

FABIELLE CASTELAN MARQUES

**Desenvolvimento de Novos Fotocatalisadores Sensíveis à Irradiação Solar
para Geração de H₂**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais, como requisito parcial para a obtenção do título de doutor em Ciências Naturais.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Moura Stumbo

Co-orientadora: Prof. Dra. M^a Cristina Canela Gazotti

**CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
MARÇO 2017**

DESENVOLVIMENTO DE NOVOS FOTOCATALISADORES SENSÍVEIS À IRRADIAÇÃO SOLAR PARA GERAÇÃO DE H₂

Tese de doutorado apresentada ao curso de Pós-Graduação em Ciências Naturais da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Ciências Naturais. Aprovada em ____/____/____.

BANCA EXAMINADORA

Orientador:

Prof. Dr. Alexandre Moura Stumbo

Co-orientadora:

Prof. Dra. Maria Cristina Canela Gazotti

1º avaliador(a):

Prof. Dr. Renato Sanches Freire

2º avaliador(a):

Prof. Dr. Victor Haber Perez

3º avaliador(a):

Prof. Dr. Herval Ramos Paes Junior

*Aos grandes amores da minha vida: Lila,
Clara e Renata.*

“Até que o sol não brilhe, acendamos uma vela na escuridão”. Confúcio.

AGRADECIMENTOS

“Neste mundo, ninguém faz nada sozinho”, esta é uma máxima da vida e se aplica também na construção da ciência. Preciso agradecer algumas pessoas que muito me auxiliaram neste trabalho.

Aos meus orientadores, profs. Alexandre M. Stumbo e Maria Cristina Canela. Foram ousados e acreditaram que, com responsabilidade, os objetivos são cumpridos. Agradeço pela confiança de sempre, pela liberdade dada ao meu trabalho e pelo suporte dado. Tenham certeza que esta fase me fez um recém-cientista melhor. Hoje, sou mais prático e metódico que antes. Sinceramente, além da relação de amizade, espero que tenhamos muitos trabalhos em conjunto pela frente. Minha homenagem especial ao prof. Alexandre, que, durante o período deste trabalho, passou por grandes turbulências e sempre manteve a serenidade.

Agradeço os colegas do Instituto Federal de Educação do Espírito Santo que, confiaram em mim, e além de suporte físico, me cederam tempo para me dedicar a este trabalho. Isto foi fundamental. Espero agora retribuir com a qualificação e trabalho.

Velhos amigos (e conterrâneos) sempre são importantes. Neste trabalho, dois me auxiliaram de modo especial. Primeiro, agradeço ao Rorival (Rolim), um cara genial, de grande sabedoria. Com meu rascunho do reator, o construiu em curto intervalo de tempo. Este reator me acompanhou durante todo o trabalho e, sequer, fiz modificações. Outra pessoa de outrora, hoje na Central Analítica da USP, Alfredo, muito me ajudou nas interpretações de MEV e MET. Muito obrigado!

A todos os professores, coordenação da pós-graduação em Ciências Naturais (PGCN) e Secretaria da PGCN, obrigado.

Obrigado ao prof. Dr. Roberto Franco e a Rosana, ambos do LCFIS-UENF, pelas análises de EPR e DRX, respectivamente.

Agradeço ao grupo FOTOAIR do CIEMAT, Espanha, pelas análises de PCZ.

À FAPERJ (proc. E-26/010.002631/2014) e à FAPES (proc. 67677258). FAPERJ (proc. E-26/010.002631/2014), agradeço pelo suporte financeiro.

Aos amigos da pós-graduação e a saudade daqueles que se foram. Uma homenagem ao saudoso colega Guilherme Rosa.

Por fim, agradeço a minha família, meus pais e irmãos por sempre estarem por perto e interessados na minha evolução.

RESUMO

MARQUES, F.C. **Desenvolvimento de Novos Fotocatalisadores Sensíveis à Irradiação Solar para Geração de H₂**. 2017. 238 f. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, RJ, 2017.

