicondutores com diferentes *band gap*, é uma das maneiras mais eficazes de retardar a recombinação dos pares elétron-lacuna, devido à redução no *gap* entre as bandas energéticas (Fujii, *et al.*, 2015). De fato, muitos sistemas de heterojunções, em que o SnO<sub>2</sub> como um dos

semicondutores, mostraram alta eficiência fotocatalítica, devido ao aprimoramento das propriedades superficiais, estruturais e eletrônicas, e com isso conduzindo o aumento da separação de cargas. São exemplos o SnO<sub>2</sub>/ZnO (Lai, *et al.*, 2019), SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> (Zhang, *et al.*, 2018), SnO<sub>2</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Zhang, S, *et al.*, 2012), SnO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> (Usharani & Rajendran, 2016), SnO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> (Arfaoui, *et al.*, 2018) entre outras. As heterojunções geralmente apresentam melhor desempenho em comparação com fotocatalisadores individuais (Djurisic, *et al.*, 2020).

Dentre os semicondutores reportados na literatura, o MoO<sub>3</sub> é um semiconductor típico do tipo *n*, e existe em três estruturas cristalinas principais: ortorrômbica ( $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>), monoclinica ( $\beta$ -MoO<sub>3</sub>) e hexagonal (h-MoO<sub>3</sub>) (Gaigneaux, *et al.*, 2000; Lin, *et al.*, 2010; Manivel, *et al.*, 2015). Nos últimos anos, devido às suas atraentes propriedades elétricas, estruturais e superficiais, o MoO<sub>3</sub> foi usado em muitas aplicações, tais como sensores de gás (Munasinghe Arachchige, *et al.*, 2018), catalisadores (Al Garni, *et al.*, 2019), e dispositivos ópticos (Dwivedi, *et al.*, 2018). Particularmente, o  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> foi considerado um potencial fotocatalisador devido a sua estrutura anisotrópica em camadas (Xia, *et al.*, 2016). O MoO<sub>3</sub> possui *band gap* de 2,8-3,1eV (Kanai, *et al.*, 2010), e é um óxido d<sup>0</sup>, o que significa que a banda de condução 4d do Mo é considerada vazia e sua banda de valência é composta principalmente dos estados 2p do O (Scanlon, *et al.*, 2010). Outra característica do MoO<sub>3</sub> é que ele possui a BC baixa em relação a outros óxidos, principalmente em comparação ao SnO<sub>2</sub>, tornando-o muito útil como camada de injeção de lacunas (Matsushima, *et al.*, 2011).

A construção de heterojunções do tipo SnO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> pode ser uma maneira promissora de obter um fotocatalisador com propriedades melhores, em relação aos óxidos individuais (Arfaoui, *et al.*, 2018). Uma melhor elucidação estrutural, superficial e eletrônica da heterojunção ajuda na compreensão de sua atividade fotocatalítica (Arfaoui, *et al.*, 2018; Vorontsov, *et al.*, 2018). O MoO<sub>3</sub> pode ser propício para melhorar o desempenho fotocatalítico do SnO<sub>2</sub>. O Mo<sup>6+</sup> (0,62 Å) pode ser substituído pelo Sn<sup>4+</sup> (0,69 Å) (Devi, *et al.*, 2009), e isso leva a pequenas modificações estruturais, o que pode ocasionar modificações eletrônicas, atenuando o espaço total entre as bandas energéticas e aprimorando a atividade fotocatalítica (Sołtys-Mróz, *et al.*, 2020; Parhoodeh & Kowsari, 2016; Neon, *et al.*, 2019).

Além dessas características eletrônicas citadas, de acordo com Vorontsov *et al.*, (2018), a atividade fotocatalítica pode estar relacionada com a acidez superficial. Em estudos realizados por Anderson e Bard, (1997), a atividade fotocatalítica pode ter sido

melhorada com a presença de acidez superficial, pois as regiões de sítios ácidos de Lewis e Bronsted do dopante estariam muito próximas dos sítios de  $\text{TiO}_2$ , com isso, favorecendo a adsorção e facilitando a formação de intermediários oxidantes (como  $\text{OH}\cdot$ ) que são produzidos nos sítios do  $\text{TiO}_2$  na presença de luz UV (Anderson e Bard, 1997). Alguns estudos mostram que o  $\text{MoO}_3$  pode contribuir com a acidez da heterojunção, como o estudo realizado por Chary *et al.*, (2004), em que foi sintetizada uma heterojunção do tipo  $\text{ZrO}/\text{MoO}_3$  e a acidez aumentou com o incremento do teor de molibdênio (Chary *et al.*, 2004).

De fato, as heterojunções entre óxidos metálicos têm despertado muito interesse devido às suas propriedades promissoras, e além das vantagens citadas anteriormente, a literatura já tem reportado melhora significativa da área superficial e estabilidade, minimizando o processo de recombinação de carga (Zhang & Jaroniec, 2018; Chang, *et al.*, 2019; Alshehri, *et al.*, 2018; Huang, *et al.*, 2019; Sonu, *et al.*, 2019).

O  $\text{TiO}_2$  também tem sido amplamente investigado e empregado para produzir heterojunções com diferentes metais ou óxidos metálicos (Soares & Alves, 2018; Prasannalakshmi & Shanmugam, 2017; Menon, *et al.*, 2019; Tian, *et al.*, 2019; Bai, *et al.*, 2015) e o  $\text{SnO}_2$  é um forte candidato neste caso, uma vez que sua estrutura eletrônica é compatível com a do  $\text{TiO}_2$ , resultando em materiais com propriedades fotocatalíticas aprimoradas (Jia, *et al.*, 2018; Van Viet, *et al.*, 2017; Rinivasan & Bandyopadhyaya, 2016). A heterojunção ocorre pela substituição de um átomo de Ti por um átomo de Sn ou pela inserção de um átomo de Sn em um espaço intersticial vazio na célula unitária de  $\text{TiO}_2$ . Ambos os processos são favorecidos pela semelhança dos tamanhos dos raios atômicos, valência eletrônica (+4) e estruturas cristalinas, permitindo a formação de uma solução sólida  $\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$  (Kusior *et al.*, 2019), com a geração de uma heterojunção do tipo II, em que uma separação de carga efetiva na BV e BC pode ser gerada (Del Angel *et al.*, 2018; Kusior *et al.*, 2019; Alborno, *et al.*, 2020). A título de exemplo, estudos conduzidos por Vinodgopal & Kamat (1995), já demonstraram o sucesso da fotodegradação do corante ácido laranja 7, na presença de uma heterojunção de  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  (Vinodgopal & Kamat, 1995).

Assim, o  $\text{TiO}_2$  tem atraído atenção na comunidade científica devido à sua fotoestabilidade, não toxicidade, e baixo custo (Kapilashrami, *et al.*, 2014). No entanto, como apresenta um intervalo entre as bandas energéticas relativamente grande, possui uma boa atividade fotocatalítica na região do ultravioleta (Kormann, *et al.*, 1988), não apresentando atividade no visível. Para resolver esse problema, muitos esforços foram

feitos para diminuir o *band gap* e conseqüentemente obter um material ativo sob luz visível, tais como dopagem com metais de transição ou íons não metálicos (Liu, *et al.*, 2005; Devi & Kavitha, 2013), e obtenção de heterojunções entre semicondutores (Kim, *et al.*, 2010), entre outras estratégias. As propriedades de detecção de gás e propriedades fotocatalíticas do sistema  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  estão sendo amplamente estudadas, devido às suas interessantes propriedades físico-químicas (Lyson-Sypien, *et al.*, 2017; De Mendonça, *et al.*, 2014). Foi comprovado que tanto o  $\text{TiO}_2$  quanto a heterojunção  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ , por meio da combinação de fases do tipo anatase e rutilo, são eficazes para alcançar um maior grau de separação de carga, um maior tempo de vida dos portadores de carga livre e uma transferência de carga interfase melhorada para substratos absorvidos, aumentando assim a atividade fotocatalítica (Carp, *et al.*, 2004). Esse sistema também pode oferecer maior número de sítios ativos de adsorção conforme os elétrons são transferidos do  $\text{TiO}_2$  para  $\text{SnO}_2$  (Shipochka, *et al.*, 2018).

A fotocatalise heterogênea oferece muitas possibilidades para encontrar soluções ecológicas adequadas para muitos dos problemas que afetam nossa sociedade (Colmenares, *et al.*, 2009), e por isso tem sido amplamente utilizada para degradar várias classes de contaminantes tóxicos orgânicos, por exemplo, corantes têxteis (Ayesha, *et al.*, 2020; Xue, *et al.*, 2020), pesticidas (Affam & Chaudhuri, 2013; Aliste, *et al.*, 2020), produtos farmacêuticos (Verma & Haritash, 2020; Wei, *et al.*, 2020) e de higiene pessoal (PPCPs) (Kumar, *et al.*, 2021; Kumar, *et al.*, 2020) entre outros. Tais contaminantes normalmente são descarregados em águas residuais, na maioria das vezes sem tratamentos prévios e, eventualmente, entram em corpos d'água naturais. Além dessas classes de compostos, a fotocatalise heterogênea também é capaz de degradar moléculas biológicas, resultando em uma atividade bactericida (Pigeot-Rémy, *et al.*, 2012; Rincón & Pulgarin, 2004; Pan, *et al.*, 2020).

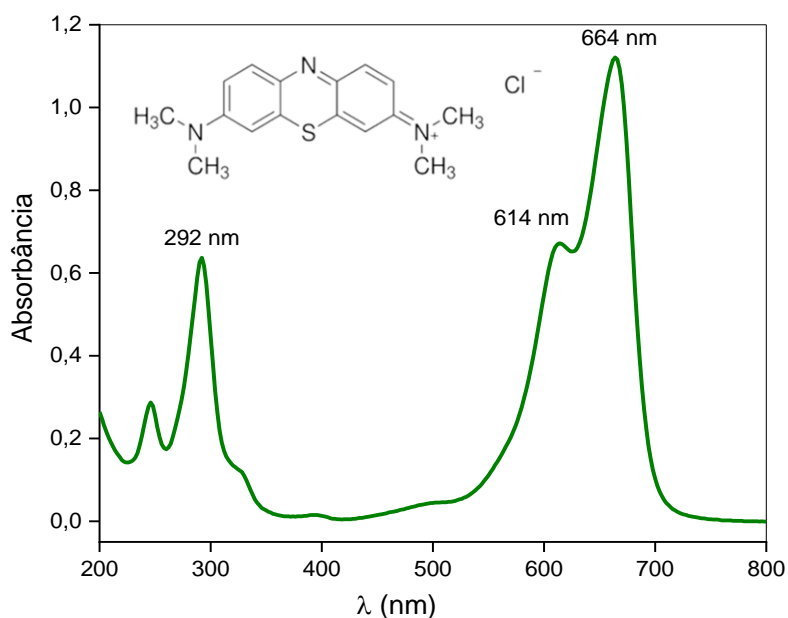
Uma grande inovação que vem se destacando na área da fotocatalise heterogênea, como mencionado no final do tópico anterior, são as investigações sobre a conversão fotocatalítica de biomassa em moléculas de base biológica, com alto valor agregado e interesse industrial (Colmenares, *et al.*, 2011; Abdouli, *et al.*, 2020; Bellardita, *et al.*, 2015; Bellardita, *et al.*, 2016). Desse modo, a fotocatalise aplicada na área da biomassa atende vários dos princípios da Química Verde (Colmenares, *et al.*, 2009). A transformação de derivados de biomassa em produtos químicos de valor agregado é de grande importância, podendo fornecer uma ampla gama de produtos e, por isso, a

importância em discutir sobre a obtenção dessas moléculas por meio da fotocatalise heterogênea.

### 3.6 Azul de metileno

O azul de metileno é um corante do grupo tiazina, com a absorção máxima em 664, 614 e 292 nm (Figura 4). A diminuição da absorção em 664 nm é usada para monitorar a decomposição do azul de metileno por espectrofotometria UV-Vis. Devido ao fato de ser um corante aromático heterocíclico, o mesmo possui uma vasta aplicação em indústrias biológicas e químicas, indústrias têxteis e medicina (Al-Baldawi *et al.*, 2018; Contreras *et al.*, 2019). Efluentes contendo azul de metileno são descartados sem tratamento prévio, afetando gravemente o meio ambiente, danificando os ecossistemas, causando poluição da água e reduzindo a penetração da luz nos ecossistemas aquáticos (Al Farraj *et al.*, 2019). Os corantes azo também são tóxicos e cancerígenos, possivelmente afetando a saúde humana e os organismos vivos (Khataee *et al.*, 2012).

**Figura 4. Fórmula química, e espectro de absorção de azul de metileno.**



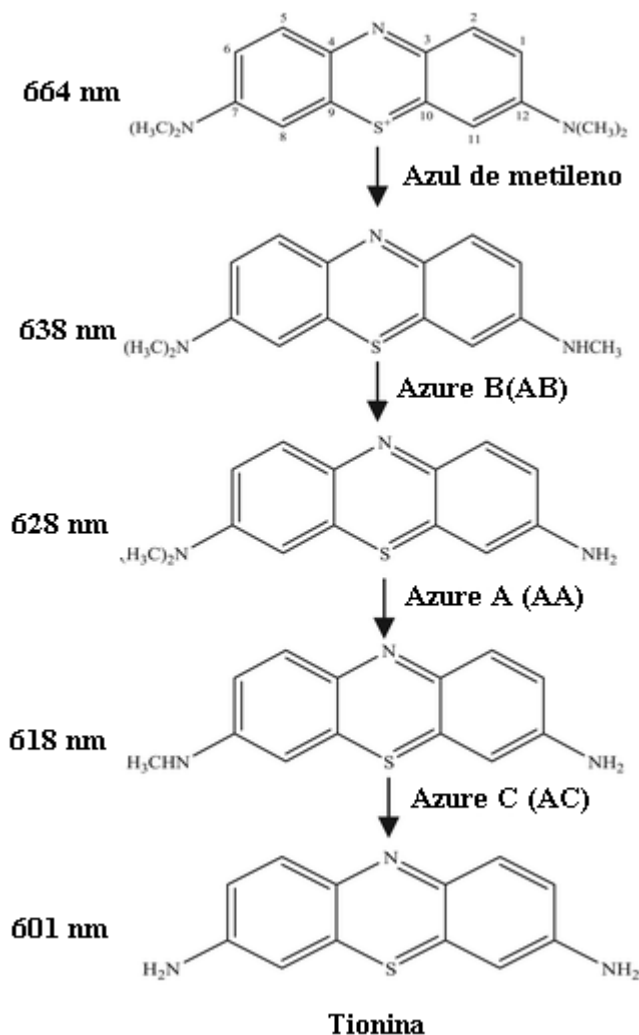
Fonte: Autora, 2021.

Em estudos fotocatalíticos, o azul de metileno é comumente usado como poluente modelo (Blazeka *et al.*, 2020). A fotodegradação e fotodescoloração de azul de metileno já foi estudada usando diferentes fotocatalisadores, tais como ZnO/TiO<sub>2</sub> (Hou, *et al.*, 2021), WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> (Zhao, *et al.*, 2020), SnO<sub>2</sub> (Ramamoorthy, *et al.*, 2020), MoO<sub>3</sub>/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Tariq, *et al.*, 2020), entre outros, entretanto, o mecanismo de degradação não está ainda bem estabelecido. Assim, estudos que envolvam a elucidação do mecanismo da fotodegradação do azul de metileno são objeto de interesse.

A literatura reporta que o mecanismo de fotodegradação de azul de metileno, ocorre predominantemente por duas vias, a saber, a clivagem do cromóforo e a N-desmetilação. A clivagem do cromóforo é caracterizada pela quebra do grupo cromóforo, e é observada pela diminuição da banda de absorção principal em 664 nm. Em paralelo à clivagem do cromóforo, pode ocorrer a n-desmetilação, e nesse mecanismo parte dos grupos auxocrômicos (metil ou metilamina) se degradam. A N-desmetilação é identificada quando a banda espectral em 664 nm desvia para o azul, saindo de 664 a para 601 nm durante o curso da fotodegradação. De acordo com estudos realizados por Zaied, em que relacionaram resultados de espectrometria de massa e espectrofotometria UV-vis, os produtos formados a partir do azul de metileno são azure B (638 nm), azure A (628 nm), azure C (618) e tionina (601 nm), conforme Figura 5 (Zaied, *et al.*, 2011). Assim, dependendo do sistema fotocatalítico empregado, a identificação desses intermediários é de extrema importância, pois permite uma investigação do mecanismo reacional, garantindo uma degradação parcial do corante (Calzada, *et al.*, 2019 e Zhou, *et al.*, 2019).



**Figura 5. Formação de intermediários a partir do Azul de metileno e respectivos comprimentos de onda para identificação.**



Fonte: Adaptado de Zhou, *et al.*, (2019).

### 3.7 Biomassa vegetal

A exploração de biomassa como um recurso renovável para a obtenção de produtos químicos e combustíveis tornou-se um esforço global em resposta a inúmeros desafios, incluindo o aumento da dificuldade de exploração de recursos fósseis, aumento da demanda de energia e consequente emissão de gases de efeito estufa (GEE) (Gutiérrez-Antonio, *et al.*, 2017). O termo de biomassa refere-se a todo material orgânico que está disponível em uma base renovável ou recorrente, e que pode ser reaproveitada para geração de outros produtos (Isikgor, F. H.; Becer, 2015). A crescente demanda por produtos renováveis, aliada à preservação do meio ambiente, faz da utilização da

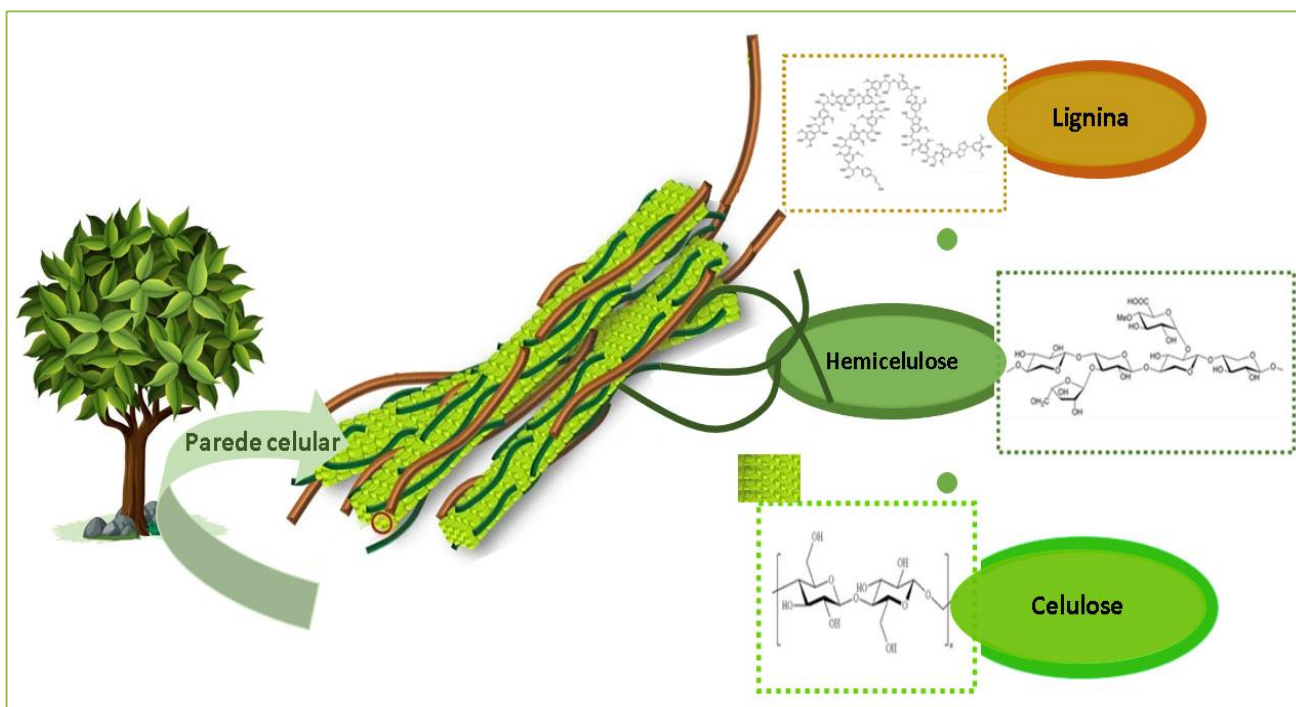
biomassa uma alternativa às matérias-primas usadas tradicionalmente nos processos químicos industriais, com a perspectiva de serem economicamente viáveis, em substituição àqueles derivados das fontes sintéticas (Júnior & Soares, 2014). A biomassa lignocelulósica tem recebido muito mais atenção em pesquisas e aplicações por ser de baixo custo, abundante e facilmente disponível (Wang, *et al.*, 2020). Exemplos de biomassa lignocelulósica de grande abundância são palha de trigo, palha de milho, bagaço de cana, resíduos de processamento de madeira, culturas energéticas em terras degradadas, entre outros (Prusty, *et al.*, 2016).

A produção anual de biomassa lignocelulósica em todo o mundo é superior a 170 bilhões de toneladas, mas nos últimos anos, não mais que 5% está sendo utilizada pela sociedade para diversos fins (Zhang, *et al.*, 2017). Com o objetivo de contornar cenários de crises e alavancar o uso da biomassa lignocelulósica, vários países aprovaram legislações determinando que uma proporção necessária de energia e produtos químicos deve ser produzida a partir da biomassa, especialmente da lignocelulósica (Takkellapati & Gonzalez, 2018). O Departamento de Energia e o Departamento de Agricultura dos EUA estabeleceram uma meta obrigatória de produzir 20% dos combustíveis para transporte e 25% dos produtos químicos a granel a partir da biomassa até 2030 (Perlack, *et al.*, 2005). Da mesma forma, a União Europeia estabeleceu metas para gerar 27% da energia de fontes renováveis, principalmente de biomassa lignocelulósica, e reduzir 40% das emissões de GEE até 2030 (Knopf, *et al.*, 2015).

O emprego da biomassa como alternativa está em consonância com o comportamento *eco-friendly*, em que produtos, serviços, diretrizes políticas e comportamentais têm o objetivo de causar o menor impacto possível à natureza, assim como atende os 12 princípios da Química Verde (Anastas & Warner, 2000; Ferreira, *et al.*, 2014).

De acordo com WANG *et al.*, (2017), a biomassa lignocelulósica é composta por três componentes principais, sendo eles, celulose, hemicelulose e lignina, conforme ilustrado na Figura 6. Geralmente, os conteúdos de celulose, hemicelulose e lignina podem atingir 40–60%, 15–30% e 10–25%, respectivamente, WANG *et al.*, (2017), dependendo do tipo de biomassa (Menon & Rao, 2014; Chen, *et al.*, 2018).

**Figura 6. Estrutura da biomassa lignocelulósica.**



Fonte: Adaptado de Jensen *et al.*, (2017).

A celulose, um polissacarídeo macromolecular linear que consiste em uma longa cadeia de unidades de glicose ligadas por ligações  $\beta$ -1,4-glicosídicas, é o polissacarídeo orgânico mais abundante do planeta (Wang *et al.*, 2017). A hidrólise da celulose gera unidades monoméricas de açúcares, que podem ser transformadas em uma ampla gama de produtos químicos de valor agregado (Donate, 2014). A glicose por sua vez é uma das principais substâncias para obtenção de produtos químicos de plataforma, como 5-hidroxi metilfurfural, ácido levulínico, ácido lático, sorbitol, ácido málico e manitol (Sarwono, *et al.*, 2017). O relatório do *Department of Energy's National Renewable Energy Laboratory* (DOE/NREL), denominado “*Produtos químicos de alto valor agregado da biomassa*” apontou os doze principais candidatos químicos para o lançamento de plataformas químicas renováveis, derivadas da biomassa (Werpy, *et al.*, 2004).

Entre os 10 produtos químicos de plataforma de base biológica com potencial de mercado significativo apresentado pelo DOE em 2004, estão o ácido glucárico e sorbitol. O ácido glucárico é um produto químico derivado de biomassa, e está sendo usado cada vez mais como aditivo alimentar, inibidor de corrosão, e na fabricação de detergentes (Su, *et al.*, 2020), e também é proposto como um intermediário derivado de

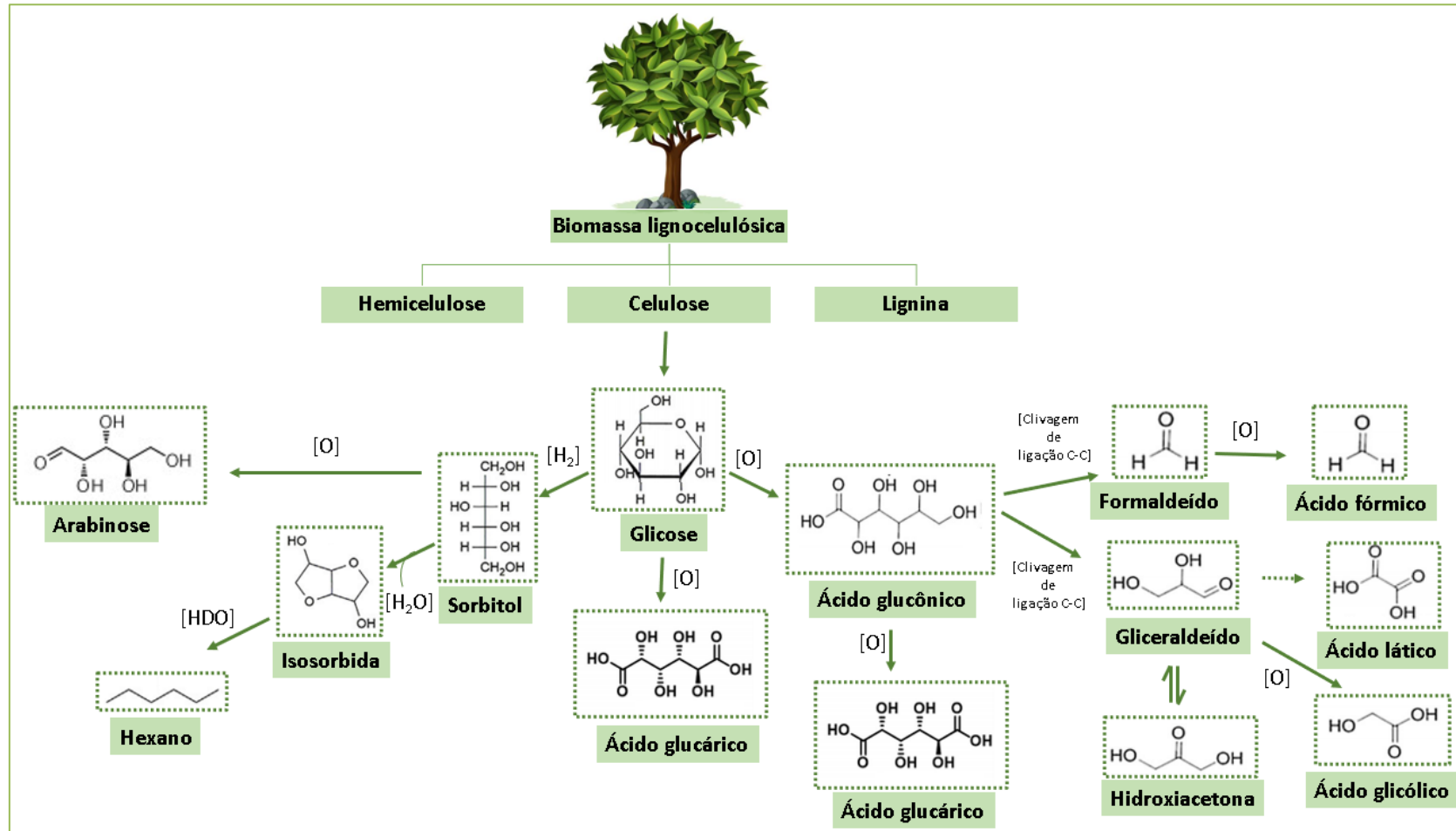
origem vegetal para a produção de ácido adípico (Boussie, *et al.*, 2013). Vale destacar que o ácido adípico é o monômero chave para a fabricação do náilon-66 (Lee, *et al.*, 2019). A Figura 7 mostra que a partir da oxidação direta da glicose podem ser obtidas várias moléculas de interesse industrial, entre elas o ácido glucárico (Thaore, *et al.*, 2020). No entanto, o ácido glucárico também pode ser obtido por outra rota, de duas etapas, em que a primeira etapa é a oxidação da glicose para formar ácido glucônico, que já foi amplamente estudada com uma variedade de catalisadores monometálicos e bimetálicos, seguida da oxidação do ácido glucônico em ácido glucárico (Besson, *et al.*, 2014; Miedziak, *et al.*, 2014; Jin, *et al.*, 2015).

O D-sorbitol (Figura 7) é o álcool de açúcar com uso mais difundido na indústria de alimentos, produtos de higiene pessoal, cosméticos, aplicações médicas e industriais (Mishra, *et al.*, 2012; Zhang, *et al.*, 2013). Essa versatilidade fez com que o sorbitol também fosse listado pelo DOE como uma das moléculas de plataforma úteis para lidar com a transição da indústria química do petróleo bruto para a biomassa como matéria-prima inicial (Bozell & Petersen, 2010; Melero, *et al.*, 2020). O sorbitol é gerado pela hidrogenação catalítica da glicose (García, *et al.*, 2020). A Figura 7 mostra que a partir do sorbitol pode ser obtido o isossorbida, também conhecido por 1,4:3,6-dianidro-d-glucitol e 1,4:3,6-dianidro-d-sorbitol, que pode ser derivado da glicose por hidrogenação ao sorbitol e desidratação dupla via sorbitano (Rose & Palkovits, 2012). O isossorbida oferece possibilidades versáteis para aplicações como um monômero em novos polímeros. Os grupos hidroxilas podem ser convertidos em outros grupos funcionais, que levam a uma variedade de monômeros para a produção de materiais poliméricos. Além disso, uma grande quantidade de álcoois alifáticos multifuncionais e alcanos podem ser obtidos, partindo do sorbitol via isossorbida por desidratação/hidrogenação e fornece um amplo campo de plataforma importante para produtos químicos (Dabbawalaa, *et al.*, 2015; Zou, *et al.*, 2016).

Em 2010, com os avanços tecnológicos, a lista de 2004 (Werpy, *et al.*, 2004) foi revisada, dando origem a lista “Os 10 + 4 principais” (Bozell & Petersen, 2010). Um dos produtos introduzidos na mesma foi o ácido láctico (ácido 2-hidroxiopropiônico), que é utilizado nas indústrias alimentícia e farmacêutica e na fabricação de plásticos biodegradáveis, como o poli (ácido láctico) (PLA) (Jiménez, *et al.*, 2019). O crescimento do mercado de ácido láctico é esperado em uma sociedade sustentável, uma vez que o

material tem baixo impacto ao meio ambiente, podendo sofrer biodegradação (Djukić-Vukovića, *et al.*, 2019).

Figura 7. Exemplos selecionados de produtos químicos de valor agregado obtidos a partir da biomassa lignocelulósica.



Fonte: Adaptado de Makhubela & Darkwa (2017).

A Figura 7 também apresenta uma das rotas de formação do ácido láctico, inicialmente com a formação do ácido glucônico gerado pela oxidação da glicose, e posterior clivagem C-C para formação do gliceraldeído, que posteriormente é convertido a ácido láctico (Jin, *et al.*, 2016).

Outros produtos, que também estão descritos na Figura 7, são importantes insumos químicos de interesse industrial e podem ser obtidos a partir da glicose. O ácido glucônico é utilizado como aditivo alimentar, pois desempenha um papel importante na regulação da acidez, como também encontra aplicação como agente de limpeza (Kumar, *et al.*, 2018). O gliceraldeído (GLA) é um dos compostos importantes para aplicação na área de química médica e orgânica (Choi, *et al.*, 2020). A hidroxiacetona (DHA) é outro produto desejável devido à sua aplicação em cosméticos e na indústria de química fina (Hirasawa, *et al.*, 2013; Choi, *et al.*, 2018). O ácido glicólico é amplamente utilizado na dermatologia para promover o *peeling* químico da pele, enquanto o poli (ácido láctico-glicólico), um derivado do ácido glicólico tem sido usado para promover cicatrização na pele (Cecchin, *et al.*, 2018). A arabinose pode ser utilizado como matéria-prima na síntese de surfactantes (Bouquillon, 2011), e é aplicada como intermediário farmacêutico para a síntese de medicamentos (Helanto, *et al.*, 2009). Vale destacar que a conversão da glicose em insumos de interesse industrial não se limita aos destacados na Figura 7, pois existem outras rotas pelas quais podem ser obtidas várias outras moléculas de valor agregado (Takkellapati *et al.*, 2018).

Diante do exposto, a biomassa lignocelulósica e seus derivados têm desempenhado um papel muito importante na substituição de recursos fósseis não renováveis para a produção de químicos e combustíveis (Liu, *et al.*, 2016). A transformação catalítica da biomassa em moléculas de plataforma, que podem ser usadas diretamente ou servir como blocos de construção para a preparação de outros compostos valiosos, é uma estratégia promissora para a valorização da biomassa (Hui, *et al.*, 2019; Deng, *et al.*, 2016).

### **3.8 Processos utilizados na conversão de biomassa**

As duas principais vias para converter biomassa e seus derivados em combustíveis e produtos químicos de alto valor são os processos termoquímicos (Fan, *et al.*, 2020) e bioquímicos (Lo, *et al.*, 2020), no entanto, essas tecnologias são limitadas por algumas restrições na prática, como alto custo de reagentes e equipamentos, alto consumo de energia e condições reacionais severas (Ma, *et al.*, 2018). Portanto, explorar novas

abordagens eficazes, para transformar biomassa em produtos químicos e combustíveis, vêm atraindo muitas atenções na comunidade científica.

Em contraste com esses processos sob condições severas reacionais, a transformação fotocatalítica vem se tornando um processo alternativo para fornecer produtos químicos de alto valor, podendo ser conduzido em condições reacionais brandas (Giannakoudakis, *et al.*, 2019). Desde o primeiro relatório sobre a oxidação fotocatalítica de compostos aromáticos em  $\text{TiO}_2$  sob luz ultravioleta (Fujihira, *et al.*, 1981), a fotocatalise se tornou popular na síntese orgânica.

A fotocatalise é classificada como homogênea e heterogênea, e apesar de apresentarem maior atividade, os fotocatalisadores homogêneos como rutênio-tri (bipiridina), irídio-tris (fenilpridina), eosina e rodamina-6G são mais caros e de difícil separação dos produtos (Nicewicz, *et al.*, 2008; König, 2017). Comparados aos fotocatalisadores homogêneos, os heterogêneos são de menor custo e podem ser separados para posterior reutilização, o que os torna mais vantajosos, do ponto de vista da produção industrial (Chen, *et al.*, 2019).

A fotocatalise heterogênea vem sendo investigada como uma estratégia sustentável e promissora e tem sido intensamente utilizada para diferentes aplicações, incluindo produção de células solares (Singh, *et al.*, 2020), degradação de poluentes ambientais (Wei, *et al.*, 2020) e produção de insumos químicos de interesse industrial (Jin, *et al.*, 2017). No entanto, ainda é um desafio desenvolver fotocatalisadores altamente ativos, seletivos e duráveis para aplicações práticas (Li, *et al.*, 2020).

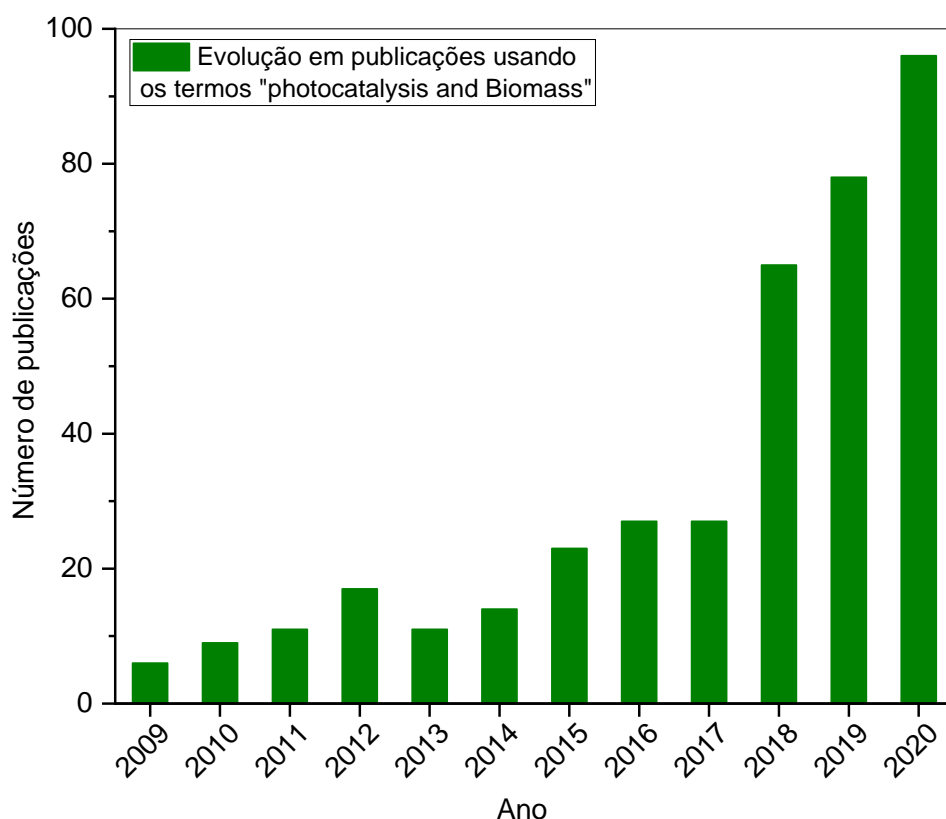
### **3.9 Fotocatálise heterogênea aplicada à conversão de biomassa em produtos de interesse industrial**

Paralelamente à conversão termoquímica da biomassa, já bem estabelecida, para obtenção de moléculas de plataforma de alto valor industrial (Dos Santos, *et al.*, 2018; Nis & Ozsel, 2020; Alam, *et al.*, 2018; Testa, *et al.*, 2020; Chen, *et al.*, 2020), nos últimos anos, muitos estudos buscam desenvolver processos alternativos mais brandos e menos demandantes em energia. Nesse contexto, a conversão fotocatalítica vem sendo investigada para obtenção de produtos químicos de alto valor agregado, usando condições reacionais brandas, comparado àquelas empregadas nos processos termoquímicos (Da vià, *et al.*, 2016). Uma análise, entre 2009 e o atual momento, Figura 8, permite observar a existência de um número crescente de publicações científicas quando usado em



conjunto os termos “photocatalysis and biomass”, confirmando a importância deste tema. As publicações que aparecem nos dados dessa pesquisa, envolvem principalmente a conversão fotocatalítica de glicose em arabinose, eritrose e ácido glucônico (Chong, *et al.*, 2014), obtenção de hidrogênio a partir de biomassa (Huang, *et al.*, 2020), conversão fotocatalítica de 5-hidroximetifurfural (HMF) em 2,5-diformilfurano (DFF) (Giannakoudakis, *et al.*, 2019), oxidação altamente seletiva de glicose em ácido glucônico e ácido glucárico (Yin, *et al.*, 2020), oxidação fotocatalítica de poliois, como sorbitol, glicerol e arabitol (Sanwald, *et al.*, 2016), e, mais recentemente, oxidação de glicose em xilitol, arabinose, ácido glucônico e ácido fórmico (Suriyachai, *et al.*, 2020). Pesquisadores destacaram o potencial de processos fotocatalíticos para aplicações sustentáveis em grande escala para a transformação seletiva de substratos derivados de biomassa (Granone, *et al.*, 2018; Colmenares, *et al.*, 2011).

**Figura 8. Evolução do número de publicações relacionadas com os termos “Photocatalysis and Biomass”. Dados da Web of Science (ISI, 2021).**

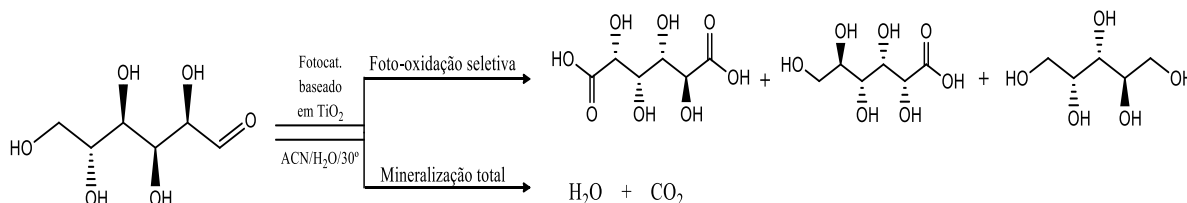


Fonte: Autora, 2021.

No que diz respeito especificamente à conversão fotocatalítica heterogênea de biomassa em produtos químicos de alto valor industrial, em 1995, as investigações iniciais feitas por Greenbaum e colaboradores demonstraram que a possibilidade de fotoconversão de biomassa em hidrocarbonetos oxigenados com produção de moléculas com várias funcionalidades (Greenbaum *et al.*, 1995). A partir de 2011, vários relatos são apresentados na literatura mostrando a possibilidade de obtenção de moléculas de plataforma usando processos fotocatalíticos, com vários enfoques, tais como a elucidação de rotas direcionando para produção de determinadas moléculas, avaliação das propriedades de fotocatalisadores, influência das condições de síntese nas propriedades de fotocatalisadores, e principalmente, levando em consideração a importância dos produtos formados por meio da fotocatalise (condições brandas reacionais), a partir de açúcares, derivados de uma fonte renovável, a biomassa vegetal.

Colmenares, *et al.*, 2011, mostraram a fotooxidação da glicose, usando como fotocatalisador o  $\text{TiO}_2$  sob luz UV ( $\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$ ), com seletividade de cerca de 70% para ácido glucônico, ácido glucárico e arabitol. Foram avaliados alguns parâmetros que influenciaram na seletividade e conversão (a natureza do solvente e fotocatalisador e tempo reacional, além de influenciar na seletividade, influenciou também na conversão da glicose). Os resultados variando as concentrações entre acetonitrila (ACN) e água mostraram que as melhores seletividades de 39,3% e 71,3% a compostos orgânicos foram para 10% de  $\text{H}_2\text{O}$ /90% de ACN e 50% de  $\text{H}_2\text{O}$ /ACN a 50%, respectivamente, usando  $\text{TiO}_2$  (US – método Ultrasson). Quando se utilizou o sistema com  $\text{H}_2\text{O}$  100% foi observada baixa seletividade, e com isso os autores levantaram uma hipótese que, oxidações mais seletivas ocorreriam em uma mistura de água e acetonitrila (ACN), pois uma menor quantidade de água, poderia resultar em uma concentração menor de radicais  $\bullet\text{OH}$ , altamente oxidativos. O trabalho apresentou resultados com três catalisadores diferentes,  $\text{TiO}_2$  (US),  $\text{TiO}_2$  (R-rutilo) e  $\text{TiO}_2$  (Degussa P-25), e o resultado de melhor seletividade (71,3%, usando  $\text{TiO}_2$  (US)), foi atribuída às propriedades físico-químicas dos fotocatalisadores, como alta área de superfície específica, fase anatase nanoestruturada e absorção de luz visível. O tempo reacional, por exemplo, influenciou na seletividade dos produtos formados. A seletividade de ácidos carboxílicos, como ácido glucônico, relativamente alta (71,3%) é atribuída à menor afinidade desses ácidos com a superfície de  $\text{TiO}_2$  (US) na presença de acetonitrila (Colmenares, *et al.*, 2011). A Figura 9 apresenta as possíveis vias de formação dos produtos em fase líquida investigados no trabalho.

**Figura 9. Oxidação fotocatalítica da glicose em ácido glucárico, ácido glucônico e arabitol).**



Fonte: Adaptado de Colmenares *et al.*, (2011).

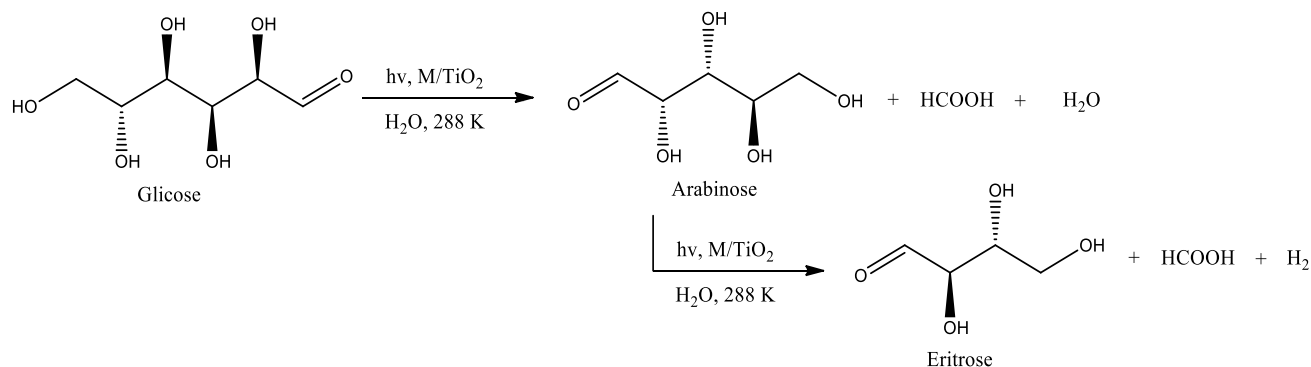
Em 2013, o mesmo grupo estudou o TiO<sub>2</sub> suportado em materiais mesoporosos, e foi observado que o tipo de suporte influenciou na seletividade (Colmenares *et al.*, 2013). O fotocatalisador tornou-se mais seletivo quando suportado em zeólita tipo Y, em comparação a SiO<sub>2</sub> como suporte. O TiO<sub>2</sub> suportado na zeólita tipo Y contribuiu com um fotocatalisador mais seletivo na oxidação da glicose em direção ao ácido glucárico e ácido glucônico (seletividade total de 68,1%, conversão de glicose de 15,5 %). No caso da TiO<sub>2</sub> suportado em sílica, os autores mostraram que a seletividade diminui consideravelmente em cada intervalo de tempo, mas a taxa de conversão de glicose aumenta rapidamente, até atingir 58,1%. Assim, melhores resultados de fotoconversão da glicose foram atribuídos à titânia suportada em SiO<sub>2</sub>, enquanto a titânia suportada em zeólita apresentou melhor seletividade. Vale ressaltar que esses resultados foram observados usando 10% de H<sub>2</sub>O/90% de ACN e 50% de H<sub>2</sub>O/ACN a 50%, respectivamente (Colmenares *et al.*, 2013).

Nos anos seguintes, estudos detalhados foram publicados por Chong *et al.*, (2014) e Bellardita, *et al.*, (2015) em que vários mecanismos da oxidação da glicose em moléculas de interesse industrial foram sugeridos para explicar sua reatividade em presença de determinados fotocatalisadores e as possíveis interações com os diversos materiais fotoativos.

No trabalho de Chong *et al.*, (2014), as investigações se concentraram na conversão fotocatalítica da glicose em arabinose e eritrose, com a reação conduzida em água sob condições reacionais moderadas sem adição de ácido ou base. Considerando a produção de arabinose e eritrose utilizando um fotocatalisador à base de TiO<sub>2</sub> - rutilo foram observadas seletividade de 91% e conversão de 65%. A arabinose foi formada por cisão- $\alpha$  (clivagem C-C) da glicose, e o mesmo comportamento foi observado na formação da eritrose a partir da arabinose (Figura 10), indicando que é uma característica comum

da degradação das aldoses. Investigações posteriores revelaram que o comportamento da clivagem é determinado principalmente pelo tipo de grupo aldeído da aldose e as espécies intermediárias oxidativas derivadas da oxidação da água durante a fotocatalise (Chong *et al.*, 2014).