Dentre as fontes alternativas de energia, em substituição aos combustíveis fósseis, o H₂ é uma opção atrativa, pois possui elevada energia por unidade de massa e baixa emissão de poluentes, quando queimado. Para a produção de H₂, destaca-se a fotocatalise heterogênea, principalmente com uso de semicondutores. A substituição isomórfica por metais de transição em peneiras moleculares mesoporosas silicatadas do tipo MCM-41, seguida de impregnação com TiO₂, tem-se revelado como alternativa no aproveitamento de luz solar. Neste sentido, foram sintetizadas MCM-41 com Cr, Ce, Mo, Nb, Zr e Ru pelo método hidrotérmico, nas razões molares Si/Me=100, 50 e ∞, que, em seguida, foram impregnadas com TiO₂. Estes materiais foram testados quanto à atividade para geração de H₂ a partir da fotólise da água, utilizando glicerol como reagente de sacrifício e a suspensão irradiada com luz solar simulada. Os resultados de caracterização mostraram dificuldade na incorporação dos metais na estrutura da MCM-41, evidenciados por fisissorção de N₂ e DRX. Com exceção do Ru, as análises de DRX não revelaram formação de óxidos metálicos nas paredes da MCM-41. Cálculos experimentais de energia de *bandgap* mostraram que somente os materiais de cromo e rutênio apresentaram valores abaixo de 3 eV, sendo portanto capazes de absorver luz visível. Análises morfológicas, por MEV e MET das amostras de rutênio, mostraram formação de material poroso, no entanto, altamente desordenado. Espectros de EDS revelaram formação e distribuição não homogênea de óxido de rutênio pelos canais do material, boa distribuição de TiO₂ e óxidos em contato. Os testes fotocatalíticos revelaram que os únicos materiais testados em que houve detecção de H₂ foram os de rutênio. A atividade fotocatalítica foi superior à do TiO₂ P25, chegando a ser aproximadamente 47 vezes maior, para o caso da peneira molecular 20%TiO₂/Ru-MCM-41(100). O mecanismo SPR foi utilizado para explicar a geração de H₂, com participação do RuO₂ como potencializador do processo, devido à heterojunção TiO₂/RuO₂. Com aumento do teor de Ru nas peneiras moleculares houve diminuição na atividade fotocatalítica, atribuída à diminuição da área específica e à recombinação elétron-lacuna. Os testes revelaram que a formação de H₂ é fortemente influenciada pela quantidade de glicerol e TiO₂. Em teores acima de 20% de TiO₂, há aumento da recombinação elétron-lacuna e bloqueio dos sítios de RuO₂, diminuindo, proporcionalmente, a geração de H₂. Testes mostraram que a geração de H₂ atingiu valores máximos em pH=1,0 e 11,0. A variação da quantidade de hidrogênio gerada com o pH da solução foi correlacionada com a disponibilidade de íons H⁺ no meio e também com a carga da superfície, através dos dados de PCZ. Testes de estabilidade dos materiais mostraram que houve uma tendência de estabilização na geração de H₂ após cerca de 20 h de teste fotocatalítico. Ainda, a pH=1,0 houve uma diminuição progressiva na geração de H₂, após cada ciclo de teste. Análises por DRX e ICP-OES revelaram que a alta acidez do meio favoreceu a lixiviação de titânia e rutênio da superfície da peneira molecular. A pH=11, os materiais se mostraram mais estáveis para a geração de H₂, devido à prevalência na cristalinidade dos óxidos ativos. Testes fotocatalíticos utilizando MCM-41 impregnada com RuO₂ e TiO₂, sem incorporação de Ru na estrutura, mostraram que a formação e dispersão destes óxidos é fundamental para a geração fotocatalítica de H₂. Esse resultado reforçou o mecanismo proposto neste trabalho, no qual a geração de hidrogênio é potencializada pela transferência de cargas na heterojunção RuO₂/TiO₂, envolvendo o efeito SPR.

Palavras chave: fotocatalise, produção de hidrogênio, luz solar, MCM-41

ABSTRACT

MARQUES, F.C. **Development of New Photocatalysts Sensitive to Solar Irradiation for H₂ Generation**. 2017. 238 f. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, RJ, 2017.