**Figura 10. Rota fotocatalítica de conversão de glicose proposta por Chong.**

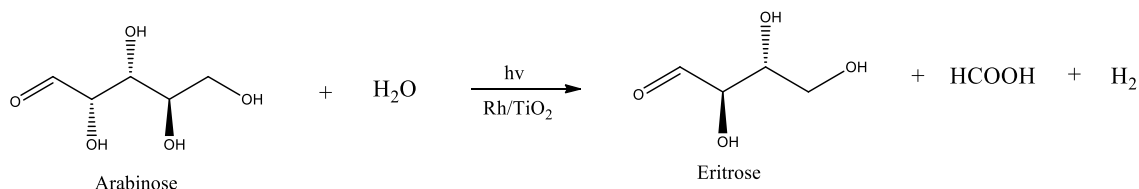
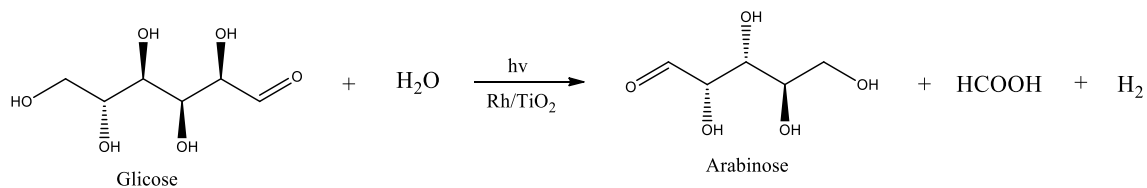


Fonte: Adaptado de Chong *et al.*, (2014).

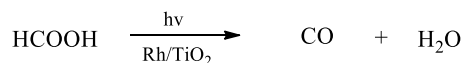
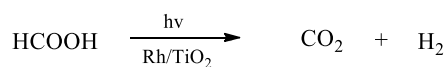
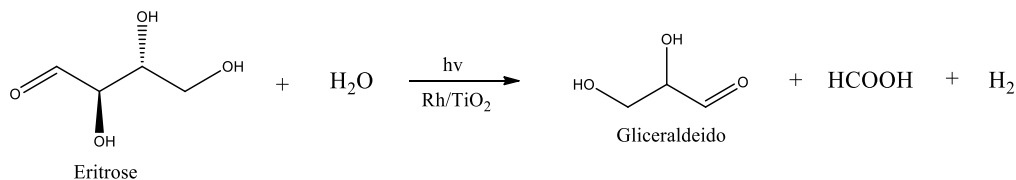
A rota proposta por Chong e colaboradores da reação partindo da glicose é mostrada mais detalhada na Figura 11. Primeiro, a glicose reage com a  $H_2O$  por desidrogenação e na presença de fotocatalisador/UV ocorre uma reação de clivagem da ligação C-C para produzir  $H_2$ , arabinose e  $HCOOH$ . Em seguida, a arabinose acumulada reage com  $H_2O$  para formar eritrose e  $HCOOH$ , seguido por conversão de eritrose para gliceraldeído. Ao mesmo tempo, o ácido fórmico pode ser diretamente oxidado para resultar em  $CO_2$  e  $H_2$ .

**Figura 11. Rotas de reação propostas para conversão fotocatalítica de glicose aquosa com Rh/TiO<sub>2</sub>-R.**

**REAÇÕES PRINCIPAIS**



**REAÇÕES SUBSEQUENTES**



Fonte: Adaptado de Chong *et al.*, (2014).

Deve-se notar aqui que a arabinose, que é tradicionalmente preparada pela degradação oxidativa do ácido glucônico ou seus derivados, é um importante precursor para a produção de vitamina B2, DNA, arabinoxina, etc. (Chou, *et al.*, 2003) A conversão da eritrose em condições brandas pode originar eritritol, um adoçante natural para a substituição do açúcar, devido ao seu baixo nível calórico (Stapley, *et al.*, 2006).

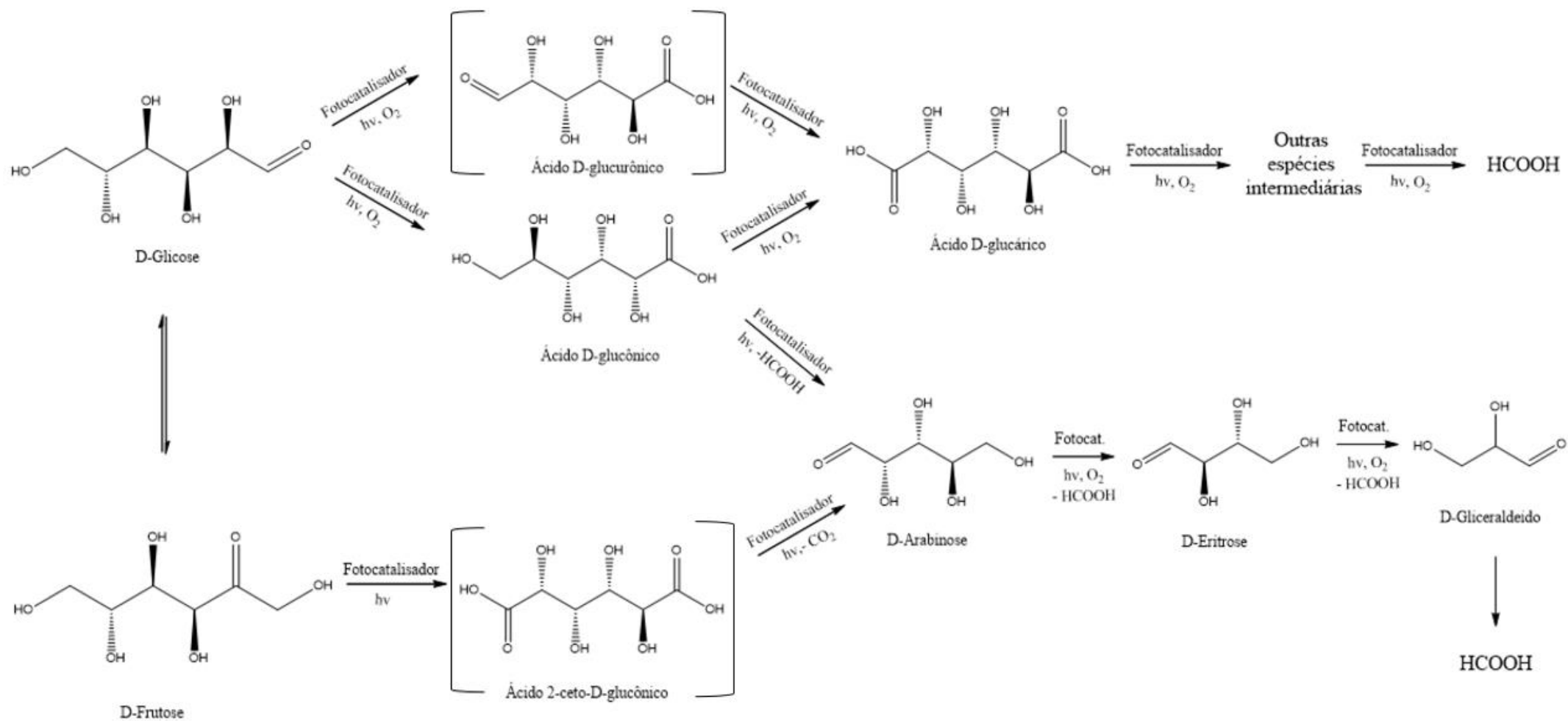
Vale destacar que Chong *et al.*, (2014) comenta em suas discussões que este é o primeiro relato da conversão fotocatalítica de glicose em produtos químicos de valor agregado, usando água como único solvente, sob condições de reação moderadas. Isso demonstra uma possibilidade de que os processos fotocatalíticos “verdes” seriam uma

abordagem competitiva para a reforma de matérias-primas de biomassa, abundante e de baixo custo, em produtos químicos com valor agregado.

Em 2015, Bellardita e colaboradores (Bellardita, *et al.*, 2015), mostraram diferentes rotas de reações para conversão da glicose sob luz UV na presença de  $\text{TiO}_2$ , utilizando diferentes fotocatalisadores, e mostraram que a seletividade de produtos de fotooxidação foi influenciada pelo tipo de fotocatalisador. Nesse trabalho, arabinose e eritrose foram observados como produtos de oxidação quando  $\text{TiO}_2$  puro foi utilizado, no caso dos compósitos HPA (heteropoliácidos)/ $\text{TiO}_2$ , frutose, ácido glucônico e ácido fórmico foram formados preferencialmente. Provavelmente, o HPA modificou as propriedades de superfície do  $\text{TiO}_2$  e, em particular, o tipo e a força do sítio ácido junto com sua distribuição. Isso pode justificar as maiores quantidades de frutose obtidas quando os catalisadores compósitos foram usados. Na verdade, na literatura é relatada que a isomerização de glicose em frutose é catalisada por ácidos de Lewis (Román-Leshkov, *et al.*, 2010). Em particular, esse efeito foi evidente no caso de amostras onde o HPA é preferencialmente localizado na superfície de  $\text{TiO}_2$ . A presença do HPA foi capaz de mudar o mecanismo de reação, provavelmente porque modificou as propriedades ácidas da superfície do catalisador.

Uma adaptação das rotas sugeridas por Bellardita e colaboradores encontra-se na Figura 12, em que se observa que a oxidação da glicose pode ocorrer pela oxidação do C1, dando origem ao ácido glucônico. Sucessivamente, um ataque oxidativo ao carbono C2 dá origem a formação de arabinose e ácido fórmico. Outro ataque oxidativo ao carbono C2 na molécula de arabinose libera outra molécula de ácido fórmico e eritrose e, por sua vez, a molécula de eritrose pode ser transformada em gliceraldeído. A presença de ácido glucárico foi também observada indicando a oxidação do C1 e C6 da glicose. A oxidação primária no C6 da glicose para dar o ácido glucurônico, relatada na literatura como um dos intermediários na oxidação catalítica da glicose, não foi observada sob a condição experimental usada nos estudos, entretanto na Figura 12 foi sugerida uma hipótese apresentada entre parênteses (Bellardita, *et al.*, (2015)).

Figura 12. Rota fotocatalítica proposta por Bellardita e colaboradores.



Fonte: Adaptada de Bellardita, *et al.*, (2015).

Em 2016 as investigações feitas por Chuangchote e colaboradores (Roongraung, *et al.*, 2016) utilizando processos fotocatalíticos para converter glicose em moléculas de plataforma, mostraram que, além de produtos já discutidos anteriormente como arabinose, ácido glucônico e ácido fórmico, foi identificada também a presença de xilitol. Essas moléculas foram produzidas em um sistema  $\text{TiO}_2$  suportado em zeólitas sob irradiação UVA. Verificou-se que a maior conversão fotocatalítica de glicose (77,3%) foi obtida com a utilização de  $\text{TiO}_2$ /zeólita (15% de  $\text{TiO}_2$ ) como fotocatalisador. Os rendimentos de ácido glucônico, arabinose, xilitol e ácido fórmico foram de 8,6, 26,0, 3,7 e 33,89%, respectivamente. Os produtos ácidos glucônico, arabinose e xilitol geralmente podem ser usados como blocos de construção na biorrefinaria, na indústria farmacêutica e de alimentos, respectivamente. Esse mesmo grupo, em 2017 publicou resultados, onde o intuito foi produzir ácido glucônico e xilitol, avaliando a influência dos métodos de síntese nas propriedades dos materiais, utilizando diferentes surfactantes e a relação com a conversão fotocatalítica, seletividade e rendimento dos produtos citados (Payormhorm, *et al.*, 2017). O maior rendimento de xilitol (6,45%) foi obtido a partir de  $\text{TiO}_2$ -CTAB (US (Ultrassom)). De acordo com os autores, o rendimento do ácido glucônico não aumentou com o aumento do tempo, porque ele também foi decomposto durante a fotocatalise. O melhor resultado para o ácido glucônico foi encontrado a partir do  $\text{TiO}_2$ -PEG (SG (Sol-Gel)) (100% anatase, área de superfície de  $5,93 \text{ m}^2/\text{g}$ ) que proporcionou o maior rendimento de ácido glucônico (7,6%) em 120 min (Payormhorm, *et al.*, 2017). O mesmo grupo ainda tem outras contribuições relacionadas com conversão fotocatalítica de biomassa (Payormhorm b, *et al.*, 2017; Roongraung, *et al.*, 2020).

Em 2017, pela primeira vez foi relatada a fotooxidação de glicose mediada por luz visível usando  $\text{TiO}_2$  como fotocatalisador, e ficou ainda mais evidente a relação entre a conversão fotocatalítica de biomassa e a química verde. De acordo com Da Vià, *et al.*, (2017), o objetivo final da fotocatalise é o desenvolvimento de um sistema catalítico que possa funcionar dentro do conceito de biorrefinaria solar usando a luz solar como fonte de energia. Para isso, Da Vià e colaboradores sintetizaram  $\text{TiO}_2$  ativo sob a luz visível, e mostraram resultados promissores. Após otimização das condições reacionais observaram conversão de glicose de 42% sob luz visível com 7% de seletividade para ácido glucônico e 93% de seletividade para outros produtos de oxidação, como arabinose, eritrose, gliceraldeído e ácido fórmico. Também foi apresentado que a conversão seletiva de glicose pode ocorrer sob luz solar natural após 7 horas de exposição. A partir desses resultados, os autores mostraram que é realmente possível usar  $\text{TiO}_2$  como fotocatalisador



para obter derivados de biomassa, com um sistema seletivo, adaptando as condições de reação.

A partir de 2019, observou-se que, mesmo sendo o  $\text{TiO}_2$  um excelente fotocatalisador para a conversão fotocatalítica de biomassa, a comunidade científica buscou sintetizar outros materiais que também apresentassem propriedades ópticas e eletrônicas semelhantes as do  $\text{TiO}_2$  e possibilitasse a obtenção de produtos de interesse industrial partindo de derivados da biomassa vegetal.

Chen *et al.*, (2019), investigaram uma classe chamada metalotioportfirinas (MPzs), especificamente, sintetizaram o complexo  $\text{FePz}(\text{SBU})_8$  suportado em zeólita H-ZSM-5 que possui uma grande área superficial, obtendo-se o fotocatalisador H-ZSM-5/ $\text{FePz}(\text{SBU})_8$ . Nas investigações de Deng e colaboradores, seis produtos de foto-oxidação da glicose foram identificados: ácido glucárico, ácido glucônico, arabinose, glicerol, ácido fórmico e ácido glucurônico. Um fato interessante foi que, a fim de elucidar a rota de reação de oxidação da glicose, uma série de experimentos usando ácido glucurônico, ácido glucárico e ácido glucônico como substratos foram posteriormente realizados na presença de H-ZSM-5/ $\text{FePz}(\text{SBU})_8$  sob irradiação de luz visível. Comparado com os vários sistemas acima, H-ZSM-5/ $\text{FePz}(\text{SBU})_8$  exibiu excelente desempenho na oxidação de glicose em produtos químicos de valor agregado, a seletividade total para cinco produtos é 79,8%, e a conversão da glicose foi de 35,8% (Chen *et al.*, 2019).

Até então, a glicose era o substrato, oriundo de fontes renováveis, mais estudado para a obtenção de moléculas de interesse industrial, por meio da fotocatalise heterogênea. No entanto, outras moléculas de plataforma podem formar produtos de alto valor agregado, por exemplo, 5-hidroximetilfurfural (5-HMF), um produto químico de plataforma derivado de biomassa, que pode ser obtido por meio da desidratação de carboidratos catalisada por catalisadores ácidos (Yong, *et al.*, 2008; Caes & Raines, 2011; Zhang, *et al.*, 2019). Ele pode ser posteriormente convertido em uma série de produtos químicos de alto valor, entre os quais 2,5-diformilfurano (DFF) que é considerado uma importante molécula usada como intermediários de produtos farmacêuticos, fungicidas, entre outras (Antonyraj, *et al.*, 2014; Yang, *et al.*, 2016). Zhang *et al.*, 2019, sintetizaram e caracterizaram compósitos  $\text{WO}_3/\text{gC}_3\text{N}_4$  com diferentes teores de  $\text{WO}_3$  e investigaram sua eficiência fotocatalítica na oxidação de 5-HMF em DFF. Os fatores que afetam o comportamento fotocatalítico foram estudados, e mostraram que, dosagem de fotocatalisador, tipo de solvente, tempo reacional e luz incidente, tem forte influência na conversão do 5-HMF, e seletividade e rendimento do DFF. O catalisador compósito

denominado de  $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4(4,7\%)$  exibiu a maior conversão de 5-HMF de 27,4% com seletividade DFF de 87,2% sob a irradiação de luz visível ( $> 400 \text{ nm}$ ) (Zhang *et al.*, 2019).

Ainda em 2019, Triantafyllidis e colaboradores (Giannakoudakis, *et al.*, 2019), também investigaram a oxidação fotocatalítica de 5-HMF em DFF, só que aqui, utilizando  $\text{MnO}_2$  nanoestruturado. Nesse estudo, foram avaliados dois tipos de fotoreatores, o primeiro irradiava luz em uma ampla faixa do espectro de luz (400–1300 nm), mas a irradiação predominante estava na faixa do visível, o segundo foi um fotoreator baseado em LED de emissão no UV em 375 nm. Os autores mostraram que a conversão de HMF foi encontrada acima de 99%, enquanto a seletividade de DFF foi de quase 100%.

Já em 2020, vale a pena destacar o trabalho apresentado por Ma, *et al.*, (2020), onde foi investigado a atividade fotocatalítica de nitreto de carbono grafítico ( $\text{gC}_3\text{N}_4$ ), designado por CN e Ut-OCN (átomo de oxigênio dopado com nitreto de carbono poroso ultrafino). A atividade dos fotocatalisadores CN e Ut-OCN foi investigada na conversão de frutose como matéria-prima sob irradiação de luz visível para obtenção de ácido láctico. Uma vez que as condições ótimas de reação foram estabelecidas, também foram investigados, os efeitos deste sistema para a conversão de outros açúcares, como manose, ramnose, glicose, xilose e arabinose. De forma geral, observou-se que o Ut-OCN é um fotocatalisador altamente eficaz para a obtenção de ácido láctico a partir de diferentes monossacarídeos oriundos da biomassa. A conversão de xilose, arabinose, frutose, glicose, manose e ramnose foi de 99,2%, 99,5%, 98,1%, 96,9%, 84,7% e 65,1%, respectivamente. Já a seletividade deles para ácido láctico foi de 90,4%, 68,6%, 70,9%, 65,9%, 54,2% e 43,9%, respectivamente. Ficou claro também que os rendimentos de ácido láctico dos açúcares pentoses são ligeiramente maiores do que os dos açúcares hexoses (Ma, *et al.*, 2020). É importante destacar que, o ácido láctico é um dos produtos químicos de plataforma derivados de biomassa essenciais, é usado em várias aplicações industriais, é amplamente utilizado para a síntese de ácido polilático, plásticos biodegradáveis e produtos alimentícios (Kosri, *et al.*, 2020).

Zhang e colaboradores (Zhang, *et al.*, 2020) investigaram a conversão fotocatalítica de glicose em ácido glucônico e ácido glucárico e o aumento da seletividade usando um sistema de fotocatalisador composto por  $\text{gC}_3\text{N}_4$  modificado com tioporfirazina de cobalto (CoPz). Os resultados mostraram que o composto  $\text{gC}_3\text{N}_4/\text{CoPz}$  é altamente ativo fotocataliticamente na oxidação de glicose em ácido glucônico e ácido glucárico. Sob as condições ideais, a seletividade total de ácido glucônico e ácido glucárico atingiu

79,4% com 52,1% de conversão de glicose sob irradiação de lâmpada de xenônio em 20 minutos de reação. A modificação da superfície de  $gC_3N_4$  por CoPz exibiu uma atividade fotocatalítica significativamente melhorada e melhor seletividade para ácido glucônico e ácido glucárico na oxidação de glicose em comparação com  $gC_3N_4$  puro, isso foi atribuído ao efeito sinérgico entre  $gC_3N_4$  e CoPz (Zhang, *et al.*, 2020).

Finalmente, o mecanismo de várias reações de conversão fotocatalítica derivadas de biomassa ainda precisam ser investigados para maiores elucidações. Nesse contexto é essencial enfatizar a importância de ter conhecimento a respeito do sistema reacional e principalmente, as propriedades do fotocatalisador por meio de diferentes técnicas de caracterização (Caudillo-Flores, *et al.*, 2019). Entender o comportamento desses materiais auxilia na compreensão da via mecanística específica e permite elucidar a seletividade aos produtos formados, além de projetar o design de novos fotocatalisadores para a obtenção de moléculas de plataforma de alto valor agregado.

A transformação altamente seletiva de derivados de biomassa em produtos químicos de valor agregado é de grande importância, além disso, o emprego de sistemas fotocatalíticos é vantajoso, pois a seletividade aos produtos reacionais pode ser aumentada, por meio de processos que requerem menos energia.

### **3.10 Polióis como produtos químicos de plataforma biorrenováveis**

Dentre as várias matérias-primas oriundas de biomassa, os polióis, também conhecidos como álcoois de açúcar, vem se destacando porque álcoois de açúcar derivados de biomassa lignocelulósica foram considerados matérias-primas versáteis para a produção de produtos químicos úteis, que podem ser convertidos em uma ampla variedade de produtos químicos de interesse industrial (Guo, *et al.*, 2017). A maioria dos álcoois de açúcar possui cadeias de cinco ou seis carbonos em suas estruturas, porque são derivados de pentoses (açúcares de cinco carbonos) e hexoses (açúcares de seis carbonos).

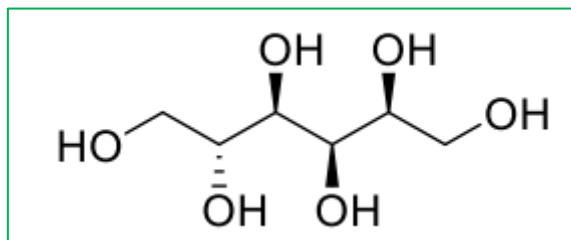
De acordo com Babu *et al.*, (2020), os álcoois de açúcar mais comuns são: glicerol (3 carbonos); eritritol (4 carbonos); arabitól (5 carbonos), xilitol (5 carbonos), ribitol (5 carbonos); manitol (6-carbonos), sorbitol (6-carbonos), isomaltol (12 carbonos), maltitol (12 carbonos), lactitol (12 carbonos); maltotriitol (18 carbonos) e maltotetraitol (24

carbonos). Eles são diferenciados por sua estereoquímica, ou seja, a orientação relativa dos grupos OH, ligados aos átomos de carbono (Babu *et al.*, 2020).

Dentre esses, o sorbitol é conhecido por ser o álcool de açúcar mais barato, e é uma molécula promissora, porque é um dos doze componentes químicos básicos de maior potencial derivados da biomassa, e é classificado como uma das moléculas de plataforma potenciais, que pode gerar substâncias químicas úteis, tais como glicerol, sorbitano, isossorbida e L-sorbose. Nesse caso, as condições reacionais da conversão de sorbitol podem ser otimizadas em diferentes sistemas catalíticos para alcançar seletividade para determinados produtos (Yabushita, *et al.*, 2014).

O sorbitol, também conhecido como D-glucitol é um poliol bem conhecido com 6 grupos OH, mostrado na Figura 13, e é encontrado naturalmente em produtos alimentícios, especialmente em frutas.

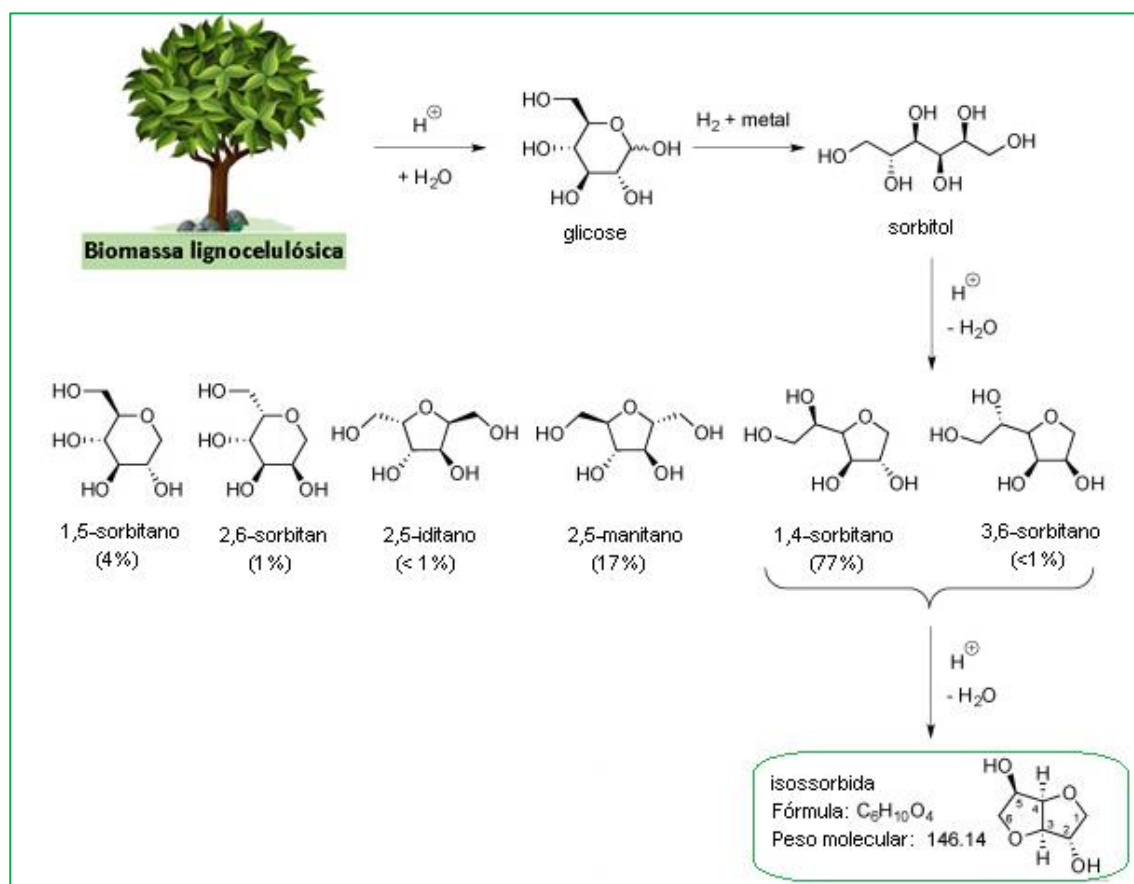
**Figura 13. Estrutura química do Sorbitol.**



Fonte: Autora, 2021.

Frequentemente o sorbitol é obtido por despolimerização de polissacarídeos em direção à glicose e subsequentemente hidrogenação (García, *et al.*, 2020). Em particular, a primeira etapa, ou seja, a formação de glicose, já é aplicada na indústria. Além disso, o sorbitol pode ser um precursor para a síntese de sorbitano e isossorbida por meio de processos de desidratação, Figura 14 (Delbecq, *et al.*, 2020).

**Figura 14. Possíveis rotas para formação isossorbida partindo do sorbitol.**



Fonte: Adaptado de Delbecq, *et al.*, (2020).

A presença de grupos hidroxila no sorbitol permite a sua funcionalização adicional ou processamento direto por meio de desidratação, hidrogenólise ou reações de reforma em fase aquosa. Além disso, o próprio sorbitol revelou ampla importância na conversão em outros produtos como isossorbida (Otomo, *et al.*, 2015) e alcanos (Vilcoq, *et al.*, 2014). Além desses, vários estudos mostram a conversão catalítica do sorbitol via catálise heterogênea (Ginés-Molina, *et al.*, 2017; Vilcoq, *et al.*, 2011; Vilcoq, *et al.*, 2012; Messou, *et al.*, 2018; Vilcoq-b, *et al.*, 2014).

Em 2015, Otomo e colaboradores (Otomo, *et al.*, 2015), investigaram a desidratação de sorbitol em isossorbida em água, usando vários tipos de zeólitas de alumínio silicatos como catalisador heterogêneo. Entre os catalisadores zeolíticos testados, a zeólita Beta com alto teor de sílica foi considerada um catalisador promissor para a desidratação de sorbitol em água.

O sorbitol também pode ser usado na produção de biocombustíveis, por exemplo, Vilcocq, *et al.*, (2014), investigaram a conversão seletiva do sorbitol em hidrocarbonetos (alcanos C5-C6), o que representa uma oportunidade promissora para o futuro do fornecimento de energia. Eles utilizaram um catalisador bifuncional de óxidos tungstados  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  com Pt/  $\text{ZrO}_2$ , para transformar sorbitol em biocombustíveis, usando água como solvente. Em 2016, Jia & Liu, estudaram catalisadores a base de rutênio na hidrogenólise seletiva de sorbitol em etilenoglicol e propilenoglicol na presença de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Claramente, os resultados demonstraram a viabilidade da obtenção eficaz de etilenoglicol e propilenoglicol a partir de sorbitol e outros polióis amplamente disponíveis. Ainda foi possível projetar catalisadores com uma capacidade favorável de adsorção de polióis (Jia & Liu, 2016).

Em 2015, um importante estudo realizado por Wang e colaboradores (Wang, *et al.*, 2015), investigaram a hidrogenólise de sorbitol em glicerol e glicóis, usando como catalisadores nanocompósitos a base de MgO, modificado com diferentes metais (M = Ni, Co e Cu). Os nanocompósitos de Ni-MgO, Co-MgO e Cu-MgO apresentaram diferentes atividades e seletividades na hidrogenólise do sorbitol. As atividades experimentalmente observadas dos catalisadores metálicos foram da ordem de Ni-MgO > Co-MgO > Cu-MgO. Em 2011, Ramírez-Lopez e colaboradores (Ramírez-López, *et al.*, 2011), mostraram a obtenção de ácido láctico pela conversão do sorbitol por meio de processos alcalinos hidrotérmicos. Nesse estudo, foram investigadas várias rotas, já que houve a identificação em pequenas quantidades de outros produtos como gliceraldeído, hidroxiacetona, ácido glicólico e ácido fórmico (Ramírez-López, *et al.*, 2011).

Como mencionado, o sorbitol é um poliálcool funcionalizado e altamente disponível, com vasta utilização industrial e com grande potencial para aplicação na obtenção de outras moléculas por meio de processos catalíticos, via catálise heterogênea ou homogênea. No entanto, poucos estudos foram feitos a respeito de sua conversão fotocatalítica, por meio da fotocatalise heterogênea.

Em 1986 um estudo publicado por Enea, O (Enea, 1986), já demonstrava que a foto-oxidação de alguns poliálcoois e açúcares pelas suspensões de partículas de fotocatalisadores como o  $\text{TiO}_2$ , seria uma linha de investigação promissora. Em 2016, Sanwald e colaboradores (Sanwald, *et al.*, 2016), contribuíram fortemente na área de transformações fotocatalíticas de biomassa, quando investigaram detalhadamente rotas catalíticas e mecanismos de oxidação na fotorreformação de polióis usando um fotocatalisador baseado em  $\text{TiO}_2$  modificado com Rh (Rh- $\text{TiO}_2$ ). Nesse estudo, com base

na análise quantitativa das espécies em fase gasosa e líquida, foi possível estabelecer relações gerais entre grupos funcionais de reagentes, vias de reações e mecanismos de oxidação.

Em 2020, Yang e colaboradores sintetizaram materiais fotoativos baseados em SBA-15 funcionalizados com CeO<sub>2</sub>. Esse fotocatalisador forneceu um sistema eficiente, ecológico, recuperável e fotoativo para a mono-desidratação fotocatalítica de D- sorbitol e D- manitol. Um mecanismo de reação também foi proposto pelos autores, de acordo com os resultados experimentais obtidos (Yang, *et al.*, 2020).

## 4 METODOLOGIA

A pesquisa foi desenvolvida no Grupo de Catálise e Reatividade Química, do Instituto de Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas. A metodologia consistiu em três etapas consecutivas: síntese, caracterização e aplicação dos fotocatalisadores.

Na etapa de síntese dos fotocatalisadores, foram estudados dois sistemas de fotocatalisadores, denominados de sistema I e sistema II. O sistema I foi baseado nos fotocatalisadores SnO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>, e suas heterojunções com diferentes teores de molibdênio sendo denominadas de SnO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> (5%), SnO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> (25%) e SnO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> (50%). Já o sistema II contém os fotocatalisadores TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> e suas heterojunções com diferentes teores de estanho, denominadas, TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> (5%), TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> (25%) e TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> (50%). Os materiais foram detalhadamente caracterizados. Para a avaliação da atividade fotocatalítica, inicialmente foram realizados experimentos utilizando os fotocatalisadores para fotodegradação do corante têxtil azul de metileno, e posteriormente os mesmos foram aplicados na conversão fotocatalítica do sorbitol.

### 4.1 Síntese dos fotocatalisadores

A Tabela 1 apresenta os reagentes e solventes utilizados nesse trabalho para a síntese dos fotocatalisadores.

**Tabela 1: Reagentes e solventes.**

Reagente	Fórmula	Pureza	Origem
Heptamolibdato de amônio	(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub>	99,9 %	Sigma-Aldrich
Cloreto de estanho	SnCl <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O	99,0 %	Sigma-Aldrich
Hidróxido de Amônia	NH <sub>4</sub> OH	24-26%	Dinâmica
Água Deionizada	H <sub>2</sub> O		
Óxido de estanho (IV)	SnO <sub>2</sub>	-	Sigma-Aldrich
Cloreto de Titânio	TiCl <sub>3</sub>	15% em HCl	Vetec

Fonte: Autora, 2021.



#### 4.1.1 Sistema I: SnO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub>

Para o sistema SnO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub>, o óxido de estanho utilizado foi adquirido comercialmente. O óxido de molibdênio foi obtido por meio do precursor heptamolibdato de amônio ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>), calcinado a 550 °C durante um período de 4 horas.

A heterojunção SnO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> foi sintetizada de acordo com o método de impregnação por via úmida, como descrito por DOS SANTOS, *et al.*, (2018), e o teor em massa de molibdênio foi 5, 25 e 50%. Para isso foram pesadas as quantidades necessárias de heptamolibdato de amônio e óxido de estanho (IV) (SnO<sub>2</sub>) (Aldrich), e em seguida esses materiais foram misturados e adicionadas à quantidade necessária de água deionizada para cada material. Essa solução ficou sob agitação durante 1 hora. O excesso de água foi evaporado numa placa de aquecimento com agitação constante em 30 rpm. Os materiais foram calcinados a 550 °C durante 4 horas. As heterojunções obtidas foram denominadas de SnO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> (5%), SnO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> (25%), e SnO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> (50%).

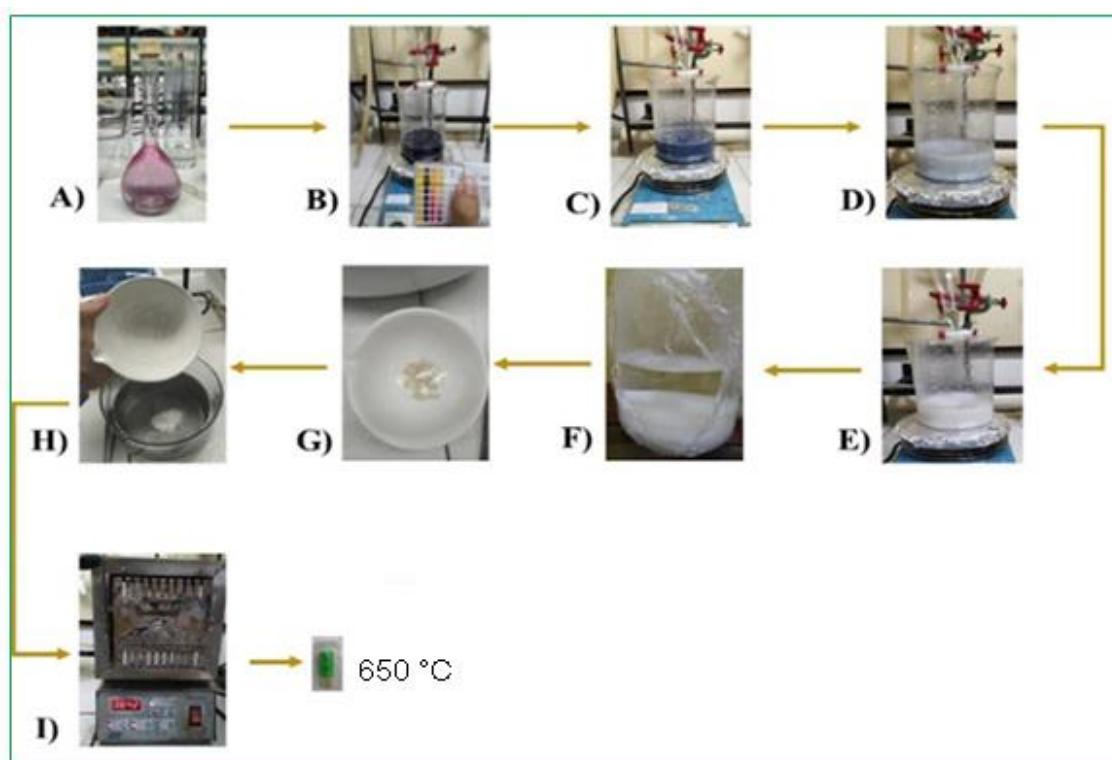
#### 4.1.2 Sistema II: TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>

Para o sistema TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>, o óxido de estanho utilizado foi sintetizado. O óxido de estanho foi obtido por meio do precursor cloreto de estanho (SnCl<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O), e o óxido de titânio, obtido a partir do cloreto de titânio (TiCl<sub>3</sub>).

Os materiais foram sintetizados via método de precipitação e co-precipitação. SnO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>, via método de precipitação, e as heterojunções, via método de co-precipitação. O procedimento experimental para o TiO<sub>2</sub> foi realizado conforme Nunes *et al.*, (2008), com algumas modificações. Como exposto na Figura 15, preparou-se uma solução a 1M de TiCl<sub>3</sub> (15% em HCl, Vetec), (Etapa A), sob agitação vigorosa gotejou-se 10mL de NH<sub>4</sub>OH ((4 M) (Êxodo científica) até atingir pH  $\cong$  8,5 (Etapa B), em seguida deixou-se o precipitado em agitação onde observou-se a mudança de coloração da solução para violeta azulada (atribuída ao Ti<sup>3+</sup>) que logo evoluiu para coloração acinzentada (Etapa C e D), decorridos 60 minutos o resultado foi o precipitado branco (ou seja, até a oxidação completa do Ti<sup>3+</sup> a Ti<sup>4+</sup>), resultando em um precipitado de cor branca) (Etapa E), após isso foram realizadas as devidas lavagens com intuito de eliminar íons cloreto da solução (como confirmado pelo teste de nitrato de prata), (Etapa F), seguidamente, retirou-se o excesso de água e realizou-se a secagem em estufa a 80°C por 1 horas (Etapa G), feito isso, o material foi macerado e peneirado em peneira 100 mesh, e em seguida foi calcinado em 650 °C/ 4 horas em forno tipo mufla. (Etapa H e I).

Para a síntese do  $\text{TiO}_2$ , utilizou-se uma solução de cloreto de titânio ( $\text{TiCl}_3$ ) (15% em HCl, Vetec), esta solução foi diluída pela adição de água seguido de agitação constante e adição lentamente de uma solução de hidróxido de amônia (4 M) (Êxodo científica) até o desaparecimento da cor roxo escuro do precipitado atribuída ao  $\text{Ti}^{3+}$  (ou seja, até a oxidação completa do  $\text{Ti}^{3+}$  a  $\text{Ti}^{4+}$ ), resultando em um precipitado de cor branca. A suspensão resultante foi mantida em repouso por 15 h em temperatura ambiente, depois filtrada e lavada com água deionizada para remover os íons cloreto (como confirmado pelo teste de nitrato de prata), e seca em  $80^\circ\text{C}$ .

**Figura 15. Procedimento experimental para  $\text{TiO}_2$  via método precipitação.**



Fonte: Autora, 2021.

O método de precipitação também foi adotado para a síntese do  $\text{SnO}_2$ , e seguiu-se o mesmo procedimento realizado por Ibarguen, *et al.*, (2007), com algumas modificações. O cloreto de estanho ( $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) foi usado como fonte de estanho, e por fim, as amostras de  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  foram preparadas com algumas modificações pelo método de co-precipitação, como descrito por Huang *et al.*, (2014). Foram preparados três heterojunções com diferentes teores de Sn (5, 25 e 50%). Quantidades previamente

calculadas dos precursores de estanho e titânio foram dissolvidas em água deionizada. Em seguida, as soluções das misturas foram agitadas continuamente por 30 minutos, isoladas. Posteriormente foram misturadas, e a solução resultante foi mantida em agitação durante 2h a 80 °C, adicionou-se amônia (4 M) lentamente até alcançar pH=8. Intervalos foram introduzidos entre a adição sucessiva de amônia para garantir uma mistura homogênea. A solução estava sob agitação constante até ocorrer precipitação de um sólido branco. A suspensão resultante foi envelhecida por 15 horas. Depois disso, foram realizadas sucessivas lavagens dos três precipitados obtidos para remover os íons restantes de cloreto, e posteriormente os precipitados foram secos a 70 °C. Em seguida foram macerados e peneirados. Os pós resultantes foram calcinados 650 °C por 4 h. Os materiais obtidos foram nomeados como: TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>(5%), TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> (25%) e TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> (50%). Em seguida todos os fotocatalisadores foram caracterizados.

## 4.2 Caracterização dos materiais

Os fotocatalisadores empregados nesse estudo foram caracterizados por meio de diferentes técnicas e metodologias para compreensão das propriedades estruturais, superficiais, eletrônicas e morfológicas. As técnicas utilizadas foram: Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia Raman, Espectroscopia de Refletância Difusa no ultravioleta-visível (DRS/UV-vis), Espectroscopia de energia dispersiva (EDS) acoplado em Microscopia eletrônica de varredura (MEV), Espectrometria de emissão óptica com plasma (ICP-OES), Espectroscopia de absorção na região do infravermelho utilizando piridina como molécula sonda (FTIR de piridina) e Análises de fisissorção de N<sub>2</sub>.

Outras técnicas também foram utilizadas na avaliação da atividade fotocatalítica dos fotocatalisadores, como Espectrofotometria de UV-vis, e Cromatografia líquida de alta eficiência.

### 4.2.1 Difração de raios-X

A técnica de difração de raios-X foi utilizada para realizar as medidas estruturais. Foi utilizado um difratômetro Shimadzu modelo XRD-6000, com voltagem de 30 KV e corrente de 30 mA. Os dados foram coletados na faixa 2θ de 3° a 80° com um passo de 0,02° e velocidade de 2°s<sup>-1</sup> com radiação de KαCu (λ = 1,5406 Å), e temperatura

ambiente. As fases cristalinas foram identificadas usando o banco de dados do Centro Internacional para Dados de Difração (ICDD - International Centre for Diffraction Data). As fichas cristalográficas dos óxidos estão anexadas na sessão de Anexos (Anexo 1), no final desse documento. A difração de raios-X (DRX) é uma técnica muito utilizada na caracterização da estrutura de materiais, identificação de fases bem como avaliar a cristalização e organização a longo alcance.

O tamanho dos cristalitos foi calculado pela equação 12, descrita por Scherrer, em que 0,9 é o fator de forma (em alguns casos, descrito por k). TC = tamanho de cristalitos,  $\lambda$  = comprimento de onda da radiação eletromagnética aplicada (1,5406 Å),  $\theta$  = ângulo de difração de Bragg,  $\beta$  = valor da FWHM do pico mais intenso, corrigida pela Equação 13.

$$TC = \frac{0,9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{Equação 12})$$

$$\beta^2 = B^2 - b^2 \quad (\text{Equação 13})$$

Em que, B = FWHM da amostra; b = FWHM do quartzo padrão. O FWHM foi calculado por meio do Software Origin.

#### 4.2.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier

Os espectros na região do infravermelho médio foram obtidos num espectrofotômetro Thermo Scientific modelo Nicolet IR200, na região de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , em pastilhas de brometo de potássio (KBr) como agente dispersante. Inicialmente as amostras e o KBr foram pesados, para a confecção das pastilhas. Cerca de 1,0 mg de amostra foi misturada a 100 mg do brometo de potássio previamente seco em estufa e homogeneizado em almofariz de ágata. A mistura foi prensada no acessório para obtenção de uma pastilha de aproximadamente 0,20 mm de espessura, que em seguida, foi analisada. A técnica de espectroscopia vibracional na região de infravermelho foi utilizada para identificar as unidades estruturais dos compostos, com base nas frequências vibracionais das moléculas.

### 4.2.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier-Piridina

Para avaliação dos sítios ácidos presentes nos materiais, foi empregado à espectroscopia de infravermelho com adsorção de piridina, utilizando espectrômetro Shimadzu IR Prestige 21. Para os testes, a piridina (Py) e uma pastilha de KBr (amostra e KBr foram pesados) foram colocados em um dessecador fechado contendo piridina líquida (Sem contato direto com a pastilha) e um vácuo foi adicionado com o intuito de dissipar com facilidade vapores de piridina. O sistema permaneceu sob essa condição por 48 horas, para que o vapor de piridina pudesse interagir com os sítios ácidos das amostras. Após este procedimento, os espectros de infravermelho foram registrados a 25 °C e após um aumento na temperatura de 100 e 200 °C (As amostras foram submetidas a 20 minutos de tratamento em cada temperatura). Em todos os casos, o teor de sítios ácidos de Bronsted e Lewis, foi avaliado pela integração da área das bandas de absorção relacionadas a diferentes sítios ácidos (Bronsted ou Lewis), usando a equação 14. (Barzetti, *et al.*, 1996; Del Rey-Perez-Caballero, *et al.*, 2000).

$$q_{B,L} = (A_{B,L} \cdot \pi \cdot D^2) (4w \cdot E_{B,L}) \quad (\text{Equação 14})$$

Onde,  $D$  = *diâmetro do pellet* (cm),  $w$  = *massa da amostra* (g), e  $A_{B,L}$  = *integração das bandas características de Lewis e Bronsted*: aproximadamente 1537 cm<sup>-1</sup> para o sítio de Bronsted e 1445 cm<sup>-1</sup> para sítio de Lewis. *O coeficiente de extinção do local de interação Py-Bronsted e do local de Py-Lewis ( $E_{B,L}$ )* é de 1,67 ± 0,12 cm.μmol<sup>-1</sup> e 2,22 ± 0,21 cm.mol<sup>-1</sup>, respectivamente (Del Rey-Perez-Caballero, *et al.*, 2000).

### 4.2.4 Espectroscopia Raman

As medidas Raman foram obtidas empregando um equipamento Renishaw Sistem In Via Raman Microscope, modelo inVia Reflex, com laser de 785 nm, aumento de 50x, método de varredura estendido, com tempo de exposição em 10 segundos e 5 acumulações, com potência de saída do feixe de aproximadamente 10 mW.

As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas com objetivo de identificar as estruturas moleculares por meio de seus modos vibracionais e avaliar a organização dos fotocatalisadores a curto alcance.