Among the alternative sources of energy, replacing fossil fuels, H₂ is an attractive option because it has high energy per mass unit and low emission of pollutants when burned. Heterogeneous photocatalysis stands out as an alternative for H₂ production, especially with the use of semiconductors. The isomorphic substitution by transition metals in MCM-41 mesoporous molecular sieves, followed by impregnation with TiO₂, has proved to be an alternative in the use of sunlight. Hence, MCM-41 with Cr, Ce, Mo, Nb, Zr and Ru were synthesized by the hydrothermal method, with Si/Me=100, 50 and ∞ molar ratios, which were then impregnated with TiO₂. These materials were tested for H₂ generation from water photolysis using glycerol as a sacrificial reagent. The suspension was irradiated with simulated sunlight. XRD and N₂ physisorption results showed difficulties in incorporating the metals into the structure of MCM-41. With the exception of Ru, XRD analysis did not reveal metal oxide formation on the walls of MCM-41. Experimental calculations of bandgap energy showed that only chromium and ruthenium materials presented values below 3 eV, being therefore able to absorb visible light. Morphological analyses of ruthenium samples by SEM and TEM showed formation of porous materials, however highly disordered. EDS spectra revealed formation and nonhomogeneous distribution of ruthenium oxide throughout the material channels, good distribution of TiO₂ and close contact between these oxides. Photocatalytic tests revealed that ruthenium materials were the only ones that produced H₂. The photocatalytic activity of 20%TiO₂/Ru-MCM-41(100) was approximately 47 times higher than that of TiO₂ P25. The SPR mechanism was used to explain the generation of H₂, with RuO₂ participation as a process enhancer due to TiO₂/RuO₂ heterojunction. There was a decrease in photocatalytic activity with increasing Ru content, attributed to the reduction of the specific area and to higher electron-hole recombination. Tests have shown that H₂ formation is strongly influenced by the amounts of glycerol and TiO₂. At levels above 20% TiO₂, there is an increase in electron-hole recombination and blocking of RuO₂ sites, proportionally decreasing H₂ generation. Tests showed that H₂ generation reached maximum values at pH = 1.0 and 11.0. The variation in the amount of hydrogen generated with the pH of the solution was correlated with the availability of H⁺ ions in the medium and also with the surface charge, through PZC data. Stability tests of the materials showed that there was a tendency of stabilization in H₂ generation after about 20 h of photocatalytic test. Also, at pH = 1.0 there was a progressive decrease in H₂ generation after each test cycle. Analyses by XRD and ICP-OES revealed that the high acidity of the medium favored the leaching of titania and ruthenia from the surface of the molecular sieve. At pH = 11,0, the materials were shown to be more stable for H₂ generation, due to the prevalence in the crystallinity of the active oxides. Photocatalytic tests using MCM-41 impregnated with RuO₂ and TiO₂, without incorporation of Ru into the structure, showed that the formation and dispersion of these oxides are fundamental for the photocatalytic generation of H₂. This result reinforced the mechanism proposed in this work, in which the hydrogen generation is enhanced by the charge transfer at RuO₂/TiO₂ heterojunction, involving the SPR effect.