#### 4.2.5 Espectroscopia de Refletância Difusa no Ultravioleta-Visível (DRS)

As transições eletrônicas dos fotocatalisadores sintetizados foram analisadas em um espectrofotômetro de UV-visível, marca SHIMADZU, modelo UV-2600, com esfera integradora de sólidos acoplada. Os espectros foram registrados com uma resolução espectral de  $8 \text{ cm}^{-1}$ , usando o modo de refletância difusa e absorção. A faixa analisada foi de 200-800 nm, com espaçamento de 0,2 nm. As amostras foram colocadas num suporte para sólidos, as quais foram analisadas em triplicata. As medidas permitiram avaliar as transições eletrônicas que ocorrem nos sistemas e o cálculo da energia do band gap. O band gap foi calculado a partir da curva de refletância difusa de acordo com o método proposto por de Wood & Tauc, (1972).

A energia de band gap de cada material é estimada a partir do espectro de absorção correspondente de cada material, pela seguinte relação (Murphy, 2007; Pang & Abdullah, 2012):

$$\alpha h\nu = A (h\nu - E_g)^n \quad (\text{Equação 15})$$

onde  $\alpha$  é coeficiente de absorção,  $h$  é constante de Planck,  $\nu$  é o número de onda,  $A$  é uma constante e  $E_g$  é a região entre as bandas de energia na qual  $n=1/2$  para materiais com band gap direto e  $n=2$  para materiais com band gap indireto (Pang & Abdullah, 2012). Os valores da energia de band gap ( $E_g$ ) de todos os fotocatalisadores aqui sintetizados, foram calculados a partir do gráfico de  $(\alpha h\nu)^2$  versus energia de fóton (eV), essa representação do gap óptico ( $E_g$ ) de um semiconductor pode ser estimada e é conhecida por gráfico de Tauc (Wood & Tauc, (1972). A energia de band gap também pode ser descrita resumidamente:

$$E_{gap} = \frac{1240}{\lambda_{gap}} \quad (\text{Equação 16})$$

onde  $E_{gap}$  é a energia de gap (eV) e  $\lambda_{gap}$  é o comprimento de onda relacionado à energia de band gap.

#### **4.2.6 Análise por Fisissorção de Nitrogênio**

As análises de fisissorção de nitrogênio foram realizadas no instrumento da marca Nova 2200. Inicialmente as amostras foram desgaseificadas a 300 °C sob vácuo durante 12 horas. Em seguida os materiais foram submetidos às análises de adsorção/dessorção física a N<sub>2</sub> à -196 °C. A área superficial específica foi determinada pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET).

#### **4.2.8 Espectroscopia de energia dispersiva (EDS) acoplado em Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

As análises de Microscopia eletrônica de varredura foram realizadas no Instituto de Tecnologia de pesquisa - Aracajú. As análises foram realizadas utilizando um aparelho JEOL JSM-IT200LA, com uma análise de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), acessório operando a 3 kV.

#### **4.2.9 Determinação do teor de Sn e Ti por meio de espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado**

As análises para determinação do teor de Sn e Ti foram realizadas no Centro Analítico de Instrumentação da Universidade de São Paulo. O equipamento utilizado foi um Espectrômetro Óptico de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES, Radial) da marca Spectro, modelo Arcos.

A metodologia geralmente usada para abertura das amostras (ácido nítrico + ácido fluorídrico + peróxido de hidrogênio + aquecimento a 100°C) não funcionou. Foram feitos vários testes e o único que foi capaz de dissolver totalmente as amostras foi o seguinte: fusão alcalina com mistura 1:1 de tetraborato de lítio e carbonato de sódio, em cadinhos de platina e mufla a 950°C. Em seguida foi realizada a dissolução com água e mistura 1:1 de ácido fluorídrico e ácido sulfúrico e aquecimento em chapa de aquecimento a 95°C. Mesmo assim, os resultados apresentaram variações maiores que o usual. Os valores do teor de estanho total foram expressos em partes por milhão (Resultados em porcentagem em massa, 1 % = 10.000 ppm (mg/kg ou mg/L)).

### 4.3 Testes fotocatalíticos

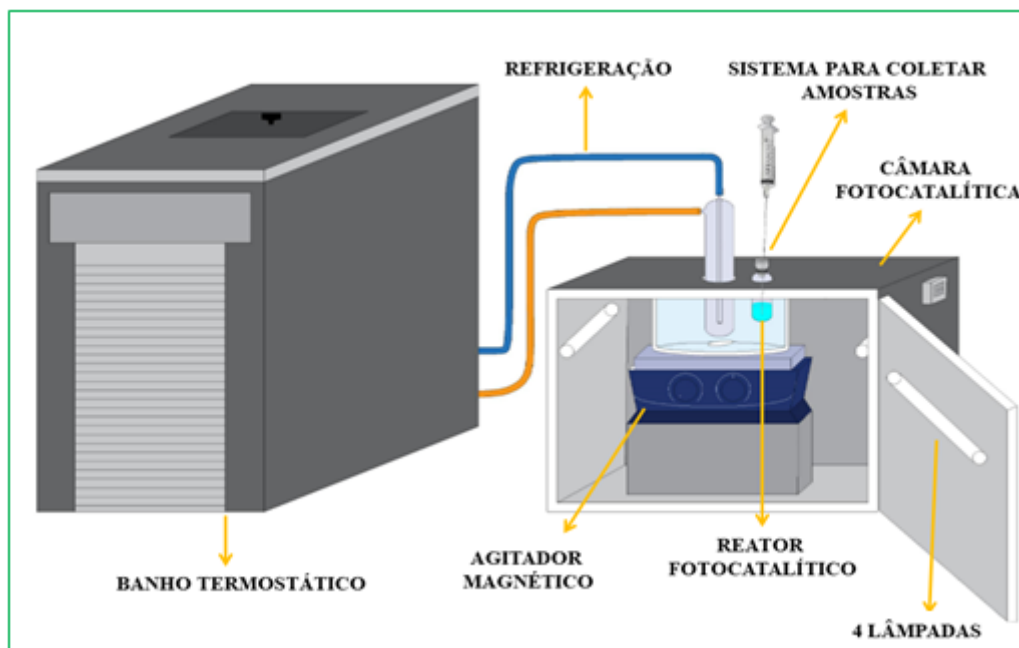
Para a avaliação da atividade fotocatalítica, inicialmente os fotocatalisadores foram submetidos a reações para o estudo da fotodegradação do azul de metileno, um corante têxtil amplamente estudado, onde seu mecanismo de fotodegradação já é bem estabelecido, por isso, foi escolhido como uma molécula modelo. Em seguida, os fotocatalisadores foram avaliados frente a conversão fotocatalítica de uma fonte de biomassa, onde foi escolhido nesse estudo um poliol, o sorbitol.

#### 4.3.1 Avaliação da atividade na fotodegradação do azul de metileno

A avaliação da atividade fotocatalítica foi investigada inicialmente pela fotodegradação do azul de metileno. Observou-se a atividade fotocatalítica separadamente para os dois sistemas de óxidos (Sistema I e II). Os testes fotocatalíticos foram realizados sob as seguintes condições: concentração inicial de azul de metileno  $4,4 \times 10^{-5} \text{ mol/L}^{-1}$ , concentração de fotocatalisador 0,3 g/L, volume de solução 15 mL. O parâmetro concentração inicial de azul de metileno, foi diferente para o sistema II, onde utilizou-se  $2,2 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ . As reações foram conduzidas em uma câmara fotocatalítica confeccionada em madeira com dimensões de 60 cm (altura) x 60 cm (largura), com um banho termostático acoplado para garantir a estabilidade da temperatura em 30 °C. As reações fotocatalíticas foram realizadas em um reator (tubo vials), volume de 25 mL, o qual foi suportado no interior da câmara fotocatalítica em uma posição estratégica para maior distribuição uniforme de irradiação UV. As reações foram conduzidas em agitação constante (Figura 16). O sistema reacional foi agitado magneticamente a 10 rpm para obter uma suspensão homogênea do fotocatalisador. Na parte interna da câmara fotocatalítica foram instaladas com 4 lâmpadas Phillips 15 W, resultando em uma saída de 60 W, emitindo radiação UV com comprimento de onda de 365 nm.



**Figura 16. Câmara fotocatalítica com reator, sistema de coleta de amostras e sistema de refrigeração acoplado.**



Fonte: Autora, 2021.

As reações foram conduzidas em agitação constante. As amostras foram mantidas no escuro por 60 minutos para garantir o equilíbrio de adsorção/dessorção de azul de metileno na superfície dos fotocatalisadores, e posteriormente a reação foi conduzida em 80 minutos reacionais na presença de irradiação, totalizando um tempo total reacional de 140 minutos. Alíquotas de 0,5 mL foram coletadas a cada 10 minutos e centrifugadas por 5 min em 5000 rpm durante 5 minutos, em uma centrífuga Hettich UNIVERSAL 320, e posteriormente submetidas em análises espectrofotométrica. Também foi avaliada a fotólise na reação, o experimento foi conduzido na ausência de fotocatalisador e presença de UV, como também foram realizadas reações na ausência de luz e presença de fotocatalisador. Os ensaios foram realizados em triplicatas e as amostras foram armazenadas em empendorf coberto com papel alumínio para evitar a exposição à luz. Os espectros de absorção molecular na região UV-Vis foram registrados na faixa de 200 a 800 nm, em um espectrofotômetro (Shimadzu), UV-2600. O azul de metileno possui uma banda principal em 664 nm, e essa foi utilizada para monitorar e quantificar a fotodegradação do corante. A porcentagem de fotodegradação do corante azul de metileno foi calculada com base na Equação 17:

$$\text{Fotodegradação (\%)} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% \quad (\text{Equação 17})$$

onde  $C_0$  é a concentração determinada no final do processo de adsorção e  $C$  é a concentração no tempo de reação “t”, respectivamente.

#### 4.3.2 Avaliação da atividade na conversão fotocatalítica do sorbitol

As reações de conversão fotocatalítica do sorbitol foram realizadas na mesma câmara fotocatalítica descrita nos experimentos do tópico anterior. Para a avaliação da atividade fotocatalítica do sorbitol, inicialmente foram avaliados separadamente alguns parâmetros que podem influenciar a atividade fotocatalítica, como concentração inicial do sorbitol (onde utilizou-se 1, 10 e 40 mM), concentração do fotocatalisador, utilizou-se o  $\text{TiO}_2$  para essa avaliação (0,1, 0,4 e 0,6 g/L), e pH do meio reacional (3,0, 5,0 e 7,4). Todas as soluções foram preparadas usando água Milli-Q.

Posteriormente a esses experimentos para verificar quais as condições mais adequadas, todos os fotocatalisadores (sistema I e sistema II) foram submetidos as reações da avaliação de atividade fotocatalítica. Foram utilizados 15mL de solução de sorbitol, previamente foram definidos tempos para coleta de amostras em 30, 60, 90 e 120 minutos. As amostras eram coletadas por meio de uma seringa instalada na parte superior da câmara fotocatalítica, sem ser necessário abrir a mesma e interromper a reação. Além dos testes fotocatalíticos com os fotocatalisadores, foram realizadas reações sob as mesmas condições sem a presença de fotocatalisador (fotólise direta) e na presença de fotocatalisador e ausência de luz, para observar, de fato, o efeito fotocatalítico na reação.

As amostras líquidas coletadas após as reações foram submetidas à filtração em filtros de membrana com porosidade de 0,45  $\mu\text{m}$  (Millipore TM), para em seguida ser injetadas em um cromatógrafo. Para a identificação e quantificação dos produtos das reações de conversão fotocatalítica do sorbitol, utilizou-se a técnica analítica de Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). O cromatógrafo utilizado estava equipado com um detector de Índice de refração (RID), uma bomba modelo ProStar 210 (Varian), injetor manual modelo 80765 (HAMILTON) com loop de 20  $\mu\text{l}$ , detector de índice de refração modelo 356 LC. A coluna cromatográfica empregada para determinação dos produtos foi a de aço inox H plus (300 mm x 7,8 mm d.i.; MetaCarb), operando nas seguintes condições: temperatura da coluna: 39 °C; a fase móvel (eluyente) foi uma solução de ácido fosfórico (pH= 2,2) com fluxo de 0,40  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . É importante ressaltar que, antes da determinação das condições aqui descritas, foram realizados vários

testes, em diferentes condições (temperatura da coluna, pH da fase móvel e fluxo), para observar em quais condições seria mais favorável a separação dos produtos formados.

Para confirmação do tempo de retenção, e identificação dos produtos formados foram injetadas soluções contendo Sorbitol, arabinose, gliceraldeído, glicolaldeído, ácido fórmico, ácido glucônico, ácido oxálico, ácido tartrônico, ácido glicólico, Tabela 2.

**Tabela 2. Padrões analíticos e solventes utilizados com os respectivos fornecedores e porcentagens em pureza.**

Reagente	Fórmula	Pureza	Origem
Sorbitol	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub>	99,9 %	Sigma-Aldrich
Ácido glucônico	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>7</sub>	45,0 %	Sigma-Aldrich
Gliceraldeído	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	99 %	Sigma-Aldrich
Glicolaldeído	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	99 %	Sigma-Aldrich
Ácido fórmico	CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	>98 %	Vetec
Ácido oxálico	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	99 %	Sigma-Aldrich
Ácido tartrônico	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>5</sub>	99 %	Sigma-Aldrich
Ácido glicólico	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	99 %	Sigma-Aldrich
Água Deionizada	H <sub>2</sub> O	-	-

Fonte: Autora, 2021.

Os produtos foram identificados por comparação com os respectivos padrões. Para a quantificação foram construídas curvas de calibração, preparadas por meio de soluções padrão, nas concentrações de 4, 40, 400, 800, 1200, 1600 e 2000 ppm. Uma vez determinado o tempo de retenção de cada produto, então as amostras obtidas após reação foram injetadas e analisadas em corridas de 30 minutos. Ao término das análises, foram realizados os cálculos de conversão, rendimento e seletividade (Equações 18, 19 e 20, respectivamente):

$$C (\%) = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100 \quad (\text{Equação 18})$$

Em que,

C (%) = conversão do sorbitol; C<sub>0</sub> = concentração inicial do sorbitol (mol/L) e C<sub>f</sub> = concentração final do sorbitol (mol/L).

O rendimento de cada produto identificado foi calculado conforme Equação 19:

$$R (\%) = \frac{C_i}{C_0} \times 100 \quad (\text{Equação 19})$$

Em que,

$R_i$  (%) = Rendimento do produto  $i$ , por exemplo,  $i$ =Arabinose ou outro produto;

$C_i$  = concentração do produto  $i$  (mol/L);

$C_0$  = concentração inicial do sorbitol.

A seletividade de cada produto foi calculada conforme Equação 20:

$$S_i (\%) = \frac{C_i}{C_i + C_{i2} + C_{i3} + C_{i4} + C_{i5}} \quad (\text{Equação 20})$$

Em que,

$S_i$  (%) = Seletividade do produto  $i$ , por exemplo,  $i$  = Arabinose ou outro produto;

$C_{i1}$ ,  $C_{i2}$ ,  $C_{i3}$ ,  $C_{i4}$ ,  $C_{i5}$  = concentração dos demais produtos (mol/L).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados estão aqui apresentados separadamente para os dois sistemas de fotocatalisadores. Primeiramente será abordado os resultados de caracterização e avaliação atividade fotocatalítica para o sistema I ( $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$ ), que foi empregado na degradação do azul de metileno, e na conversão fotocatalítica do sorbitol. Posteriormente serão apresentados os resultados das caracterizações e avaliação da eficiência fotocatalítica para o sistema II ( $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ ) que também foi avaliado nos mesmos substratos.

### 5.1 Sistema I ( $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$ )

#### 5.1.1 Difração de Raios-X (DRX)

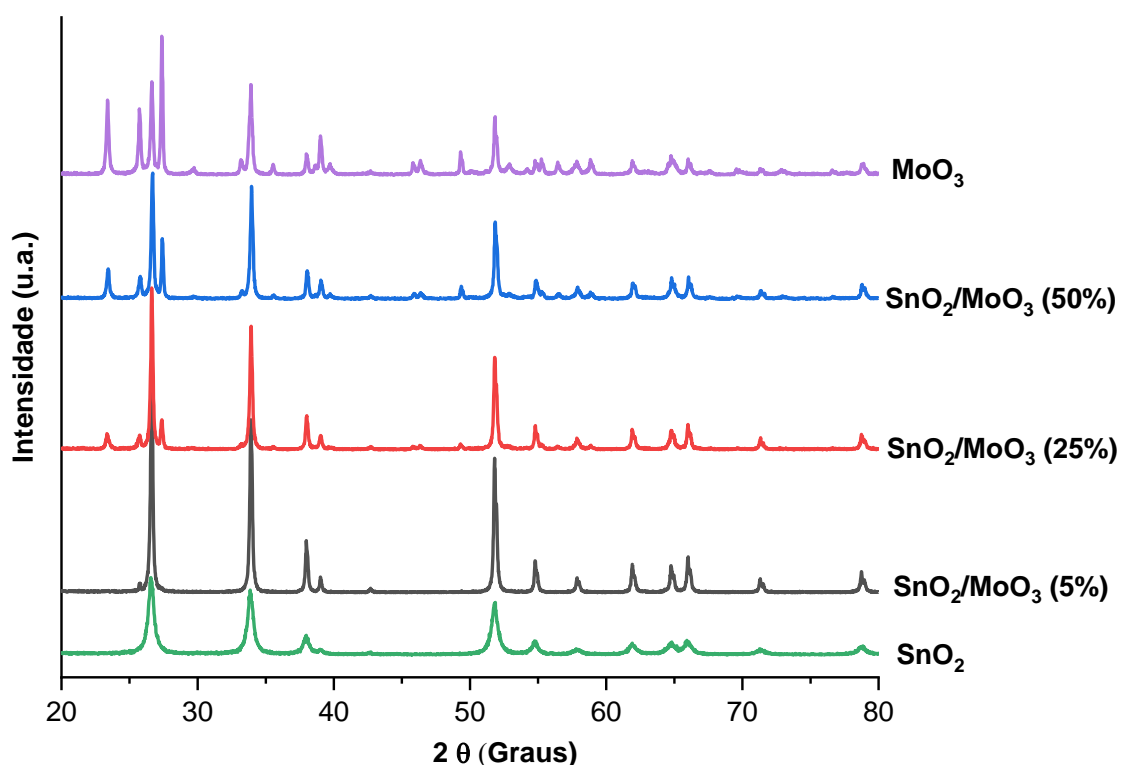
A Figura 17 apresenta os padrões DRX para  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$  e heterojunções  $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$  (5%),  $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$  (25%) e  $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$  (50%), calcinados à 550 °C por 4 horas. A partir dos resultados, é possível observar que o  $\text{SnO}_2$  apresentou fase rutilo, que é confirmada pelos planos cristalográficos (110), (201), (211), (220), (002), (310), (112), (301), (202) e (321) (JCPDS n°. 41-1445) (Dos Santos, *et al.*, 2018).

O  $\text{MoO}_3$  apresentou fase ortorrômbica de  $\alpha$ -  $\text{MoO}_3$  que é comprovada pela identificação dos planos cristalográficos (110), (040), (021), (130), (111), (060), (200) e (002) (JCPDS n° 05-0508) (Dos Santos, *et al.*, 2018; Li, *et al.*, 2015), correspondendo aos valores de  $2\theta$  de 36,16°, 39,20°, 41,27°, 43,85°, 54,4°, 56,4°, 62,87°, 69,11°, respectivamente. Ambos os óxidos apresentaram picos de alta intensidade, caracterizando a formação de um material de estrutura cristalina.

Para as heterojunções  $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$ , observou-se que não há diferença entre os padrões de difração do  $\text{SnO}_2$  e  $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$  (5%), com exceção do sinal que surge levemente em 25,6°, característico do  $\text{MoO}_3$ . Portanto, a adição de 5% de molibdênio ao  $\text{SnO}_2$  não leva o aparecimento de fases diferentes da fase rutilo tetragonal do  $\text{SnO}_2$ . Essa mesma observação foi realizada por Ivanovskaya *et al.*, (2001) e Arfaoui *et al.*, (2018). Além disso, os sinais para as heterojunções (5, 25 e 50%) foram levemente deslocados para ângulos maiores, em comparação ao  $\text{SnO}_2$ , e uma razão para isso é à intercalação em rede causada pela introdução do Mo (Chen, *et al.*, 2020; Li, *et al.*, 2018). Outra razão para esse deslocamento pode estar relacionada à diferença de raio iônico, devido à substituição de Sn (IV), com raio  $r = \sim 0.067$  nm por íons Mo (VI) com raio  $r = \sim 0.065$  nm, na rede do

SnO<sub>2</sub>. Segundo Mallesham *et al.*, (2013), esse tipo de estrutura aumenta a tensão entre as ligações e há também o aumento de defeitos nos materiais, o que pode ser benéfico para a aplicação fotocatalítica desses materiais.

**Figura 17. Difratograma de Raios-X para SnO<sub>2</sub> (comercial), MoO<sub>3</sub> e suas respectivas heterojunções: SnO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> (5%), SnO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> (25%) e SnO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> (50%).**



Fonte: Autora, 2021.

O tamanho do cristalito ( $T_c$ ) foi calculado a partir do pico de difração mais intenso [110] para SnO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> (5%), SnO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> (25%) e SnO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> (50%) e [040] para MoO<sub>3</sub>, usando a equação de Debye-Scherrer (Patterson, 1939), e os resultados são fornecidos na Tabela 2. Um aumento no tamanho do cristalito das heterojunções SnO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> pode ser observado com um aumento no teor de molibdênio (Ambriz-Peláez, *et al.*, 2019; Sarangi, *et al.*, 2018; Yousfi, *et al.*, 2000). Essa característica sugere distorções na estrutura cristalina, promovendo defeitos e buracos na rede (Kunj & Sreenivas, 2016). Conforme visto na Figura 17, em comparação ao SnO<sub>2</sub>, a largura do pico diminuiu e a intensidade do pico aumentou com a presença de MoO<sub>3</sub>. Isso indica que

o aumento da quantidade de Mo leva a uma melhor cristalinidade e o tamanho médio dos grãos também aumenta (Ansari, *et al.*, 2002; Hou, *et al.*, 2007). Os resultados mostram que todos os sólidos estudados tinham áreas de superfície relativamente baixas e o valor diminuía com o aumento de MoO<sub>3</sub> (Hou, *et al.*, 2007) (Tabela 3). Isso pode ser explicado por um aumento na agregação das partículas, que acelera o crescimento do tamanho do cristalito.

**Tabela 3: Propriedades eletrônicas e superficiais de SnO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> (5%), SnO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> (25%), SnO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> (50%).**

Fotocatalisador	T <sub>c</sub> (nm)	E <sub>g</sub> (eV)	S <sub>B.E.T.</sub>
SnO <sub>2</sub>	14,3	3,6	12,5
MoO <sub>3</sub>	42,2	2,8	4,5
SnO <sub>2</sub> /MoO <sub>3</sub> (5%)	14,3	2,8	10,6
SnO <sub>2</sub> /MoO <sub>3</sub> (25%)	37,5	2,9	9,4
SnO <sub>2</sub> /MoO <sub>3</sub> (50%)	36,8	2,7	6,1

T<sub>c</sub> = Tamanho do cristalito

S<sub>BET</sub> = Área superficial

E<sub>g</sub> = Energia de *band gap*

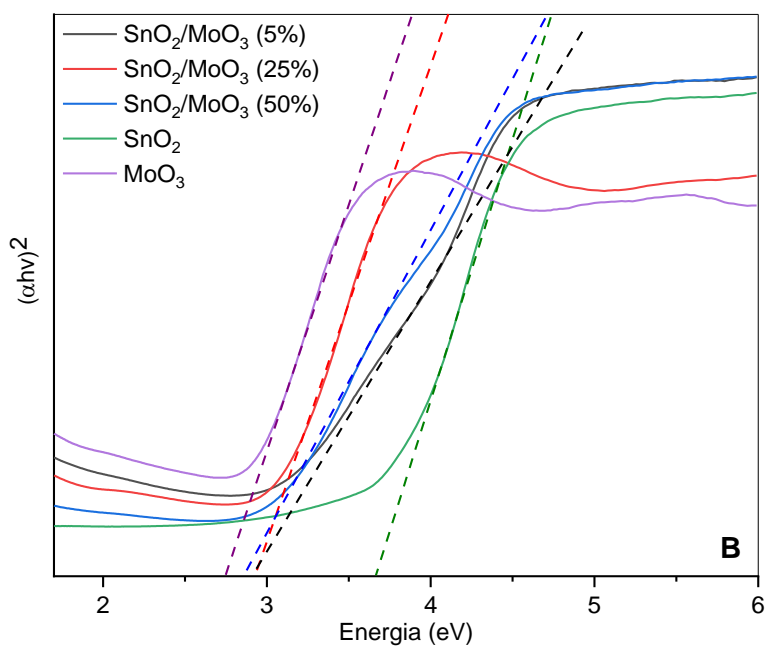
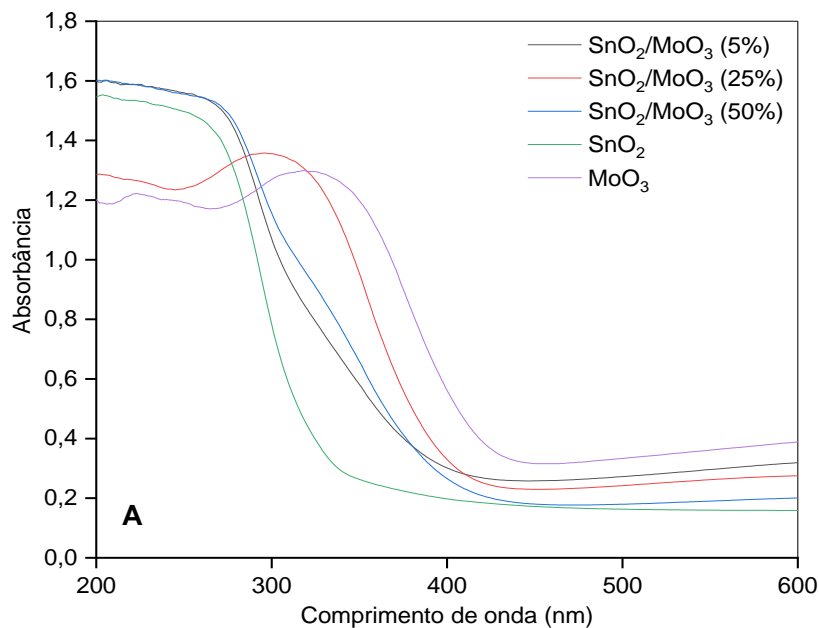
Fonte: Autora, 2021.

### 5.1.2 Espectroscopia de Refletância Difusa no Ultravioleta-visível (DRS)

Os espectros de absorção UV-vis do SnO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub> e as heterojunções com diferentes teores de Sn são apresentados na Figura 18 (A). As propriedades ópticas e eletrônicas das amostras foram calculadas usando o gráfico Tauc, obtido por meio dos espectros de absorção, Figura 18 (B). Todas as amostras mostram forte absorção abaixo de 400 nm, devido às transições eletrônicas entre bandas (Huang, *et al.*, 2015). É possível observar que o aumento do teor de MoO<sub>3</sub> levou a um deslocamento das bandas de absorção em direção à região vermelho do espectro, ou seja, um *redshift* para comprimentos de onda maiores, e isso pode ser devido à criação de níveis adicionais de energia. A energia de band gap (E<sub>g</sub>) foi determinada a partir dos espectros de absorção e usando o método Tauc, ver Tabela 3, em que uma extrapolação da região linear do gráfico  $(\alpha h\nu)^2 \times h\nu$  fornece o valor da energia do gap (Wood & Tauc, 1972; Kamarulzaman, *et al.*, 2019). Por exemplo, comparando SnO<sub>2</sub> com as heterojunções SnO<sub>2</sub>/ MoO<sub>3</sub>, a energia do gap é reduzida em ~ 0,9 eV, e isso mostra que a adição de íons de Mo causa alterações ópticas e eletrônicas (Chen, *et al.*, 2020), conforme mostrado na Tabela 3.



**Figura 18. A) Espectros de absorção UV-vis do SnO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub> e as heterojunções, B) Gráfico de Tauc para todos os fotocatalisadores.**



Fonte: Autora, 2021.

Como esperado, houve uma diminuição do band gap com o aumento do tamanho dos cristalitos, o que pode estar relacionado a dois motivos. Primeiro, devido ao efeito do confinamento quântico (Ahmed, *et al.*, 2011). O confinamento quântico leva a um

aumento do gap devido à diminuição do número de orbitais que participam da formação da BV e BC por sobreposição do orbital, portanto, para um tamanho de partícula menor, espera-se um intervalo de banda maior. Outra justificativa é que o aumento de Mo aumenta a concentração de impurezas, induzindo uma leve distorção geométrica na estrutura da rede SnO<sub>2</sub>, e nas mudanças de posições atômicas, causando uma diminuição na energia da banda (Para, *et al.*, 2016).

### 5.1.3 Espectroscopia Raman

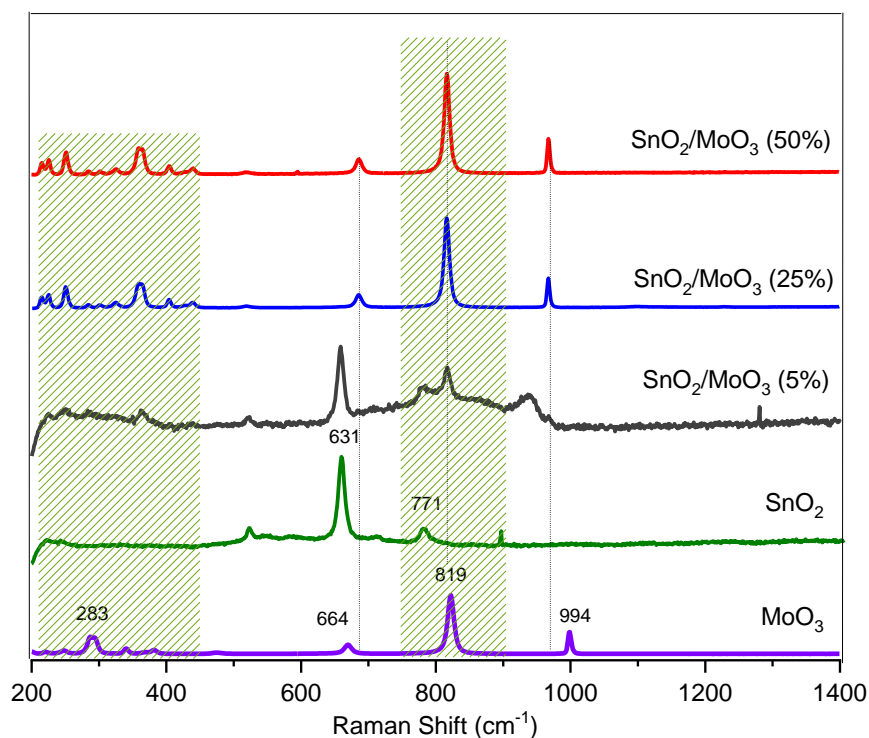
Para investigar melhor a modificação da rede cristalina, foram realizadas medidas de Espectroscopia Raman para todos os fotocatalisadores, Figura 19. Esta técnica é uma ferramenta importante para revelar os defeitos relacionados à superfície dos fotocatalisadores (Xi & Ye, 2010; Kar, *et al.*, 2010). No caso do SnO<sub>2</sub>, basicamente duas bandas são identificadas, em 631 cm<sup>-1</sup> e 771 cm<sup>-1</sup> (Lakshmi, *et al.*, 1992; Herrmann, *et al.*, 2003; Stampfl, *et al.*, 1987). O pico mais intenso observado em 631 cm<sup>-1</sup> é atribuído ao modo vibracional A1g e o pico em 771 cm<sup>-1</sup> é atribuído ao modo vibracional B2g. Ambos os modos estão associados à estrutura rutilo do SnO<sub>2</sub>, com simetria tetragonal, particularmente o modo de expansão e contração vibracional da ligação Sn-O (Wang, *et al.*, 2014; Cao, *et al.*, 2014). Picos menos pronunciados em 480 e 708 cm<sup>-1</sup> estão relacionados aos modos vibracionais Eg e B2g, respectivamente (Kaur, *et al.*, 2012).

No caso de MoO<sub>3</sub>, deve-se notar que a análise Raman é muito sensível aos modos vibracionais da estrutura, e os sinais observados em 994, 819 e 664 cm<sup>-1</sup> correspondem a α-MoO<sub>3</sub>, ou seja, a fase ortorrômbica (Arbiol, *et al.*, 2006). O sinal em 994 cm<sup>-1</sup> é atribuído à vibração da ligação Mo=O e o pico fraco em 819 cm<sup>-1</sup> é atribuído ao modo óptico Ag, associado à vibração simétrica do oxigênio duplamente conectado ao Mo, ou seja, o ν (Mo-O (3)-Mo), ligação de α-MoO<sub>3</sub> (González, *et al.*, 2018; Stencel, *et al.*, 1984), enquanto a banda em 664cm<sup>-1</sup> é atribuída ao modo óptico B2g, característica do alongamento assimétrico da ligação (Mo-O(2)-Mo)ν (González, *et al.*, 2018; Stencel, *et al.*, 1984).

Para os sistemas com heterojunções, observou-se que à medida que o teor de Mo aumentou a intensidade das bandas relacionadas ao SnO<sub>2</sub> diminuiu, como esperado, mas também o deslocamento Raman dos sinais em 994 cm<sup>-1</sup> (Mo=O) e 819 cm<sup>-1</sup> (Mo-O-Mo) foi observada (Herrmann, *et al.*, 2003; Routray, *et al.*, 2010; Yang, *et al.*, 2010). A presença desses deslocamentos indica que as distâncias e forças interatômicas entre os

átomos de Mo e O foram alteradas, e essas mudanças estão relacionadas ao aumento do teor de Mo na rede SnO<sub>2</sub>, devido à forte interação entre MoO<sub>3</sub> e SnO<sub>2</sub>. Sinais fracos em números de onda mais baixos podem ser observados para estas heterojunções, que estão associadas à deformação das ligações Mo-O e Mo=O, relacionada a defeitos superficiais nas heterojunções (Herrmann, *et al.*, 2003; Mestl & Srinivasan, 1998; Liu, *et al.*, 2009). A banda em 365 cm<sup>-1</sup> corresponde ao modo de vibração  $\delta$  de Mo=O e a banda em 337 cm<sup>-1</sup> é característica do modo óptico B1g, associado à deformação  $\delta$  (O(3)-Mo-O(3)). Dois modos de oscilação em 290 cm<sup>-1</sup> (B2g) e 280 cm<sup>-1</sup> (B3g) são típicos de conexões terminais de  $\delta$  (Mo=O) (González, *et al.*, 2018).

**Figura 19. Espectros Raman para SnO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> (5%), SnO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> (25%), SnO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> (50%).**



Fonte: Autora, 2021.

Em investigações anteriores sobre sistemas de heterojunções SnO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> a fase ortorrômbica ( $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>) começa a aparecer principalmente quando há níveis elevados de MoO<sub>3</sub> em relação ao SnO<sub>2</sub>, quando o MoO<sub>3</sub> parece estar disperso na estrutura do SnO<sub>2</sub> (Arbiol, *et al.*, 2006). Os resultados aqui apresentados estão de acordo com essa

tendência, pois os espectros Raman obtidos para SnO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> (25%) e SnO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub>(50%), com maior teor de MoO<sub>3</sub>, são muito semelhantes aos de MoO<sub>3</sub>, apresentando baixa intensidade de pico em 634 cm<sup>-1</sup> associado com SnO<sub>2</sub> (Arbiol, *et al.*, 2006). Além disso, os resultados para a área de superfície na Tabela 1 destacam uma diminuição quando o conteúdo de MoO<sub>3</sub> foi aumentado, o que também é consistente com a segregação de partículas (Arbiol, *et al.*, 2006).

#### **5.1.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier-Piridina**

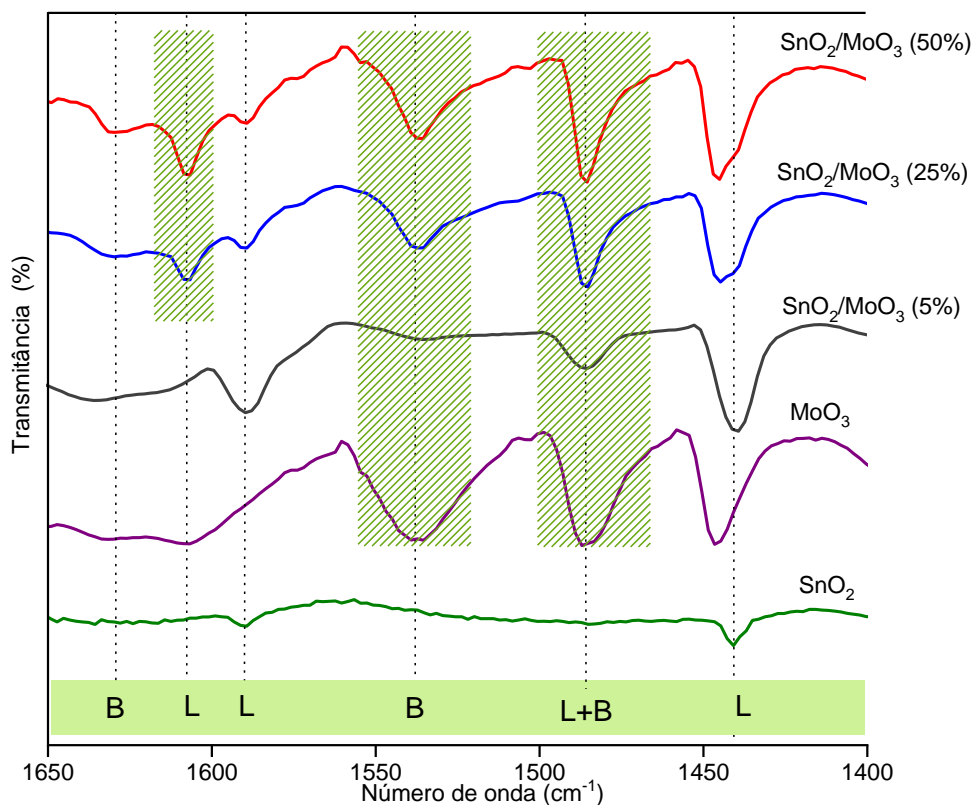
Nesse estudo, para avaliar a acidez do SnO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub> e das heterojunções SnO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> (5%), SnO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> (25%) e SnO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> (50%), os fotocatalisadores foram analisados por espectroscopia no infravermelho usando piridina como molécula sonda, Figura 20. A detecção espectroscópica por FTIR dos centros ácidos-básicos na superfície de óxidos baseia-se na observação da perturbação vibracional sofrida pela molécula-sonda quando elas adsorvem na superfície dos óxidos. A adsorção em óxidos envolve principalmente interações ácido-base. Moléculas básicas adsorvem em locais ácidos, enquanto moléculas ácidas adsorvem em locais básicos (Busca, 1988). O uso de piridina como molécula-sonda é justificado com base em sua estabilidade química em superfícies de óxidos (Parry, 1963).

Nos espectros de infravermelho descritos na Figura 20, quando a piridina é empregada, as bandas de absorção em aproximadamente 1446, 1595 e 1607 cm<sup>-1</sup> estão atribuídas a piridina ligada de forma coordenada aos sítios ácidos de Lewis, e aquelas em 1540 e 1632 cm<sup>-1</sup> estão relacionadas a piridina protonada ligada coordenadamente aos sítios ácidos de Bronsted (Uchagawkar, *et al.*, 2020; Zhang, *et al.*, 2017). A banda em 1489 cm<sup>-1</sup> é atribuída a uma combinação de sítios ácidos de Lewis e Bronsted (Uchagawkar, *et al.*, 2020; Busch, *et al.*, 2004; Noda, *et al.*, 2003; Davis, *et al.*, 1999; Gholampour, *et al.*, 2016).

O SnO<sub>2</sub> exibe bandas de absorção de intensidades fracas, independentemente do tipo de local ácido. Para o MoO<sub>3</sub> e as heterojunções, sinais mais intensos foram detectados. A partir da Figura 20, observa-se que o fato de inserir MoO<sub>3</sub> na heterojunção SnO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> induz um aumento significativo da acidez na heterojunção. É interessante notar que essa conclusão também foi alcançada anteriormente (Uchagawkar, *et al.*, 2019;

Gholampour, *et al.*, 2016). Quando o  $\text{MoO}_3$  é adicionado ao  $\text{SnO}_2$  os sítios ácidos de Brønsted são aprimorados, sendo o molibdênio um potenciador eficaz. Pode-se observar que ambos os sítios ácidos de Lewis e Bronsted aumentaram com o aumento do teor de  $\text{MoO}_3$  (Uchagawkar, *et al.*, 2019; Gholampour, *et al.*, 2016). Além disso, a maior parte destes sítios são do tipo ácido de Lewis (Uchagawkar, *et al.*, 2019). Embora o papel de tais acidez de superfície, nas reações catalíticas tenha sido bem estudado no campo da catálise convencional, os comportamentos fotoquímicos desses sítios ácidos durante a fotocatalise heterogênea ainda são menos relatados (Wang, *et al.*, 2006; Chen *et al.*, 2020). Alguns estudos mostram que a presença desses sítios ácidos é interessante para aplicações desses materiais em reações fotocatalíticas (Papp, *et al.*, 1994), pois os sítios ácidos de Lewis podem atuar como centros de adsorção para moléculas de reagentes e os sítios ácidos de Bronsted promovem a transferência de elétrons-buracos entre óxidos (Ding, *et al.*, 2020; Abdouli, *et al.*, 2020; Prabhu, *et al.*, 2014), levando a alta atividade fotocatalítica (Chen, *et al.*, 2020).

**Figura 20. Espectros de FTIR-Piridina para  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$  e as heterojunções com diferentes teores de Mo em 25 °C.**



Fonte: Autora, 2021.

González *et al.*, (2018) também relataram que o MoO<sub>3</sub> (ortorrômbico) apresenta defeitos em sua estrutura cristalina. Esses defeitos causados pela presença do MoO<sub>3</sub> na heterojunção SnO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> também pode influenciar na acidez do material (Ivanovskaya, *et al.*, 2001). Gaigneaux *et al.*, (2002), observaram em seus resultados que a presença de óxido de molibdênio em SnO<sub>2</sub> alterou seu desempenho, aumentando a acidez. Em estudos anteriores, a presença de defeitos superficiais e acidez superficial influenciaram na atividade fotocatalítica de semicondutores. De acordo com Hassan *et al.*, (2019), o aumento da acidez dos materiais aumentou a adsorção e o número de grupos hidroxilas na superfície dos fotocatalisadores, que desempenharam papel importante na atividade fotocatalítica.

Hernández-Alonso *et al.*, (2009), também relataram o desempenho dos fotocatalisadores na oxidação seletiva do ciclohexano, e estudaram a influência das propriedades superficiais. Ainda de acordo com Hernández-Alonso *et al.*, os principais fatores que parecem ter influenciado o comportamento dos materiais são, por um lado, a quantidade, a resistência e a distribuição dos sítios ácidos e, por outro, a hidrofobicidade da superfície.

A Tabela 4, apresenta a quantidade de sítios ácidos de Lewis e Brønsted, obtidos de acordo com a metodologia descrita na sessão experimental, e também a relação sítios ácidos de Lewis / Brønsted (LAS/BAS), em diferentes temperaturas.

**Tabela 4. Quantidade de sítios ácidos de Lewis e Brønsted (mmol g<sup>-1</sup>) e sua razão (LAS / BAS), em diferentes temperaturas obtidas a partir do espectro de infravermelho da piridina adsorvida nos catalisadores.**

T (°C)	Quantidade de sítios de ácido de Lewis (mmol g <sup>-1</sup> )				
	SnO <sub>2</sub>	MoO <sub>3</sub>	SnO <sub>2</sub> /MoO <sub>3</sub> (5%)	SnO <sub>2</sub> /MoO <sub>3</sub> (25%)	SnO <sub>2</sub> /MoO <sub>3</sub> (50%)
25	67	956	650	830	846
100	20	199	157	169	184
200	146	158	64	69	70
Quantidade de sítios de ácido de Brønsted (mmol g <sup>-1</sup> )					
25	nd	930	57	730	746
100	nd	210	33	139	164
200	nd	150	19	69	70
LAS/BAS ratio					
25	-	1.0	11.4	1.1	1.1
100	-	0.9	4.8	1.2	1.1

200	-	1.1	3.4	1.0	1.0
nd- nada					

Fonte: Autora, 2021.

O SnO<sub>2</sub> não apresentou valores quantitativos significativos para sítios ácidos de Lewis, e sítios ácidos de Brønsted não foram detectados. Um alto grau de acidez foi observado para MoO<sub>3</sub> com quantidades quase equivalentes de sítios ácidos de Lewis e Brønsted. Para as heterojunções SnO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub>, quando o SnO<sub>2</sub> foi modificado com Mo, as quantidades de sítios ácidos de Lewis e Brønsted aumentaram conforme o teor de molibdênio aumentou, como relatado anteriormente. É importante notar que existe uma ligeira tendência para uma maior quantidade de sítios ácidos de Lewis nas heterojunções de óxidos com maiores quantidades de Mo.

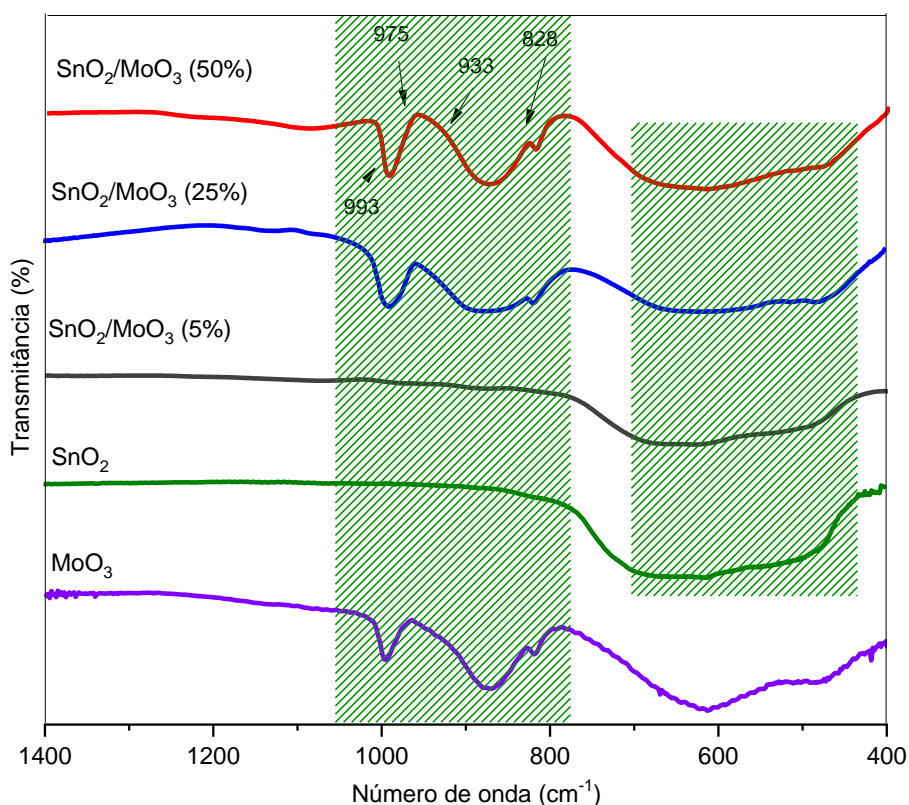
### 5.1.5 Espectroscopia de absorção na Região do Infravermelho (FTIR)

A Figura 21, apresenta os espectros de FTIR de SnO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub> e das heterojunções SnO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> (5%), SnO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> (25%) e SnO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> (50%). Para o SnO<sub>2</sub> o espectro apresenta duas bandas de absorção a 497 cm<sup>-1</sup> e 662 cm<sup>-1</sup> relacionadas ao alongamento dos grupos O-Sn-O e Sn-O, respectivamente (Orel, *et al.*, 1994). Para MoO<sub>3</sub>, as bandas em 481 e 632 cm<sup>-1</sup> estão relacionados ao alongamento das ligações O-Mo. As bandas em 880 e 993 cm<sup>-1</sup> correspondem aos grupos Mo-O-Mo (devido à presença de polimolibdatos), e alongamento das ligações Mo=O, respectivamente. A banda forte a 820 cm<sup>-1</sup> está relacionada à fase ortorrômbica do MoO<sub>3</sub>, confirmando os nossos resultados observados anteriormente nas análises de Raman e DRX. As bandas abaixo de 500 cm<sup>-1</sup> estão relacionadas aos modos de deformação de diferentes grupos químicos específicos para os dois óxidos (Desikan, *et al.*, 1992; Ivanova, *et al.*, 2007).