Keywords: photocatalysis, hydrogen production, sunlight, MCM-41

LISTA FIGURAS

Figura 1: Modelo de formação das bandas de valência e de condução nos semicondutores (adaptado de HOFFMANN et al., 1995)	28
Figura 2: Etapas principais no mecanismo fotoeletroquímico em semicondutores: (I) a formação de portadores de carga (e^-) e (h^+) após a absorção de fótons, (II) recombinação de portadores, com liberação de calor, (III) espécies adsorvidas são reduzidos pelos elétrons fotogerados; (IV) espécies adsorvidas são oxidadas pelas lacunas fotogeradas	29
Figura 3: Principais semicondutores utilizados em fotocatalise: energia de <i>bandgap</i> e potencial redox em solução a pH=1 (adaptado de LINSEBIGLER et al., 1995).....	30
Figura 4: Organização estrutural da (a) MCM-41, (b) MCM-48 e (c) MCM-50 (BIZ e OCCELLI, 1998)	33
Figura 5: Rotas de síntese possíveis para a formação de peneiras moleculares. a- mecanismo iniciado pelo arranjo de cristal líquido LCT. b - mecanismo iniciado pelo efeito cooperativo dos silicatos.....	34
Figura 6: Oferta interna de Energia no Brasil em 2014 (BRASIL, 2015)	36
Figura 7: Modelo de Célula a Combustível óxido sólido (SOFC) da Global Thermoelectric (a). Funcionamento básico de uma célula a combustível por H_2 (b)	37
Figura 8: Emissão relativa de gases do efeito estufa (expresso em unidades de carbono por km) de veículos de motor de combustão interna usando gasolina, comparada com veículos alimentados por célula a combustível (adaptado de BAK et al., 2002)	38
Figura 9: Célula Eletroquímica mostrando o princípio da geração eletroquímica de hidrogênio através da fotólise da água usando energia solar e reações nos eletrodos ativos (NOWOTNY et al., 2005).....	39
Figura 10: Representação esquemática da decomposição fotocatalítica da água sobre uma partícula de semicondutor associada à nanopartícula de metal.....	40
Figura 11: Princípio básico de geração fotocatalítica de H_2 através da irradiação de semicondutores (MAEDA e DOMEN, 2007)	43
Figura 12: Um modelo de configuração, consistindo na partícula de CdS na presença de nanopartículas de TiO_2 . Elétrons fotogerados são capturados pelo TiO_2 na interface com o CdS, como destacado pela imagem da Microscopia de Transmissão (JAN et al., 2007).....	46
Figura 13: Diagrama esquemático de energia de fotocatalisadores para decomposição da água: (a) sistema de fotoexcitação em dois passos e (b) sistema de um passo convencional (ABE, 2010).....	49
Figura 14: Exemplo do Esquema Z, segundo Lo et al. (2010)	50
Figura 15: Evolução no tempo para o H_2 e O_2 sobre a mistura de Pt/BaTaO ₂ N (30 mg) e Pt-WO ₃ (30 mg) em solução aquosa de 5 mmol/L de NaI sob luz visível ($\lambda > 420$ nm) (HIGASHI et al., 2009).....	51
Figura 16: Geração de hidrogênio em ciclos usando amostras de TiO_2/C_3N_4 . Condições da reação: 0,1g de catalisador, 200 mL de solução de trietanolamina a 10% (v/v) em água, 1% de Pt e lâmpada de xenônio de 150 W (Yan et al., 2016)	52
Figura 17: Ilustração esquemática das estruturas de banda de vários fotocatalisadores semicondutores e suas limitações (MAEDA, 2007)	53
Figura 18: Esquema conceitual proposto por Maeda (2011) para a modificação de óxidos metálicos, visando à melhoria da atividade no espectro do visível	54