Para as heterojunções, foram observados sinais principais em 828, 933, 975 cm<sup>-1</sup>. A banda em 828 cm<sup>-1</sup> que apareceu nos fotocatalisadores MoO<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> (25%) e SnO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> (50%) é atribuído à vibração de alongamento de Mo-O-Mo (Herrmann, *et al.*, 2003; Yang, *et al.*, 2019; Mai, *et al.*, 2007). Os sinais de absorção de 933 e 975 cm<sup>-1</sup> são atribuídos a vibração de alongamento Mo=O (Herrmann, *et al.*, 2003; Yang, *et al.*,

2019; Haber & Lalik, 1997; Nadimicherla, *et al.*, 2015). Esses sinais não apareceram em  $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$  (5%), o que pode ser atribuído às diferenças na interação entre óxidos de molibdênio e óxidos de estanho, causadas pelos diferentes teores de  $\text{MoO}_3$ . A vibração a  $860\text{ cm}^{-1}$  pode estar associada a Mo-O-Mo (Julien, *et al.*, 1996), ou mesmo associado aos modos de alongamento Mo-O-Sn (Daturi, *et al.*, 2002).

**Figura 21. Espectros de FTIR para  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$  e as heterojunções  $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$  (5%),  $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$  (25%) e  $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$  (50%).**



Fonte: Autora, 2021.



## 5.1.6 Estudo fotocatalítico

### 5.1.6.1 Reação de fotodegradação de azul de metileno

A atividade fotocatalítica de  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$  e as heterojunções com diferentes teores de Mo, foi estudada a partir da fotodegradação do azul de metileno. O tempo total de reação foi de 130 minutos, sendo 60 minutos de adsorção (no escuro) e 70 minutos de reação na presença de irradiação UV-A. As alterações nos espectros de absorção de UV-vis, durante a fotodegradação do azul de metileno, são mostradas na Figura 22. A banda de absorbância máxima do azul de metileno ocorre em 664 nm, e essa foi usada para monitorar a fotodegradação. Assim, a diminuição em sua intensidade indica que este corante foi gradativamente degradado pela irradiação UV+ fotocatalisadores.

Os resultados apresentados na Figura 22, indicam maior eficiência fotocatalítica para  $\text{MoO}_3$  (Figura 22 (A)) e heterojunções  $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$  (Figuras 22 (C - E) em comparação com  $\text{SnO}_2$  (Figura 22 (B)). É importante considerar que este experimento foi realizado em uma configuração com lâmpadas emitindo na região do UV-A (315 a 400 nm, equivalente à faixa de 3,1 a 3,9 eV), apropriada para  $\text{SnO}_2$  ( $E_g = 3,5$  eV), uma vez que foi relatado que acima de 400 nm  $\text{SnO}_2$  tem baixa atividade fotocatalítica (Lang, *et al.*, 2016). No caso do  $\text{MoO}_3$  ( $E_g = 2,8$  eV) e das heterojunções investigadas, a fonte de luz ideal seria a luz visível (400-700 nm, equivalente à faixa de 1,77 a 3,10 eV). Porém, mesmo com uma quantidade menor de fótons atingindo a superfície desses materiais, a taxa de fotodegradação foi maior em relação ao  $\text{SnO}_2$ , conforme mostrado na Figura 22.

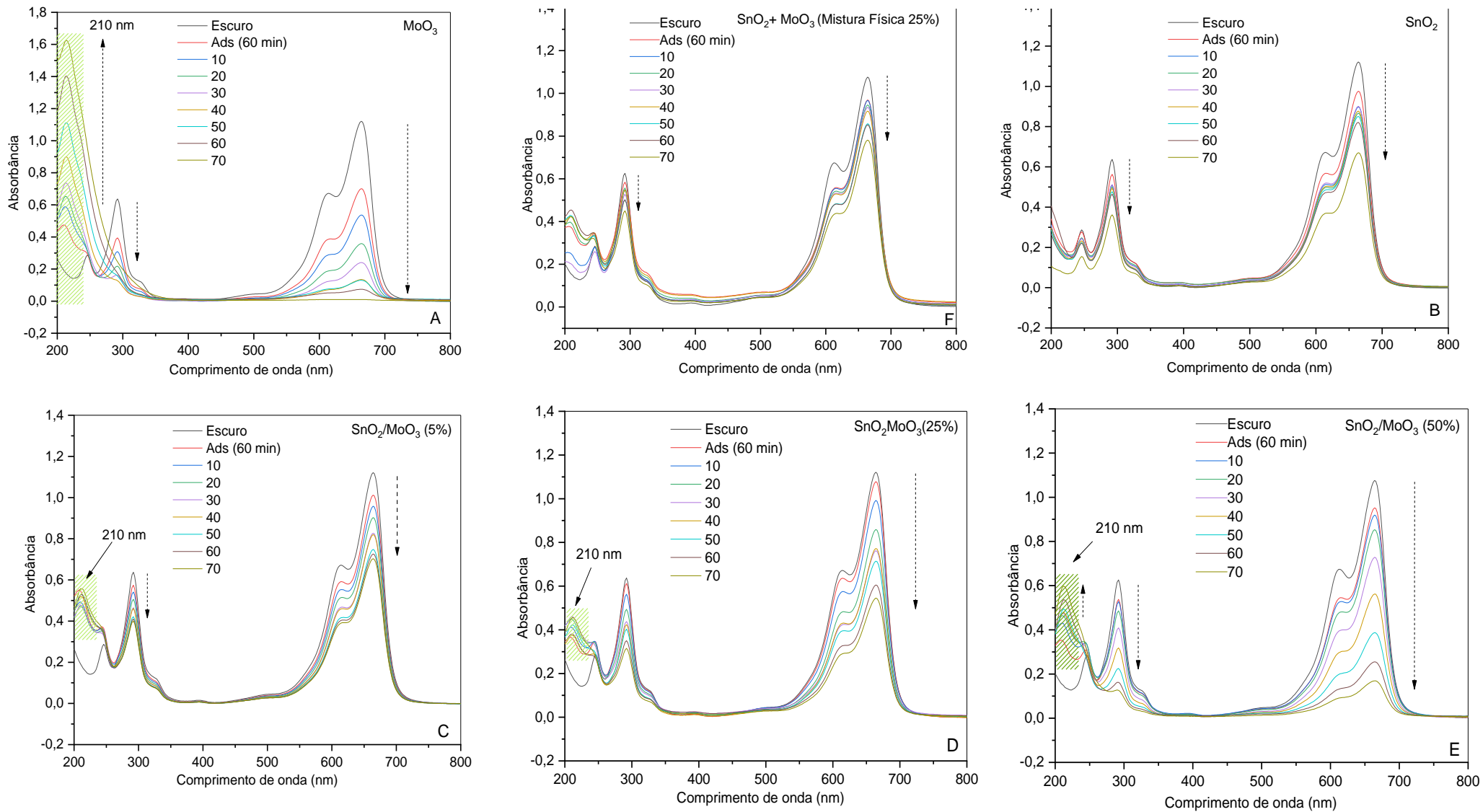
Após 70 min na presença de irradiação UV-A, os valores de eficiência fotocatalítica foram 31,9, 31,0, 49,0, 82,1 e 98,7% para  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$ (5%),  $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$  (25%),  $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$  (50 %) e  $\text{MoO}_3$ , respectivamente (Figura 23). Assim, mesmo sem as condições de irradiação adequadas, os sistemas contendo Mo mostraram-se os mais eficientes. Isso sugere que o aumento da atividade pode estar relacionado à influência do aumento da acidez superficial, uma vez que  $\text{MoO}_3$  e as heterojunções apresentaram maior quantidade de sítios ácidos de Lewis e Bronsted (Tabela 4), que atuam como centros de absorção de luz (Chen, *et al.*, 2020). Além disso, a recombinação interna pode ser menor em  $\text{MoO}_3$  e heterojunções, já que houve uma redução na energia de band gap (Ramar, *et al.*, 2019; Mohamed, *et al.*, 2019).

Sabe-se que a atividade do fotocatalisador é induzida por uma combinação de propriedades ou, em alguns casos, algumas propriedades isoladas, dependendo do

mecanismo de reação. A área superficial é uma propriedade importante, mas nossos resultados mostram que a área superficial não foi um fator determinante na atividade dos fotocatalisadores na fotodegradação do azul de metileno. Como pode ser visto na Tabela 3, o SnO<sub>2</sub> teve uma área de superfície de 12,5 m<sup>2</sup>/g, em comparação com 6,5 m<sup>2</sup>/g, para MoO<sub>3</sub>. Porém, o MoO<sub>3</sub> foi mais eficiente do que o SnO<sub>2</sub>, mostrando que a acidez superficial é um fator mais importante (nesse caso), nas reações fotocatalíticas, conforme discutido anteriormente. Propriedades de superfície, como acidez, podem contribuir para a presença de defeitos que como observado nas medidas de Raman, são resultados do aumento no teor de Mo (Yuan, *et al.*, 2019). Foi relatado anteriormente que a alta atividade fotocatalítica decorre da abundância de defeitos de deficiência de oxigênio, que desempenham um papel vital nas reações fotocatalíticas (Li, *et al.*, 2014; Jing, *et al.*, 2005). Para esclarecer melhor esta questão, uma mistura física simples de SnO<sub>2</sub> + MoO<sub>3</sub> (25%) também foi avaliada na fotodegradação do azul de metileno (Figura 22 (F)) e baixa atividade foi observada em comparação com a heterojunção correspondente (Figura 22 (D)). Esse resultado mostra a importância da metodologia de síntese aplicada para a obtenção de heterojunções com formação de defeitos, que podem afetar fortemente o comportamento fotocatalítico, conforme mencionado anteriormente.

Em geral, existem dois caminhos principais para a fotodegradação do corante azul de metileno, a N-desmetilação e a clivagem da estrutura do cromóforo (Watanabe, *et al.*, 1977; Nistico, *et al.*, 2017). O primeiro caminho geralmente mostra uma mudança no valor máximo de absorção, enquanto o segundo não altera este valor, mas causa uma diminuição na intensidade de absorção (Watanabe, *et al.*, 1977; Nistico, *et al.*, 2017). Com base nos espectros de absorbância obtidos, apenas o caminho de clivagem da estrutura cromófora foi observado para os fotocatalisadores estudados. No entanto, curiosamente, na Figura 22 (A, C, D e E) uma nova banda de absorção aparece em 210 nm para MoO<sub>3</sub> e as heterojunções SnO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> (5, 25 e 50%), sendo mais pronunciada no caso de MoO<sub>3</sub>. Esta banda não estava presente quando SnO<sub>2</sub> foi usado (Figura 22 (B)) como fotocatalisador. Esta observação foi relatada anteriormente e é atribuída às transições de transferência de carga de metal-ligante (Mo<sup>6+</sup>)-(OH) (Chithambararaj, *et al.*, 2013). Nestes espectros pode-se observar que a intensidade da banda em 210 nm aumentou gradativamente com o tempo de irradiação.

**Figura 22. Mudanças espectrais do azul de metileno mostrando fotodegradação em (A) MoO<sub>3</sub>; (B) SnO<sub>2</sub>; (C) SnO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> (5%); (D) SnO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> (25%); (E) SnO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> (50%); (F) SnO<sub>2</sub> + MoO<sub>3</sub> Mistura física (25%).**

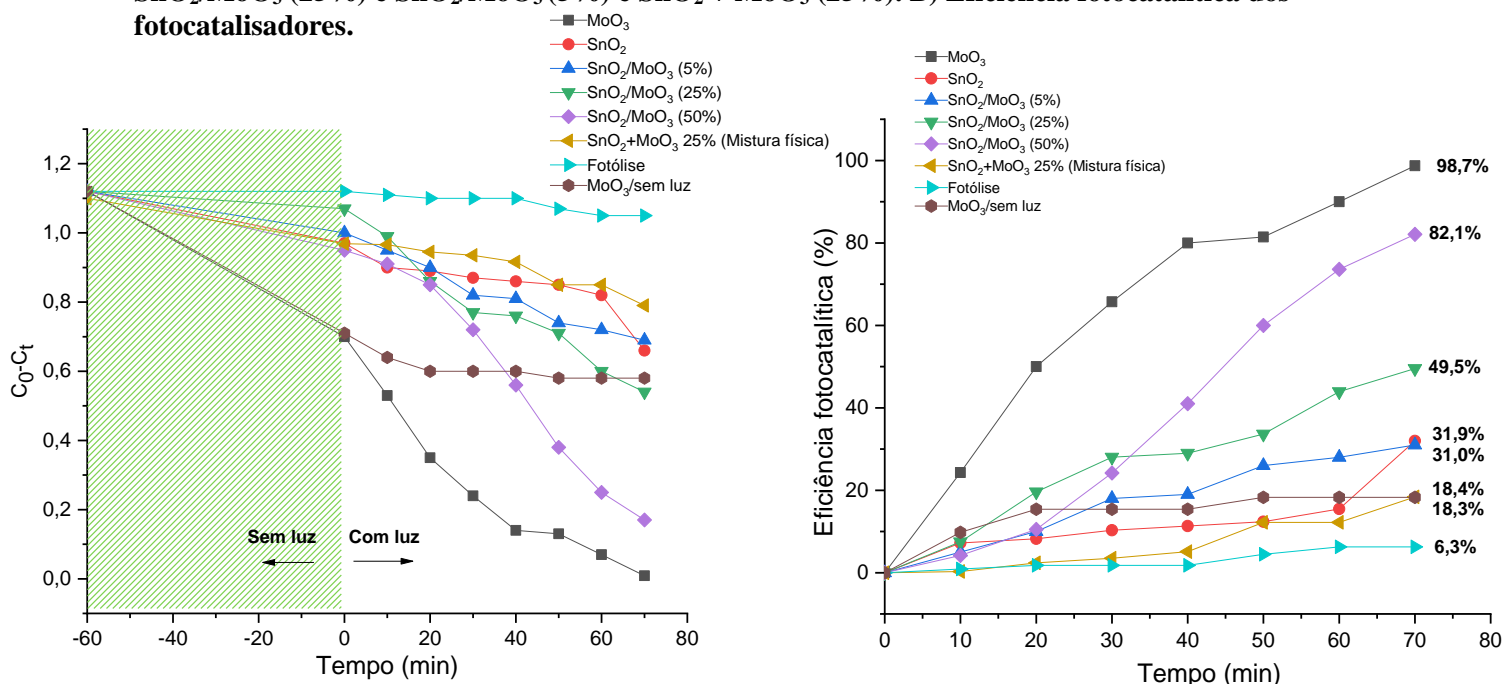


Fonte: Autora. 2021.

As observações citadas anteriormente são confirmadas pelos resultados obtidos para a fotodegradação do corante azul de metileno em função do tempo (Figura 23 (A)), calculada em relação à sua absorbância máxima (664 nm, Figura 22), na presença dos fotocatalisadores em estudo ( $\text{SnO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$  e  $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$  (5, 25 e 50%)) e sem catalisador. A Figura 23 (B) mostra as percentagens obtidas na fotodegradação do azul de metileno. A Figura 23 (A e B) mostra que também foi executada uma reação na presença do  $\text{MoO}_3$  e ausência de luz, na reação completa, ou seja, (60 min + 70min, sem luz) e nota-se no resultado que a contribuição fotocatalítica é significativa, quando compara-se  $\text{MoO}_3$  com luz e sem luz.

O experimento realizado sob irradiação UV e sem catalisador indica a ocorrência de fotólise e 6,25% de fotodegradação do azul de metileno após 70 min (Figuras 23 (B)), devido às características fotossensíveis deste corante. No caso da utilização de  $\text{SnO}_2$  e  $\text{MoO}_3$ , os valores de eficiência fotocatalítica são 31,9 e 98,7%, respectivamente. O desempenho fotocatalítico muito melhor de  $\text{MoO}_3$  em comparação com  $\text{SnO}_2$  pode ser atribuído principalmente às propriedades de superfície, como a presença de sítios ácidos, que também estavam presentes em quantidades notáveis nas heterojunções (ver discussão acima comparando  $\text{SnO}_2 + \text{MoO}_3$  (25%) (mistura física, Figura 22 (F) e heterojunção  $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$ (25%), Figura 22 (D)).

**Figura 23. A) Diminuição da concentração em função do por meio de SnO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> (5%), SnO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> (25%) e SnO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> (50%) e SnO<sub>2</sub> + MoO<sub>3</sub> (25%). B) Eficiência fotocatalítica dos fotocatalisadores.**



Fonte: Autora, 2021.

De fato, estudos anteriores mostraram a influência do menor band gap para aumentar a eficiência fotocatalítica, e para uma heterojunção nanoestruturada do tipo SnO<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub>, a junção dos semicondutores teve efeitos na estrutura química da heterojunção, com alterações nas propriedades ópticas. O aumento na concentração de SnO<sub>2</sub> resultou em uma diminuição no gap, e os materiais com um gap menor proporcionaram melhores eficiências de degradação (Rani, *et al.*, 2020).

No presente trabalho, para as heterojunções, verificou-se que a atividade fotocatalítica aumenta com o aumento do teor de MoO<sub>3</sub>, conforme já mencionado. Os resultados indicaram o melhor desempenho da atividade fotocatalítica para SnO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub>(50%), com um valor máximo de degradação de 82,1% em 70 minutos, e 49,5% e 31,0%, para SnO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> (25%) e SnO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> (5%), respectivamente, Figura 23 (B).

É importante lembrar que, além das propriedades eletrônicas, a acidez superficial desses materiais influenciou na eficiência fotocatalítica. Conforme observado e discutido anteriormente a partir dos resultados de FTIR-piridina (Tabela 4), esses materiais mostraram sítios de ácido de Lewis e Bronsted e a quantidade desses sítios é maior para

MoO<sub>3</sub> e para heterojunções com alto teor de molibdênio. Os resultados da eficiência fotocatalítica confirmam esta tendência.

A modulação dessas características em heterojunções de óxidos é essencial para tornar este sistema mais versátil para aplicações fotocatalíticas. Em investigações recentes, a relação entre a acidez superficial e a atividade fotocatalítica desses materiais foram apresentadas (Chen, *et al.*, 2020; Wang, *et al.*, 2006; Ding, *et al.*, 2020). O desempenho fotocatalítico de 2D-ZnO na fotodegradação do azul de metileno foi investigado e a atividade fotocatalítica pode ser melhorada pelo efeito sinérgico da distribuição de defeitos e sítios ácidos (Chen, *et al.*, 2020). No caso do SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/TiO<sub>2</sub>, a acidez superficial desempenha um papel importante nos processos fotocatalíticos e os sítios ácidos fortes também podem atacar os intermediários estáveis de superfície das reações fotocatalíticas, inibindo o acúmulo de espécies na superfície (Wang, *et al.*, 2006). O acoplamento de catálise superácida com fotocatalise pode alterar significativamente as vias de reações fotocatalíticas (Hernández-Alonso, *et al.*, 2009). A importância dos sítios ácidos de Bronsted também foi destacada para o desenvolvimento de fotocatalisadores mais eficientes, uma vez que sua presença aumenta a formação de radicais hidroxila (OH·) (Peng, *et al.*, 2013).

Com base nos resultados apresentados e na discussão acima, nossos resultados parecem corroborar as discussões na literatura. Embora a relação entre acidez superficial e fotocatalise heterogênea ainda não seja muito investigada, aqui é possível notar que a presença dos sítios ácidos de Lewis e Bronsted influenciou no aumento da eficiência fotocatalítica em nosso sistema. Verificou-se que as ordens de atividade fotocatalítica das amostras são MoO<sub>3</sub> > SnO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> (50%) > SnO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> (25%) > SnO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> (5%) > SnO<sub>2</sub>, de acordo com os resultados de caracterização discutidos acima, indicando que MoO<sub>3</sub> desempenha um papel ativo nas reações fotocatalíticas. O desempenho fotocatalítico melhorado das heterojunções SnO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> estudadas aqui foi principalmente devido a mudanças nas propriedades eletrônicas e de superfície devido à modificação com MoO<sub>3</sub>.

Conforme já mencionado, o MoO<sub>3</sub> atua como modulador da acidez e este comportamento influencia diretamente no desempenho fotocatalítico, conforme demonstram os resultados aqui apresentados. A possibilidade de sintetizar heterojunções exibindo características diferentes em comparação com componentes individuais abre as perspectivas no campo fotocatalítico. É importante mencionar que o teste realizado com a mistura física SnO<sub>2</sub> + MoO<sub>3</sub> (25%) apresenta resultados inferiores aos observados para

a heterojunção SnO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> (25%), Figura 22 (F), mostrando a importância de sintetizar heterojunções desses materiais.

É importante enfatizar que o MoO<sub>3</sub> apresentou uma maior eficiência fotocatalítica comparando com as heterojunções, como já discutido, a acidez superficial teve um papel fundamental nesse estudo, no entanto, os resultados aqui mostram além, sabe-se que, sendo o SnO<sub>2</sub> um semicondutor com  $E_g = 3,6$  eV, e apesar de seu grande potencial, a atividade fotocatalítica do SnO<sub>2</sub> está restrita à região ultravioleta (UV) devido ao seu amplo intervalo de banda, demonstrando que dificilmente pode remover moléculas de corantes sob condições de luz visível, pelo fato de ser incapaz de excitar um semicondutor de band gap largo como o do SnO<sub>2</sub>. Nosso estudo apresenta que é possível sintetizar materiais a base de SnO<sub>2</sub> que pode utilizar luz visível para fins fotocatalíticos, e ainda ter uma possibilidade de usar eficientemente a luz solar, aproveitando também, as propriedades do SnO<sub>2</sub>, como natureza não tóxica, e alta estabilidade ambiental.

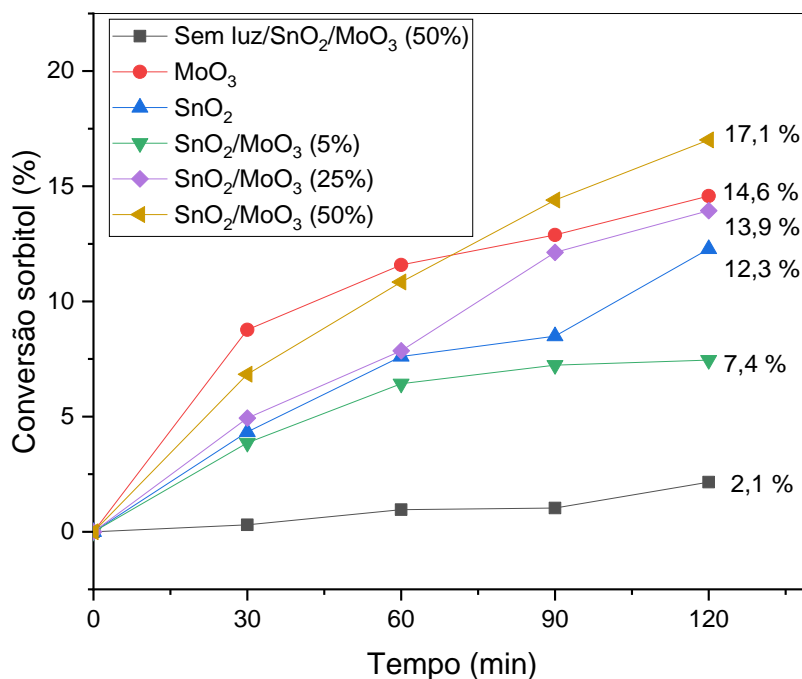
#### 5.1.6.2 Conversão fotocatalítica de sorbitol utilizando o sistema I (SnO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub>)

Experimentos preliminares foram necessários para estabelecer as melhores condições reacionais para a conversão fotocatalítica de sorbitol, e os mesmos estão apresentados no Anexo 2. É conhecido que a eficiência das reações na fotocatalise heterogênea é dependente de vários parâmetros, e o fotocatalisador utilizado nesse estudo inicial foi o TiO<sub>2</sub>, pelo fato de ser o catalisador empregado frequentemente na fotocatalise heterogênea e na maioria dos sistemas de conversão fotocatalítica de biomassa relatados na literatura (Colmenares *et al.*, 2013; Bellardita, *et al.*, 2015; Da Vià *et al.*, 2017; b-Payormhorm *et al.*, 2017). A partir desses resultados, foram escolhidas as condições aplicadas na conversão fotocatalítica de sorbitol, a saber, concentração do sorbitol de 1mM, massa de fotocatalisador de 0,004g e pH de 7,4.

O sorbitol foi convertido em produtos químicos de alto valor via fotocatalise heterogênea sob irradiação UV (solução de 1 mM de sorbitol, comprimento de onda = 365 nm, em temperatura constante de 30 °C, pH= 7,4 e 0,004 g de fotocatalisador) utilizando vários fotocatalisadores dispersos em água, sem a adição de qualquer ácido ou base. A escolha da lâmpada UV de 365 nm se deu após o conhecimento do valor estimado de *band gap* dos materiais, sabendo que essa lâmpada possui energia suficiente para promover os elétrons entre as bandas energéticas dos semicondutores em

estudo. A Figura 24 apresenta a conversão fotocatalítica do sorbitol para o sistema  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3(5\%)$ ,  $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3(25\%)$ , e  $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3(50\%)$ .

**Figura 24. Conversão do Sorbitol (1 mM) a 30 °C empregando  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3(5\%)$ ,  $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3(25\%)$ ,  $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3(50\%)$  e  $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3(50\%)$  na ausência de luz.**



Fonte: Autora, 2021.

Inicialmente, comparando os resultados dos óxidos  $\text{MoO}_3$  e  $\text{SnO}_2$ , observa-se que após 120 minutos reacionais, o  $\text{MoO}_3$  apresentou uma conversão fotocatalítica total de 14,6%, valor superior a conversão quando se utilizou o  $\text{SnO}_2$ , de 12,3%. É importante salientar que em todos tempos reacionais avaliados, o  $\text{MoO}_3$  apresentou maior eficiência. Ambos os materiais apresentam área superficiais baixas, porém o  $\text{MoO}_3$  apresenta um valor de energia de *band gap* menor quando comparado com o  $\text{SnO}_2$ , e isso pode influenciar fortemente nas propriedades eletrônicas, diminuindo as recombinações de cargas. No entanto, um segundo fator, é que a acidez apresentada pelo  $\text{MoO}_3$  pode estar conduzindo a conversão fotocatalítica, o que pode ser um parâmetro essencial para o sistema aqui estudado.

Os resultados de conversão fotocatalítica para as heterojunções foram de acordo com o esperado e estimado pelos resultados do cálculo de *band gap*, obtidos por meio da



espectroscopia de reflectância difusa, visto que SnO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub>(50%) (E<sub>g</sub>= 2,7 eV) apresentou, em 120 minutos de reação, maior conversão (17,1 %), comparando com o SnO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub>(25%) e SnO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub>(5), que apresentaram 13,9 e 7,4%, respectivamente. A presença do molibdênio provocou uma diminuição no *gap* entre as bandas energéticas, modificando a estrutura do óxido. Além disso, observou-se que o aumento do teor de molibdênio também aumentou a acidez da heterojunção. Vale ressaltar que na fotocatalise heterogênea várias propriedades podem influenciar na atividade fotocatalítica do material. A propriedades eletrônicas conduzidas pela energia de *band gap* do material é apenas um dos fatores que pode contribuir fortemente para a eficiência do processo. Nesse tipo de heterojunção, observou-se que propriedades superficiais, como a acidez do material, influenciaram fortemente nos resultados de eficiência fotocatalítica.

Para o fotocatalisador com melhor resultado na conversão fotocatalítica SnO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub>(50%), foi realizado um experimento na ausência da luz UV. Esse resultado é importante para poder afirmar a presença do efeito fotocatalítico no meio reacional. Como apresentada na Figura 24, na ausência de luz, ocorreu apenas uma conversão de 2,1%, a qual pode ser atribuída à presença de sítios ácidos, característicos desse material (DOS SANTOS, *et al.*, 2018). Esses resultados demonstram que a maior conversão obtida nos sistemas com UV + fotocatalisador, é proveniente do efeito fotocatalítico do sistema.

#### 5.1.6.4 Produtos formados na conversão fotocatalítica do sorbitol

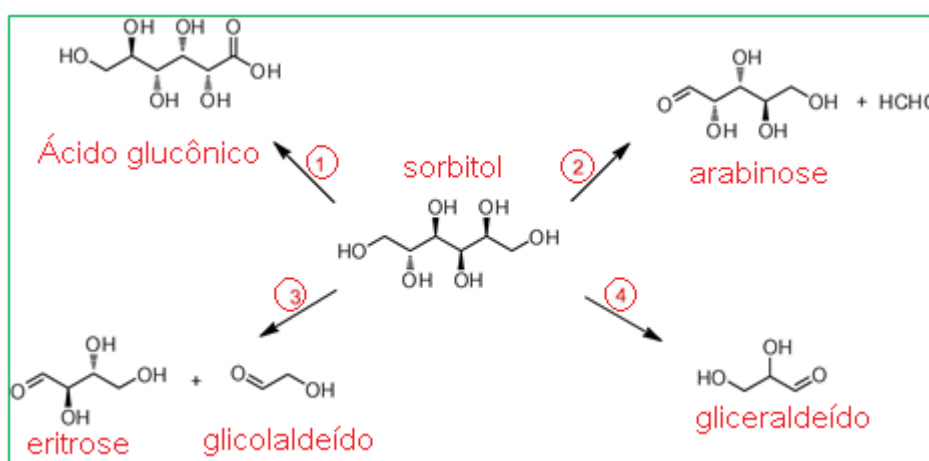
Como já mencionado, o sorbitol é considerado uma alternativa promissora e renovável que pode ser utilizada como matéria-prima para a produção de produtos químicos, tais como ácido glucônico, gliceraldeído, ácido lático, hidroxiacetona, ácido oxálico, ácido tartrônico, entre outros (Sanwald, *et al.*, 2016). Estes produtos são obtidos normalmente por meio de reações de desidratação e/ou hidratação, que podem ser catalisadas ou não. Porém, a fotocatalise heterogênea pode promover diferentes etapas de oxidação para tais produtos químicos, ocorrendo quebra de ligações C-C e descarboxilação fotocatalítica.

No âmbito deste estudo, os óxidos estudados e suas heterojunções direcionaram a conversão do sorbitol para formação de diferentes produtos, a saber, arabinose, ácido glicólico, ácido glucônico, ácido oxálico, ácido tartrônico, glicolaldeído, ácido fórmico, ácido lático e gliceraldeído.

A seguir, será apresentada uma breve introdução sobre possíveis rotas reacionais a partir da conversão fotocatalítica do sorbitol. Para facilitar as discussões dos resultados, em termos de produtos formados neste trabalho, tais dados estão divididos de acordo com seu caminho (rota) de formação.

Inicialmente, o sorbitol pode sofrer oxidação na hidroxila terminal formando ácido glucônico, e também três tipos de clivagens entre ligações C-C (C1 – C2, C2 – C3, C3 – C4) que podem dar origem a arabinose, glicolaldeído + eritrose, e gliceraldeído, Figura 25. De acordo com Chong *et al.*, (2014), isso indica que quatro vias de reações coexistem durante a conversão fotocatalítica do sorbitol.

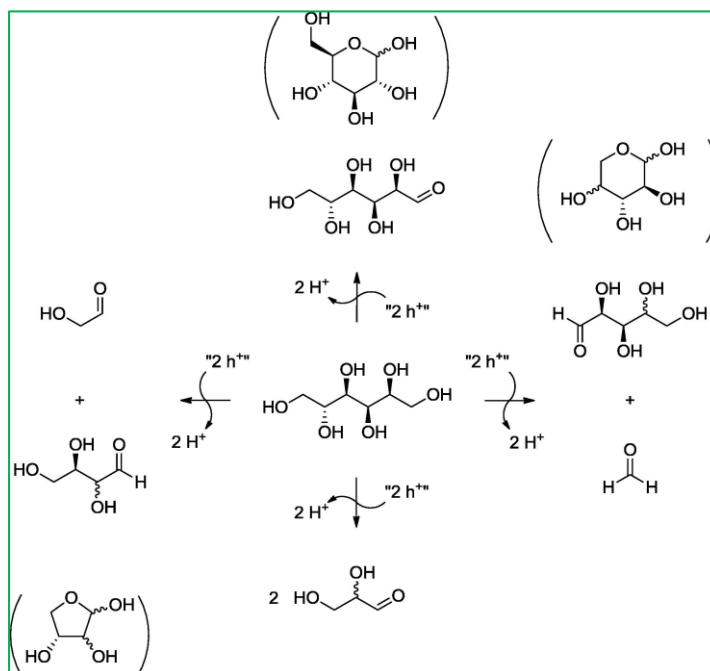
**Figura 25. Formação de produtos obtidos diretamente do sorbitol.**



Fonte: Adaptado de Chong *et al.*, (2014).

Sanwald *et al.*, (2016), também apresentou um estudo demonstrando possíveis mecanismos e rotas de oxidação de polióis (glicerol, sorbitol, arabitol) para formação de produtos, e observaram que o glicolaldeído é a espécie principal formada, acumulando-se ao longo do tempo na fase líquida, com a seletividade mais alta e quase constante com o aumento do tempo reacional. Estas observações indicam que o glicolaldeído não é formado como resultado de uma reação em cascata, mas como um produto primário do sorbitol. Assim, a conversão inicial do poliól deve ocorrer predominantemente por meio da clivagem oxidativa de uma ligação C – C interna, ou seja, a ligação C2 – C3 no sorbitol (Sanwald *et al.*, 2016), Figura 26.

**Figura 26. Produtos formados a partir do sorbitol observados por Sanwald et al., (2016).**



Fonte: Adaptado de Sanwald *et al.*, (2016).

Em 2017, uma patente publicada por R. V. Chaudhari e colaboradores, apresenta a conversão de sorbitol em ácido glicérico, tartrônico, glucônico, glucárico, oxálico e fórmico (Chaudhari, *et al.*, 2017).

Os produtos detectados a partir da conversão fotocatalítica do sorbitol nas condições reacionais aqui empregadas foram ácido glucônico, ácido oxálico, ácido tartrônico, glicolaldeído, ácido fórmico, ácido láctico e gliceraldeído. A seguir, serão apresentados os resultados em termos de seletividade e rendimento percentual dos produtos presentes no meio reacional, para cada fotocatalisador aqui investigado.

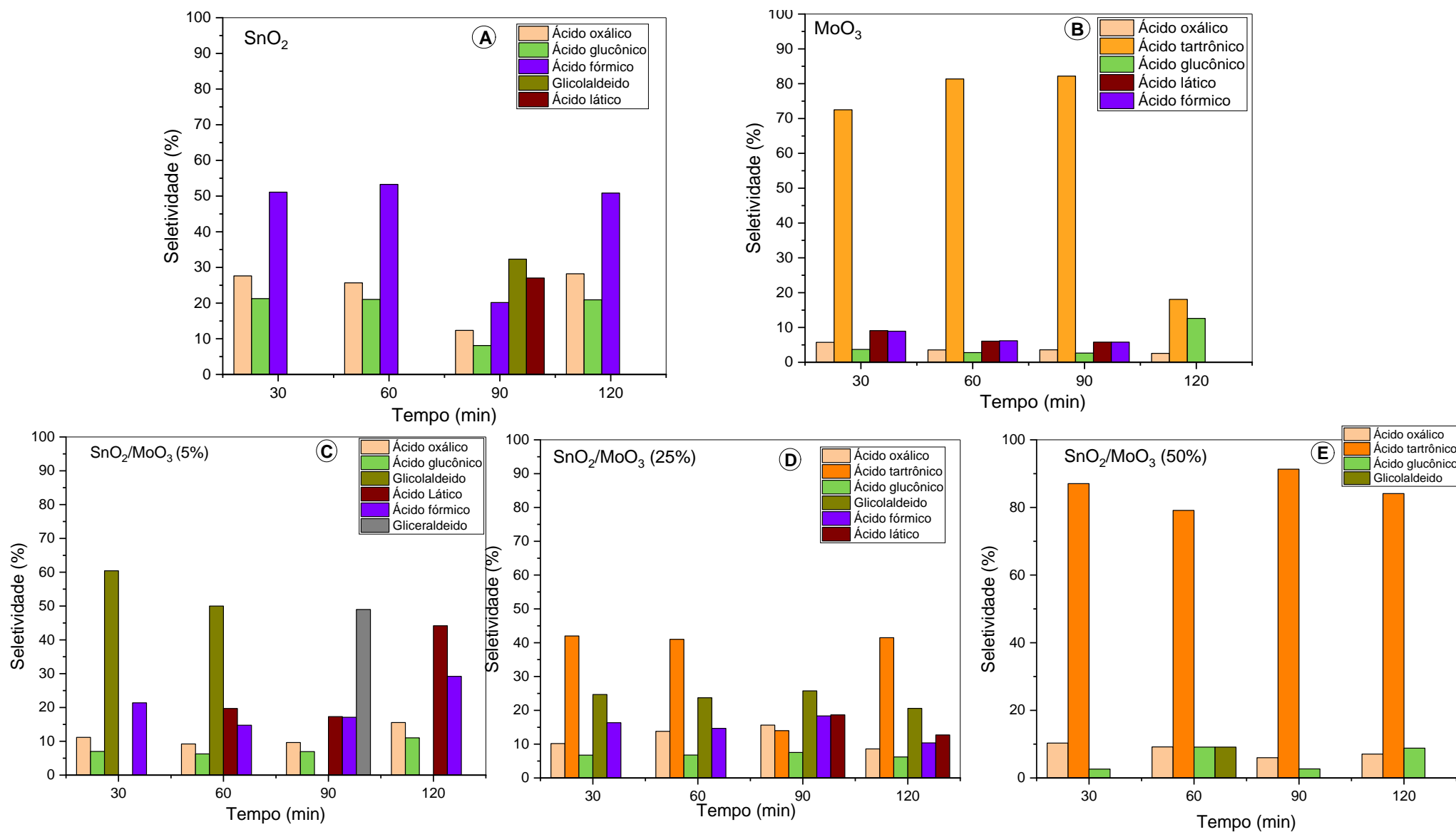
Na Figura 27, são apresentados os gráficos referentes a seletividade aos produtos obtidos na conversão fotocatalítica do sorbitol. Analisando a Figura 27 (A), pode-se observar que durante todos os tempos reacionais o SnO<sub>2</sub> foi mais seletivo aos produtos ácido glucônico (C6), formado por meio da oxidação da hidroxila terminal e também ao ácido oxálico (C2), provavelmente obtido por meio de uma clivagem de ligação C-C do sorbitol. Também é observada uma seletividade significativa para o ácido fórmico (C1), que também é formado por meio de clivagem C-C. É interessante notar que em 90 minutos reacionais, a seletividade para os três produtos citados anteriormente diminuíram consideravelmente, e identificou-se a presença de ácido láctico (C3) e glicolaldeído (C2).

Em 120 minutos, não se identificou a formação desses dois produtos, e a seletividade dos ácidos glucônico, oxálico e fórmico, novamente aumentou. Por outro lado, o  $\text{MoO}_3$  foi mais seletivo a produtos derivados da clivagem C-C, como o ácido tartrônico (C3) e uma menor seletividade foi observada para ácido oxálico (C2) e ácido glucônico (C6). A seletividade para o ácido láctico (C3) e ácido fórmico (C1) diminuiu ligeiramente, e em 120 minutos os mesmos não foram identificados. A presença do ácido glucônico indica que usando o  $\text{MoO}_3$ , ocorre a oxidação na hidroxila terminal, no entanto, a clivagem oxidativa entre C-C é um mecanismo preferencial.

Existem diversos fatores que podem afetar a atividade do fotocatalisador, tais como morfologia, área superficial específica, cristalinidade, estrutura eletrônica, entre outras. O direcionamento para a formação de determinados produtos com o uso do  $\text{SnO}_2$  pode estar relacionado com a área de superfície relativamente maior do  $\text{SnO}_2$  ( $12,5 \text{ m}^2/\text{g}$  para o  $\text{SnO}_2$  e  $4,5 \text{ m}^2/\text{g}$  para o  $\text{MoO}_3$ ), o que pode ajudar a aumentar o contato com sítios ativos e permitir a transferência mais eficiente de pares elétron-buraco gerados na superfície, aumentando a eficiência de separação dos pares elétron-buraco com melhoria da atividade fotocatalítica. Em contrapartida, quando comparamos  $\text{SnO}_2$  com o  $\text{MoO}_3$ , observa-se que  $\text{MoO}_3$  apresenta uma acidez superior ao  $\text{SnO}_2$ , e isso pode influenciar na adsorção dos produtos formados durante a reação em sítios específicos do  $\text{MoO}_3$ , influenciando no direcionamento da fotocatalise. Para o  $\text{SnO}_2$  não foram identificados sítios ácidos de Bronsted, e apenas baixas concentrações de sítios de ácido de Lewis foram detectados, indicando que este material não exibe acidez significativa. Em contraste, o  $\text{MoO}_3$  mostra o maior número de sítios ácidos (Lewis e Bronsted). No caso das heterojunções, os resultados indicam que a quantidade dos sítios ácidos aumenta de acordo com o aumento do teor molibdênio.

Para as heterojunções, é possível observar nas Figuras 27 (C, D e E) que à medida que houve aumento do teor do molibdênio, houve alteração na seletividade do sistema. É importante observar que os gráficos mostram semelhanças nos resultados entre  $\text{MoO}_3$  e  $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3(50\%)$ , e tal comportamento pode estar diretamente relacionado com a acidez superficial, já que os dois materiais apresentaram valores semelhantes de acidez.

Figura 27. Seletividade obtida por meio dos fotocatalisadores SnO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>, e suas respectivas heterojunções para produtos obtidos a partir do sorbitol.



Fonte: Autora, 2021.

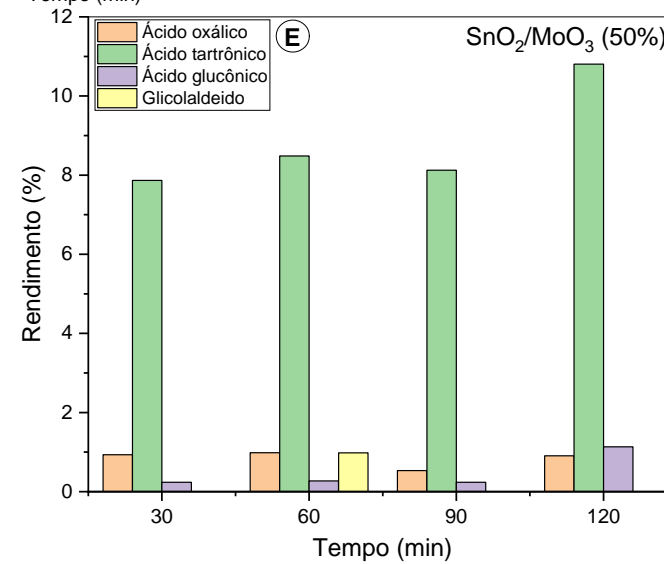
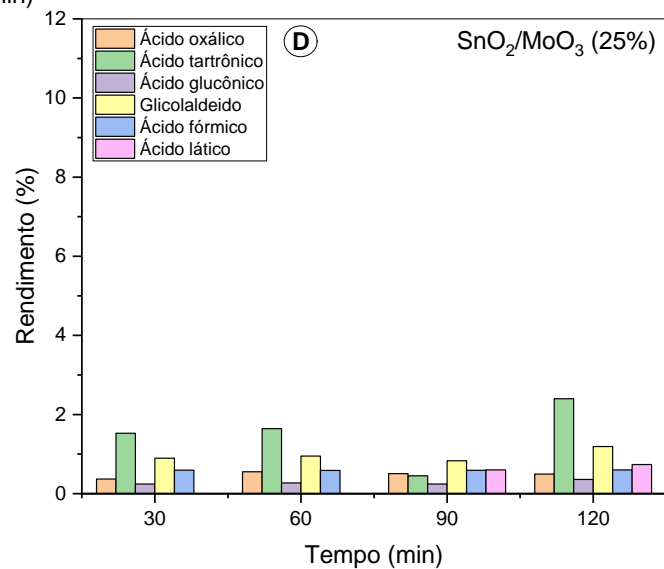
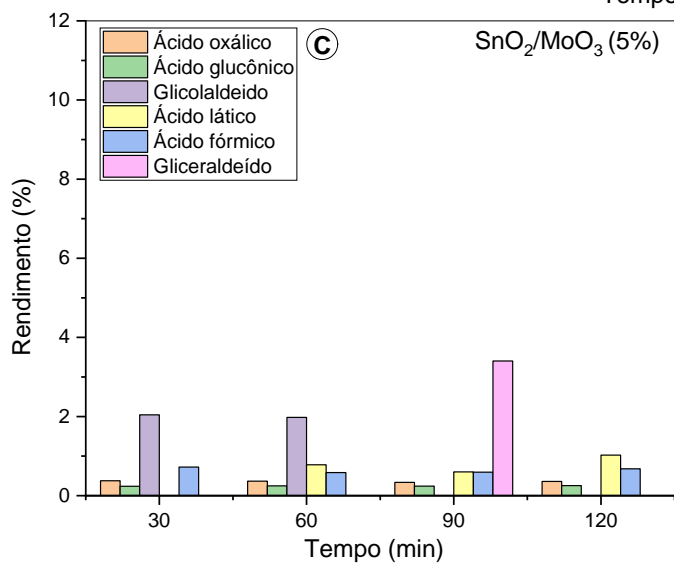
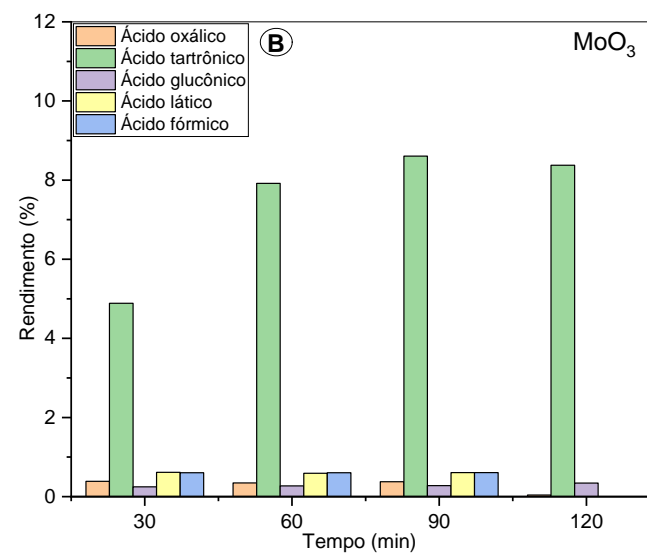
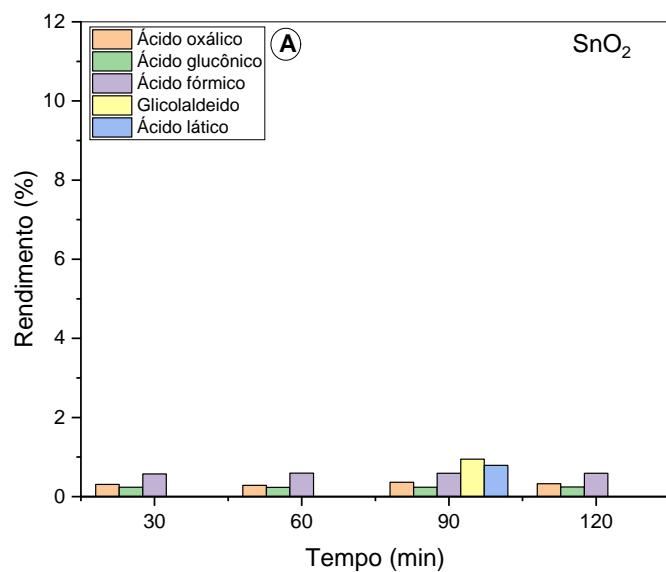
Também é possível observar uma tendência na diminuição da seletividade para o caso do  $\text{SnO}_2$  e para as heterojunções 5 e 25%, ou seja, observa-se formação de vários produtos, sem identificar seletividade significativa para determinado produto. É importante salientar que com a presença, mesmo em pequenas quantidades, de determinados produtos e com a diminuição da concentração de sorbitol, esses passam a ser consumidos também, pois também estão suscetíveis à oxidação fotocatalítica, sendo cada vez mais transformados, conforme diminui a quantidade de moléculas de sorbitol, que antes eram os alvos de oxidação. Esta reação é obviamente indesejada, o que faria necessária uma interrupção do processo (no caso de uma aplicação futura) no tempo em que se atingisse a concentração máxima de algum dos produtos de interesse. Este tempo pode ser estimado por meio do acompanhamento do rendimento, apresentado na Figura 28.

Quando utilizou-se o  $\text{SnO}_2$ , o rendimento de ácido oxálico aumentou lentamente em 90 minutos reacionais, acompanhados por uma ligeira diminuição no rendimento de ácido glucônico. Além disso, em 90 minutos identificou-se a formação de ácido láctico e glicolaldeído.

Em relação ao  $\text{MoO}_3$ , nota-se que o rendimento para o ácido tartrônico aumenta ligeiramente com o aumento do tempo reacional, havendo uma pequena estabilidade em 120 minutos de reação.

Com relação às heterojunções com diferentes teores de molibdênio, deve-se notar que a modificação causada pela presença do molibdênio aumentou a quantidade dos sítios ácidos de Brønsted e Lewis, e quando utilizou-se  $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$  (25%), já foi possível identificar um aumento no rendimento do ácido tartrônico e glicolaldeído, com ligeiro aumento de acordo com o aumento do tempo reacional, sugerindo influência dos Sn e do Mo na rota de formação, ou seja, simultaneamente ocorre clivagem C-C e oxidação da hidroxila terminal, no entanto, para as heterojunções preferencialmente ocorre clivagem C-C, já que foi observado um aumento no rendimento de produtos C2 e C3.. Quando se utilizou a heterojunção  $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3$  (50%), houve um aumento significativo do rendimento do ácido tartrônico, que pode ter sido impulsionado pela maior acidez superficial desse fotocatalisador. É de extrema importância projetar fotocatalisadores multifuncionais que possam catalisar várias reações, aumentando o rendimento de determinados produtos.

**Figura 28. Rendimento dos produtos formados para os fotocatalisadores: SnO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>, e suas respectivas heterojunções.**



Fonte: Autora, 2021.

Fazendo uma comparação em termos de conversão do sorbitol e dos produtos identificados entre os fotocatalisadores sintetizados nesse estudo ( $\text{SnO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$  e  $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3(5\%)$ ,  $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3(25\%)$  e  $\text{SnO}_2/\text{MoO}_3(50\%)$ ), apesar de se observar conversões comparáveis ao  $\text{MoO}_3$  a modificação com o  $\text{MoO}_3$  modulou a superfície das heterojunções para seletividade direcionada para determinados produtos de interesse industrial, aumentando também o rendimento final na formação dos produtos.

Sumarizando, é importante ressaltar que as investigações realizadas forneceram resultados muito promissores para a área da fotocatalise heterogênea. Demonstramos que é possível sintetizar um material fotocatalítico modificando suas propriedades superficiais, estruturais e eletrônicas. Aqui, a acidez superficial influenciou positivamente, tanto para a fotodegradação do azul de metileno, como para a conversão fotocatalítica do sorbitol. No entanto, vale ressaltar que a presença do  $\text{MoO}_3$  também modificou as heterojunções eletronicamente, o que é importante para projetar novos fotocatalisadores, já que à medida que o *band gap* diminui, menor será a taxa de recombinação interna de cargas, e melhores serão as propriedades fotocatalíticas.



## 5.2 Sistema II (TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>)

Assim como foi para o sistema I, aqui serão apresentados os resultados de caracterização do sistema II (TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> (5%), TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> (25%) e TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> (50%) e, posteriormente, serão apresentados os resultados da avaliação da atividade fotocatalítica na fotodegradação de azul de metileno e na conversão fotocatalítica de sorbitol.

### 5.2.1 Determinação do teor de estanho por Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES)

Os teores de estanho dos fotocatalisadores foram avaliados por ICP OES (Tabela 5) e os resultados indicam a presença de Sn e Ti em todas as heterojunções, confirmando a formação das mesmas.

**Tabela 5. Teores de estanho determinados por ICP OES.**

Teor de Sn (%)		
Fotocatalisador	Percentual adicional <sup>a</sup>	Obtido experimentalmente <sup>b</sup>
TiO <sub>2</sub> /SnO <sub>2</sub> (5%)	5	1,9
TiO <sub>2</sub> /SnO <sub>2</sub> (25%)	25	31,5
TiO <sub>2</sub> /SnO <sub>2</sub> (50%)	50	78,7

Nota:<sup>a</sup>percentagem em massa em função da quantidade utilizada de Sn em relação à massa do TiO<sub>2</sub> utilizada; <sup>b</sup> percentagem em massa de Sn obtida por ICP OES.

Fonte: Autora, 2021.

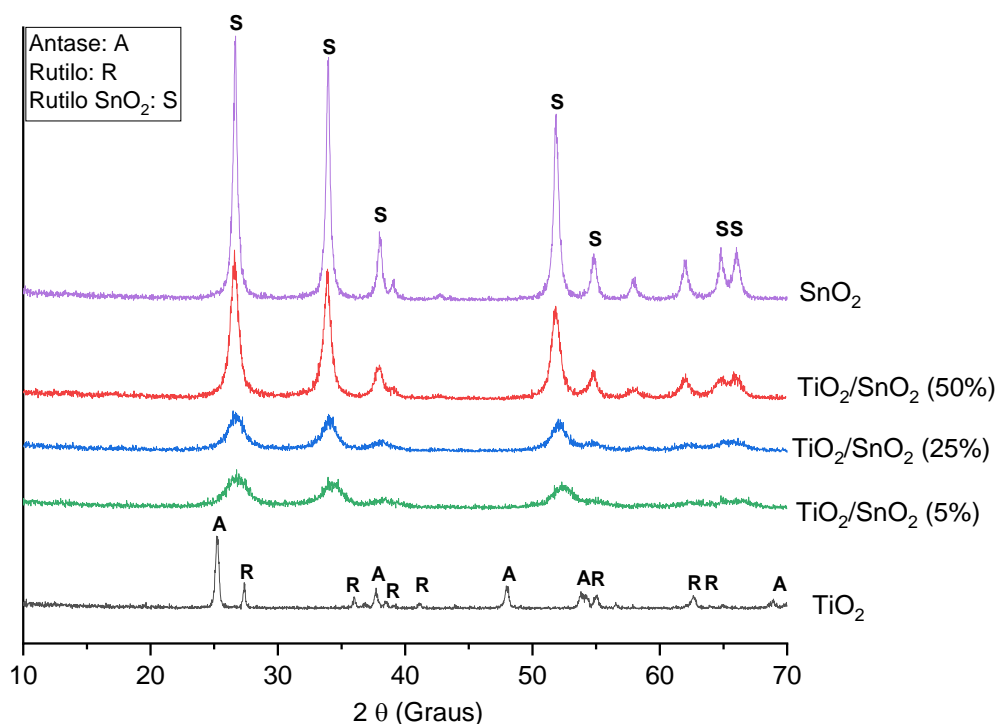
A partir da Tabela 5, observa-se uma diferença entre os valores teóricos e experimentais, o que pode estar relacionado com o método de síntese adotado, conduzindo à precipitação preferencial. Além disso, é importante salientar que durante a realização das caracterizações por ICP-OS foram observadas sérias dificuldades de abertura da amostra, apesar de terem sido usadas várias estratégias de digestão. Assim, não é possível descartar a solubilização preferencial de um dos componentes e tais teores podem não representar a verdadeira composição da amostra.

### 5.2.2 Difração de Raios-X

A Figura 29 apresenta os padrões de DRX para  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  e as heterojunções  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2(5\%)$ ,  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2(25\%)$  e  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2(50\%)$ , calcinados a  $650\text{ }^\circ\text{C}$  durante 4 horas. Para o  $\text{TiO}_2$  os resultados indicam a presença de vários picos em  $2\theta = 27,5^\circ$ ,  $36,1^\circ$ ,  $39,2^\circ$ ,  $41,4^\circ$ ,  $54,5^\circ$ ,  $62,9^\circ$  e  $64,1^\circ$ , que são indexados para os planos cristalográficos (110), (101), (200), (111), (211), (002) e (310), característicos da fase rutilo do  $\text{TiO}_2$  (JCPDS n°. 21-1276), e picos em  $2\theta = 25,3^\circ$ ,  $36,8^\circ$ ,  $37,7^\circ$ ,  $48,0^\circ$ ,  $53,8^\circ$  e  $68,6^\circ$ , que são indexados aos planos (101), (103), (004), (200), (105) e (116) característicos da fase anatase do  $\text{TiO}_2$  (JCPDS n°. 21-2172) (Jia, *et al.*, 2018). A partir dos resultados é possível observar que para o  $\text{SnO}_2$  os resultados mostraram a presença da fase rutilo tetragonal de cassiterita (JCPDS - 411445), com valores de  $2\theta$  em  $26,6^\circ$ ,  $33,9^\circ$ ,  $37,9^\circ$ ,  $39,20^\circ$ ,  $51,8^\circ$ ,  $54,7^\circ$ ,  $61,75^\circ$ ,  $64,80^\circ$ ,  $65,9^\circ$  e  $66,24^\circ$ , que correspondem aos planos (110), (101), (200), (111), (211), (220), (211), e (301), (202) e (321), (JCPDS n°. 41-1445) ((Dos Santos, *et al.*, 2018; Zhu, *et al.*, 2015; Sudrajat, *et al.*, 2020).

O padrão de difração para as heterojunções apresentam vários picos indicando a existência predominante da fase rutilo do  $\text{SnO}_2$ . Já é bem consolidado na literatura que o  $\text{SnO}_2$  apresenta uma estrutura de cassiterita (n°. 41-1445), que é semelhante ao rutilo  $\text{TiO}_2$ , pois ambos pertencem ao sistema de cristal tetragonal que possui grupo espacial  $P4_2/mnm$  e duas unidades moleculares em cada célula unitária primitiva ( $Z = 2$ ) (Abdel-Messih, *et al.*, 2013). Portanto, a adição de  $\text{Sn}^{4+}$  ao  $\text{TiO}_2$  pode contribuir para a cristalização na estrutura rutilo. Na Figura 29 observa-se que os sinais das heterojunções referentes à fase rutilo do  $\text{TiO}_2$  mudam discretamente para ângulos menores, de acordo com o aumento do teor de Sn, sugerindo uma possível substituição dos íons  $\text{Ti}^{4+}$  por íons  $\text{Sn}^{4+}$ , devido à similaridade entre a eletronegatividade e o raio iônico (raio iônico dos íons  $\text{Sn}^{4+} = 0,71\text{ \AA}$  e  $\text{Ti}^{4+} = 0,68\text{ \AA}$ ) (Hassan, *et al.*, 2018). Esse fenômeno foi observado em estudos realizados anteriormente (Hassan, *et al.*, 2018; Hwang, *et al.*, 2011; Du, *et al.*, 2013; El-Maghraby, 2010; Qianhong, *et al.*, 2010).

**Figura 29. Difratogramas de raios-X de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  (5%),  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  (25%) e  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  (50%).**



Fonte: Autora, 2021.

Resultados semelhantes foram observados por Abdel-mesih *et al.*, (2013), em que foi observado que a maior parte do  $\text{SnO}_2$  ocupa posição substitutiva na rede de óxido de titânio formando solução sólida  $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$  e outra parte é segregada no  $\text{TiO}_2$ , o que justifica a diminuição na intensidade dos sinais nas heterojunções. Ainda de acordo com Abdel-mesih e colaboradores, a diferença pequena nos raios iônicos de  $\text{Sn}^{4+}$  e  $\text{Ti}^{4+}$ , sendo o último um pouco menor, justifica a facilidade de introdução de íons  $\text{Sn}^{4+}$  em posição substitucional na rede cristalina de óxido de titânio.

Ao examinar ainda a Figura 29, pode-se notar que para as heterojunções um aumento na amplitude do pico é identificado, em comparação com os óxidos individuais, sugerindo uma redução no tamanho da partícula (Huang, *et al.*, 2015). Observa-se também que essa amplitude diminui ligeiramente com o aumento do teor de Sn. Os valores dos tamanhos de cristalito ( $T_c$ ) foram calculados usando a equação de Debye-Scherrer. Os resultados estão resumidos na Tabela 6. O tamanho do cristalito para o

TiO<sub>2</sub> é de 29,1 nm e para o SnO<sub>2</sub> é de 21,5 nm, enquanto para as heterojunções houve uma diminuição no tamanho comparando com os óxidos individuais, e um aumento no tamanho, à medida que aumentou o teor de Sn, de 5,1, 6,3 e 7,9 nm, para TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> (5%), TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> (25%) e TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> (50%), respectivamente.

A diminuição do tamanho do cristalito das heterojunções em relação aos óxidos individuais, pode ser decorrente da diferença entre a eletronegatividade e o raio iônico do íon Ti<sup>4+</sup> (0,68 Å) e aquele do íon Sn<sup>4+</sup> (0,71 Å). Esta diferença de tamanho introduziria uma distorção na estrutura da rede da fase anatase, que desempenha um papel importante em impedir o crescimento do tamanho do cristalito (Hassan, *et al.*, 2018). Para as heterojunções, o aumento do teor de Sn levou a um aumento no tamanho dos cristalitos entre as heterojunções, o que também foi confirmado por outros pesquisadores (Zeng, *et al.*, 2012). De acordo com Zeng *et al.*, (2012), esse aumento do tamanho do cristalito, com o aumento do teor de Sn, pode ser resultado de alta porcentagem de Sn que prejudicou a formação de solução sólida.

**Tabela 6: Propriedades texturais e estruturais de TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> (5%), TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> (25%) e TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> (50%).**

Fotocatalisador	T <sub>c</sub> (nm)	E <sub>g</sub> (eV)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
TiO <sub>2</sub>	29,1	3.2	46
SnO <sub>2</sub>	21,5	3.5	16
TiO <sub>2</sub> /SnO <sub>2</sub> (5%)	5,1	2.9	96
TiO <sub>2</sub> /SnO <sub>2</sub> (25%)	6,3	3.0	72
TiO <sub>2</sub> /SnO <sub>2</sub> (50%)	7,9	2.6	42

T<sub>c</sub> = Tamanho do cristalito

S<sub>BET</sub> = Área superficial

E<sub>g</sub> = Energia de *band gap*

Fonte: Autora, 2021.

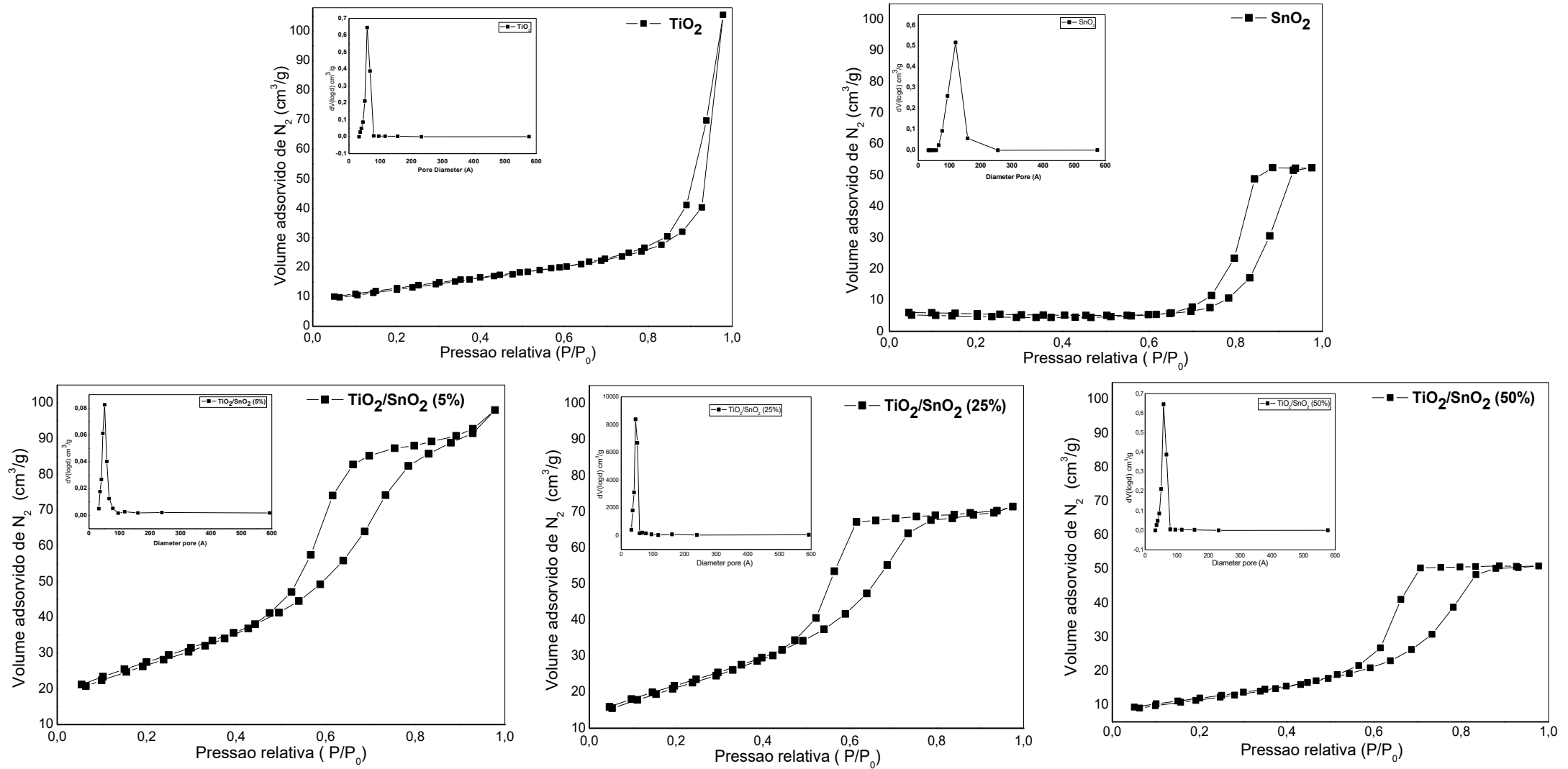
### 5.2.3 Fisissorção de Nitrogênio

As propriedades texturais dos materiais também foram avaliadas (Figura 30 e Tabela 6). Para  $\text{TiO}_2$  e identificou-se isoterma do tipo V com histerese H1 e para o  $\text{SnO}_2$  e todas as heterojunções, com diferentes níveis de Sn, as isotermas têm característica do tipo IV e histerese do tipo H2, de acordo com a classificação IUPAC, indicando a presença de materiais mesoporosos (Sing, 1985).

Os valores de área de superfície para  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SnO}_2$  são 46 e 16  $\text{m}^2/\text{g}$ , respectivamente. As heterojunções apresentaram valores de área superficial específica superiores aos óxidos individuais, uma vez que para  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  (5%),  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  (25%) e  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  (50%) foram observados 96, 78 e 42  $\text{m}^2/\text{g}$ , respectivamente. A área superficial das heterojunções foi maior do que a de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SnO}_2$  puros, o que sugere que a introdução de  $\text{SnO}_2$  melhorou a propriedade textural do  $\text{TiO}_2$  (Xu, *et al.*, 2014). Como esperado, o tamanho do cristalito exibiu uma associação inversa com a área superficial das heterojunções, pois quanto maior a área de superfície, menor o tamanho de cristalito. O aumento no teor de Sn causou uma diminuição na área superficial específica, sugerindo a ocorrência de agregação de partículas que acelera o crescimento de tamanhos de cristalitos (Oropeza, *et al.*, 2013). Esses resultados estão de acordo com os resultados de tamanho de cristalito obtidos pelo DRX, Tabela 6. Estudos realizados anteriormente por Cao *et al.*, (2017), também mostraram que o aumento no teor de Sn induziu uma diminuição na área de superfície da heterojunção  $\text{TiO}_2$ -Sn.

É importante mencionar que os valores de área superficial específica exibidos para as heterojunções sintetizadas no presente trabalho são muito promissores, visto que a área superficial tem grande influência na atividade fotocatalítica. Huang *et al.*, (2014), sintetizaram heterojunções  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  usando cinco métodos diferentes, discutindo a influência da metodologia de síntese na estrutura e no desempenho fotocatalítico. O método que proporcionou maior área superficial (82  $\text{m}^2/\text{g}$ ) foi a coprecipitação. Hassan *et al.*, (2019), também sintetizaram heterojunções de  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  pelo método sol-gel em diferentes temperaturas de calcinação, na faixa usada no presente estudo, obtendo áreas de 29,6 a 25,7  $\text{m}^2/\text{g}$  em 500 e 600 °C, respectivamente. A diminuição da área superficial com o aumento do teor de Sn, também foi observada por Hou *et al.*, (2007).

**Figura 30. Isotermas de adsorção-desorção de nitrogênio e distribuição de tamanho de poros para  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2(5\%)$ ,  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2(25\%)$  e  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2(50\%)$ .**



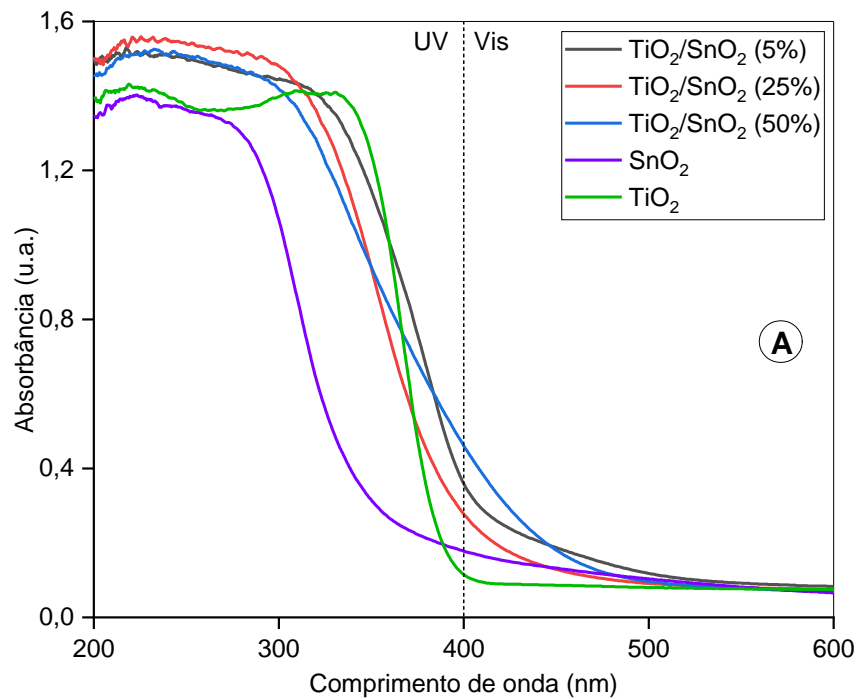
Fonte: Autora, 2021.

### 5.2.4 Espectroscopia de Refletância Difusa no Ultravioleta-Visível (DRS)

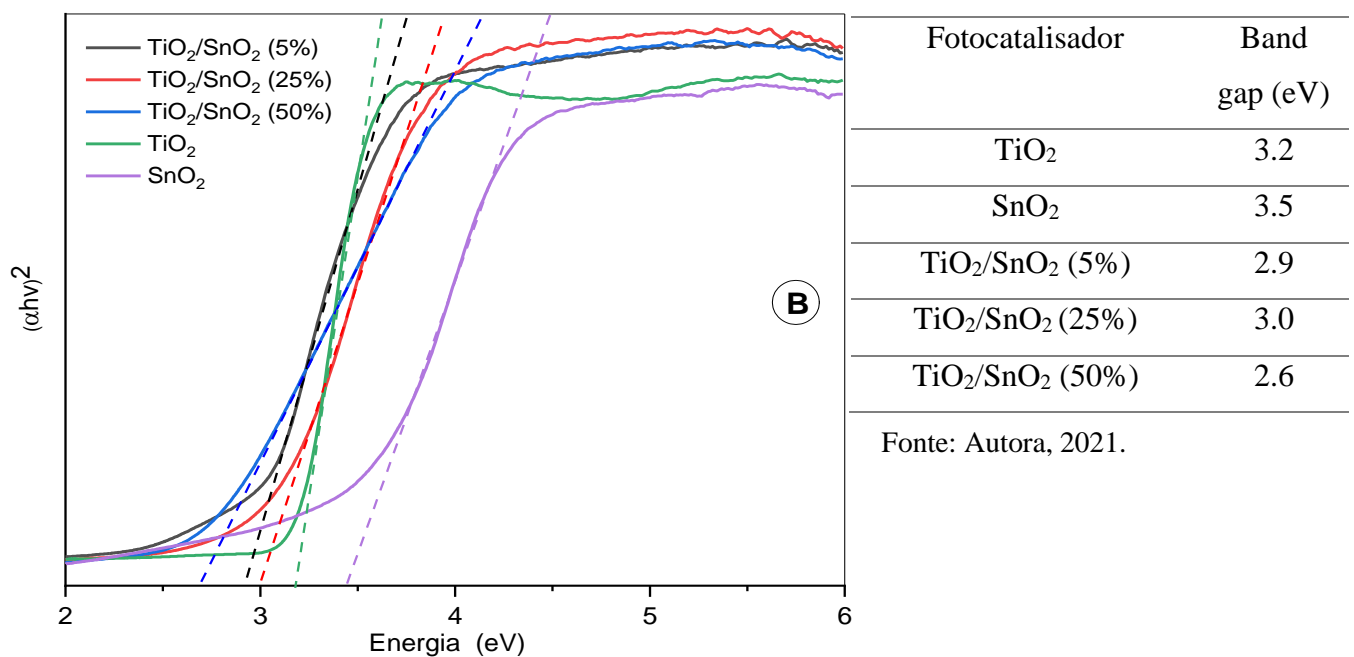
A Figura 31 (A), apresenta os espectros de UV-vis de TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> e heterojunções com diferentes teores de Sn (5, 25 e 50%). Todas as amostras apresentam uma forte absorção, abaixo de 400 nm, devido às transições eletrônicas entre a banda de valência do SnO<sub>2</sub> e a banda de condução do TiO<sub>2</sub> (Huang, *et al.*, 2015). É possível observar que o aumento no teor de SnO<sub>2</sub> levou a um deslocamento das bandas de absorção para a região do vermelho no espectro, ou seja, para comprimentos de onda maiores, e isso pode ser relacionado à criação de níveis adicionais de energia no *gap* do TiO<sub>2</sub> pela presença dos íons Sn<sup>+4</sup> (Huang, *et al.*, 2015). Para a amostra com o maior teor de Sn, TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> (50%), a absorção mais forte entre 380 nm <math>\lambda</math> <math><550\text{ nm}</math> é atribuída à fase rutilo do SnO<sub>2</sub>.

As energias do *band gap* obtidas pelo método Tauc, Figura 31 (B), são mostradas na Tabela 7. A energia do *band gap* do TiO<sub>2</sub> é 3,2 eV, enquanto as energias do *band gap* das heterojunções com teor de Sn 5, 25 e 50%, tornaram-se mais estreitas (2,9, 3,0 e 2,6 eV, respectivamente). É possível observar que tal valor diminuiu com o aumento do teor de Sn, e essa observação está diretamente relacionada com o aumento do tamanho do cristalito observado à medida que aumentou o teor dessa espécie. De acordo com Kaur *et al.*, (2018), tal observação pode ser explicada considerando o efeito de confinamento quântico, ou seja, o valor da energia de *band gap* dos semicondutores depende das propriedades físico-químicas (por exemplo, tamanho, área de superfície e fase cristalina) (May-Lozano, *et al.*, 2014; Madhusudan, *et al.*, 2003). Um menor tamanho de partícula leva à obtenção de maiores valores de *band gap* (Kaur, *et al.*, 2018). No caso do presente estudo, a diminuição na energia de *band gap* pode ser parcialmente atribuída à (i) transição de carga entre os íons Sn<sup>+4</sup> e a banda de condução do TiO<sub>2</sub> (Tangale, *et al.*, 2016), e (ii) transformação da fase anatase na fase rutilo, causando uma mudança hipsocrômica para a região vermelho do espectro (*Redshift*) (Huang, *et al.*, 2015). É importante mencionar que uma propriedade relevante para a atividade fotocatalítica de um semicondutor é sua configuração de energia entre as bandas, os fótons com energia igual ou superior ao *band gap*, promovem a formação de pares elétron-buraco, resultando no aumento da eficiência fotocatalítica (May-Lozano, *et al.*, 2014).

**Figura 31. (A) Espectros de absorção no UV-Vis (UV-DRS). (B) Gráficos de Tauc para TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> (5%), TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> (25%) e TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> (50%).**



**Tabela 7. Valores de energia de band gap para TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, e as respectivas heterojunções .com diferentes**



Fonte: Autora, 2021.

Fonte: Autora, 2021.



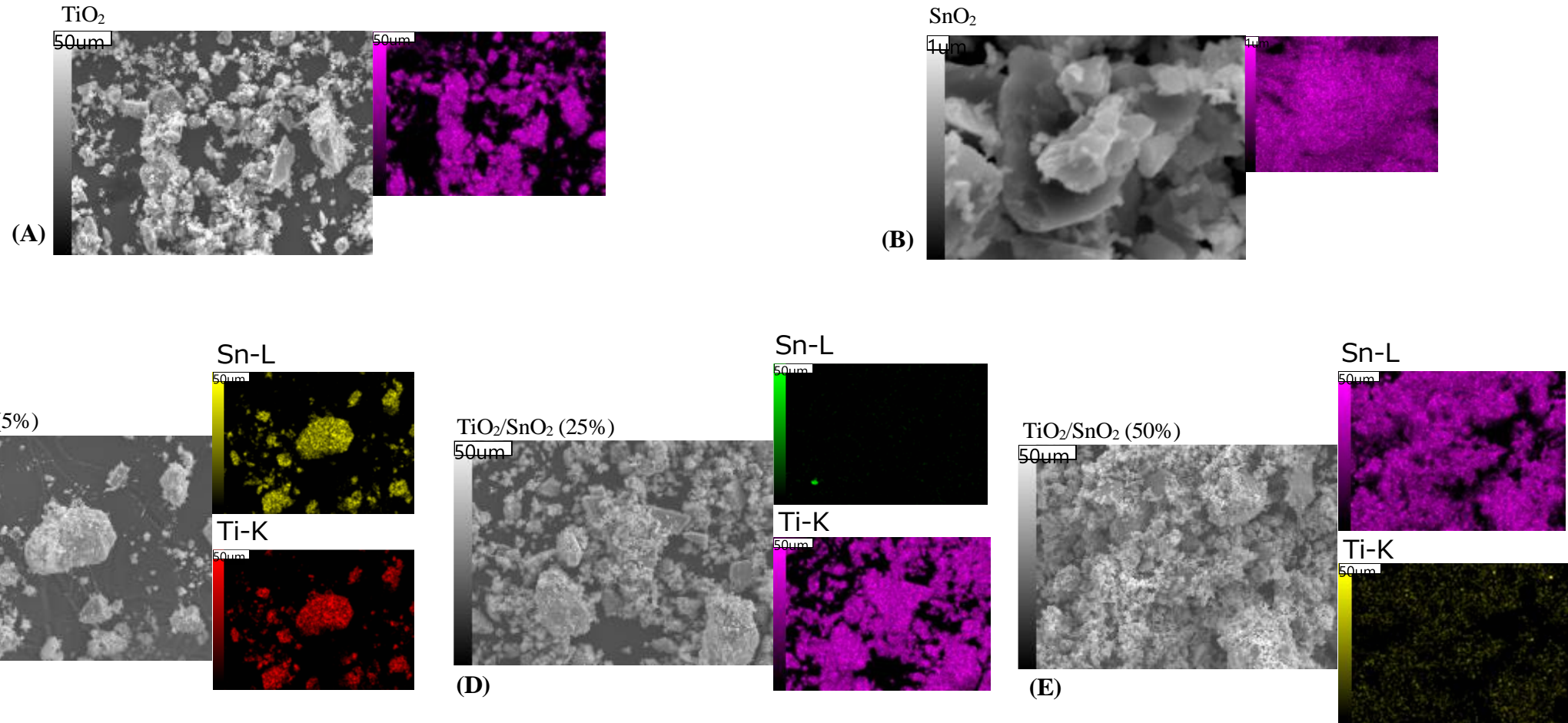
### 5.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada à Espectroscopia por Energia Dispersiva

A Microscopia Eletrônica de Varredura foi empregada para analisar as heterojunções à base de Sn-Ti em termos de sua morfologia. O mapeamento associado à distribuição de Sn e Ti nos sólidos foi fornecido por meio de MEV/EDS em diferentes regiões.

Nas imagens de microscopia eletrônica de varredura apresentadas na Figura 32, observou-se que o aumento do teor de Sn provocou mudanças texturais significativas nas heterojunções, o que também pode estar relacionado com o método de síntese adotado (Bezerra & Assaf, 2018; Liu, *et al.*, 2019). Observa-se que o aumento do teor de Sn, provocou uma agregação desse na superfície do TiO<sub>2</sub>. Esse resultado está condizente com os resultados da área superficial, em que se percebeu uma diminuição na área, com o aumento do teor de Sn. O método de coprecipitação resultou em materiais com formatos irregulares. Hassan *et al.*, (2018) também investigaram heterojunções do tipo TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>, o observaram uma agregação a partir de 20% de Sn. Ainda de acordo com Hassan e colaboradores, o teor ideal que possibilitou a dispersão uniforme de Sn, foi na heterojunção TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> (10%) (Hassan, *et al.*, 2018).

Na Figura 32 (C, D e E) é mostrado as imagens de MEV-EDS para as heterojunções. Foi possível observar nas heterojunções TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> (5%) e TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> (50%) que o Sn e o Ti encontram-se homoganeamente dispersos, indicando que a distribuição de Sn e Ti nesses fotocatalisadores está uniforme.

**Figura 32. Micrografias de Microscopia Eletrônica de Varredura e distribuição elementar (EDS) para (A),  $\text{TiO}_2$ , (B)  $\text{SnO}_2$  (C)  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ (5%), (D)  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ (25%) e (E)  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ (50%).**

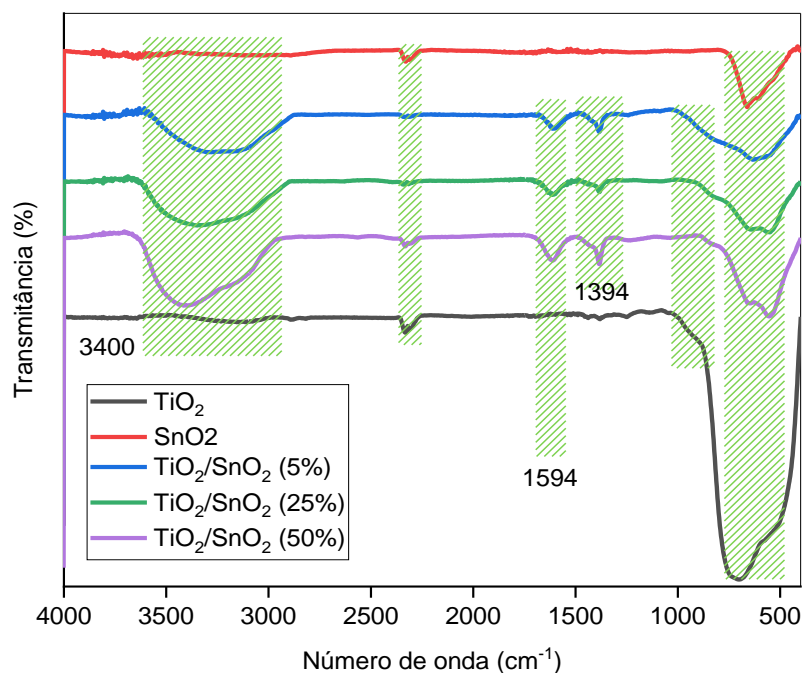


Fonte: Autora, 2021.

### 5.2.6 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier

Os espectros de FTIR são apresentados na Figura 33. Para todos os materiais, bandas largas abaixo de  $800\text{ cm}^{-1}$  estão associadas a vibrações de Ti-O, Sn-O e Ti-O-Sn; esta última no caso de heterojunções (Hassan, *et al.*, 2019). Os espectros das heterojunções exibem banda larga em  $3400\text{ cm}^{-1}$ , que pode ser atribuída à água fisicamente adsorvida na superfície dos materiais  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  (estiramento OH) (Wang, *et al.*, 2015; Abdel-Messih, *et al.*, 2013; Bagwasi, *et al.*, 2013), ou ao grupo hidroxila existente na superfície dos óxidos (Abdel-Messih, *et al.*, 2013; Hassan, *et al.*, 2018). A intensidade dessa banda diminuiu quando comparou-se as heterojunções com os óxidos  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SnO}_2$ , demonstrando assim que as heterojunções são mais hidroxiladas do que os óxidos individuais. Deve-se enfatizar a presença de duas bandas entre  $1394$  e  $1400\text{ cm}^{-1}$ , as quais podem ser atribuídas à ligação Ti-O-Sn da heterojunção (Abdel-Messih, *et al.*, 2013). Além disso, uma nova banda aparece em  $456\text{ cm}^{-1}$  devido aos modos de alongamento de  $\text{TiO}_2$  das heterojunções de  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  (Magdalane, *et al.*, 2019).

**Figura 33. Espectros de FTIR obtidos para o  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  e suas respectivas heterojunções  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  (5%),  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  (25%) e  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  (50%).**



Fonte: Autora, 2021.

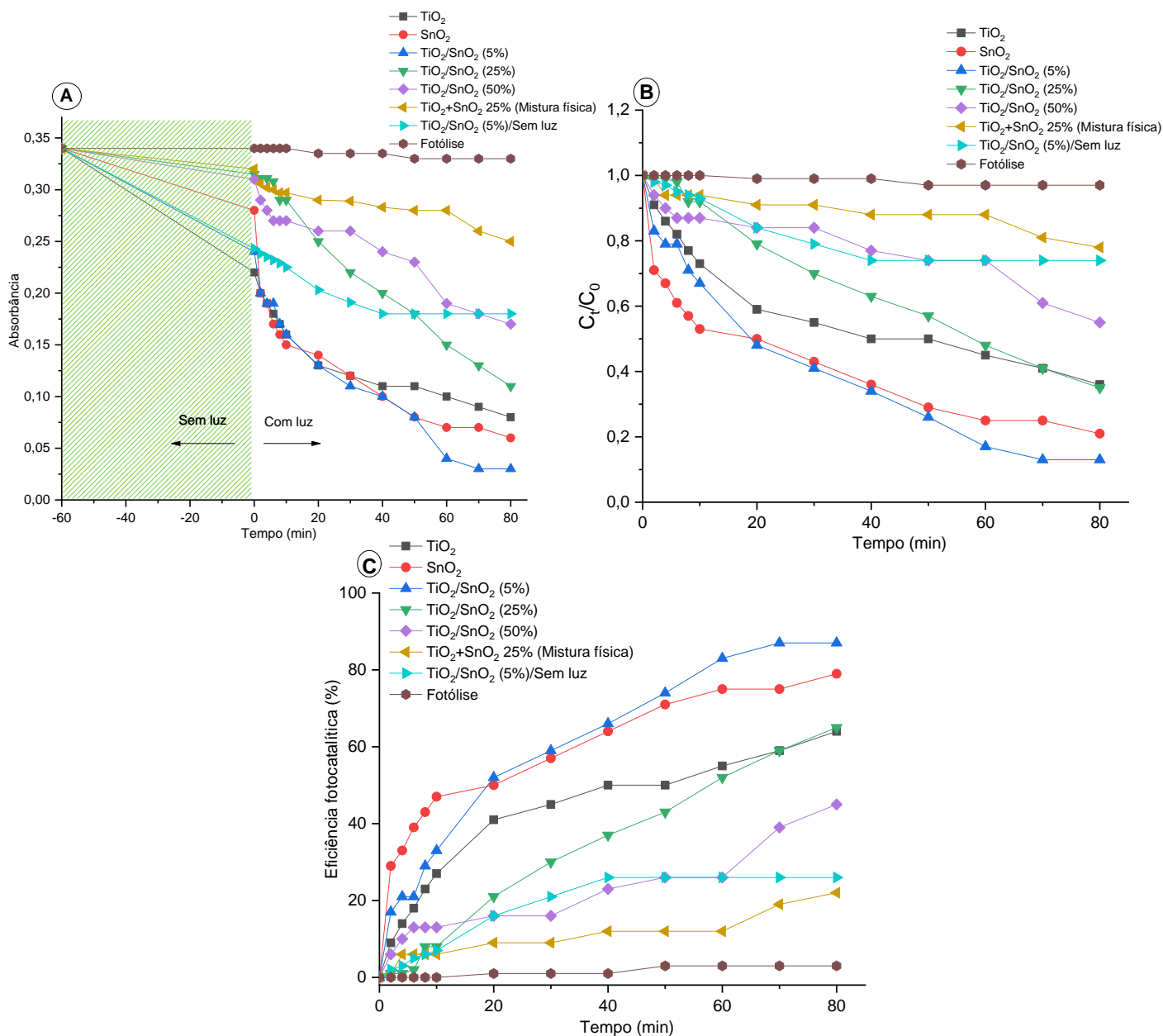
## 5.2.7 Estudos Fotocatalíticos

### 5.2.7.1 Fotodegradação de Azul de Metileno

Os fotocatalisadores  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  (5%),  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  (25%) e  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  (50%) foram avaliados na degradação fotocatalítica do corante azul de metileno sob irradiação UV (365 nm). (Ma, *et al.*, 2020).

Inicialmente, conforme mencionado na seção experimental, o equilíbrio de adsorção-dessorção do azul de metileno na superfície dos fotocatalisadores foi avaliado previamente antes das medidas fotocatalíticas. A Figura 34 (A) mostra a mudança na concentração de azul de metileno após 60 minutos no escuro, seguido por irradiação UV por mais 80 minutos. Observou-se que após os 60 minutos no escuro, a descoloração do azul de metileno na superfície de  $\text{TiO}_2$  foi superior, em comparação ao  $\text{SnO}_2$ . Em relação as heterojunções, observou-se uma tendência em diminuição da adsorção à medida que aumentou o teor de Sn. É possível notar na Figura 34 (A), que  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  (5%) exibiu uma capacidade de descoloração significativa de azul de metileno, quando comparado com  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  (25%) e  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  (50%). No final da fase de adsorção, o  $\text{TiO}_2$  e o  $\text{SnO}_2$  mostraram uma descoloração de 35,2 e 17,6%, da solução de azul de metileno, respectivamente, enquanto as heterojunções  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  (5%),  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  (25%) e  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  (50%) apresentaram 29,4, 7,4 e 8,8 % de descoloração, respectivamente. Portanto, esses resultados indicam que o comportamento de adsorção diferente, para cada catalisador, provavelmente irá induzir diferentes taxas de degradação por fotocatalise.

**Figura 34. A) Diminuição da concentração apresentando influência do tempo no escuro; B) Diminuição da concentração na presença de fotocatalisador + UV; C) Eficiência fotocatalítica para todos os fotocatalisadores.**



Fonte: Autora, 2021.

Após atingido o equilíbrio de adsorção-dessorção, em presença de radiação UV, a concentração de azul de metileno na solução diminuiu acentuadamente, com o passar do tempo, devido à sua degradação fotocatalítica na presença dos fotocatalisadores + UV, Figura 34 (B). É bem conhecido que óxidos como o  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SnO}_2$  tem algumas

desvantagens na fotocatalise heterogênea, principalmente relacionada às propriedades eletrônicas, como o largo *band gap*. A fim de investigar a influência do SnO<sub>2</sub> em heterojunções do tipo TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>, a Figura 34 (C), apresenta a eficiência fotocatalítica dos dois óxidos individuais, das suas respectivas heterojunções com diferentes teores de Sn, da influência da fotólise e testes com fotocatalisador e sem luz. Observa-se que TiO<sub>2</sub> e SnO<sub>2</sub> apresentaram eficiência fotocatalítica total de fotodegradação de 63,6 e 78,6%, respectivamente. Com o uso de SnO<sub>2</sub> observa-se uma maior diminuição na concentração de azul de metileno em relação ao TiO<sub>2</sub>, sugerindo que o desempenho fotocatalítico do SnO<sub>2</sub> pode ser atribuído principalmente, pela rápida geração de radicais oxidantes, já que mesmo considerando que a lâmpada utilizada fornece uma faixa de energia que abrange os fotocatalisadores aqui estudados, o SnO<sub>2</sub> apresenta uma energia de band gap de 3,5 eV (uma maior quantidade de fótons atende a energia desse semiconductor pela lâmpada de 365 nm, com energia ~ 3,4 eV). Já o TiO<sub>2</sub> apresentou um menor gap (3,2 eV, equivalente a 387 nm, ou seja, uma quantidade inferior de fótons atende a superfície do TiO<sub>2</sub>, nesse caso).

Para heterojunções, verificou-se que a atividade fotocatalítica diminui com o aumento do teor de Sn. Os resultados indicaram o melhor desempenho da atividade fotocatalítica para TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> (5%), com um valor máximo de fotodegradação de 87,5%, em comparação com 65,1% e 45,2%, para TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> (25%) e TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> (50%), respectivamente (Figura 34 (C)). Os resultados mostram que a fotoatividade da heterojunção TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> (5%) é superior à observada para o TiO<sub>2</sub> e SnO<sub>2</sub> puros, porém com o aumento do teor de Sn nas heterojunções TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> (25%) TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> (50%), essa tendência não é mantida. Tal comportamento pode indicar que com o aumento do teor de Sn (25 e 50%), a densidade relativa de TiO<sub>2</sub> de fase rutilo aumenta, pois observa-se praticamente o desaparecimento da fase anatase (de acordo com os resultados de DRX); vale lembrar que a fase anatase exibe maior fotoatividade do que a fase rutilo. Além disso, a diminuição da atividade fotocatalítica das heterojunções contendo 25 e 50% de Sn pode ser atribuída à presença de um excesso de íons Sn<sup>4+</sup> que levou à formação de SnO<sub>2</sub> na superfície do TiO<sub>2</sub> que, por sua vez, protege a luz incidente para chegar ao TiO<sub>2</sub> e, conseqüentemente, reduz o número de elétrons e buracos fotogerados. Espera-se que a incorporação de Sn na rede TiO<sub>2</sub> geralmente aumente a atividade fotocatalítica como resultado da formação de defeitos, deslocando a absorção para a região do visível e suprimindo a taxa de recombinação de pares elétron-lacuna (Wang *et al.*, 2011; Kadam,

*et al.*, 2017). Porém, como já discutido na literatura, uma quantidade excessiva de Sn pode induzir a recombinação dos buracos de elétrons foto gerados e resultar em menor atividade fotocatalítica do sistema formado com TiO<sub>2</sub> (Kadam, *et al.*, 2017).