Figura 19: Atividade fotocatalítica de MIn_2O_4 (M= Ca, Sr, Ba) impregnados com 1% p/p de RuO_2 , sob irradiação por lâmpada de Xe [adaptado de IWASE et al. (2006)].....	55
Figura 20: Níveis de energia sugeridos para $InTaO_4$ e $InNbO_4$. VB – banda de valência e CB – banda de condução (ZOU et al., 2003)	56
Figura 21: Evolução de hidrogênio, em função do tempo, de TiO_2 dopado com Cr ou Fe, segundo Dholam et al. (2009)	61
Figura 22: Esquema de separação de cargas utilizando-se a heterojunção de semicondutores (CHEN et al., 2010).....	63
Figura 23: Esquema de deposição de nanopartículas de CdS em cavidades de TNT's (LONG et al., 2014)	63
Figura 24: Evolução de hidrogênio utilizando titanotubos com CdS depositado (LONG et al., 2014).....	64
Figura 25: Proposta de mecanismo para geração fotocatalítica de hidrogênio utilizando o composto CdS/MoS ₂ como catalisador (XU e CAO, 2015).....	65
Figura 26: Efeito da quantidade de TM1 na geração fotocatalítica de H ₂ (ZHENG et al., 2013)	66
Figura 27: Mecanismo de geração de H ₂ por sensibilização do TiO_2 (b) utilizando TM1(a) (ZHENG et al., 2013).....	67
Figura 28: Evolução de H ₂ em Cr-Ti-MCM-41 sob irradiação visível (SHEN e GUO, 2007)	70
Figura 29: Isoterma de adsorção-dessorção de N ₂ a 77 K e distribuição de tamanho de poro para Cr-MCM-41(100) calcinada.....	83
Figura 30: Isoterma de adsorção-dessorção de N ₂ a 77 K e distribuição de tamanho de poro para Cr-MCM-41(50) calcinada.....	84
Figura 31: Formas de histereses e sua nomenclatura (SING, 1985; STORCK, 1998)	84
Figura 32: Exemplo de difratograma padrão das MCM-41 (SHEN, 2003).....	86
Figura 33: Difratogramas das peneiras moleculares calcinadas do tipo Cr-MCM-41 com Si/Cr=50 e 100.....	87
Figura 34: Difratograma do TiO_2 (P25 Degussa), obtido neste trabalho para 2θ entre 20° e 80°	88
Figura 35: Difratogramas das peneiras moleculares Cr-MCM-41 com Si/Cr=50 e 100 antes da impregnação com TiO_2	89
Figura 36: Difratogramas das peneiras moleculares Cr-MCM-41 com Si/Cr=50 e 100 após impregnação com 20% de TiO_2	90
Figura 37: Espectro eletrônico por DRS-UV-Vis das peneiras moleculares Si/Cr=50 e 100 com e sem TiO_2	91
Figura 38: Gráfico de $\ln[F(R)hv]$ versus $\ln(hv - E_g)$ para o TiO_2 (Degussa P25).....	93
Figura 39: Gráficos de $\ln[F(R)hv]$ versus $\ln(hv - E_g)$ para o fotocatalisador (a) 20% TiO_2 /Cr-MCM-41(50) e (b) 20% TiO_2 /Cr-MCM-41(100).....	93
Figura 40: Gráfico de $Tauc$ de transição indireta para o fotocatalisador TiO_2	94
Figura 41: Gráficos de $Tauc$ de transição indireta para os fotocatalisadores (a) 20% TiO_2 /Cr-MCM-41(100) e (b) 20% TiO_2 /Cr-MCM-41(50).....	94
Figura 42: Gráficos de $Tauc$ de transição direta para os fotocatalisadores (a) 20% TiO_2 /Cr-MCM-41(100) e (b) 20% TiO_2 /Cr-MCM-41(50).....	95
Figura 43: Espectro vibracional das amostras de Cr-MCM(50) e Cr-MCM(100).....	97

Figura 44: (a) Espectros de RPE das amostras Cr-MCM-41 nas razões molares Si/Cr=50 e 100 calcinadas, antes e após impregnação com TiO ₂ . (b) Visão mais detalhada do espectro dos materiais antes da impregnação	99
Figura 45: Isoterma de adsorção-dessorção de N ₂ a 77 K e distribuição de tamanho de poro para Ce-MCM-41(100) calcinada	103
Figura 46: Isoterma de adsorção-dessorção de N ₂ a 77 K e distribuição de tamanho de poro para Ce-MCM-41(50) calcinada	104
Figura 47: Difratomogramas das peneiras moleculares calcinadas do tipo Ce-MCM-41 com Si/Ce=50 e 100	106
Figura 48: Difratomogramas das peneiras moleculares Ce-MCM-41 com Si/Ce=50 e 100 antes da impregnação com TiO ₂	107
Figura 49: Difratomogramas das peneiras moleculares Ce-MCM-41 com Si/Ce=50 e 100 após impregnação com 20% de TiO ₂	108
Figura 50: Espectro eletrônico por DRS-UV-Vis das peneiras moleculares Si/Ce=50 e 100 com e sem TiO ₂	109
Figura 51: Gráficos de $\ln[F(R)hv]$ versus $\ln(hv - E_g)$ para os fotocatalisadores (a) 20% TiO ₂ /Ce-MCM-41(100) e (b) 20% TiO ₂ /Ce-MCM-41(50)	110
Figura 52: Gráficos de τ_{auc} para os fotocatalisadores (a) 20% TiO ₂ /Ce-MCM-41(100) e (b) 20% TiO ₂ /Ce-MCM-41(50)	110
Figura 53: Espectro vibracional das amostras de Ce-MCM(50) e Ce-MCM(100)	111
Figura 54: Isoterma de adsorção-dessorção de N ₂ a 77 K e distribuição de tamanho de poro para Mo-MCM-41(100) calcinada	114
Figura 55: Isoterma de adsorção-dessorção de N ₂ a 77 K e distribuição de tamanho de poro para Mo-MCM-41(50) calcinada	114
Figura 56: Difratomogramas das peneiras moleculares calcinadas do tipo Mo-MCM-41 com Si/Mo=50 e 100	116
Figura 57: Difratomogramas das peneiras moleculares calcinadas do tipo Mo-MCM-41 com Si/Mo=50 e 100	117
Figura 58: Difratomogramas das peneiras moleculares Mo-MCM-41 com Si/Mo=50 e 100 após impregnação com 20% de TiO ₂	118
Figura 59: Espectro eletrônico de DRS-UV-Vis das peneiras moleculares Si/Mo=50 e 100, com e sem TiO ₂	119
Figura 60: Gráficos de $\ln[F(R)hv]$ versus $\ln(hv - E_g)$ para o fotocatalisador (a) 20% TiO ₂ /Mo-MCM-41(100) e (b) 20% TiO ₂ /Mo-MCM-41(50)	120
Figura 61: Gráficos de τ_{auc} para os fotocatalisadores (a) 20% TiO ₂ /Mo-MCM-41(100) e (b) 20% TiO ₂ /Mo-MCM-41(50)	120
Figura 62: Espectro vibracional das amostras de Mo-MCM(50) e Mo-MCM(100)	122
Figura 63: Isoterma de adsorção-dessorção de N ₂ a 77 K e distribuição de tamanho de poro para Nb-MCM-41(100) calcinada	124
Figura 64: Isoterma de adsorção-dessorção de N ₂ a 77 K e distribuição de tamanho de poro para Nb-MCM-41(50) calcinada	125
Figura 65: Difratomogramas das peneiras moleculares calcinadas do tipo Nb-MCM-41 com Si/Nb=50, 100 e ∞	127