Além disso, é importante lembrar as propriedades superficiais, visto que a heterojunção com menor teor de Sn (TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> (5%)) apresentou uma área superficial superior entre todos os fotocatalisadores (96 m<sup>2</sup>/g) seguida de TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> (25%) e TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> (50%), com área superficial específica de 72 m<sup>2</sup>/g e 42 m<sup>2</sup>/g. Essa tendência pode indicar que a área de superfície é um dos fatores predominantes para contribuir para o melhor desempenho fotocatalítico (Sun, *et al.*, 2006).

É importante observar que o aumento do teor de Sn pode ter causado segregação de partículas na superfície do TiO<sub>2</sub>, justificado pela tendência de aumento do tamanho do cristalito (Tabela 6), e prejudicando a atividade fotocatalítica (Hou, *et al.*, 2007). Esse resultado está de acordo com os dados apresentados por Oropeza *et al.*, (2013), que relata que a escolha de uma quantidade apropriada de SnO<sub>2</sub> a ser disperso na superfície é um parâmetro chave na otimização da atividade fotocatalítica. Uma quantidade elevada de SnO<sub>2</sub> não é suficiente para alterar a resposta fotocatalítica e limitar a recombinação do par elétron-buracos, podendo também bloquear os sítios ativos do TiO<sub>2</sub>, impedindo a penetração da luz na superfície do fotocatalisador, evitando a disponibilidade de sítios para geração de espécies oxidantes, como os radicais hidroxilas, responsáveis pela fotodegradação (Wang, *et al.*, 2017).

As mudanças espectrais do azul de metileno são apresentadas nos espectros de absorção UV-vis durante o tempo reacional de 60 minutos (escuro) + 80 minutos reacionais, Figura 35 (A-E). A variação dos espectros de absorção de azul de metileno apresenta duas vias mecanísticas já relatadas na literatura. Como pode ser visto, para TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> (5%), a banda de absorção característica do azul de metileno (664 nm) diminuiu rapidamente, simultaneamente com um deslocamento hipsocrômico no máximo de absorção de 664 para 610, 623 e 612 nm, respectivamente. Enquanto para TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> (25%) e TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> (50%), houve apenas uma diminuição na banda de absorção. É importante mencionar que, a diminuição acentuada na absorção máxima é resultado da clivagem do cromóforo, enquanto o deslocamento da banda principal está relacionado a um mecanismo de N-desmetilação, pois o azul de metileno é considerado completamente N-desmetilado quando o deslocamento do máximo de absorção se desloca de 664 para 601 nm (Zaied, *et al.*, 2011). Estudos apresentados por Kim *et al.*, (2010) mostraram uma proposta da via de degradação fotocatalítica do azul de metileno ( $\lambda$

principal = 648 nm (tetra-N-metil) em suspensões aquosas de F-TiO<sub>2</sub> (modificação por Fluoreação) irradiadas com UV, e identificaram que os subprodutos formados pela n-desmetilação durante a fotodegradação são, azure B (tri-N-metil), azure A (di-N-metil), azure C (mono-N-metil) e tionina (completamente desmetilado), e são caracterizados com bandas no UV nas seguintes faixas ( $\lambda = 648-655$  nm,  $\lambda = 620-634$  nm,  $\lambda = 608-612$  nm e  $\lambda = 602$  nm (Kim, *et al.*, 2010). Zaied *et al.*, (2011) encontraram a presença de produtos intermediários de reação como sendo azure B, azure A, azure C e tionina durante a fotodegradação de azul de metileno usando óxido de manganês e a característica correspondente ao comprimento de onda no UV-vis ( $\lambda_{max}$ ) foi identificado como 628, 638, 618 e 601 nm, respectivamente ((Zaied, *et al.*, 2011; Zhou, *et al.*, 2019; Atique Ullah, *et al.*, 2017; Calzada, *et al.*, 2019).

Para o TiO<sub>2</sub>, Figura 35 (A), considerando esse deslocamento da banda de absorção principal, os produtos foram identificados de acordo com estudos anteriores de Calzada, *et al.*, 2019 e Kim *et al.*, (2010). Aos 20 minutos de irradiação, o deslocamento começa a ser pronunciado e uma mudança espectral é observada de 664 a 635 nm, indicando a formação de azure B. Aos 40 minutos de irradiação a banda de absorção é deslocada em 623 nm, característica do azure A e aos 70 minutos de irradiação o comprimento de onda muda para 610 nm, característico do azure C (Calzada, *et al.*, 2019). A queda acentuada na absorção máxima resulta da clivagem na estrutura do cromóforo, enquanto o deslocamento da banda em 664 nm para 635, 623 e 610 nm, é associado ao mecanismo de desmetilação de grupos auxocromos do azul de metileno, que produzem os corantes desmetilados (Azure A, Azure B e Azure C). Aqui, é interessante destacar que a eficiência na N-desmetilação para o TiO<sub>2</sub>, foi superior ao já obtido na literatura, como no estudo feito por Zhang e colaboradores, os quais usaram TiO<sub>2</sub> com fase mista (presença de anatase e rutilo), com área superficial de 50 m<sup>2</sup>/g e o deslocamento hipsocrômico que caracteriza a formação dos intermediários aqui citados, não foi acentuado (Zhang, *et al.*, 2001).

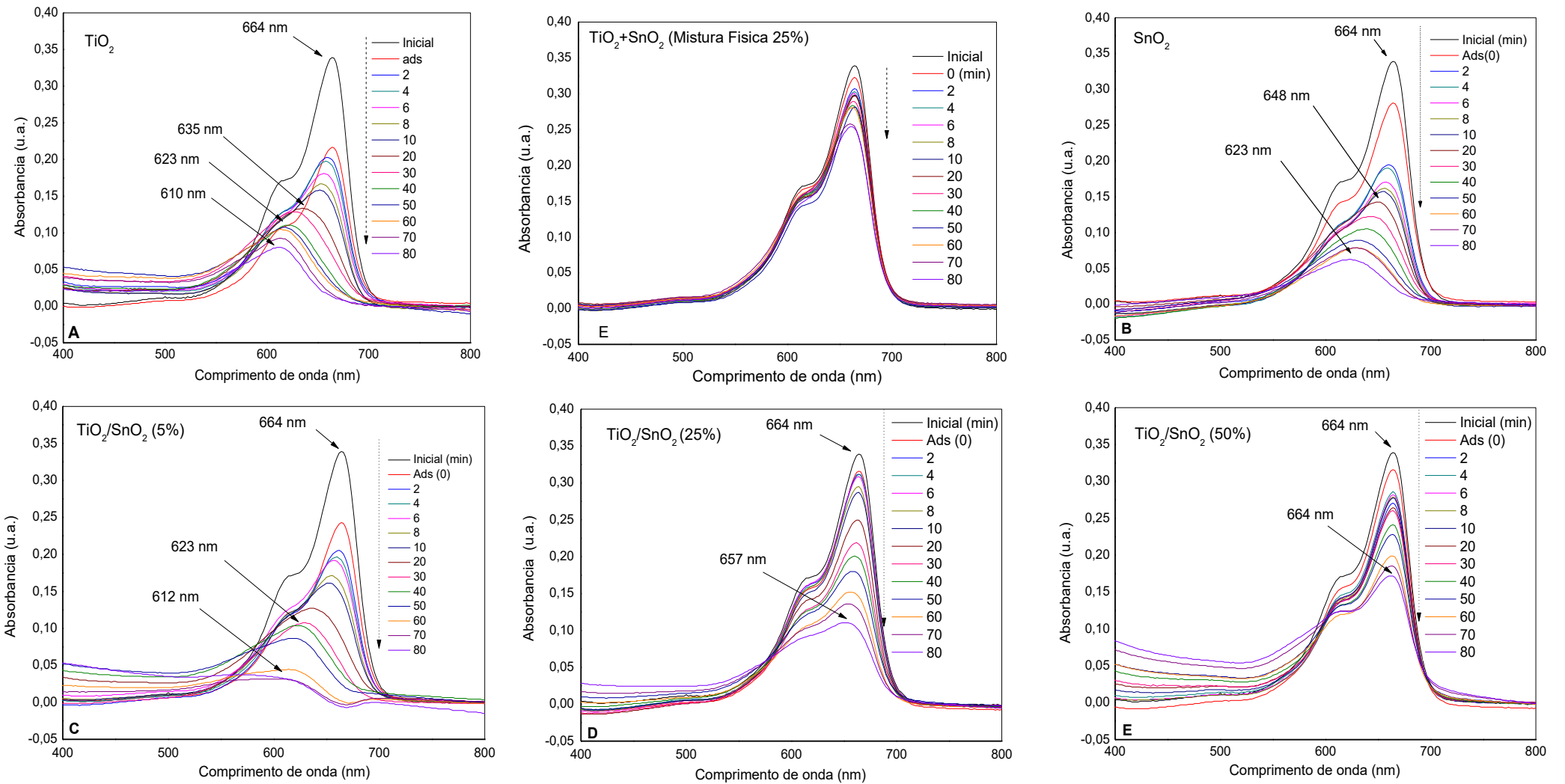
No caso do SnO<sub>2</sub>, Figura 35 (B), apenas aos 80 minutos de irradiação é observado um deslocamento de 664 nm para 623 nm, indicando a presença apenas dos intermediários azure A e azure B. Assim, concluiu-se que o processo de desmetilação do azul de metileno sob irradiação UV na presença de SnO<sub>2</sub> não foi o mecanismo predominante durante a reação, indicando que a clivagem do cromóforo predominou. O TiO<sub>2</sub> se mostrou mais eficiente na N-desmetilação que caracteriza a formação de subprodutos incolores do azul de metileno, confirmando não só a clivagem do cromóforo,



mas também a n-desmetilação total do azul de metileno, indicando que a maior área superficial influenciou no mecanismo de n-desmetilação. Estudos realizados por Ulyankina *et al.*, (2019), mostra a capacidade de uma heterojunção SnO-SnO<sub>2</sub> na N-desmetilação do azul de metileno para a formação de intermediários. Também é importante mencionar que o fotocatalisador de SnO<sub>2</sub> possui a maior energia de *band gap* (3,5 eV). Isso pode indicar o maior aproveitamento de fótons no sistema irradiado por luz UV-365 nm, e nesse caso, houve uma geração mais rápida de radicais hidroxilas, o que provavelmente provocou com mais eficiência a clivagem do cromóforo. No caso do TiO<sub>2</sub>, pode ter havido a formação de uma baixa concentração de espécies ativas (radicais OH.), o que não permitiu uma maior clivagem do cromóforo no sistema em estudo, o que explica o menor percentual de fotodegradação (65,1%) em relação ao SnO<sub>2</sub> (78,6%).

Em relação às heterojunções, deve-se notar que o aumento do teor de Sn em TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> (5%), Figura 35 (C), causou uma acentuada clivagem do cromóforo, caracterizada pela diminuição gradual da banda de absorção ( $\lambda_{\max} = 664$  nm), e também observou-se desvios da banda de absorção máxima, que foi encontrada em  $\lambda_{\max} = 664$  nm no estágio inicial (ou seja, antes da fotocatalise), para a região azul do espectro, especificamente em 610 nm como mostrado na Figura 35 (C), característico da N-desmetilação gradual do azul de metileno. É importante destacar que o aumento do teor de Sn, provocou uma diminuição na N-desmetilação, pois a Figura 35 (D), mostra que para a heterojunção TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> (25%), houve apenas a identificação de um pequeno deslocamento hipsocrômico registrado em 657 nm, não sendo considerada a formação de nenhum intermediário. Em contrapartida, a clivagem do cromóforo foi observada para TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> (25%), quando registrou uma eficiência de 65,0 % de fotodegradação, levando em consideração a diminuição da banda principal monitorada em 664 nm. Quando se avaliou a heterojunção com maior teor de Sn, ou seja, TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> (50%), não foi possível identificar nenhum deslocamento hipsocrômico, o que indica que o processo de fotodegradação não é acompanhado por N-desmetilação de azul de metileno para gerar intermediários. Para essa última heterojunção, foi observada a clivagem do cromóforo, porém inferior a todos os fotocatalisadores nesse estudo, com 45,0 % de eficiência fotocatalítica.

**Figura 35. Mudanças espectrais do azul de metileno mostrando fotodegradação em (A)  $\text{TiO}_2$ ; (B)  $\text{SnO}_2$ ; (C)  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  (5%); (D)  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  (25%); (E)  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  (50%); (F)  $\text{TiO}_2 + \text{SnO}_2$  Mistura física (25%).**



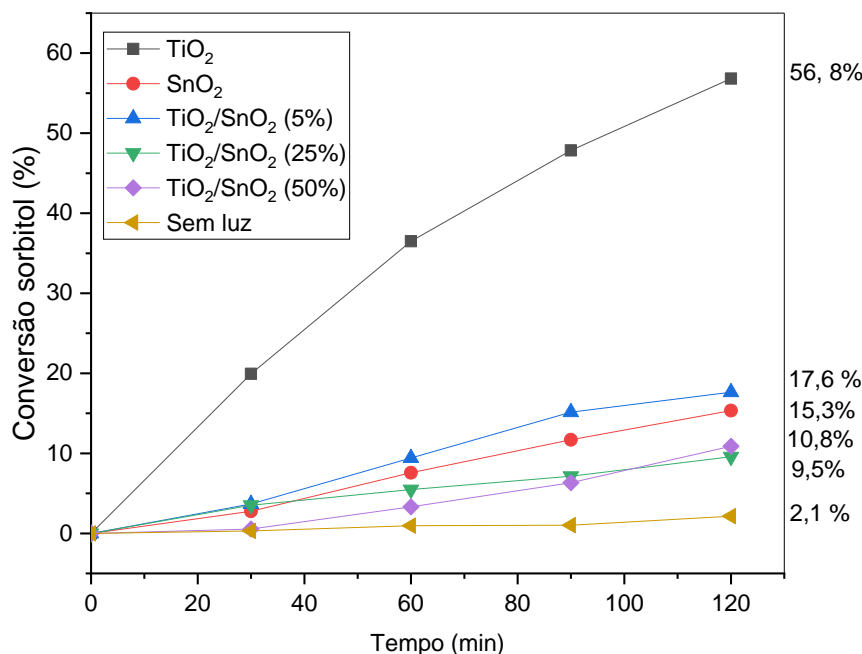
Fonte: Autora, 2021.

De uma forma geral, é bem conhecido que a atividade fotocatalítica de um fotocatalisador é determinada por muitos fatores, como fase cristalina, grau de cristalinidade, tamanho do cristal, área de superfície específica, morfologia do cristal, dopante, quantidade de dopagem e estrutura de heterojunção (Yamazaki, *et al.*, 2020; Li, *et al.*, 2020; Gusain, *et al.*, 2020). Os tamanhos dos cristalitos dos materiais aqui estudados calculados a partir do DRX são 29,1; 21,5; 5,1; 6,3; 7,9nm, para TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> (5%), TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> (25%) e TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> (50%), respectivamente. Devido ao efeito do confinamento quântico, o tamanho de cristalito menor fornece capacidade redox mais poderosa, resultando em uma redução na recombinação elétron-buraco, aumentando assim a atividade fotocatalítica. No entanto, como foi relatada, as propriedades eletrônicas não são as únicas dominantes durante o processo reacional. Além disso, como a fotocatalise é um fenômeno de superfície, ela está intimamente relacionada à disposição dos sítios na superfície, e é bem conhecido que a área superficial específica aumenta com a diminuição do tamanho das partículas. As áreas de superfície específicas das amostras TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> (5%), TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> (25%) e TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> (50%) são 46, 16, 96, 72 e 42 m<sup>2</sup>/g, respectivamente. De maneira geral, a atividade fotocatalítica aumentará com o aumento da área de superfície catalítica devido aos princípios eletrônicos que regem o processo, que ocorre na superfície do fotocatalisador (He, *et al.*, 2019).

### 5.2.7.2 Reação de conversão fotocatalítica do sorbitol

Como já foi mencionado, existem poucos trabalhos que tratam da conversão catalítica de sorbitol em produtos químicos de alto valor industrial, por meio da fotocatalise heterogênea. Aqui, apresentaremos resultados de conversão de sorbitol utilizando o sistema II de fotocatalisadores ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  (5%),  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  (25%) e  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  (50%)), e também  $\text{TiO}_2$  na ausência de luz. As conversões de sorbitol em relação ao tempo de irradiação para reações realizadas na presença dos diferentes fotocatalisadores (15 mL de solução de sorbitol 1 mM, massa de fotocatalisador de 0,004 g e, temperatura de 25 °C, sem adição de ácido ou base) estão apresentadas na Figura 36. Todos os dados apresentados são resultados de análises em triplicata. Os resultados preliminares mostram que nenhuma reação significativa ocorre na ausência de luz/ $\text{TiO}_2$ . Sob as mesmas condições experimentais,  $\text{TiO}_2$  foi considerado o fotocatalisador mais eficaz para a conversão de sorbitol.

**Figura 36. Conversão de sorbitol utilizando  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  e as respectivas heterojunções  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  (5%),  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  (25%) e  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  (50%).**



Fonte: Autora, 2021.

Conforme a Figura 36,  $\text{TiO}_2$  apresentou uma conversão fotocatalítica de sorbitol de 56,8%, após 120 minutos reacionais. A literatura já tem reportado o uso de  $\text{TiO}_2$  na conversão fotocatalítica de biomassa, como relatado por Chong *et al.*, (2014), em que utilizaram  $\text{TiO}_2$  dopado com diferentes metais para converter glicose em produtos de interesse industrial, chegando a uma conversão para todos os fotocatalisadores na faixa de 27,0 a 61,3 %. Payormhorm, *et al.*, (2017) também sintetizaram  $\text{TiO}_2$  por meio de diferentes métodos e aplicaram na conversão fotocatalítica de glicose, em todos os fotocatalisadores obtidos, os valores de conversão foram em uma faixa de 10 a 70 %. Esses resultados apontam que o  $\text{TiO}_2$  sintetizado no presente estudo, consegue reproduzir os resultados de conversão de biomassa relatada na literatura, e por vezes apresentar resultados superiores a alguns já descritos anteriormente. O  $\text{TiO}_2$  é o semicondutor mais utilizado, devido a sua forte capacidade de oxidação, fotoestabilidade, disponibilidade comercial e baixo custo (Fujishima, *et al.*, 2000; Etacheri, *et al.*, 2015; Han, *et al.*, 2009). Um dos fatores primordiais que influencia o desempenho fotocatalítico do  $\text{TiO}_2$  são suas fases cristalinas (Hanaor, *et al.*, 2010). O estudo das diferentes fases cristalinas do  $\text{TiO}_2$  foi intensamente investigado (Zhang, *et al.*, 2008). O  $\text{TiO}_2$  anatase, de acordo com a literatura, é a fase predominantemente ativa na fotocatalise heterogênea. No entanto, também já foi relatado na literatura trabalhos mostrando atividade fotocatalítica para  $\text{TiO}_2$  rutilo, bem como estudos reportados mostram que  $\text{TiO}_2$  apresentando simultaneamente as fases anatase-rutilo pode aumentar significativamente sua atividade fotocatalítica (Zhang, *et al.*, 2008). (Zhang, *et al.*, 2008). As junções de fase podem facilitar a transferência do elétron foto gerado da banda de condução da fase rutilo para os locais de aprisionamento na superfície de anatase, melhorando assim a eficiência de separação de carga e aumentando a atividade fotocatalítica (Xu, *et al.*, 2015; Zhou, *et al.*, 2013). No nosso estudo, estamos discutindo  $\text{TiO}_2$  em fase mista (anatase e rutilo), como mostrado no DRX, e identificado pelos planos cristalográficos característicos de cada fase, e chegamos a valores de conversão fotocatalítica, iguais ou superiores, aos resultados já demonstrados na literatura usando  $\text{TiO}_2$ -anatase para conversão de biomassa (Liu, *et al.*, 2019).

O  $\text{SnO}_2$  apresentou conversão fotocatalítica do sorbitol inferior ao  $\text{TiO}_2$ , sendo obtido 15,3% de conversão. Não há relatos na literatura sobre o uso de  $\text{SnO}_2$  nesse tipo de reação, sendo o  $\text{TiO}_2$  fotocatalisador majoritário para essa finalidade. No entanto, essa conversão inferior do  $\text{SnO}_2$  pode estar relacionada com alguns fatores, como uma maior área superficial do  $\text{TiO}_2$  ( $46 \text{ m}^2/\text{g}$ ), comparado com  $\text{SnO}_2$  ( $16 \text{ m}^2/\text{g}$ ), além de fatores eletrônicos, e também uma provável diferença entre rendimento quântico.

A conversão fotocatalítica para as heterojunções  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  também foi inferior ao  $\text{TiO}_2$ , no entanto é importante observar alguns detalhes. A heterojunção  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  (5%), apresentou ligeiro aumento de atividade, comparando com o  $\text{SnO}_2$ . Além disso, a atividade fotocatalítica de  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  (25%) e  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  (50%) ocorreu de forma mais lenta do que para o  $\text{SnO}_2$ . Isso indicou que existe um teor considerado ideal de  $\text{SnO}_2$ , e que uma grande quantidade pode não ser eficaz. Quando o teor de Sn é aumentado até um determinado nível, como 25 % e 50 %, uma grande quantidade de Sn recobre a superfície de  $\text{TiO}_2$ , diminuindo assim a propriedade de adsorção das heterojunções e, portanto, a concentração do sorbitol em torno das heterojunções é reduzida, portanto, a taxa de colisão entre o sorbitol e os fotocatalisadores é reduzida.

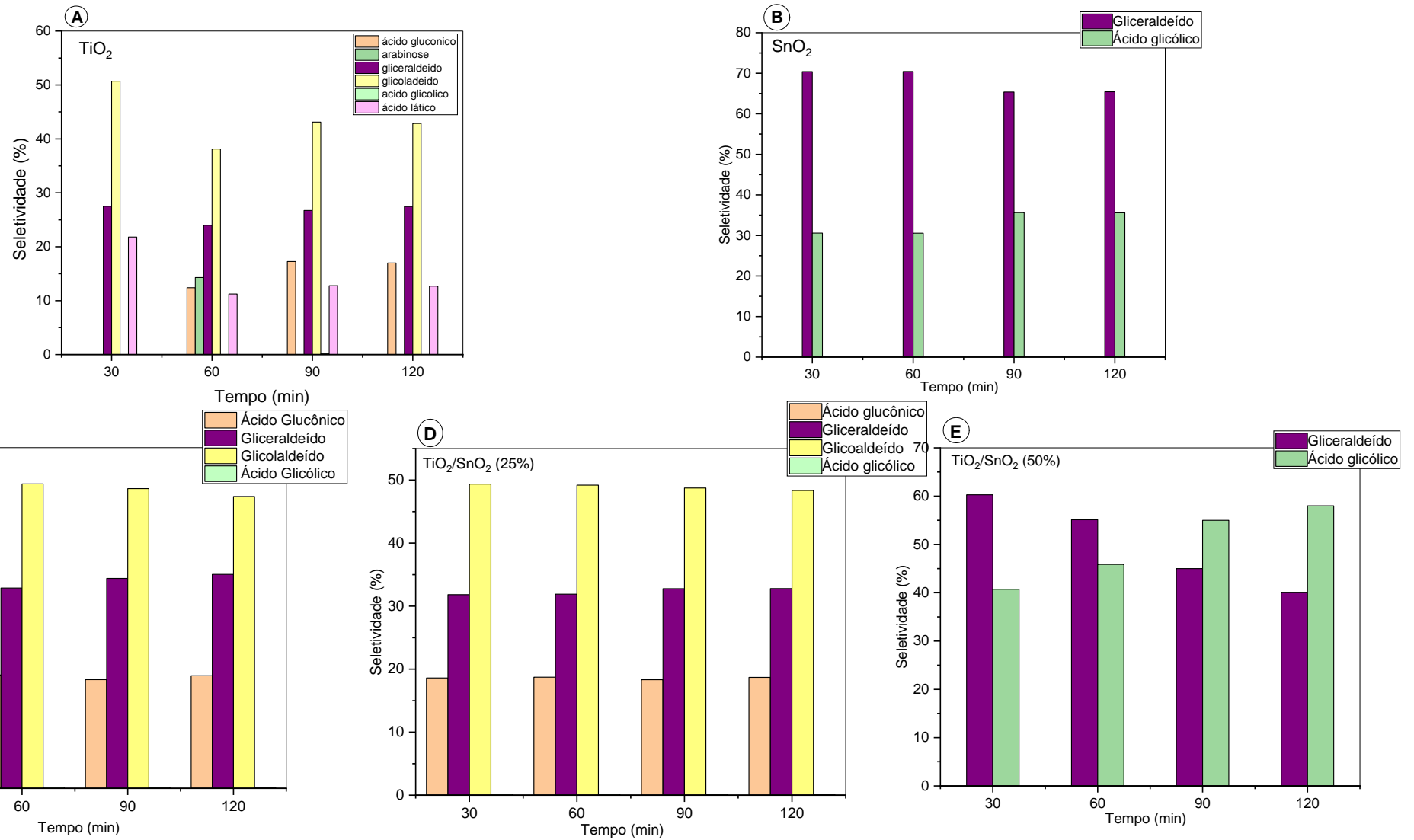
Esses resultados aqui apresentados estão de acordo com estudos anteriores, envolvendo heterojunções de  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ . Hou *et al.*, (2007), que mostraram a importância de investigar o teor ideal de Sn na heterojunção  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  para obtenção de nanotubos e aplicação na degradação de contaminantes orgânicos. No estudo realizado por Hou e colaboradores, o  $\text{TiO}_2$  apresentou maior eficiência fotocatalítica, enquanto o  $\text{SnO}_2$  puro mostrou atividade fotocatalítica baixa. Em relação aos fatores que justificam a melhor atividade para  $\text{TiO}_2$ , os nanotubos de  $\text{TiO}_2$  concentram os poluentes alvo em um alto nível de concentração em torno da superfície por causa de suas fortes propriedades de adsorção, portanto, a taxa de colisão entre os poluentes e os fotocatalisadores é aumentada. Para as heterojunções, os resultados apresentados ainda por Hou, *et al.*, mostraram que o teor ideal foi na heterojunção com 5% de Sn, e foi atribuída a principalmente a supressão da taxa de recombinação dos pares elétron-buraco fotogerados devido à existência de  $\text{SnO}_2$  (Hou *et al.*, (2007)). O  $\text{SnO}_2$  contribui fortemente nas propriedades eletrônicas e na taxa de diminuição de recombinação de cargas (Hou *et al.*, (2007)). Ambos os fatores cooperam e fazem com que os fotocatalisadores tenham um bom desempenho fotocatalítico.

Por meio da conversão fotocatalítica do sorbitol, foi possível identificar e quantificar alguns produtos com alto interesse industrial. A seletividade desses fotocatalisadores em determinados produtos é apresentada na Figura 37. Os resultados de seletividade do  $\text{TiO}_2$  presentes na Figura 37 (A) mostram que apesar deste fotocatalisador apresentar alta taxa de conversão, ocorre a formação de diversos produtos, tais como, ácido glucônico, arabinose, gliceraldeído, glicolaldeído, ácido glicólico e ácido lático. Mesmo formando vários produtos, o glicolaldeído é a segunda espécie principal quando usado o  $\text{TiO}_2$  como fotocatalisador, acumulando-se ao longo do tempo na fase líquida,

com alta seletividade e quase constante com o aumento do tempo de reação. Esse resultado é explicado por Sanwald, *et al.*, (2016), em que afirmam que o glicolaldeído não é formado como resultado de uma reação em cascata, mas como um produto primário dos polióis. Assim, a conversão inicial do poliól deve ocorrer predominantemente por meio da clivagem oxidativa de uma ligação C-C interna, ou seja, a ligação C<sub>2</sub> – C<sub>3</sub> no sorbitol.

Na Figura 37 (B), temos a seletividade para SnO<sub>2</sub> onde foi obtido dois principais produtos, são eles, gliceraldeído e ácido glicólico, e também é possível observar que com a evolução da reação a seletividade é direcionada para ácido glicólico, sugerindo a ocorrência de uma reação de descarboxilação fotocatalítica, formando gliceraldeído, que possui três carbonos, e o ácido glicólico, que possui dois carbonos. A Figura 37 (C, D e E), apresenta a seletividade para as heterojunções, e os produtos identificados foram ácido glucônico, gliceraldeído, glicolaldeído e ácido glicólico para os materiais com 5 e 25% de Sn. Ambos os materiais apresentam seletividade para glicolaldeído e gliceraldeído. Vale ressaltar que para heterojunção SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 50%, ocorreu um direcionamento da seletividade para gliceraldeído e ácido glicólico, este resultado é muito semelhante ao SnO<sub>2</sub> puro.

**Figura 37. Seletividade obtida por meio dos fotocatalisadores  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ , e suas respectivas heterojunções para produtos obtidos a partir do sorbitol.**

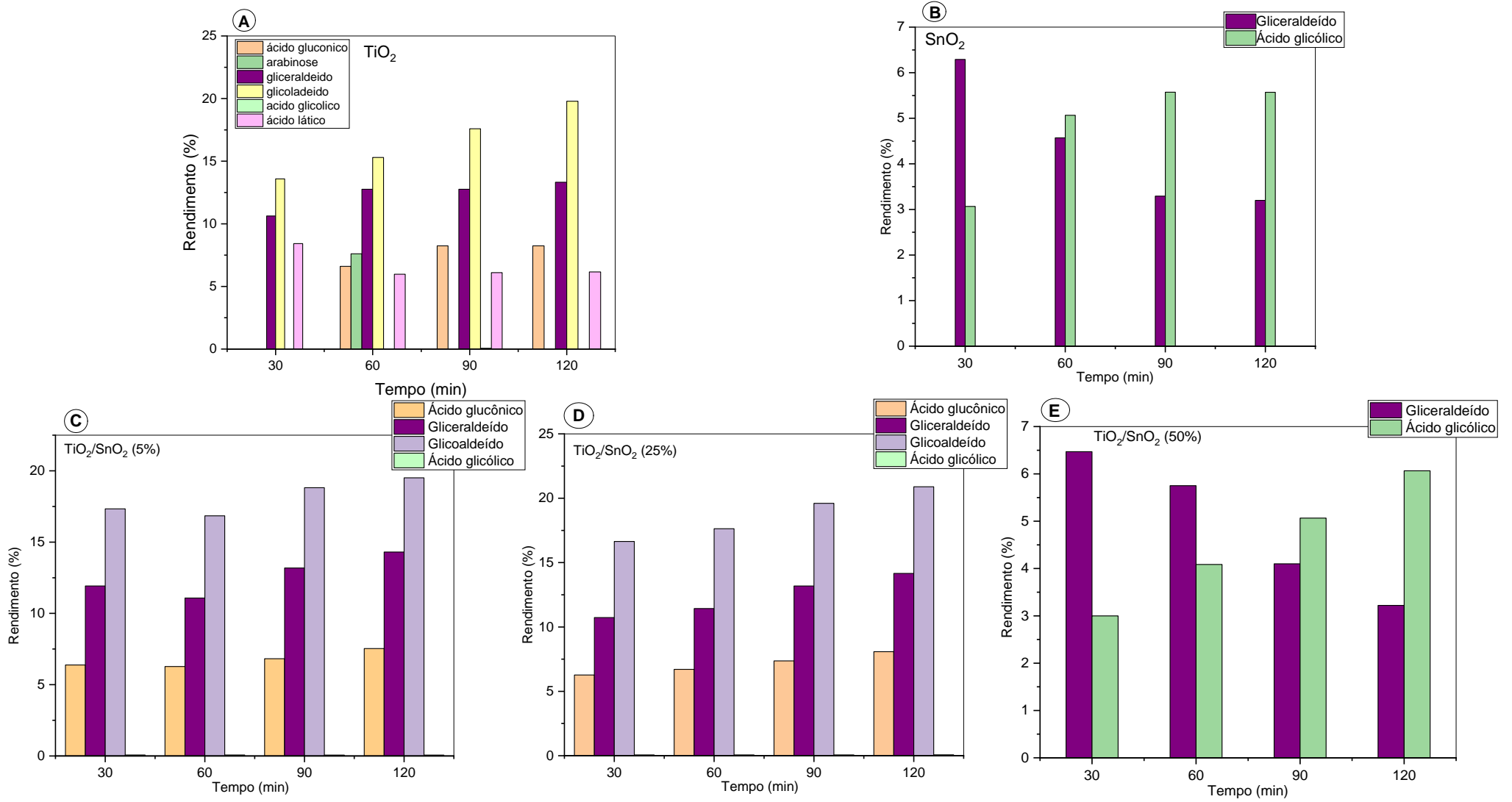


Fonte: Autora, 2021.



A Figura 38 descreve o rendimento aos produtos formados durante as reações fotocatalíticas, empregando  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ , e as heterojunções  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  (5%),  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  (25%), e  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  (50%). É importante observar que para o  $\text{TiO}_2$ , Figura 38 (A), o rendimento dos produtos aumenta no decorrer do tempo reacional. Para o  $\text{SnO}_2$ , Figura 38 (B), à medida que o rendimento do gliceraldeído diminui com o aumento do tempo reacional (observa-se um rendimento inicial de 6,2 % em 30 minutos para 3,2 % após 120 minutos de reação) o ácido glicólico tem seu rendimento aumentado (3,1 % em 30 minutos para 5,7 % em 120 minutos). Os resultados para as heterojunções apontam comportamento semelhantes ao  $\text{TiO}_2$ , na presença de menor teor de Sn. Porém, à medida que aumentou o teor de Sn, o comportamento do rendimento foi semelhante ao observado com o  $\text{SnO}_2$ . Empregando  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  (5%) e  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  (25%), assim como no  $\text{TiO}_2$ , o gliceraldeído e glicolaldeído tiveram seus rendimentos aumentados em função do tempo. No entanto, é importante observar que a presença do SnO, tornou o fotocatalisador mais seletivo, comparando com o  $\text{TiO}_2$  puro. Em  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  (50%), observa-se que há uma redução no rendimento das espécies formadas, assim, como ocorreu no  $\text{SnO}_2$  puro. É nítido em  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  (50%) que o tempo reacional é um fator determinante, pelo fato de observar o aumento do ácido glicólico, à medida que o gliceraldeído diminui seu rendimento. Assim, se a reação é executada com o objetivo de se obter um dos dois produtos, isso é um indicativo para otimização, pois a reação pode ser interrompida num determinado tempo. Sumarizando, após investigação do sistema II, observou-se que na fotodegradação do azul de metileno, a área superficial, exerceu influência significativa na eficiência fotocatalítica. A heterojunção baseada em  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  foi fundamental para compreender melhor que ajustar um teor ideal de Sn é favorável em processos fotocatalíticos, sabendo que ultrapassando um determinado limite, ou seja, um excesso de Sn pode influenciar negativamente nas propriedades do fotocatalisador. Para a conversão fotocatalítica do sorbitol, os fotocatalisadores apresentaram a mesma tendência de eficiência fotocatalítica comparando com a fotodegradação do azul de metileno, com destaque para a atividade do  $\text{TiO}_2$ , superior aos demais fotocatalisadores, o que é corroborado com investigações em conversão fotocatalítica de biomassa, em que o  $\text{TiO}_2$ , é amplamente aplicado.

**Figura 38. Rendimento dos produtos formados para os fotocatalisadores: TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, e suas respectivas heterojunções com diferentes teores de Sn (5, 25 e 50%).**



Fonte: Autora, 2021.

## 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

Os fotocatalisadores aqui sintetizados e caracterizados meio das inúmeras técnicas e metodologias, são promissores para aplicações em fotocatalise heterogênea, e isso se confirmou com as taxas de fotodegradação para azul de metileno, em que ainda foi possível inferir sobre as duas vias mecânicas envolvidas na fotodegradação. Além disso, propomos para esses fotocatalisadores uma nova aplicação fotocatalítica, ainda pouco difundida no estado da arte, que é a conversão fotocatalítica da biomassa.

Observou-se que os dois conjuntos de fotocatalisadores aqui investigados (Sistema I e Sistema II) apresentam propriedades diferentes que contribuem igualmente para processos fotocatalíticos. No entanto, cada sistema apresentou influências de propriedades isoladas, ou combinação entre elas. Além das propriedades eletrônicas, propriedades superficiais e texturais, como a acidez superficial e área superficial, mostraram-se contribuir significativamente para a atividade fotocatalítica dos catalisadores aqui investigados.

Para aperfeiçoar a eficiência dos fotocatalisadores em estudo na conversão fotocatalítica de sorbitol, investigou-se a influência de parâmetros reacionais tais como, concentração do sorbitol, dosagem do fotocatalisador de catalisador e pH do meio reacional, e observou-se que a eficiência fotocatalítica depende fortemente desses fatores. Em estudos futuros, é importante a avaliação de diferentes fontes de luz como UV-A, UV-B, UV-C e luz visível.

Empregando os fotocatalisadores propostos foi possível observar a formação de blocos de construção de interesse industrial, como ácido glucônico, gliceraldeído, ácido glicólico, glicolaldeído, ácido tartrônico, ácido oxálico e ácido fórmico. Estes resultados são de grande importância para a comunidade científica, uma vez que a literatura tem reportado apenas o uso do  $\text{TiO}_2$  para reações de conversão de biomassa em produtos líquidos. As rotas de formação dos produtos via fotocatalise heterogênea ainda vêm sendo investigadas, e diante disso, as discussões inerentes aos produtos formados são baseadas em estudos realizados somente na presença de  $\text{TiO}_2$  como fotocatalisador.

É importante mencionar que, aqui, sintetizamos e caracterizamos materiais multifuncionais. Além de observar mecanismos de fotodegradação de contaminantes têxteis que comprometem a qualidade de sistemas ambientais, mostramos também que,

com os fotocatalisadores aqui estudados, a fotocatalise heterogênea é uma proposta interessante e inovadora para a produção de produtos químicos de alto valor e de interesse industrial a partir de derivados de biomassa, porque é uma tecnologia simples, que economiza energia e é ecologicamente correta.

Diante do exposto, para investigações futuras, planeja-se:

- Avaliar a eficiência dos fotocatalisadores na presença de luz visível;
- Investigar os mecanismos fotocatalíticos e as espécies formadas no meio reacional;
- Avaliar a influência do tamanho da cadeia de carbono dos polióis na seletividade e rendimento.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Chithambararaj, A., Sanjini, N.S., Bose, A. C., Velmathi, S., Flower-like hierarchical h-MoO<sub>3</sub>: new findings of efficient visible light driven nano photocatalyst for methylene blue degradation, *Catal. Sci. Technol.* 3 (2013) 1405-1414.

Rani, A., Singh, K., Patel, A. S., Chakraborti, A., Kumar, S., Ghosh, K., Sharma, P., Visible light driven photocatalysis of organic dyes using SnO<sub>2</sub> decorated MoS<sub>2</sub> nanocomposites, *Chem. Phys. Lett.* 738 (2020) 136874.

Abdel-Messih, M. F., Ahmed, M. A., & El-Sayed, A. S., Photocatalytic decolorization of Rhodamine B dye using novel mesoporous SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> nano mixed oxides prepared by sol-gel method. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 260, (2013), 1-8.

Abdouli, I.; Eternot, M.; Dappozze, F.; Guillard, C.; Essayem, N. Comparison of hydrothermal and photocatalytic conversion of glucose with commercial TiO<sub>2</sub>: Superficial properties-Activities relationships. *Catalysis Today* 2020, In Press. [Link]

Abe, R. Recent progress on photocatalytic and photoelectrochemical water splitting under visible light irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 2010, 11, 179-209.

Affam, A. C.; Chaudhuri, M. Degradation of pesticides chlorpyrifos, cypermethrin and chlorothalonil in aqueous solution by TiO<sub>2</sub> photocatalysis. *Journal of Environmental Management* 2013, 130, 160-165.

Ahmed, A. S., Shafeeq M., M., Singla, M. L., Tabassum, S., Naqvi, A. H., Azam, A. Band gap narrowing and fluorescence properties of nickel doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles. *Journal of Luminescence*, 2011, 131, 1-6.

Al Garni, S. E., Qasrawi, A. F. Design and characterization of MoO<sub>3</sub>/CdSe heterojunctions. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 2019, 105, 162-167.

Al- Hamdi, A. M., Sillanpaa, M., Dutta, J., Photocatalytic degradation of phenol in aqueous solution by rare earth-doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles. *Journal of Materials Science*, 2014, 49, 5151-5159.

Alam, M. I.; De, S.; Khan, T. S.; Haider, M. A.; Saha, B. Acid functionalized ionic liquid catalyzed transformation of non-food biomass into platform chemical and fuel additive. *Industrial Crops and Products* 2018, 123, 629-637.

Albornoz, L. L., da Silva, S. W., Bortolozzi, J. P., Banús, E. D., Brussino, P., Ulla, M. A., & Bernardes, A. M. (2020). Degradation and mineralization of erythromycin by heterogeneous photocatalysis using SnO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> structured catalysts: activity and stability. *Chemosphere*, 128858.

Aliste, M.; Garrido, I.; Flores, P.; Hellín, P.; Vela, N., Navarro, S.; Fenoll, J. Reclamation of agro-wastewater polluted with thirteen pesticides by solar photocatalysis to reuse in irrigation of greenhouse lettuce grown. *Journal of Environmental Management* 2020, 266, 110565.

Al-Namshah, K. S., Mohamed, R.M., Decoration of MoO<sub>3</sub> nanoparticles by MWCNTs driven visible light for the reduction of Cr(VI). *Ceramics International*, 2020, 46, 6914-6919.

Alshehri, M., Al-Marzouki, F., Alshehrie, A., Hafez, M. Synthesis, characterization and band alignment characteristics of NiO/SnO<sub>2</sub> bulk heterojunction nanoarchitecture for promising photocatalysis applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 757, 161-168.

Ambriz-Peláez, O., Durón, S., Olivas, A., Valdez, R., Arriaga, L. G., Álvarez-Contreras, L., Arjona, N. Effect of molybdenum content on the morphology and electronic characteristics of Pd–MoO nanomaterials and activity evaluation for ethylene glycol electro-oxidation. *Applied Surface Science*, 2019, 498, 143842.

Anastas, P.; Warner, J. C.; *Green Chemistry: Theory and Practice*. Oxford University Press, USA; Revised ed. Edição (25 maio 2000) New York, 1998, p.30.

Anderson, C., Bard, A. J. Improved Photocatalytic Activity and Characterization of Mixed TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Materials. *Journal of Physical Chemistry B*, 1997, 101, 2611–2616.

Ansari, Z. ., Ansari, S. ., Ko, T., & Oh, J.-H. (2002). Effect of MoO<sub>3</sub> doping and grain size on SnO<sub>2</sub>-enhancement of sensitivity and selectivity for CO and H<sub>2</sub> gas sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 87(1), 105–114.

Antonyraj, C. A.; Kim, B.; Kim, Y.; Shin, S.; Lee, K.-Y.; Kim, I.; Cho, J. K. Heterogeneous selective oxidation of 5-hydroxymethyl-2-furfural (HMF) into 2,5-diformylfuran catalyzed by vanadium supported activated carbon in MIBK, extracting solvent for HMF. *Catalysis Communications* 2014, 57, 64-68.

a-Payormhorm, J.; Chuangchote, S.; Kiatkittipong, K.; Chiarakorn, S.; Laosiripojana, N. Xylitol and gluconic acid productions via photocatalytic-glucose conversion using TiO<sub>2</sub> fabricated by surfactant-assisted techniques: Effects of structural and textural properties. *Materials Chemistry and Physics* 2017, 196, 29-36.

Arbiol, J., Morante, J. R., Bouvier, P., Pagnier, T., Makeeva, E. A., Rumyantseva, M. N., Gaskov, A. M. SnO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub>-nanostructure and alcohol detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2006, 118, 156-162.

Arfaoui, A., Mhamdi, A., Besrou, N., Touihri, S., Ouzari, H. I., Alrowaili, Z. A., & Amlouk, M. (2018). Investigations into the physical properties of SnO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> and

SnO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> bi-layered structures along with photocatalytic and antibacterial applications. *Thin Solid Films*, 648, 12-20.

Asahi, R.; Morikawa, T.; Ohwaki, T.; Taga, Y. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *Science* 2001, 293, 269-271.

Asencios, Y. J. O., Lourenço, V. S., & Carvalho, W. A. (2020). Removal of phenol in seawater by heterogeneous photocatalysis using activated carbon materials modified with TiO<sub>2</sub>. *Catalysis Today*.

Atique Ullah, A. K. M., Fazle Kibria, A. K. M., Akter, M., Khan, M. N. I., Tareq, A. R. M., & Firoz, S. H. (2017). Oxidative Degradation of Methylene Blue Using Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles. *Water Conservation Science and Engineering*, 1(4), 249–256.

Ayesha, N.; Jabeen, U.; Naeem, A.; Kasi, P.; Malghani, M. N. K. Khan, S. U.; Akhtar d, J.; Aamir, M. Synthesis of zinc stannate nanoparticles by sol-gel method for photocatalysis of commercial dyes. *Results in Chemistry* 2020, 2, 100023.

Ayodhya, D., & Veerabhadram, G. A review on recent advances in photodegradation of dyes using doped and heterojunction based semiconductor metal sulfide nanostructures for environmental protection. *Materials Today Energy*, 2018, 9, 83–113.

Babu, B., Koutavarapu, R., Shim, J., Yoo, K. SnO<sub>2</sub> quantum dots decorated NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoplates: 0D/2D heterojunction for enhanced visible-light-driven photocatalysis. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2020, 107, 104834.

Babu, K. S., Rajanna, K. C., Reddy, J. N., Reddy, K. R., & Rao, Y. R. (2020). Kinetics and mechanism of quinolinium chlorochromate mediated oxidation of sugar alcohols in Bronsted acid media. *Chemical Data Collections*, 25, 100332.

Bagwasi, S., Tian, B., Zhang, J., & Nasir, M. Synthesis, characterization and application of bismuth and boron Co-doped TiO<sub>2</sub>: A visible light active photocatalyst. *Chemical Engineering Journal*, 217, (2013). 108–118.

Bai, S., Liu, H., Sun, J., Tian, Y., Chen, S., Song, J., Liu, C.-C. Improvement of TiO<sub>2</sub> photocatalytic properties under visible light by WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> and MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> composites. *Applied Surface Science*, 338. (2015), 61–68.

Bakar, S. A., & Ribeiro, C. (2016). Nitrogen-doped titanium dioxide: An overview of material design and dimensionality effect over modern applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 27, 1–29.

Barzetti, T., Selli, E., Moschetti, D., & Forni, L. (1996). Pyridine and ammonia as probes for FTIR analysis of solid acid catalysts. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 92(8), 1401.

Batzill, M., Diebold, U. The surface and materials science of tin oxide. *Progress in Surface Science*, 2005, 79, 47–154.

Bellardita, M.; García-López, E. I.; Marci, G.; Megna, B.; Pomilla, F. R.; Palmisano, L. Photocatalytic conversion of glucose in aqueous suspensions of heteropolyacid–TiO<sub>2</sub> composites. *RSC Advances* 2015, 5, 59037-59047.