Figura 66: Difrátogramas das peneiras moleculares Nb-MCM-41 com Si/Nb=50 e 100 antes da impregnação com TiO ₂	128
Figura 67: Difrátogramas das peneiras moleculares Nb-MCM-41 com Si/Nb = 50 e 100 após impregnação com 20% de TiO ₂	129
Figura 68: Espectro eletrônico por DRS-UV-Vis das peneiras moleculares Si/Nb=50 e 100 com e sem TiO ₂	130
Figura 69: Gráficos de $\ln[F(R)hv]$ versus $\ln(hv - E_g)$ para o fotocatalisador (a) 20%TiO ₂ /Nb-MCM-41(50) e (b) 20%TiO ₂ /Nb-MCM-41(100).....	131
Figura 70: Gráficos de τ_{auc} para o fotocatalisadores (a) 20%TiO ₂ /Nb-MCM-41(100) e (b) 20%TiO ₂ /Nb-MCM-41(50).....	131
Figura 71: Espectro vibracional das amostras de Nb-MCM(50) e Nb-MCM(100).....	132
Figura 72: Isoterma de adsorção-dessorção de N ₂ a 77 K e distribuição de tamanho de poro para Zr-MCM-41(100) calcinada.....	134
Figura 73: Isoterma de adsorção-dessorção de N ₂ a 77 K e distribuição de tamanho de poro para Zr-MCM-41(50) calcinada.....	135
Figura 74: Difrátogramas das peneiras moleculares calcinadas do tipo Zr-MCM-41 com Si/Zr=50 e 100.....	137
Figura 75: Difrátogramas das peneiras moleculares Zr-MCM-41 com Si/Zr=50 e 100 antes da impregnação com TiO ₂	138
Figura 76: Difrátogramas das peneiras moleculares Zr-MCM-41 com Si/Zr=50 e 100 após impregnação com 20% de TiO ₂	139
Figura 77: Espectro eletrônico por DRS-UV-Vis das peneiras moleculares Si/Zr=50 e 100 com e sem TiO ₂	140
Figura 78: Gráficos de $\ln[F(R)hv]$ versus $\ln(hv - E_g)$ para o fotocatalisador (a) 20%TiO ₂ /Zr-MCM-41(50) e (b) 20%TiO ₂ /Zr-MCM-41(100).....	141
Figura 79: Gráficos de τ_{auc} para os fotocatalisadores (a) 20%TiO ₂ /Zr-MCM-41(50) e (b) 20%TiO ₂ /Zr-MCM-41(100).....	141
Figura 80: Espectro vibracional das amostras de Zr-MCM(50) e Zr-MCM(100).....	142
Figura 81: Isoterma de adsorção-dessorção de N ₂ a 77 K e distribuição de tamanho de poro para Ru-MCM-41(100) calcinada.....	145
Figura 82: Isoterma de adsorção-dessorção de N ₂ a 77 K e distribuição de tamanho de poro para Ru-MCM-41(50) calcinada.....	145
Figura 83: Difrátogramas das peneiras moleculares calcinadas do tipo Ru-MCM-41 com Si/Ru=50 e 100.....	147
Figura 84: Difrátogramas das peneiras moleculares Ru-MCM-41 com Si/Ru=50 e 100 antes da impregnação com TiO ₂	148
Figura 85: Estrutura cristalina do RuO ₂ , com estrutura similar ao rutilo. Em vermelho, os átomos de oxigênio (CARBALLO et al., 2011).....	149
Figura 86: Difrátogramas das peneiras moleculares Ru-MCM-41 com Si/Ru=50 após impregnação com 20% de TiO ₂	149
Figura 87: Difrátogramas das peneiras moleculares Ru-MCM-41 com Si/Ru=100 após impregnação com 20% de TiO ₂	150

Figura 88: Difractogramas das peneiras moleculares Ru-MCM-41 com Si/Ru=100 após impregnação com 5-40% de TiO ₂	151
Figura 89: (a-c) Imagens de MEV da amostra 20%TiO ₂ /Ru-MCM-41(100). (d-f) Espectros de EDS da imagem (c)	153
Figura 90: (a-d) Imagens de MET da amostra 20%TiO ₂ /Ru-MCM-41(100). (1-4) Espectros de EDS da imagem (b)	154
Figura 91: Espectro eletrônico por DRS-UV-Vis das peneiras moleculares Si/Ru=50 e 100 com e sem TiO ₂	155
Figura 92: Gráficos de $\ln[F(R)hv]$ versus $\ln(hv - E_g)$ para o fotocatalisador (a) 20% TiO ₂ /Ru-MCM-41(100) e (b) 20% TiO ₂ /Ru-MCM-41(50).....	156
Figura 93: Gráficos de Tauc para o fotocatalisador (a) 20%TiO ₂ /Ru-MCM-41(100) e (b) 20% TiO ₂ /Ru-MCM-41(50).....	157
Figura 94: Espectro vibracional das amostras de Ru-MCM(50) e Ru-MCM(100)	158
Figura 95: Medida de potencial Zeta para peneiras moleculares de rutênio.....	160
Figura 96: Esquema do reator fotocatalítico utilizado nos testes.....	162
Figura 97: Esquema básico do arranjo experimental utilizado nos testes fotocatalíticos. (a) válvula de bloqueio, (b) rotâmetro, (c) reator encamisado em inox, (d) banho termostaticado com bomba de recirculação, (e) seringa, (f) fonte de irradiação, (g) cromatógrafo equipado com DCT, (h) cilindro de argônio.....	163
Figura 98: Dependência da quantidade de H ₂ gerada com o teor de rutênio. Condições da reação: 200 mg de catalisador, pH=11,0, volume total 100 mL (30% em volume de glicerol), temperatura 23°C, 5 h, intensidade luminosa 270,8 W.m ⁻²	167
Figura 99: Formação da barreira Schottky no contato entre metal e semicondutor (WANG et al., 2014)	168
Figura 100: Ilustração esquemática da separação de cargas no composto TiO ₂ -RuO ₂ sob irradiação UV e visível, segundo Tian et al. (2016)	169
Figura 101: Origem de um dipolo elétrico induzido e efeito da força restauradora devido à separação de cargas nas nanopartículas metálicas (OLSON et al., 2015).....	171
Figura 102: Mecanismo proposto para formação de pares elétron-lacuna no TiO ₂ , com irradiação UV, e efeito potencializador da absorção e da separação de cargas pelo RuO ₂ devido ao efeito SPR, no visível	172
Figura 103: Dependência da quantidade de H ₂ com a concentração inicial de glicerol. Condições da reação: 200 mg de 20%TiO ₂ /Ru-MCM-41(100), pH=11,0, volume total 100 mL, temperatura 23°C, 5 h, intensidade luminosa 270,8 W.m ⁻²	175
Figura 104: Ajuste dos dados para o modelo de Langmuir-Hinshelwood (L-H). Condições da reação: 200 mg de 20%TiO ₂ /Ru-MCM-41(100), pH=11,0, volume total 100 mL, temperatura 23°C, 5 h, intensidade luminosa 270,8 W.m ⁻²	177
Figura 105: Linearização do modelo L-H para o cálculo dos parâmetros cinéticos. Condições da reação: 200 mg de 20%TiO ₂ /Ru-MCM-41(100), pH = 11,0, volume total 100 mL, temperatura 23°C, 5 h, intensidade luminosa 270,8 W.m ⁻²	178
Figura 106: Influência do teor de TiO ₂ , na amostra Ru-MCM-41(100), na velocidade de formação de H ₂ . Condições da reação: 200 mg de catalisador, pH=11,0, volume total 100 mL (30% em volume de glicerol), temperatura 23°C, 5 h, intensidade luminosa 270,8 W.m ⁻²	179