Bellardita, M.; García-López, E. I.; Marci, G.; Palmisano, L. Photocatalytic formation of H<sub>2</sub> and value-added chemicals in aqueous glucose (Pt)-TiO<sub>2</sub> suspension. *International Journal of Hydrogen Energy* 2016, 41, 5934-5947.

Besson, M.; Gallezot, P.; Pinel, C. Conversion of Biomass into Chemicals over Metal Catalysts. *Chemical reviews* 2014, 114, 1827-1870.

Bezerra, D. M.; Assaf, E. M. (2018). Influence of the preparation method on the structural properties of mixed metal oxides. *Science and Technology of Materials. Science and Technology of Materials.* 30 (3), 166-173.

Bhavsara, K. S.; Labhanea, P. K. Dhakeb, R.B.; Sonawanec, G. H. Solvothermal synthesis of activated carbon loaded CdS nanoflowers: Boosted photodegradation of dye by adsorption and photocatalysis synergy. *Chemical Physics Letters* 2020, 137202.

Bhavsara, K.S.; Labhanea, P. K.; Husea, V.R.; Dhakeb, R. B.; Sonawane, G. H. Activated carbon immobilized WO<sub>3</sub> nanocuboids: Adsorption/ photocatalysis synergy for the enhanced removal of organic pollutants. *Inorganic Chemistry Communications* 2020, 121, 108215.

Bloh, J. Z., Dillert, R., Bahnemann, D, W. Designing Optimal Metal-Doped Photocatalysts: Correlation between Photocatalytic Activity, Doping Ratio, and Particle Size. *Journal Phys. Chem. C.* 2012, 116, 25558-25562.

Bouquillon, S. D-Xylose and L-Arabinose-based surfactants: Synthesis, reactivity and physico-chemical properties. *Comptes Rendus Chimie* 2011, 14, 716-725.

Boussie, T.R.; Dias, E. L.; Fresco, Z. M.; Murphy, V. J. Production of Adipic Acid and Derivatives from Carbohydrate-Containing Materials. 2013, US patent 8,501,989 B2.

Bozell, J. J., & Petersen, G. R. (2010). Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates—the US Department of Energy’s “Top 10” revisited. *Green Chemistry*, 12(4), 539.

b-Payormhorm, J.; Chuangchote, S.; Laosiripojana, N. CTAB-assisted sol-microwave method for fast synthesis of mesoporous TiO<sub>2</sub> photocatalysts for photocatalytic conversion of glucose to value-added sugars. *Materials Research Bulletin* 2017, 95, 546-555.

Busca, G. Spectroscopic characterization of the acid properties of metal oxide catalysts. *Catalysis Today*, 1998, 41, 191-206.



Busch, O. M., Brijoux, W., Thomson, S., Schuth, F. Spatially resolving infrared spectroscopy for parallelized characterization of acid sites of catalysts via pyridine sorption: Possibilities and limitations. *Journal of Catalysis*, 2004, 222, 174-179.

Caes, B. R.; Raines, R. T. Conversion of Fructose into 5-(Hydroxymethyl)furfural in Sulfolane. *ChemSusChem* 2011, 4, 353-356.

Calzada, L. A., Castellanos, R., García, L. A., & Klimova, T. E. TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> and ZnO catalysts supported on mesoporous SBA-15 versus unsupported nanopowders in photocatalytic degradation of methylene blue. *Microporous and Mesoporous Materials*.V. 285, (2019). 247-258.

Cao, D., Wang, H., Li, B., Li, C., Xie, S., Rogach, A. L., Niu, C. Hydrothermal Synthesis of SnO<sub>2</sub> Embedded MoO<sub>3-x</sub> Nanocomposites and Their Synergistic Effects on Lithium Storage. *Electrochimica Acta*, 2016, 216, 79-87.

Cao, H., Huang, S., Yu, Y., Yan, Y., Lv, Y., & Cao, Y. Synthesis of TiO<sub>2</sub> -N/SnO<sub>2</sub> heterostructure photocatalyst and its photocatalytic mechanism. *Journal of Colloid and Interface Science*, 486, (2017). 176–183.

Carp, O.; Huisman, C. L.; Reller A. (2004). Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry*, 32(1-2), 33–177.

Caudillo-Flores, U.; Barba-Nieto, I.; Muñoz-Batista, M. J.; Kubacka, A.; Fernández-García, M. Characterization of Photo-catalysts: From Traditional to Advanced Approaches. *Heterogeneous Photocatalysis* 2019, 377, 163-191.

Cecchin, D.; Farina, A. P.; Vidal, C.; Bedran-Russo, A. K. A Novel Enamel and Dentin Etching Protocol Using  $\alpha$ -hydroxy Glycolic Acid: Surface Property, Etching Pattern, and Bond Strength Studies. *Operative Dentistry* 2018, 43, 101-110.

Chang, F., Chen, H., Zhang, X., Lei, B., & Hu, X. N-p heterojunction Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>I<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composites with efficiently magnetic recyclability and enhanced visible-light-driven photocatalytic performance. *Separation and Purification Technology*, 2019, 116442.

Charry, K. V. R., Reddy, K. R., Kishan, G., Niemantsverdriet, J. W., Mestl, G., Structure and catalytic properties of molybdenum oxide catalysts supported on zirconia. *Journal of Catalysis*, 2004, 226, 283–291.

Chaudhari, Raghunath, V.; Jin, Xin; Subramaniam, Bala. Wo2017087657 - Methods of Forming and using Metal alloy oxidative catalysts. University Of Kansas. Pct/Us2016/062506. 2017.

- Chen, C., Li, M., Jia, Y., Chong, R., Xu, L., Liu, X. Surface defect-engineered silver silicate/ceria p-n heterojunctions with a flower-like structure for boosting visible light photocatalysis with mechanistic insight. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 564, 442-453.
- Chen, C.; Wang, L.; Zhu, B.; Zhou, Z.; El-Hout, S. I.; Yang, J.; Zhang, J. 2,5-Furandicarboxylic acid production via catalytic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural: Catalysts, processes and reaction mechanism. *Journal of Energy Chemistry* 2020, 54, 528-554.
- Chen, D.; Gao, A.; Cen, K.; Zhang, J.; Cao, X.; Ma, Z. Investigation of biomass torrefaction based on three major components: Hemicellulose, cellulose, and lignin. *Energy Conversion and Management* ,2018, 169, 228-237.
- Chen, L.; Tang, J.; Song, L.-N.; Chen, P.; He, J.; Au, C.-T.; & Yin, S.-F. Heterogeneous photocatalysis for selective oxidation of alcohols and hydrocarbons. *Applied Catalysis B: Environmental* 2019,242, 379-388.
- Chen, Q., Wang, H., Luan, Q., Duan, R., Cao, X., Fang, Y., Hu, X. Synergetic effects of defects and acid sites of 2D-ZnO photocatalysts on the photocatalytic performance. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 385, 121527.
- Chen, Q., Zhou, Y., Qin, L., Kang, S.-Z., Li, X. Facile fabrication of a novel SnO<sub>2</sub>-MoO<sub>3</sub> heterojunction with enhanced photoelectronic performance. *Materials Letters*, 2020, 272, 127789.
- Chen, R.; Yang, C.; Zhang, Q.; Zhang, B.; Deng, K. Visible-light-driven selective oxidation of glucose in water with H-ZSM-5 zeolite supported biomimetic photocatalyst. *Journal of Catalysis* 2019, 374, 297-305.
- Chiou, C.-H., Wu, C.-Y., & Juang, R.-S. (2008). Influence of operating parameters on photocatalytic degradation of phenol in UV/TiO<sub>2</sub> process. *Chemical Engineering Journal*, 139(2), 322–329.
- Choi, P-G.; Nunotani, N.; Imanaka, N. Efficient production of dihydroxyacetone from glycerol over a Pt/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SBA-16 catalyst. *Journal of Asian Ceramic Societies* 2018, 6, 368-373.
- Choi, W., Termin, A., Hoffmann, M. R., The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized TiO<sub>2</sub>: Correlation between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics. *Journal Phys. Chem*, 1994, 98, 13669-13679.
- Choi, Y-B.; Nunotani, N.; Imanaka, N. Glyceraldehyde production from glycerol over Pt/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SBA-16 catalysts around room temperature in open air system. *Materials Letters* 2020, 278, 128392.

Chong, R., Li, J., Ma, Y., Zhang, B., Han, H., & Li, C. (2014). Selective conversion of aqueous glucose to value-added sugar aldose on TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts. *Journal of Catalysis*, 314, 101–108.

Chou, C. F.; Chou, T. C. Paired electrooxidation IV. Decarboxylation of sodium gluconate to D-arabinose. *Journal of Applied Electrochemistry* 2003, 33, 741.

Choudhary, S., Sahu, K., Bisht, A., Singhal, R., Mohapatra, S. Template-free and surfactant-free synthesis of CeO<sub>2</sub> nanodiscs with enhanced photocatalytic activity. *Applied Surface Science*, 2020, 503, 144102.

Colmenares J. C.; Magdziarz A.; Bielejewska A. High-value chemicals obtained from selective photo-oxidation of glucose in the presence of nanostructured titanium photocatalysts. *Bioresour. Technol* 2011, 102, 11254.

Colmenares, J. C.; Luque, R.; Campelo, J. M.; Colmenares, F.; Karpíński, Z.; Romero, A.A. Nanostructured Photocatalysts and Their Applications in the Photocatalytic Transformation of Lignocellulosic Biomass: An Overview. *Materials* 2009, 2, 2228-2258.

Colmenares, J. C.; Magdziarz, A. Room temperature versatile conversion of biomass-derived compounds by means of supported TiO<sub>2</sub> photocatalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2013, 366, 156-162.

Da vià, L ; Recchi, C.; Davies, T. E.; Greeves, N.; and Lopez-Sanchez, J. A. Visible-Light-Controlled Oxidation of Glucose using Titania-Supported Silver Photocatalysts *Chem. Cat. Chem.* 2016, 8, 3475.

Da Vià, L. ; Recchi, C.; Gonzalez-Yañez, E. O. ; Davies, T. E. ; Lopez-Sanchez , J. A. Visible light selective photocatalytic conversion of glucose by TiO<sub>2</sub>. *Applied Catalysis B: Environmental* 2017, 202, 281.

Dabbawalaa, A. A.; Mishraa, D. K.; Huber, G. W.; Hwanga, J-S. Role of acid sites and selectivity correlation in solvent free liquid phase dehydration of sorbitol to isosorbide. *Applied Catalysis A: General* 2015, 492, 252-261.

Daturi, M., Appel, L. G. Infrared Spectroscopic Studies of Surface Properties of Mo/SnO<sub>2</sub> Catalyst. *Journal of Catalysis*, 2002, 209, 427-432.

Davis, B. H., Keogh, R. A., Alerasool, S., Zalewski, D. J., Day, D. E., Doolin, P. K. Infrared Study of Pyridine Adsorbed on Unpromoted and Promoted Sulfated Zirconia. *Journal of Catalysis*, 1999, 183, 45-52.

De Mendonça, V. R., Lopes, O. F., Fregonesi, R. P., Giraldi, T. R., & Ribeiro, C. (2014). TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> heterostructures applied to dye photodegradation: The relationship between variables of synthesis and photocatalytic performance. *Applied Surface Science*, 298, 182–191.

Del Angel, R., Durán-Álvarez, J. C., Zanella, R. (2018). TiO<sub>2</sub>-Low Band Gap Semiconductor Heterostructures for Water Treatment Using Sunlight-Driven Photocatalysis. *Titanium Dioxide - Material for a Sustainable Environment*.

Del Rey-Perez-Caballero, F. J., Poncelet, G. Microporous 18 Å Al-pillared vermiculites: preparation and characterization. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2000, 37, 313–327.

Delbecq, F., Khodadadi, M. R., Rodriguez Padron, D., Varma, R., & Len, C. (2020). Isosorbide: Recent advances in catalytic production. *Molecular Catalysis*, 482, 110648.

Deng, W.; Wang, Y.; Yan, N. Production of organic acids from biomass resources. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* 2016, 2, 54-58.

Desikan, A. N., Huang, L., & Oyama, S. T., Structure and dispersion of molybdenum oxide supported on alumina and titania. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1992, 88, 3357-3365.

Devi, L. G., & Kavitha, R. (2013). A review on non metal ion doped titania for the photocatalytic degradation of organic pollutants under UV/solar light: Role of photogenerated charge carrier dynamics in enhancing the activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 140-141, 559–587.

Devi, L., Kumar, S., Murthy, B., Kottam, N. Influence of Mn<sup>2+</sup> and Mo<sup>6+</sup> dopants on the phase transformations of TiO<sub>2</sub> lattice and its photo catalytic activity under solar illumination. *Catalysis Communications*, 2009, 10, 794–798.

Ding, L., Li, M., Zhao, Y., Zhang, H., Shang, J., Zhong, J., Zhao, J. The vital role of surface Bronsted acid/base sites for the photocatalytic formation of free ·OH radicals. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 266, 118634.

Djukić-Vukovića, A.; Mladenovića, D.; Ivanovića, J.; Pejinb, J.; Mojovića, L. Towards sustainability of lactic acid and poly-lactic acid polymers production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2019, 108, 238-252.

Djurisic, A. B., He, Y., Ng, A. M. C., Visible-light photocatalysts: Prospects and challenges. *APL Materials*, 2020, 8 030903.

Donate, P. M. Green synthesis from biomass. *Chemical and Biological Technologies in Agriculture* 2014, 4, 1-8.

Dos Santos, T. V.; Da Silva Avelino, D. O.; Meneghetti, M. R.; Meneghetti, S. M. P. Mixed oxides based on SnO<sub>2</sub> impregnated with MoO<sub>3</sub>: A robust system to apply in fructose conversion. *Catalysis Communications* 2018, 114, 120-123.

- Du, J., Zhao, G., Pang, H., Qian, Y., Liu, H., & Kang, D. J. (2013). *A template method for synthesis of porous Sn-doped TiO<sub>2</sub> monolith and its enhanced photocatalytic activity. Materials Letters*, 93, 419–422. doi:10.1016/j.matlet.2012.11.134.
- Dwivedi, C., Mohammad, T., Dutta, V. Creation of Au nanoparticles decorated MoO<sub>3</sub> nanorods using CoSP and the application as hole transport layer (HTL) in plasmonic-enhanced organic photovoltaic devices. *Solar Energy*, 2018, 176, 22–29.
- El-Maghraby, E. M. (2010). *Effect of Sn ratio on the photocatalytic degradation of methylene blue and soot of ink by TiO<sub>2</sub>–SnO<sub>2</sub> nanostructured thin films. Physica B: Condensed Matter*, 405(10), 2385–2389.
- Enea, O. (1986). Structural and pH effects on the photo-oxidation of some polyalcohols and sugars by the suspensions of TiO<sub>2</sub> particles. *Electrochimica Acta*, 31(3), 405–407.
- Etacheri, V., Di Valentin, C., Schneider, J., Bahnemann, D., & Pillai, S. C. (2015). *Visible-light activation of TiO<sub>2</sub> photocatalysts: Advances in theory and experiments. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 25, 1–29.
- Fan, L.; Zhang, H.; Li, J.; Wang, Y.; Leng, L.; Li, J.; Zhou, W. Algal biorefinery to value-added products by using combined processes based on thermochemical conversion: A review. *Algal Research* 2020, 47, 101819.
- Ferreira, V. F.; da Rocha, D. R.; da Silva, F. C. Química Verde, Economia Sustentável e Qualidade de vida. *Revista Virtual de Química* 2014, 6, 85-111.
- Fu, X.; Hu, Y.; Zhang, T.; Chen, S. The role of ball milled h-BN in the enhanced photocatalytic activity: A study based on the model of ZnO. *Applied Surface Science* 2013, 280, 828-835.
- Fujihira, M.; Satoh, Y.; Osa, T. Heterogeneous photocatalytic oxidation of aromatic compounds on TiO<sub>2</sub>. *Nature* 1981, 293, 206-208.
- Fujii, A., Meng, Z., Yogi, C., Hashishin, T., Sanada, T., Kojima, K. Preparation of Pt-loaded WO<sub>3</sub> with different types of morphology and photocatalytic degradation of methylene blue. *Surface and Coatings technology*, 2015, 271, 251-258.
- Fujishima, A., Rao, T. N., & Tryk, D. A. (2000). Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 1(1), 1–21.
- Fujishima, A.; Zhang, X.; Tryk, D. TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports* 2008, 63, 515-582.
- Gaigneaux, E. M., Fukui, K-I., Iwasawa, Y. Morphology of crystalline  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> thin films spin-coated on Si (100). *Thin Solid Films*, 2000, 374, 49–58.

- Gaigneaux, E., Carrazán, S. R., Ruiz, P., Delmon, B. Role of the mutual contamination in the synergetic effects between MoO<sub>3</sub> and SnO<sub>2</sub>. *Thermochimica Acta*, 2002, 388, 27-40.
- García, B., Moreno, J., Morales, G., Melero, J. A., & Iglesias, J. (2020). Production of Sorbitol via Catalytic Transfer Hydrogenation of Glucose. *Applied Sciences*, 10(5), 1843.
- Gaya, U. I. *Principles of Heterogeneous Photocatalysis*. Heterogeneous Photocatalysis Using Inorganic Semiconductor Solids 2014, 1-34. Chapter 1 .
- Gholampour, N., Yusubov, M., & Verpoort, F. (2016). Investigation of the preparation and catalytic activity of supported Mo, W, and Re oxides as heterogeneous catalysts in olefin metathesis. *Catalysis Reviews*, 58(1), 113–156.
- Giannakoudakis, D. A., Nair, V., Khan, A., Deliyanni, E. A., Colmenares, J. C., & Triantafyllidis, K. S. Additive-free photo-assisted selective partial oxidation at ambient conditions of 5-hydroxymethylfurfural by manganese (IV) oxide nanorods. *Applied Catalysis B: Environmental* 2019, 256, 117803.
- Ginés-Molina, M. J., Moreno-Tost, R., Santamaría-González, J., & Maireles-Torres, P. (2017). Dehydration of sorbitol to isosorbide over sulfonic acid resins under solvent-free conditions. *Applied Catalysis A: General*, 537, 66–73.
- Gołębiewska, A.; Kobyłański, M. P.; Zaleska-Medynska, A. *Fundamentals of metal oxide-based photocatalysis*. Metal Oxide-Based Photocatalysis 2018, 3-50. Chapter 2.
- Gomathi Devi, L., & Girish Kumar, S. (2011). Strategies developed on the modification of titania for visible light response with enhanced interfacial charge transfer process: an overview. *Open Chemistry*, 9(6).
- González, J., Wang, J. A., Chen, L., Manríquez, M., Salmones, J., Limas, R., & Arellano, U. Quantitative determination of oxygen defects, surface lewis acidity, and catalytic properties of mesoporous MoO<sub>3</sub>/SBA-15 catalysts. *Journal of Solid State Chemistry*, 2018, 263, 100-114.
- Granone, L. I.; Sieland, F.; Zheng, N.; Dillert, R.; Bahnemann, D. W. Photocatalytic conversion of biomass into valuable products: a meaningful approach? *Green Chemistry* 2018, 20, 1169-1192.
- Greenbaum, E.; Tevault, C. V.; Ma, C. Y. New Photosynthesis: Direct Photoconversion of Biomass to Molecular Oxygen and Volatile Hydrocarbons. *Energy & Fuels* 1995, 9, 163-167.
- Guo, X., Dong, H., Li, B., Dong, L., Mu, X., & Chen, X. (2017). Influence of the functional groups of multiwalled carbon nanotubes on performance of Ru catalysts in sorbitol hydrogenolysis to glycols. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 426, 79–87.

- Gupta, A.; Yan, D. *Magnetic and Electrostatic Separation*. Mineral Processing Design and Operations 2016, 629-687. Chapter 17.
- Gusain, R., Kumar, N., & Ray, S. S. (2020). Factors Influencing the Photocatalytic Activity of Photocatalysts in Wastewater Treatment. *Photocatalysts in Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment*, 229–270.
- Gutiérrez-Antonio, C.; Gómez-Castro, F.I.; Lira-Flores, J.A.; Hernández, S. A review on the production processes of renewable jet fuel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017,79, 709-729.
- Yuan, H., Xu, M., Luo, K., Hu, H., Relationships between defect-related photoluminescence and photocatalytic activity of (F, Na)-codoped ZnO nanocrystals, *Ceram. Int.* 45 (2019) 16694-16697.
- Haber, J., Lalik, E. Catalytic properties of MoO<sub>3</sub> revisited. *Catalysis Today*, 1997, 33, 119-137.
- Habib, I. Y.; Burhan, J.; Jaladi, F.; Lim, C. M.; Usman, A.; Kumara, N.; Mahadi, A. H., Effect of Cr Doping in CeO<sub>2</sub> Nanostructures on Photocatalysis and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Assisted Methylene Blue Dye Degradation. *Catalysis Today* 2020. In Press
- Han, F., Kambala, V. S. R., Srinivasan, M., Rajarathnam, D., & Naidu, R. (2009). Tailored titanium dioxide photocatalysts for the degradation of organic dyes in wastewater treatment: A review. *Applied Catalysis A: General*, 359(1-2), 25–40.
- Hanaor, D. A. H., & Sorrell, C. C. (2010). Review of the anatase to rutile phase transformation. *Journal of Materials Science*, 46(4), 855–874.
- Hassan, S. M., Ahmed, A. I., & Mannaa, M. A. (2018). Structural, photocatalytic, biological and catalytic properties of SnO<sub>2</sub> /TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Ceramics International*, 44(6), 6201–6211.
- Hassan, S. M., Ahmed, A. I., & Mannaa, M. A. Surface acidity, catalytic and photocatalytic activities of new type H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/Sn-TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 577, (2019) 147–157.
- Hassan, S. M., Ahmed, A. I., & Mannaa, M. A. Preparation and characterization of SnO<sub>2</sub> doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles: Effect of phase changes on the photocatalytic and catalytic activity. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*. v.4 (2019), 400-412.
- He, H. *Metal oxide semiconductors and conductors*. Solution Processed Metal Oxide Thin Films for Electronic Applications 2020, 7-30. Chapter 2 .
- He, J., Du, Y., Bai, Y., An, J., Cai, X., Chen, Y., ... Feng, Q. (2019). Facile Formation of Anatase/Rutile TiO<sub>2</sub> Nanocomposites with Enhanced Photocatalytic Activity. *Molecules*, 24(16), 2996.

- He, X.; Wang, A.; Wu, P.; Tang, S.; Zhang, Y., Li, L.; Ding, P. Photocatalytic degradation of microcystin-LR by modified TiO<sub>2</sub> photocatalysis: A review. *Science of The Total Environment* 2020, 743, 140694.
- Helanto, M.; Kiviharju, K.; Granström, T.; Leisola, M.; Nyssölä, A. Biotechnological production of L-ribose from L-arabinose. *Applied Microbiology and Biotechnology* 2009, 83, 77-83.
- Herrmann, J-M., Villain, F., Appel, L. G., Characterization of Mo–Sn–O system by means of Raman spectroscopy and electrical conductivity measurements. *Applied Catalysis A: General*, 2003, 240, 177-182.
- Hirasawa, S.; Watanabe, H.; Kizuka, T.; Nakagawa, Y.; Tomishige, K. Performance, structure and mechanism of Pd–Ag alloy catalyst for selective oxidation of glycerol to dihydroxyacetone. *Journal of Catalysis* 2013, 300, 205-216.
- Hou, L.-R., Yuan, C.-Z., & Peng, Y., Synthesis and photocatalytic property of SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> nanotubes composites. *Journal of Hazardous Materials*, 139, 2007, 310–315.
- Hu, C., Shen, J.-J., Chang, A.-L., Wei, T.-C. Microwave plasma torch synthesis of Zn Al oxides as adsorbent and photocatalyst for organic compounds removal. *Powder Technology*, 2019, 344, 454–462.
- Huang, C.-W.; Nguyen, B.-S.; Wu, J. C.-S.; Nguyen, V.-H. A current perspective for photocatalysis towards the hydrogen production from biomass-derived organic substances and water. *International Journal of Hydrogen Energy* 2020, 45, 18144-18159.
- Huang, M., Yu, J., Li, B., Deng, C., Wang, L., Wu, W., ... Fan, M. Intergrowth and coexistence effects of TiO<sub>2</sub>–SnO<sub>2</sub> nanocomposite with excellent photocatalytic activity. *Journal of Alloys and Compounds*, 629,25 (2015). 55–61.
- Huang, M., Yu, S., Li, B., Lihui, D., Zhang, F., Fan, M., Deng, C. Influence of preparation methods on the structure and catalytic performance of SnO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts. *Ceramics International*. 40, 8. (2014), 13305–13312.
- Huang, Y., Zhou, G., Qin, J., Wei, D., Seo, H. J. LiBiO<sub>2</sub>/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> semiconductor heterojunctions with facile preparation and actively optical performances. *Powder Technology*, 2020, 362, 690-697.
- Hui, W., Zhou, Y., Dong, Y., Cao, Z-J., He, F-Q., Cai, M-Z., Tao, D-J., Efficient hydrolysis of hemicellulose to furfural by novel superacid SO<sub>4</sub>H<sup>-</sup> functionalized ionic liquids. *Green Energy & Environment* 2019, 4, 49-55.
- Humayun, M., Raziq, F., Khan, A., & Luo, W., Modification strategies of TiO<sub>2</sub> for potential applications in photocatalysis: a critical review. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 11, 2018, 86–102.



Hwang, S. H., Kim, C., & Jang, J., *SnO<sub>2</sub> nanoparticle embedded TiO<sub>2</sub> nanofibers — Highly efficient photocatalyst for the degradation of rhodamine B. Catalysis Communications*, 12, 2011, 1037–1041.

Ibarguen, C. A., Mosquera, A., Parra, R., Castro, M. S., & Rodríguez-Páez, J. E. (2007). Synthesis of SnO<sub>2</sub> nanoparticles through the controlled precipitation route. *Materials Chemistry and Physics*, 101(2-3), 433–440.

Isikgor, F. H.; Becer, C. R. Lignocellulosic biomass: a sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers. *Polymer Chemistry*, 2015, 6, 4497-4559.

Ivanova, T., Gesheva, K. A., Kalitzova, M., Marsen, B., Cole, B., Miller, E. L. Electrochromic behavior of Mo/W oxides related to their surface morphology and intercalation process parameters. *Materials Science and Engineering: B*, 2007, 142, 126-134.

Ivanovskaya, M., Bogdanov, P., Faglia, G., Nelli, P., Sberveglieri, G., & Taroni, A. On the role of catalytic additives in gas-sensitivity of SnO<sub>2</sub>-Mo based thin film sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2001, 77, 268–274.

Lang, J., Wang, S., Li, C., Wang, X., Improved Photocatalytic Performance under Solar Light Irradiation by Integrating Wide-band-gap Semiconductors, SnO<sub>2</sub>, SnTaO<sub>3</sub> and Sn<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, *Mater. Today: Proc.* 3(2016) 424-428.

Jensen, C.U.; Guerrero, J. K. R.; Karatzos, S.; Olofsson, G.; Iversen, S.B. Fundamentals of Hydrofaction™: Renewable crude oil from woody biomass. *Biomass Conversion and Biorefinery* 2017, 7, 495-509.

Jia, C., Chen, H.-S., & Yang, P. Construction of hollow waxberry-like rutile-/anatase-TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> towards enhanced photocatalysis. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 58, (2018). 278–289.

Jia, Y., & Liu, H. (2016). Mechanistic insight into the selective hydrogenolysis of sorbitol to propylene glycol and ethylene glycol on supported Ru catalysts. *Catalysis Science & Technology*, 6(19), 7042–7052.

Jiménez, L.; Mena, M.J.; Prendiz, J.; Salas, L.; Vega-Baudrit, j. Polylactic Acid (PLA) As A Bioplastic and Its Possible Applications in The Food Industry. *Journal of Food Science & Nutrition* 2019, 5, 100048.

Jimenez-Relinque, E., & Castellote, M. Hydroxyl radical and free and shallowly trapped electron generation and electron/hole recombination rates in TiO<sub>2</sub> photocatalysis using different combinations of anatase and rutile. *Applied Catalysis A: General* 2018, 565, 20-25.

- Jimenez-Relinque, E.; Castellote, M. Quantification of hydroxyl radicals on cementitious materials by fluorescence spectrophotometry as a method to assess the photocatalytic activity. *Cement and Concrete Research* 2015, 74, 108-115.
- Jin, B.; Yao, G.; Wang, X.; Ding, K.; Jin, F. Photocatalytic Oxidation of Glucose into Formate on Nano TiO<sub>2</sub> Catalyst. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2017, 5, 6377-6381.
- Jin, X.; Zhao, M.; Shen, J.; Yan, W.; He, L.; Thapa, P.S.; Ren, S.; Subramaniam, B.; Chaudhari, R.V. Exceptional performance of bimetallic Pt<sub>1</sub>Cu<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> nanocatalysts for oxidation of gluconic acid and glucose with O<sub>2</sub> to glucaric acid. *Journal of Catalysis* 2015, 330, 323-329.
- Jin, X.; Zhao, M.; Vora, M.; Shen, J.; Zeng, C.; Yan, W.; Thapa, P. S.; Subramaniam, B.; Chaudhari, R. V. Synergistic Effects of Bimetallic PtPd/TiO<sub>2</sub> Nanocatalysts in Oxidation of Glucose to Glucaric Acid: Structure Dependent Activity and Selectivity. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2016, 55, 2932-2945.
- Julien, C., Yebka, B., & Nazri, G. A. Temperature dependence of the vibrational modes of MoO<sub>3</sub>. *Materials Science and Engineering: B*, 1996, 38, 65-71.
- Júnior, S. V.; Soares, I. P. Análise Química da Biomassa – Uma Revisão das Técnicas e Aplicações. *Química Nova*, 2014, 37, 709.
- Kadam, A., Dhabbe, R., Shin, D.-S., Garadkar, K., & Park, J. Sunlight driven high photocatalytic activity of Sn doped N-TiO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized by a microwave assisted method. *Ceramics International*, 43(6), (2017), 5164–5172.
- Kamarulzaman, N., Abdul Aziz, N. D., Kasim, M. F., Chayed, N. F., Yahaya Subban, R. H., & Badar, N. Anomalies in wide band gap SnO<sub>2</sub> nanostructures. *Journal of Solid State Chemistry*, 2019, 277, 271-280.
- Kanai, K., Koizumi, K., Ouchi, S., Tsukamoto, Y., Sakanoue, K., Ouchi, Y., Seki, K. Electronic structure of anode interface with molybdenum oxide buffer layer. *Organic Electronics*, 2010,11, 188–194.
- Kannan, K.; Radhika, D.; Sadasivuni, K. K.; Reddy, K. R.; Raghu, A. V. Nanostructured metal oxides and its hybrids for biomedical applications. *Advances in Colloid and Interface Science* 2020, 281, 102178.
- Kapilashrami, M., Zhang, Y., Liu, Y.-S., Hagfeldt, A., Guo, J. (2014). Probing the Optical Property and Electronic Structure of TiO<sub>2</sub> Nanomaterials for Renewable Energy Applications. *Chemical Reviews*, 114(19), 9662–9707.

- Kar, A., Kundu, S., & Patra, A. Surface Defect-Related Luminescence Properties of SnO<sub>2</sub> Nanorods and Nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 115, 118-124.
- Kar, A., Patra, A. Recent Advances of Doping of SnO<sub>2</sub> Nanocrystals for Their Potential Applications. *Transactions of the Indian Ceramic Society*, 2013, 72, 89–99.
- Kar, A., Sain, S., Kundu, S., Bhattacharyya, A., Kumar Pradhan, S., Patra, A. Influence of size and shape on the photocatalytic properties of SnO<sub>2</sub> nanocrystals. *ChemPhysChem*, 2015, 1017-1025,
- Karthikeyan, C.; Arunachalam, P.; Ramachandran, K.; Al-Mayouf, A. M.; Karuppuchamy, S. Recent advances in semiconductor metal oxides with enhanced methods for solar photocatalytic applications. *Journal of Alloys and Compounds* 2020, 828, 154281.
- Kaur, H., Kumar, S., Verma, N. K., & Singh, P. (2018). Role of pH on the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> tailored by W/T mole ratio. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 29, 16120–16135.
- Kaur, J., Shah, J., Kotnala, R. K., & Verma, K. C. Raman spectra, photoluminescence and ferromagnetism of pure, Co and Fe doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles. *Ceramics International*, 2012, 38, 5563-5570.
- Khan, S. H., & Pathak, B. ZnO based Photocatalytic Degradation of Persistent Pesticides: A Comprehensive Review. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 2020, 503, 100290.
- Kim, H. S., Kim, S.-K., & Jeong, G.-T. (2018). Catalytic conversion of glucose into levulinic and formic acids using aqueous Brønsted acid. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 63, 48–56.
- Kim, J., Choi, W., & Park, H. (2010). Effects of TiO<sub>2</sub> surface fluorination on photocatalytic degradation of methylene blue and humic acid. *Research on Chemical Intermediates*, 36(2), 127–140.
- Kim, J.-Y., Kim, C.-S., Chang, H.-K., & Kim, T.-O. (2010). Effects of ZrO<sub>2</sub> addition on phase stability and photocatalytic activity of ZrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Advanced Powder Technology*, 21(2), 141–144.
- Knopf, B.; Nahmmacher, P.; Schmid, E. The European renewable energy target for 2030 – An impact assessment of the electricity sector. *Energy Policy* 2015, 85, 50-60.
- Konig, B. Photocatalysis in Organic Synthesis - Past, Present, and Future. *European Journal of Organic Chemistry* 2017, 15, 1979-1981.

- Kormann, C., Bahnemann, D. W., & Hoffmann, M. R., Preparation and characterization of quantum-size titanium dioxide. *The Journal of Physical Chemistry*, 92, 1988, 5196–5201.
- Kosri, C.; Kiatphuengporn, S.; Butburee, T.; Youngjun, S.; Tongrutkaew, S.; Fuangnawakij, K.; Khemthong, P. Selective conversion of xylose to lactic acid over metal-based Lewis acid supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Catalysis Today* 2020, In Press.
- Kronawitter, C. X., Vayssieres, L., Shen, S., Guo, L., Wheeler, D. A., Zhang, J. Z., Mao, S. S. A perspective on solar-driven water splitting with all-oxide hetero-nanostructures. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4, 3889.
- Kumar, A.; Khan, M.; He, J.; Lo, I. M. C. Recent developments and challenges in practical application of visible–light–driven TiO<sub>2</sub>–based heterojunctions for PPCP degradation: A critical review. *Water Research* 2020, 170, 115356.
- Kumar, R.; Akbarinejad, A.; Jasemizada, T.; Fucina, R.; Travas-Sejdic, J.; Padhye, L. P. The removal of metformin and other selected PPCPs from water by poly (3,4 ethylenedioxythiophene) photocatalyst. *Science of the Total Environment* 2021, 751, 142302.
- Kumar, V.; Binod, P.; Sindhu, R.; Gnansounou, E.; Ahluwalia, V. Bioconversion of pentose sugars to value added chemicals and fuels: Recent trends, challenges and possibilities. *Bioresource Technology* 2018, 269, 443-451.
- Kunj, S., & Sreenivas, K. Residual stress and defect content in magnetron sputtered ZnO films grown on unheated glass substrates. *Current Applied Physics*, 2016, 16, 748-756.
- Kusior, A., Zych, L., Zakrzewska, K., & Radecka, M. Photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> nanostructures with controlled dimensionality/complexity. *Applied Surface Science*. 471, 2019, 973-985
- L. Ding, M. Li, Y. Zhao, H. Zhang, J. Shang, J. Zhong, H. Sheng, C. Chen, J. Zhao, The vital role of surface Bronsted acid/base sites for the photocatalytic formation of free ·OH radicals, *Catal. B-Environ.* 266,2020, 118634.
- L. Jing, F. Yuan, H. Hou, B. Xin, W. Cai, H. Fu, Relationships of surface oxygen vacancies with photoluminescence and photocatalytic performance of ZnO nanoparticles, *Sci. China Ser. B.* 48,2005, 25-30.
- L. Li, T. Hong-Wei, F.-L. Meng, X.-Y. Hu, W. T. Zheng, C. Q. Sun, Defects improved photocatalytic ability of TiO<sub>2</sub>, *Appl. Surf. Sci.* 317,2014, 568-572.
- Lai, T.-Y., Fang, T.-H., Hsiao, Y.-J., Chan, C.-A. Characteristics of Au-doped SnO<sub>2</sub>–ZnO heteronanostructures for gas sensing applications. *Vacuum*, 2019, 166, 155-161.

- Lakshmi, L.J., Alyea, E.C. ESR, FT-Raman spectroscopic and ethanol partial oxidation studies on MoO<sub>3</sub>/SnO<sub>2</sub> catalysts made by metal oxide vapor synthesis. *Catalysis Letters*, 1999, 59, 73–77.
- Lee, Y.; Lin, K-I, A.; Kwon, E. E.; Lee, J. Renewable routes to monomeric precursors of nylon 66 and nylon 6 from food waste. *Journal of Cleaner Production* 2019, 227, 624-633.
- Legrini, O.; Oliveros, E.; Braun, A. M. Photochemical processes for water treatment. *Chemical Reviews* 1993, 93, 671-698.
- Li, D., Haneda, H., Photocatalysis of sprayed nitrogen-containing Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO and WO<sub>3</sub>-ZnO composite powders in gas-phase acetaldehyde decomposition. *Journal Photochem. Photobiol.*, 2003, 160 203-212.
- Li, D., Song, H., Meng, X., Shen, T., Sun, J., Han, W., & Wang, X. (2020). Effects of Particle Size on the Structure and Photocatalytic Performance by Alkali-Treated TiO<sub>2</sub>. *Nanomaterials*, 10(3), 546.
- Li, J.; Chu, D. *Energy band engineering of metal oxide for enhanced visible light absorption*. Multifunctional Photocatalytic Materials for Energy 2018, 49-78. Chapter 5
- Li, W.; Kwok, H. *Conduction Mechanisms in Organic Semiconductors* Encyclopedia of Nanotechnology 2012, 660-667.
- Li, X.; Sun, Y.; Xiong, T.; Jiang, G.; Zhang, Y.; Wu, Z.; Dong, F. Activation of amorphous bismuth oxide via plasmonic Bi metal for efficient visible-light photocatalysis. *Journal of Catalysis* 2017, 352, 102-112.
- Li, X.; Yu, J.; Jiang, C. *Principle and surface science of photocatalysis*. Surface Science of Photocatalysis 2020, 1-38. Chapter 1.
- Li, Y., Liu, T., Li, T., & Peng, X. (2015). Hydrothermal fabrication of controlled morphologies of MoO<sub>3</sub> with CTAB: Structure and growth. *Materials Letters*, 140, 48–50.
- Li, Z., Song, P., Yang, Z., & Wang, Q. In situ formation of one-dimensional CoMoO<sub>4</sub>/MoO<sub>3</sub> heterojunction as an effective trimethylamine gas sensor. *Ceramics International*, 2018, 44, 3364–3370.
- Lin, S.-Y., Wang, C.-M., Kao, K.-S., Chen, Y.-C., & Liu, C.-C. Electrochromic properties of MoO<sub>3</sub> thin films derived by a sol–gel process. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2010, 53, 51–58.
- Lin, Y.-M., Nagarale, R. K., Klavetter, K. C., Heller, A., & Mullins, C. B. SnO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>-supported-SnO<sub>2</sub> lithium battery anodes with improved electrochemical performance. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22, 11134.

- Linsebigler, A. L.; Lu, G.; Yates, J. T. Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chemical Reviews* 1995, 95, 735-758.
- Liu, D., Lei, W. W., Hao, J., Liu, D. D., Liu, B. B., Wang, X., Jiang, S. High-pressure Raman scattering and X-ray diffraction of phase transitions in MoO<sub>3</sub>. *Journal of Applied Physics*, 2009, 105, 023513.
- Liu, G., Zhang, X., Xu, Y., Niu, X., Zheng, L., & Ding, X. (2005). The preparation of Zn<sup>2+</sup>-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles by sol-gel and solid phase reaction methods respectively and their photocatalytic activities. *Chemosphere*, 59, 2005, 1367–1371.
- Liu, S., Ma, C., Ma, M.-G., & Xu, F. (2019). *Magnetic Nanocomposite Adsorbents. Composite Nanoadsorbents, 2019, 295–316.*
- Liu, S.; Okuyama, Y.; Tamura, M.; Nakagawa, Y.; Imaib, A.; Tomishige, K. Selective transformation of hemicellulose (xylan) into n-pentane, pentanols or xylitol over a rhenium-modified iridium catalyst combined with acids. *Green Chemistry* 2016, 18, 165.
- Liu, X., Duan, X., Wei, W., Wang, S., & Ni, B.-J., Photocatalytic conversion of lignocellulosic biomass to valuable products. *Green Chemistry*, 2019.
- Lo, E.; Brabo-Catala, L.; Dogaris, I.; Ammar, E. M.; Philippidis, G. P. Biochemical conversion of sweet sorghum bagasse to succinic acid. *Journal of Bioscience and Bioengineering* 2020, 129, 104-109.
- Loddo, V.; Bellardita, M.; Camera-Roda, G.; Parrino, F.; Palmisano, L. *Heterogeneous Photocatalysis: A Promising Advanced Oxidation Process*. Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes 2018, 1-43. Chapter 1.
- Luo, L. B., Liang, F.X., Jie, J. S. Sn-catalyzed synthesis of SnO<sub>2</sub> nanowires and their optoelectronic characteristics. *Nanotechnology*, 2011, 22, 485701.
- Lyson-Sypien, B., Kusior, A., Rekas, M., Zukrowski, J., Gajewska, M., Michalow-Mauke, K., Zakrzewska, K., Nanocrystalline TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> heterostructures for gas sensing. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 8, 2017, 108–122.
- Mohamed, M. M., Salama, T. M., Morsy, M., Shahba, R. M. A., Mohamed, S. H., Facile Strategy of Synthesizing  $\alpha$ -MoO<sub>3-x</sub> Nanorods Boosted as Traced by 1% Graphene Oxide: Efficient Visible Light Photocatalysis and Gas Sensing Applications, *Sensor. Actuat. B-Chem.* 299,2019, 126960.
- M.D. Hernández-Alonso, A. R. Almeida, J. A. Moulijn, G. Mul, Identification of the role of surface acidity in the deactivation of TiO<sub>2</sub> in the selective photo-oxidation of cyclohexane, *Catal. Today*. 143 (2009) 326-333.
- Ma, B.; Wang, Y.; Guo, X.; Tong, X.; Liu, C.; Wang, Y.; Guo, X. Photocatalytic synthesis of 2,5-diformylfuran from 5-hydroxymethylfurfural or fructose over bimetallic Au-Ru

nanoparticles supported on reduced graphene oxides. *Applied Catalysis A: General* 2018, 552, 70-76.

Ma, J.; Jin, D.; Li, Y.; Xiao, D.; Jiao, G.; Liu, Q.; Sun, R Photocatalytic conversion of biomass-based monosaccharides to lactic acid by ultrathin porous oxygen doped carbon nitride. *Applied Catalysis B: Environmental* 2020, 119520.

Ma, M.; Shi, L.; Qu, W.; Hu, O.; Chen, R.; Wang, I.; Chena, Z. Microwave-assisted synthesis of an RGO/CdS/TiO<sub>2</sub> step-scheme with exposed TiO<sub>2</sub> {001} facets and enhanced visible photocatalytic activity. *RSC Adv.*, 2020,10, 43447-43458.

Madhusudan Reddy, K., Manorama, S. V., & Ramachandra Reddy, A., *Bandgap studies on anatase titanium dioxide nanoparticles. Materials Chemistry and Physics*, 78, 20003, 239–245.

Magdalane, C. M., Kanimozhi, K., Arularasu, M. V., Ramalingam, G., & Kaviyarasu, K., Self-cleaning mechanism of synthesized SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> nanostructure for photocatalytic activity application for waste water treatment. *Surfaces and Interfaces*, 2019, 100346.

Mai, L. Q., Hu, B., Chen, W., Qi, Y. Y., Lao, C. S., Yang, R. S., Wang, Z. L. Lithiated MoO<sub>3</sub> Nanobelts with Greatly Improved Performance for Lithium Batteries. *Advanced Materials*, 2007, 19, 3712-3716.

Makhubela, B. C. E.; Darkwa, J. The Role of Noble Metal Catalysts in Conversion of Biomass and Bio-derived Intermediates to Fuels and Chemicals. *Johnson Matthey Technology Review* 2018, 62, 4-31.

Mallesham, B., Sudarsanam, P., Raju, G., & Reddy, B. M. Design of highly efficient Mo and W-promoted SnO<sub>2</sub> solid acids for heterogeneous catalysis: acetalization of bio-glycerol. *Green Chem.*, 2013, 15, 478–489.

Manivel, A., Lee, G.-J., Chen, C.-Y., Chen, J.-H., Ma, S.-H., Horng, T.-L., Wu, J. J. Synthesis of MoO<sub>3</sub> nanoparticles for azo dye degradation by catalytic ozonation. *Materials Research Bulletin*, 2015, 62, 184–191.

Marschall, R.,. Semiconductor Composites: Strategies for Enhancing Charge Carrier Separation to Improve Photocatalytic Activity. *Advanced Functional Materials*, 24, 2013, 2421–2440.

Matsushima, T., Jin, G.-H., Kanai, Y., Yokota, T., Kitada, S., Kishi, T., & Murata, H. Interfacial charge transfer and charge generation in organic electronic devices. *Organic Electronics*, 2011,12, 520-528.

May-Lozano, M., Ramos-Reyes, G. M., Martínez-Delgadillo, S. A., & Flores-Moreno, J., Effect of the Amount of Water in the Synthesis of B-TiO<sub>2</sub>: Orange II Photodegradation. *International Journal of Photochemistry*, 2014, 1–8.

- Melero, J. A.; Moreno, J.; Iglesias, J.; Morales, G.; Fierro, J. L. G.; Sánchez-Vázquez, R.; Cubo, A.; García, B. Ru-ZrO<sub>2</sub>-SBA-15 as efficient and robust catalyst for the aqueous phase hydrogenation of glucose to Sorbitol. *Molecular Catalysis* 2020, 484, 110802.
- Menon, N. G.; Tatiparti, S.S.V.; Mukherji, S. Synthesis, characterization and photocatalytic activity evaluation of TiO<sub>2</sub> – ZnO nanocomposites: Elucidating effect of varying Ti:Zn molar ratio. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 565, (2019), 47-58.
- Menon, V.; Rao, M. Trends in bioconversion of lignocellulose: Biofuels, platform chemicals & biorefinery concept. *Progress in Energy and Combustion Science* 2012, 38, 522.
- Messou, D., Vivier, L., & Especel, C., Sorbitol transformation into biofuels over bimetallic platinum based catalysts supported on SiO<sub>2</sub> -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Effect of the nature of the second metal. *Fuel Processing Technology*, 177, 2018,159–169.
- Mestl, G., Srinivasan, T. K. K. Raman Spectroscopy of Monolayer-Type Catalysts: Supported Molybdenum Oxides. *Catalysis Reviews*, 1998, 40, 451-570.
- Miedziak, P. J.;Alshammari, H.; Kondrat, S. A.; Clarke, T.J.; Davies, T. E.; Morad, M.; Morgan, D.J.; Willock, D. J.; Knight, D. W.; Taylora, S. H.; Hutchings, G. J. Base-free glucose oxidation using air with supported gold catalysts. *Green Chemistry* 2014, 16, 3132-3141.
- Mishra, D. K.; Lee, J-M.; Chang, J-S.; Hwang, J-S. Liquid phase hydrogenation of d-glucose to d-sorbitol over the catalyst (Ru/NiO–TiO<sub>2</sub>) of ruthenium on a NiO-modified TiO<sub>2</sub> support. *Catalysis Today* 2012, 20, 104-108.
- Munasinghe Arachchige, H. M. M., Zappa, D., Poli, N., Gunawardhana, N., Comini, E. Gold functionalized MoO<sub>3</sub> nano flakes for gas sensing applications. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 269, 331–339.
- Murphy, A. Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2007, 91,1326–1337.
- Nadimicherla, R., Chen, W., Guo, X. Synthesis and characterization of  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> nanobelt composite positive electrode materials for lithium battery application. *Materials Research Bulletin*, 2015, 66, 140-146.
- Nasikhudin, Diantoro, M., Kusumaatmaja, A., & Triyana, K. (2018). Study on Photocatalytic Properties of TiO<sub>2</sub> Nanoparticle in various pH condition. *Journal of Physics: Conference Series*, 1011, 012069.



- Neon, M. H. K., Islam, M. S. MoO<sub>3</sub> and Ag co-synthesized TiO<sub>2</sub> as a novel heterogeneous photocatalyst with enhanced visible-light-driven photocatalytic activity for methyl orange dye degradation. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 2019,12, 100244.
- Nicewicz, D. A.; MacMillan, D. W. C. Merging Photoredox Catalysis with Organocatalysis: The Direct Asymmetric Alkylation of Aldehydes. *Science* 2008, 322, 77-80.
- Nis, B.; Oysel, B. K. A comprehensive experimental study on the production of key platform chemicals from raw biomass. *Fuel* 2020, 280, 118674.
- Noda, L. K., Almeida, R. M. de, Gonçalves, N. S., Probst, L. F. D., Sala, O. TiO<sub>2</sub> with a high sulfate content-thermogravimetric analysis, determination of acid sites by infrared spectroscopy and catalytic activity. *Catalysis Today*, 2003, 85, 69-74.
- Nunes, M. R., Monteiro, O. C., Castro, A. L., Vasconcelos, D. A., & Silvestre, A. J. A New Chemical Route to Synthesise TM-Doped (TM = Co, Fe) TiO<sub>2</sub> Nanoparticles. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 6 (2008), 961–965
- Ohtani, B. Photocatalysis A to Z- what we know and what we do not know in a scientific sense. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 2010, 11, 157.
- Orel, B., Lavrencic-Stankgar, U., Crnjak-Orel, Z., Bukovec, P., Kosec, M. Structural and FTIR spectroscopic studies of gel-xerogel-oxide transitions of SnO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub>:Sb powders and dip-coated films prepared via inorganic sol-gel route. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1994, 167, 272-288.
- Oropeza, F. E., Mei, B., Sinev, I., Becerikli, A. E., Muhler, M., & Strunk, J. Effect of Sn surface states on the photocatalytic activity of anatase TiO<sub>2</sub>. *Applied Catalysis B: Environmental*, 140-141, (2013). 51–59.
- Otomo, R., Yokoi, T., & Tatsumi, T., Synthesis of isosorbide from sorbitol in water over high-silica aluminosilicate zeolites. *Applied Catalysis A: General*, 505, 2015, 28–35.
- Owusu, P. A., & Asumadu-Sarkodie, S., A review of renewable energy sources, sustainability issues and climate change mitigation. *Cogent Engineering*, 3 , 2016, (1).
- Pan, H.; Xie, H.; Chen, G.; Xu, N.; Wang, M.; Fakhri, A. Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> on polyethylene glycol-chitosan nanocomposites with enhanced ultraviolet light photocatalysis activity, antibacterial and antioxidant studies. *International Journal of Biological Macromolecules* 2020, 148, 608-614.
- Pan, J., Ganesan, R., Shen, H., Mathur, S. Plasma-modified SnO<sub>2</sub> nanowires for enhanced gas sensing. *Journal Phys. Chem. C.*, 2010, 114, 8245-8250.

- Pang, X.; Skillen, N.; Gunaratne, N.; Rooney, D. W.; Robertson, P. K. J. Removal of Phthalates from Aqueous Solution by Semiconductor Photocatalysis: A review. *Journal of Hazardous Materials* 2021, 402, 123461.
- Pang, Y. L., & Abdullah, A. Z. Effect of low Fe<sup>3+</sup> doping on characteristics, sonocatalytic activity and reusability of TiO<sub>2</sub> nanotubes catalysts for removal of Rhodamine B from water. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 235-236, 326–335.
- Papp, J., Soled, S., Dwight, K., & Wold, A. Surface Acidity and Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, and MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> Photocatalysts. *Chemistry of Materials*, 1994, 6, 496–500.
- Para, T. A., Reshi, H. A., Pillai, S., & Shelke, V. (2016). Grain size disposed structural, optical and polarization tuning in ZnO. *Applied Physics A*, 122(8).
- Parhoodeh, S., & Kowsari, M. Synthesis, characterization and study of band gap variations of vanadium doped indium oxide nanoparticles. *Physica B: Condensed Matter*, 2016, 498, 27-32.
- Parry, E. An infrared study of pyridine adsorbed on acidic solids. Characterization of surface acidity. *Journal of Catalysis*, 1963, 2, 371-379.
- Patterson, A. L. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. *Physical Review*, 1939, 56, 978-982.
- Payormhorm, J., Chuangchote, S., Kiatkittipong, K., Chiarakorn, S., & Laosiripojana, N. (2017). Xylitol and gluconic acid productions via photocatalytic-glucose conversion using TiO<sub>2</sub> fabricated by surfactant-assisted techniques: Effects of structural and textural properties. *Materials Chemistry and Physics*, 196, 29-36.
- Peng, Y., Qu, R., Zhang, X., & Li, J. (2013). The relationship between structure and activity of MoO<sub>3</sub>–CeO<sub>2</sub> catalysts for NO removal: influences of acidity and reducibility. *Chemical Communications*, 49(55), 6215
- Perlack, R.D.; Wright, L.L.; Turhollow, A.F.; Graham, R.L.; Stokes, B.J.; Erbach, D.C. Biomass as feedstock for a bioenergy and bioproducts industry: the technical feasibility of a billion-ton annual supply. *DTIC Document* 2005, 1-78
- Pigeot-Rémy, S.; Simonet, F.; Atlan, D.; Lazzaroni, J. C.; Guillard, C. Bactericidal efficiency and mode of action: A comparative study of photochemistry and photocatalysis. *Water Research* 2012, 46, 3208-3218.
- Prabhu, S., Nithya, A., Mohan, S. C., Jothivenkatachalam, K. Synthesis, Surface Acidity and Photocatalytic Activity of WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> Nanocomposites-An Overview. *Materials Science Forum*, 2014, 781, 63–78.

- Prasannalakshmi, P., & Shanmugam, N. Fabrication of TiO<sub>2</sub>/ZnO nanocomposites for solar energy driven photocatalysis. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 61, (2017),114–124.
- Prusty, J.K.; Patro, S.K.; Basarkar, S.S. Concrete using agro-waste as fine aggregate for sustainable built environment – A review. *International Journal of Sustainable Built Environment*, 2016, 5, 312-333.
- Chen, Q., Wang, H., Luan, Q., Duan, R., Cao, X., Fang, Y., Hu, X., Synergetic effects of defects and acid sites of 2D-ZnO photocatalysts on the photocatalytic performance, *J. Hazard. Mater.* 385,2020, 121527.
- Qianhong, S., Hui, Y., Qiang, X., Yang, Z., & Rong, H., In-situ preparation of TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> nanocrystalline sol for photocatalysis. *Materials Letters*, 64, 2010, 442–444.
- Nistico, R., Tabasso, S., Magnacca, G., Jordan, T., Shalom, M., Fechler, N., Reactive Hypersaline Route: One-Pot Synthesis of Porous Photoactive Nanocomposites, *Langmuir*. 33,2017,5213-5222.
- Ramírez-López, C. A., Ochoa-Gómez, J. R., Gil-Río, S., Gómez-Jiménez-Aberasturi, O., & Torrecilla-Soria, J., Chemicals from biomass: synthesis of lactic acid by alkaline hydrothermal conversion of sorbitol. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 86, 2011, 867–874.
- Rani, A., Singh, K., Patel, A. S., Chakraborti, A., Kumar, S., Ghosh, K., Sharma, P. Visible light driven photocatalysis of organic dyes using SnO<sub>2</sub> decorated MoS<sub>2</sub> nanocomposites. *Chemical Physics Letters*, 738, 2020, 136874.
- Razumovsky Alexey S. in *Glossary of nanotechnology and related terms. Energy-band theory*, acesso em 27 de setembro de 2020.
- Rincón, A.-G.; Pulgarin, C. Bactericidal action of illuminated TiO<sub>2</sub> on pure Escherichia coli and natural bacterial consortia: post-irradiation events in the dark and assessment of the effective disinfection time. *Applied Catalysis B: Environmental* 2004, 49, 99-112.
- Rinivasan, N. R., & Bandyopadhyaya, R. Sn<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> solid-solution-nanoparticle embedded mesoporous silica (SBA-15) hybrid as an engineered photocatalyst with enhanced activity. *Faraday Discussions*, 186, (2016) 353–370.
- Román-Leshkov, Y.; Moliner, M.; Labinger, J. A.; Davis, M. E. Mechanism of Glucose Isomerization Using a Solid Lewis Acid Catalyst in Water. *Angewandte Chemie International Edition* 2010, 49, 8954-8957.
- Roongraung, K.; Chuangchote, S.; Laosiripojana, N. Enhancement of Photocatalytic Oxidation of Glucose to Value-Added Chemicals on TiO<sub>2</sub> Photocatalysts by A Zeolite (Type Y) Support and Metal Loading. *Catalysts* 2020, 10, 423.

Roongraung, K.; Laosiripojana, N.; Chuangchote, S. Development of Photocatalytic Conversion of Glucose to Value-Added Chemicals by Supported-TiO<sub>2</sub> Photocatalysts. *Applied Mechanics and Materials* 2016, 839, 39-43.

Rose, M.; Palkovits, R. Isosorbide as a Renewable Platform chemical for Versatile Applications—Quo Vadis?. *ChemSusChem* 2012, 5, 167-176.

Routray, K., Zhou, W., Kiely, C. J., Grunert, W., & Wachs, I. E. Origin of the synergistic interaction between MoO<sub>3</sub> and iron molybdate for the selective oxidation of methanol to formaldehyde. *Journal of Catalysis*, 2010, 275, 84-98.

Sanwald, K. E.; Berto, T. F.; Eisenreich, W.; Gutiérrez, O. Y.; Lercher, J. A. Catalytic routes and oxidation mechanisms in photoreforming of polyols. *Journal of Catalysis* 2016, 344, 806-816.

Sarangi, S. N., Pradhan, G. K., & Samal, D. Band gap engineering in SnO<sub>2</sub> by Pb doping. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 762, 16-20.

Sarwono, A.; Man, Z.; Muhammad, N.; Khan, A.S; Hamzah, W.Z.W.; Rahim, A. H. A.; Ullah, Z.; Wilfred, C.D. A new approach of probe sonication assisted ionic liquid conversion of glucose, cellulose and biomass into 5-hydroxymethylfurfural. *Ultrasonics Sonochemistry* 2017, 37, 310-319.

Scanlon, D. O., Watson, G. W., Payne, D. J., Atkinson, G. R., Egdell, R. G., & Law, D. S. L. Theoretical and Experimental Study of the Electronic Structures of MoO<sub>3</sub> and MoO<sub>2</sub>. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114, 4636–4645.

Schiavello, M. Some working principles of heterogeneous photocatalysis by semiconductors. *Electrochimica Acta* 1993, 38, 11-14.

Serpone, N.; Emeline, A. V. *Fundamentals in Metal-Oxide Heterogeneous Photocatalysis*. Nanostructured and Photoelectrochemical Systems for Solar Photon Conversion 2008, 275-392. Chapter 5 [Link]

Shi, J.; Huang, W.; Zhu, H.; Xiong, J.; Bei, H.; Wei, X.; Wang, S. Modified TiO<sub>2</sub> particles for heterogeneous photocatalysis under solar irradiation. *Materials Letters* 2020, 279, 128472.

Shipochka, M., Eliyas, A., Stambolova, I., Blaskov, V., Vassilev, S., Simeonova, S., & Balashev, K. (2018). Synthesis of TiO<sub>2</sub> on SnO<sub>2</sub> bicomponent system and investigation of its structure and photocatalytic activity. *Materials Chemistry and Physics*, 220, 249–259.

Sing, K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and Applied Chemistry*, 57(4), (1985), 603 619.

- Singh, M.; Sinha, I. Halide perovskite-based photocatalysis systems for solar-driven fuel generation. *Solar Energy* 2020, 208, 296-311.
- Soares, L., & Alves, A. Photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> films applied as semiconductors in heterogeneous photocatalysis. *Materials Letters*, 211, (2018). 339–342.
- Sołtys-Mróz, M., Syrek, K., Pierzchała, J., Wiercigroch, E., Malek, K., & Sulka, G. D. Band gap engineering of nanotubular Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> photoanodes by wet impregnation. *Applied Surface Science*, 2020, 517, 146195.
- Sonu, Dutta, V., Sharma, S., Raizada, P., Hosseini-Bandegharai, A., Kumar Gupta, V., & Singh, P., Review on augmentation in photocatalytic activity of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> via heterojunction formation for photocatalysis of organic pollutants in water. *Journal of Saudi Chemical Society*. 2019, 23, 1119-1136.
- Stampfl, S. R., Chen, Y., Dumesic, J. A., Niu, C., Jr, C.G.H., Interactions of molybdenum oxide with various oxide supports: Calcination of mechanical mixtures. *Journal of Catalysis*, 1987, 105, 445- 454.
- Stapley, J.; Genders, J.; Atherton, D.; Kendall, P. Methods for the Electrolytic Production of Erythrose or Erythritol, *U.S. Patent* 2006 (7955489 B2).
- Stencel, J. M., Makovsky, L. E., Sarkus, T.A., De Vries, J., Thomas, R., Moulijn, J. A., Raman spectroscopic investigation of the effect of H<sub>2</sub>O on the molybdenum surface species in MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Catalysts. Journal of Catalysis*, 1984, 90, 314-322.
- Su, H.-H.; Peng, F.; Ou, X.-Y.; Zeng, Y.-J.; Zong, M.-H.; Lou, W.-Y. Combinatorial synthetic pathway fine-tuning and cofactor regeneration for metabolic engineering of *Escherichia coli* significantly improve production of D-glucaric acid. *New Biotechnology* 2020, 59, 51-58.
- Sudrajat, H., Hartuti, S., Babel, S., Nguyen, T. K., & Tong, H. D., SnO<sub>2</sub>/ZnO heterostructured nanorods: Structural properties and mechanistic insights into the enhanced photocatalytic activity. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2020, 109762.
- Sun, J., Wang, X., Sun, J., Sun, R., Sun, S., & Qiao, L. Photocatalytic degradation and kinetics of Orange G using nano-sized Sn (IV)/TiO<sub>2</sub>/AC photocatalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 260(1-2), (2006), 241–246.
- Suriyachai, N.; Chuangchote, S.; Laosiripojana, N.; Champreda, V.; Sagawa, T. Synergistic Effects of Co-Doping on Photocatalytic Activity of Titanium Dioxide on Glucose Conversion to Value-Added Chemicals. *ACS Omega* 2020, 32, 20373-20381.
- Watanabe, Takizawa, T., Honda, K., Photocatalysis through excitation of adsorbates. 1. Highly efficient N-deethylation of rhodamine B adsorbed to cadmium sulfide, *J. Phys. Chem.* 81 (1977) 1845-1851.

- Takkellapati, S.; Li, T.; Gonzalez, M.A. An overview of biorefinery-derived platform chemicals from a cellulose and hemicellulose biorefinery. *Clean Technologies and Environmental Policy* 2018, 20, 1615-1630.
- Tangale, N. P., Niphadkar, P. S., Samuel, V., Deshpande, S. S., Joshi, P. N., & Awate, S. V. Synthesis of Sn-containing anatase (TiO<sub>2</sub>) by sol-gel method and their performance in catalytic water splitting under visible light as a function of tin content. *Materials Letters*, 171, (2016). 50–54.
- Tariq, N.; Fatima, R.; Rahman, A.; Zulfiqar, S.; Warsi, M. F.; Shakir, I. Synthesis and characterization of MoO<sub>3</sub>/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite for photocatalytic applications. *Ceramics International* 2020, 46, 21596-21603.
- Teixeira, C. P. A. B.; Jardim, W. F. Processos oxidativos avançados: conceitos teóricos. *Caderno Temático*, v.3, 2004. 82p.
- Tennakone, K., Kumara, G.R.R.A., Kottegoda, I.R.M., Perera, V. P. S. An efficient dye-sensitized photoelectrochemical solar cell made from oxides of tin and zinc. *Chemical Communications.*, 1999, 15-16.
- Testa, M. L. Functionalized nanomaterials for biomass conversion. *Materials Today: Proceedings* 2020, In Press.
- Thaore, V. B.; Armstrong, R. D.; Hutchings, G.J.; Knight, D. W.; Chadwick, D.; Shaha, N. Sustainable production of glucaric acid from corn stover via glucose oxidation: An assessment of homogeneous and heterogeneous catalytic oxidation production routes. *Chemical Engineering Research and Design* 2020, 153, 337-349.
- Tian, J., Shao, Q., Zhao, J., Pan, D., Dong, M., Jia, C., Guo, Z. Microwave Solvothermal Carboxymethyl Chitosan Templated Synthesis of TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> Composites toward Enhanced Photocatalytic Degradation of Rhodamine B. *Journal of Colloid and Interface Science*. v. 541. 1. (2019), 18-19.
- Tran, H. H., Bui, D. P., Kang, F., Wang, Y.-F., Liu, S.-H., Thi, C. M. Pham, V. V. SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> nanotube heterojunction: The first investigation of NO degradation by visible light-driven photocatalysis. *Chemosphere*, 2019, 215, 323-332.
- Uchagawkar, A., Ramanathan, A., Hu, Y., & Subramaniam, B. Highly Dispersed Molybdenum Containing Mesoporous Silicate (Mo-TUD-1) for Olefin Metathesis. *Catalysis Today*, 2020, 343, 215-225.
- Ulyankina, A. A., Kuriganova, A. B., & Smirnova, N. V., Photocatalytic properties of SnO<sub>2</sub>-SnO nanocomposite prepared via pulse alternating current synthesis. *Mendeleev Communications*, 29, 2019, 215–217.

- Usharani, S., Rajendran, V., Optical, magnetic properties and visible light photocatalytic activity of CeO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> nanocomposites. *Engineering Science and Technology, an International Journal*, 2016, 19, 2088–2093.
- Ramar, V., Balasubramanian, K., Optical and highly enhanced solar light-driven photocatalytic activity of reduced graphene oxide wrapped  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> nanoplates, *Sol. Energy*. 194,2019, 1-10.
- Van Viet, P., Huy, T. H., Sang, N. X., Thi, C. M., & Van Hieu, L. One-step hydrothermal synthesis and characterisation of SnO<sub>2</sub> nanoparticle-loaded TiO<sub>2</sub> nanotubes with high photocatalytic performance under sunlight. *Journal of Materials Science*, 53, 2017, 3364–3374.
- Verma, M.; Haritash, A. K. Photocatalytic degradation of Amoxicillin in pharmaceutical wastewater: A potential tool to manage residual antibiotics. *Environmental Technology & Innovation* 2020, 20, 101072.
- Vilcocq, L., Cabiach, A., Especel, C., Lacombe, S., & Duprez, D., Study of the stability of Pt/SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in aqueous medium: Application for sorbitol transformation. *Catalysis Communications*, 15, 2011, 18–22.
- Vilcocq, L., Cabiach, A., Especel, C., Lacombe, S., & Duprez, D., Sorbitol transformation in aqueous medium: Influence of metal/acid balance on reaction selectivity. *Catalysis Today*, 189, 2012, 117–122.
- Vilcocq, L., Koerin, R., Cabiach, A., Especel, C., Lacombe, S., & Duprez, D., New bifunctional catalytic systems for sorbitol transformation into biofuels. *Applied Catalysis B: Environmental*, 148-149,2014, 499–508.
- Vilcocq-b, L., Cabiach, A., Especel, C., Lacombe, S., & Duprez, D., *New insights into the mechanism of sorbitol transformation over an original bifunctional catalytic system. Journal of Catalysis*, 320, 2014, 16–25.
- Vinodgopal, K., & Kamat, P. V. Enhanced Rates of Photocatalytic Degradation of an Azo Dye Using SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> Coupled Semiconductor Thin Films. *Environmental Science & Technology*, 29,1995, 841–845.
- Volf, I., & Popa, V. I., Chapter 4. *Integrated Processing of Biomass Resources for Fine Chemical Obtaining*. Biomass as Renewable Raw Material to Obtain Bioproducts of High-Tech Value, 2018, 113-160.
- Vorontsov, A. V., Kabachkov, E. N., Balikhin, I. L., Kurkin, E. N., Troitskii, V. N., Smirniotis, P. G. Correlation of Surface Area with Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub>. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 2018, 21, 127–137.

- Wang, E., He, T., Zhao, L., Chen, Y., & Cao, Y. Improved visible light photocatalytic activity of titania doped with tin and nitrogen. *Journal of Materials Chemistry*. 21(1), (2011) 144–150
- Wang, H., Kalytchuk, S., Yang, H., He, L., Hu, C., Teoh, W. Y., & Rogach, A. L. Hierarchical growth of SnO<sub>2</sub> nanostructured films on FTO substrates: structural defects induced by Sn(ii) self-doping and their effects on optical and photoelectrochemical properties. *Nanoscale*, 2014, 6, 6084.
- Wang, H., Wu, Y., Yuan, X., Zeng, G., Zhou, J., Wang, X., & Chew, J. W. Clay-Inspired MXene-Based Electrochemical Devices and Photo-Electrocatalyst: State-of-the-Art Progresses and Challenges. *Advanced Materials*, 2018, 30, 1704561.
- Wang, H.; Yang, B.; Zhang, Q.; Zhu, W. Catalytic routes for the conversion of lignocellulosic biomass to aviation fuel range hydrocarbons. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2020, 120, 109612.
- Wang, H.; Zhang, L.; Chen, Z.; Hu, J.; Li, S.; Wang, Z.; Liu, J.; and Wang, X. Semiconductor heterojunction photocatalysts: design, construction, and photocatalytic performances. *Chem. Soc. Rev.* 2014, 43, 5234.
- Wang, L., Zhao, J., Liu, H., & Huang, J. Design, modification and application of semiconductor photocatalysts. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2018, 93, 590-602.
- Wang, Q., Fang, Y., Meng, H., Wu, W., Chu, G., Zou, H., ... Chen, J. (2015). Enhanced simulated sunlight induced photocatalytic activity by pomegranate-like S doped SnO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> spheres. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 482, 529–535.
- Wang, S.; Daia, G.; Yangb, H.; Luo, Z. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review. *Progress in Energy and Combustion Science* 2017, 62, 33-86.
- Wang, X., Fan, H., & Ren, P. Effects of exposed facets on photocatalytic properties of WO<sub>3</sub>. *Advanced Powder Technology*, 28(10), (2017) 2549–2555.
- Wang, X., Fan, H., Ren, P., UV light-assisted synthesis of coral SnO<sub>2</sub>: Characterization and its enhanced photocatalytic properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2012, 402, 53-59.
- Wang, X., Liu, X., Xu, Y., Peng, G., Cao, Q., & Mu, X. (2015). Sorbitol hydrogenolysis to glycerol and glycols over M-MgO (M = Ni, Co, Cu) nanocomposite: A comparative study of active metals. *Chinese Journal of Catalysis*, 36(9), 1614–1622.
- Wang, X., Yu, J. C., Liu, P., Wang, X., Su, W., & Fu, X. Probing of photocatalytic surface sites on SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/TiO<sub>2</sub> solid acids by in situ FT-IR spectroscopy and pyridine adsorption. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2006, 179, 339-347.



- Wei, Z., Liu, J.; Shangguan, W. A review on photocatalysis in antibiotic wastewater: Pollutant degradation and hydrogen production. *Chinese Journal of Catalysis* 2020, 41, 1440-1450.
- Werpy, T.A.; Holladay, J.E.; White, J. F. Top value-added chemicals from biomass: I. Results of screening for potential candidates from sugars and synthesis gas. *US Department of Energy* 2004, 1-76.
- Wood, D. L., Tauc, J. Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors. *Physical Review B*, 1972, 5, 3144–3151.
- Wua, Q.; Liua, Y.; Jinga, H.; Yua, H. Lua, Y. Huo, M.; Huo, H. Peculiar synergetic effect of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles and graphene oxide on MIL-53 (Fe) for boosting photocatalysis. *Chemical Engineering Journal* 2020, 390, 124615.
- Wang, X., Yu, G. C., Liu, P., Wang, X., Su, W., Fu, X., Probing of photocatalytic surface sites on SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/TiO<sub>2</sub> solid acids by in situ FT-IR spectroscopy and pyridine adsorption, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 179 (2006) 339-347. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2005.09.007>
- Xi, G., Ye, J. Correction to Ultrathin SnO<sub>2</sub> Nanorods: Template- and Surfactant-Free Solution Phase Synthesis, Growth Mechanism, Optical, Gas-Sensing, and Surface Adsorption Properties. *Inorganic Chemistry*, 2010, 49, 3553–3553.
- Xia, Y., Wu, C., Zhao, N., & Zhang, H. Spongy MoO<sub>3</sub> hierarchical nanostructures for excellent performance ethanol sensor. *Materials Letters*, 2016, 171, 117–120.
- Xie, M.; Zhang, D.; Wang, Y.; Zhao, Y. Facile Fabrication of ZnO Nanorods Modified with RGO for Enhanced Photodecomposition of Dyes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2020, 603, 125247.
- Xu, B., Ahmed, M. B., Zhou, J. L., Altaee, A. Visible and UV photocatalysis of aqueous perfluorooctanoic acid by TiO<sub>2</sub> and peroxymonosulfate: Process kinetics and mechanistic insights. *Chemosphere*, 2020, 243, 125366.
- Xu, H., Li, G., Zhu, G., Zhu, K., & Jin, S. (2015). Enhanced photocatalytic degradation of rutile/anatase TiO<sub>2</sub> heterojunction nanoflowers. *Catalysis Communications*, 62, 52–56.
- Xu, X., Yang, G., Liang, J., Ding, S., Tang, C., Yang, H., ... Yu, D. (2014). Fabrication of one-dimensional heterostructured TiO<sub>2</sub>@SnO<sub>2</sub> with enhanced photocatalytic activity. *J. Mater. Chem. A*, 2(1), 116–122.
- Xue, Y.; Chang, Q.; Hu, X.; Cai, J.; Yang, H. A simple strategy for selective photocatalysis degradation of organic dyes through selective adsorption enrichment by using a complex film of CdS and carboxymethyl starch. *Journal of Environmental Management* 2020, 274, 111184.

Yabushita, M., Kobayashi, H., & Fukuoka, A. (2014). Catalytic transformation of cellulose into platform chemicals. *Applied Catalysis B: Environmental*, 145, 1–9.

Yamazaki, S., Takaki, D., Nishiyama, N., & Yamazaki, Y. (2020). Factors affecting photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>. *Current Developments in Photocatalysis and Photocatalytic Materials*, 23–38.

Yang, C.-F.; Huang, C.-R. Biotransformation of 5-hydroxy-methylfurfural into 2,5-furan-dicarboxylic acid by bacterial isolate using thermal acid algal hydrolysate. *Bioresource Technology* 2016, 214, 311–318.

Yang, J., Jia, Y., Huang, B., Li, X., Guo, L., Zheng, A., Sun, Y. (2020). Photoactive CeO<sub>2</sub>/SBA-15 functionalized materials as efficient systems for mono-dehydration of sugar alcohols. *Molecular Catalysis*, 487, 110844.

Yang, Q., Gao, X., Feng, R., Li, M., Zhang, J., Zhang, Q., Tan, Y. MoO<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> catalyst prepared by hydrothermal synthesis method for dimethyl ether catalytic oxidation. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2019, 47, 934-941.

Yeow, S. C., Ong, W. L., Wong, A. S. W., Ho, G. W. Template-free synthesis and gas sensing properties of well-controlled porous tin oxide nanospheres. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2009, 143, 295-301.

Yin, J., Zhang, Q., Yang, C., Zhang, B., & Deng, K. Highly selective oxidation of glucose to gluconic acid and glucaric acid in water catalyzed by an efficient synergistic photocatalytic system. *Catalysis Science & Technology* 2020, 10, 2231-2241.

Yong, G.; Zhang, Y.; Ying, J. Y. Efficient Catalytic System for the Selective Production of 5-Hydroxymethylfurfural from Glucose and Fructose. *Angewandte Chemie* 2008, 120, 9485-9488.

Yousfi, E. B., Asikainen, T., Pietu, V., Cowache, P., Powalla, M., & Lincot, D., Cadmium-free buffer layers deposited by atomic layer epitaxy for copper indium diselenide solar cells. *Thin Solid Films*, 361-362, 2000, 183–186.

Zaied, M., Peulon, S., Bellakhal, N., Desmazières, B., & Chaussé, A., Studies of N-demethylation oxidative and degradation of methylene blue by thin layers of birnessite electrodeposited onto SnO<sub>2</sub>. *Applied Catalysis B: Environmental*, 101(3-4), 2011, 441–450.

Zeng, X., Zhang, M., Wang, X., Chen, X., Su, X., & Tang, W., Effects of Sn content on Ti/RuO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> anodes used in the generation of electrolyzed oxidizing water. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 677-680, 2012, 133–138.

Zhang, H.; Feng, Z.; Zhu, Y.; Wu, Y.; Wu, T. Photocatalytic selective oxidation of biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-diformylfuran on WO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite under irradiation of visible light. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2019, 371, 1-9.

- Zhang, J., Xu, Q., Feng, Z., Li, M., & Li, C., Importance of the Relationship between Surface Phases and Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub>. *Angewandte Chemie International Edition*, 47, 2008, 1766–1769.
- Zhang, J.; Ding, E.; Xu, S.; Li, Z.; Fakhri, A.; Gupta, V. K. Production of metal oxides nanoparticles based on poly-alanine/chitosan/reduced graphene oxide for photocatalysis degradation, anti-pathogenic bacterial and antioxidant studies. *International Journal of Biological Macromolecules* 2020, 164, 1584-1591.
- Zhang, J.; Li, J-B.; Wu, S-B.; Liu, Y. Advances in the Catalytic Production and Utilization of Sorbitol. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2013, 52, 11799-1815.
- Zhang, L., & Jaroniec, M., Toward designing semiconductor-semiconductor heterojunctions for photocatalytic applications. *Applied Surface Science*, 430, 2018, 2-17.
- Zhang, L., Xi, G., Yu, K., Yu, H., & Wang, X. Furfural production from biomass-derived carbohydrates and lignocellulosic residues via heterogeneous acid catalysts. *Industrial Crops and Products*, 2017, 98, 68–75.
- Zhang, Q.; Xiang, X.; Ge, Y.; Yang, C.; Zhang, B. Deng, K. Selectivity enhancement in the g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-catalyzed conversion of glucose to gluconic acid and glucaric acid by modification of cobalt thioporphyrine. *Journal of Catalysis* 2020, 388, 11-19
- Zhang, S., Li, J., Niu, H., Xu, W., Xu, J., Hu, W., & Wang, X., Visible-Light Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Using SnO<sub>2</sub>/α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Hierarchical Nanoheterostructures. *ChemPlusChem*, 2012, 78, 192–199.
- Zhang, T., Oyama, T., Aoshima, A., Hidaka, H., Zhao, J., & Serpone, N. (2001). Photooxidative N-demethylation of methylene blue in aqueous TiO<sub>2</sub> dispersions under UV irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 140(2), 163–172.
- Zhang, Z., Ma, Y., Bu, X., Wu, Q., Hang, Z., Dong, Z., Wu, X., Facile one-step synthesis of TiO<sub>2</sub>/Ag/SnO<sub>2</sub> ternary heterostructures with enhanced visible light photocatalytic activity. *Scientific Reports*, 2018, 8, 10532.
- Zhang, Z.; Song, J.; Han, B. Catalytic Transformation of Lignocellulose into Chemicals and Fuel Products in Ionic Liquids. *Chemical reviews* 2017, 117, 6834-6880.
- Zhao, L., Xi, X., Liu, Y., Ma, L., & Nie, Z. Facile synthesis of WO<sub>3</sub> micro/nanostructures by paper-assisted calcination for visible-light-driven photocatalysis. *Chemical Physics*, 2020, 528, 110515.
- Zhou, C., Xu, P., Lai, C., Zhang, C., Zeng, G., Huang, D., Wang, W. et al., Rational Design of Graphitic Carbon Nitride Copolymers by Molecular Doping for Visible-Light-

Driven Degradation of Aqueous Sulfamethazine and Hydrogen Evolution. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 359, 186-196.

Zhou, J., Tian, G., Chen, Y., Wang, J.-Q., Cao, X., Shi, Y., Fu, H., Synthesis of hierarchical TiO<sub>2</sub> nanoflower with anatase–rutile heterojunction as Ag support for efficient visible-light photocatalytic activity. *Dalton Transactions*, 42, 2013, 11242.

Zhou, S., Du, Z., Li, X., Zhang, Y., He, Y., & Zhang, Y., Degradation of methylene blue by natural manganese oxides: kinetics and transformation products. *Royal Society Open Science*, 6, 2019, 190351.

Zhu, L., Hong, M., & Wei Ho, G., Hierarchical Assembly of SnO<sub>2</sub>/ZnO Nanostructures for Enhanced Photocatalytic Performance. *Scientific Reports*, 5, 2015.

Zou, J.; Cao, D.; Tao, W.; Zhang, S.; Cui, L.; Zeng, F.; Cai, W. Sorbitol dehydration into isosorbide over a cellulose-derived solid acid catalyst. *RSC Advances* 2016, 6, 49528-49536.

## 8. ANEXOS

## 8.1 Anexo 1: Fichas Cristalográficas

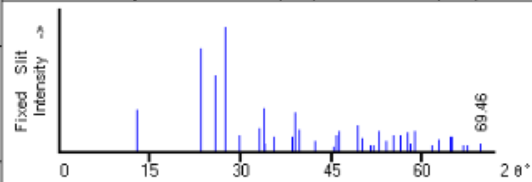
Ficha cristalográfica do SnO<sub>2</sub>

88-0287		Wavelength= 1.54060				C		
SnO <sub>2</sub>		2 $\theta$	Int	h	k	l		
Tin Oxide		26.589	999*	1	1	0		
		33.877	762	1	0	1		
		37.956	207	2	0	0		
		38.981	35	1	1	1		
		42.641	12	2	1	0		
Rad.: CuK $\alpha$ 1	$\lambda$ : 1.54060	Filter:	d-sp: Calculated	51.777	546	2	1	1
Cut off: 17.7	Int.: Calculated	l/lor.: 9.85		54.762	128	2	2	0
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++				57.828	63	0	0	2
Ref: Bolzan, A.A et al., Acta Crystallogr., Sec. B: Structural Science, 53, 373 (1997)				61.887	113	3	1	0
				62.607	1	2	2	1
				64.741	118	1	1	2
Sys.: Tetragonal	S.G.: P4 <sub>2</sub> /mnm (136)			65.970	144	3	0	1
a: 4.73735(9)	b:	c: 3.1864(7)	A:	69.248	2	3	1	1
$\alpha$ :	$\beta$ :	$\gamma$ :	Z: 2	71.279	57	2	0	2
			mp:	74.450	2	2	1	2
Ref: Ibid.				78.714	85	3	2	1
				81.144	27	4	0	0
				83.717	57	2	2	2
				84.199	3	4	1	0
Dx: 6.998	Dm:			87.238	26	3	3	0
				89.789	68	3	1	2

Peak height intensity. R-factor: 0.013. PSC: tP6. See PDF 71-0652, PDF 72-1147 and PDF 77-0447. Mwt: 150.69. Volume[CD]: 71.51.

Ficha cristalográfica do MoO<sub>3</sub>

05-0508		Quality: *	Mo O3		
CAS Number:			Molybdenum Oxide		
Molecular Weight: 143.94			Ref: Swanson, Fuyat, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, III, 30 (1954)		
Volume[CD]: 202.99					
Dx: 4.710		Dm:			
Sys: Orthorhombic					
Lattice: Primitive					
S.G.: Pbnm (62)					
Cell Parameters:					
a 3.962	b 13.85	c 3.697			
$\alpha$	$\beta$	$\gamma$			
SS/FOM: F30=58(,0114, 45)					
l/lor: 3.00					
Rad: CuK $\alpha$ 1					
Lambda: 1.5405					
Filter: Ni					
d-sp:					
Mineral Name:					
Molybdate, syn					



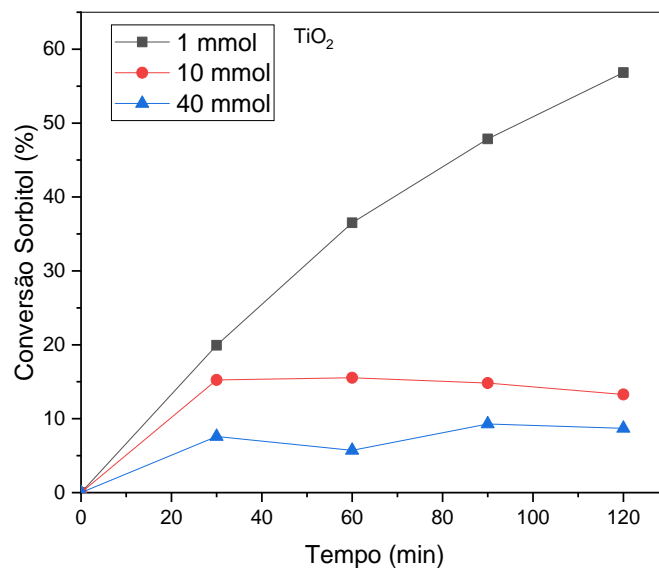
2 $\theta$	Int-f	h	k	l	2 $\theta$	Int-f	h	k	l	2 $\theta$	Int-f	h	k	l
12.763	34	0	2	0	42.379	9	1	4	1	57.673	15	1	7	1
23.327	82	1	1	0	45.399	4	1	6	0	58.071	6	1	8	0
25.703	61	0	4	0	45.738	13	2	0	0	58.802	16	0	8	1
27.333	100	0	2	1	46.281	17	2	1	0	61.612	5	2	6	0
29.694	13	1	3	0	49.237	21	0	0	2	62.865	10	2	5	1
33.126	19	1	0	1	50.046	11	2	3	0	64.523	12	0	6	2
33.729	35	1	1	1	51.561	5	1	7	0	64.927	12	1	9	0
34.370	6	1	4	0	52.034	5	1	6	1	66.759	5	2	7	0
35.493	12	0	4	1	52.778	17	2	1	1	67.523	5	0	10	0
38.573	12	1	3	1	54.125	8	2	2	1	69.460	6	2	0	2
38.973	31	0	6	0	55.184	13	1	1	2					
39.652	18	1	5	0	56.362	13	0	4	2					

## 8.2 Anexo 2: Avaliação de parâmetros separadamente

Sabendo que a eficiência das reações no processo fotocatalise heterogênea é dependente de vários parâmetros, aqui, avaliou-se a influência de algumas condições reacionais que podem afetar o processo, como concentração inicial do sorbitol, massa do fotocatalisador (o fotocatalisador utilizado nesse estudo de avaliação da massa do fotocatalisador foi o  $\text{TiO}_2$ , pelo fato de ser o fotocatalisador empregado na maioria dos sistemas de conversão fotocatalítica de biomassa relatados na literatura, e na fotocatalise heterogênea de forma geral.), e pH da solução. A influência dos parâmetros reacionais foi avaliada observando as variações isoladamente.

### *Concentração inicial do sorbitol*

Usando  $\text{TiO}_2$  como fotocatalisador, foram examinadas as concentrações de 1, 10 e 40 mM, pH= 7,4, volume=15 mL, usando uma dosagem de 0,004 g. Os experimentos foram conduzidos sob irradiação UV por 120 min. Antes da presença de luz, o sistema ficou em agitação no escuro por 60 minutos, e os resultados são mostrados na Figura 1. Deve-se notar que à medida que a concentração inicial de sorbitol aumenta, a conversão fotocatalítica diminui, pois em concentrações mais altas a produção de radical hidroxila na superfície do fotocatalisador diminui, devido aos locais ativos serem cobertos por moléculas de sorbitol adsorvidas, com isso um valor significativo de luz pode ser absorvido pelas moléculas de sorbitol em vez dos sítios na superfície do fotocatalisador, reduzindo a eficiência da reação fotocatalítica. Assim, pode-se concluir que à medida que aumenta a concentração do sorbitol, o nível catalítico necessário para a conversão também aumenta. Uma outra razão é que, o aumento da concentração, provoca uma disputa entre as moléculas de sorbitol nos sítios do fotocatalisador. Esse mesmo comportamento foi relatado por Da Vià *et al.*, (2017), onde avaliaram a conversão fotocatalítica da glicose, usando  $\text{TiO}_2$  como fotocatalisador, e em uma menor concentração de glicose, houve uma melhor conversão fotocatalítica.

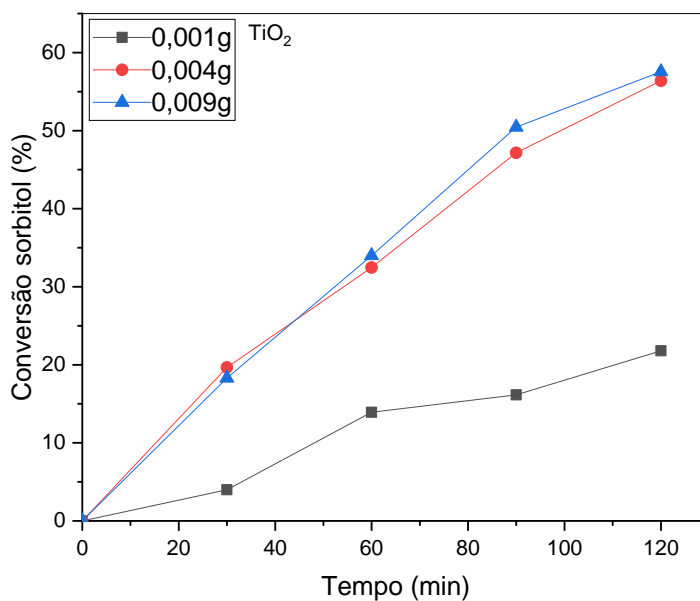
**Figura 1. Avaliação da influência da concentração inicial de sorbitol.**

Fonte: Autora, 2021.

### ***Massa do fotocatalisador***

A fim de explorar a influência da dosagem do fotocatalisador na conversão fotocatalítica de sorbitol, diferentes dosagens de  $\text{TiO}_2$  (0,001, 0,004 e 0,009 g) foram adicionadas em 15 mL de solução de sorbitol (1 mM), pH= 7,4 sob irradiação UV por 120 min. Os resultados são apresentados na Figura 2. Em teoria, uma dosagem maior de catalisador produziria mais radicais  $\cdot\text{OH}$  e, melhoraria a eficiência da conversão fotocatalítica do sorbitol. No entanto, deve-se observar que a eficiência fotocatalítica aumentou com a dosagem do catalisador de 0,001 para 0,004 g, indicando que a dosagem do catalisador adequada, aumenta a taxa de geração de pares elétron/buraco, assim, a formação de radicais OH, para aumentar a fotodegradação. No entanto, uma dosagem excessiva do catalisador diminui a penetração da luz causando um efeito de proteção das partículas suspensas e, portanto, reduz a taxa de fotodegradação, e como observado, não houve um aumento significativo quando a dosagem passou de 0,004 para 0,009 g sob luz UV (Asencios, *et al.*, 2020; Chiou, *et al.*, 2008).

**Figura 2. Avaliação da influência de dosagem de fotocatalisador.**



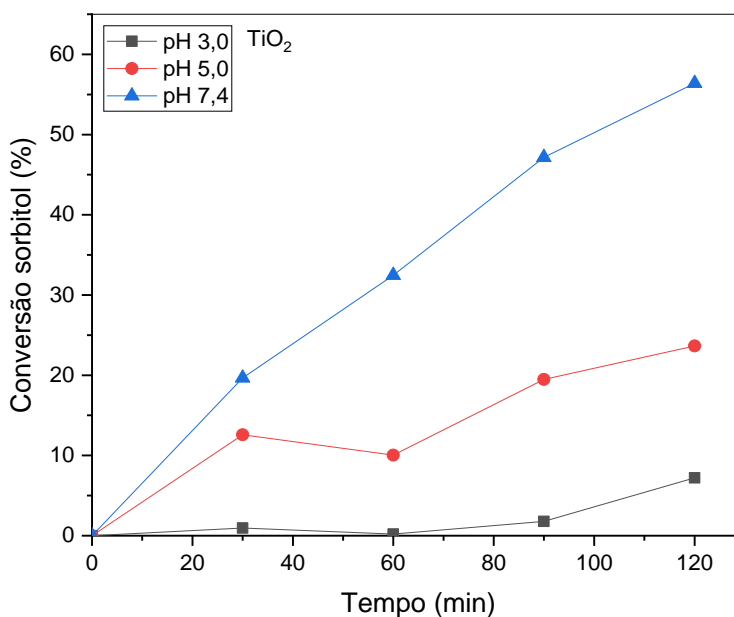
Fonte: Autora, 2021.

### *pH do meio reacional*

O efeito do pH da solução de sorbitol é observada na faixa de pH: 3, 5 e 7,4. O pH foi ajustado por meio de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Os resultados mostrados na Figura 3, mostram claramente que o pH da solução afeta na conversão fotocatalítica do sorbitol. A Figura 3 mostra que um processo fotocatalítico que ocorre em condições de pH mais alto é mais favorável, isso pode ser explicado a seguir.

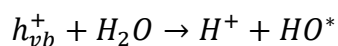


**Figura 3. Avaliação da influência do pH.**

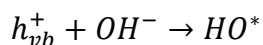


Fonte: Autora, 2021.

Na condição neutra, o radical hidroxila ( $HO^*$ ) é produzido a partir da reação:

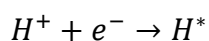


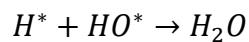
Em condições alcalinas, o radical hidroxila também pode ser produzido diretamente a partir do íon ( $HO^-$ ) que interage com o buraco de acordo com a seguinte reação:



Portanto, sob condições alcalinas, o radical hidroxila resultante ( $HO^*$ ) será mais numeroso, sendo assim, sua capacidade fotocatalítica será melhor.

Em condições ácidas existe um excesso de ( $H^+$ ), de modo que esse excesso de ( $H^+$ ) irá interagir com os elétrons livres ( $e^-$ ) para formar radicais ( $H^*$ ). A formação deste radical ( $H^*$ ) causará uma reação com ( $HO^*$ ) e ( $H^*$ ), retornando para  $H_2O$ .





Isso reduz a quantidade do radical hidroxila resultante. Diante disso, sob condições ácidas, a capacidade da atividade fotocatalítica pode diminuir. Indicando que em condições de pH alcalino, a capacidade de atividade fotocatalítica é melhor do que em condições neutras, caso contrário, a atividade fotocatalítica em condições de pH ácido tornam-se mais lentas do que em condições neutras (Nasikhudin, *et al.*, 2018).

A partir desses resultados, foram escolhidas as condições que seriam aplicadas em todos os fotocatalisadores aqui discutidos. Para a concentração do sorbitol = 1mM, massa de fotocatalisador = 0,004g, e pH = 7,4.