Figura 107: Influência do pH na velocidade de formação de H ₂ . Condições da reação: 200 mg da amostra 20%TiO ₂ /Ru-MCM-41(100), volume total 100 mL (30% em volume de glicerol), temperatura 23°C, 5 h, intensidade luminosa 270,8 W.m ⁻²	182
Figura 108: Geração de H ₂ em teste com longo período de iluminação. Condições da reação: 200 mg da amostra 20%TiO ₂ /Ru-MCM-41(100), volume total 100 mL (30% em volume de glicerol), pH=11,0, temperatura 23°C, até 27 h, intensidade luminosa 270,8 W.m ⁻²	184
Figura 109: Teste de estabilidade do catalisador para formação de H ₂ em pH=1,0. Condições da reação: 200 mg de amostra 20%TiO ₂ /Ru-MCM-41(100), volume total 100 mL (30% em volume de glicerol), temperatura 23°C, intensidade luminosa 270,8 W.m ⁻²	185
Figura 110: Difractogramas das peneiras moleculares 20%TiO ₂ /Ru-MCM-41(100) antes e após os testes fotocatalíticos em pH 1,0 e 11,0.....	186
Figura 111: Teste de estabilidade do catalisador para formação de H ₂ em pH = 11,0. Condições da reação: 200 mg de amostra 20%TiO ₂ /Ru-MCM-41(100), volume total 100 mL (30% em volume de glicerol), temperatura 23°C, intensidade luminosa 270,8 W.m ⁻²	187
Figura 112: (a/e) Imagens de MEV e (b-d e f-h) MET da amostra 20%TiO ₂ /Ru-MCM-41(100) após testes fotocatalíticos a pH = 11,0 (coluna da esquerda) e pH = 1,0 (coluna da direita)	188
Figura 113: Espectros de EDS das imagens de MET das Figuras 122d e 122h	191
Figura 114: Isoterma de adsorção-dessorção de N ₂ a 77 K e distribuição de tamanho de poro para MCM-41-T1 calcinada.....	192
Figura 115: Isoterma de adsorção-dessorção de N ₂ a 77 K e distribuição de tamanho de poro para MCM-41-T2 calcinada.....	193
Figura 116: Difractogramas das peneiras moleculares impregnadas com TiO ₂ e RuO ₂ (MCM-41-T1 e MCM-41-T2) em comparação com os materiais anteriormente sintetizados [20%TiO ₂ /Ru-MCM-41(50) e 20%TiO ₂ /Ru-MCM-41(100)].....	194
Figura 117: Dependência da quantidade de H ₂ gerada com o tipo de síntese. Condições da reação: 200 mg de catalisador, pH = 11,0, volume total 100 mL (30% em volume de glicerol), temperatura 23°C, 5 h, intensidade luminosa 270,8 W.m ⁻²	194
Figura 118: Isoterma de adsorção-dessorção de N ₂ a 77 K e distribuição de poros para 20%TiO ₂ /Cr-MCM-41(100) calcinada.....	218
Figura 119: Isoterma de adsorção-dessorção de N ₂ a 77 K e distribuição de poros para 20%TiO ₂ /Cr-MCM-41(50) calcinada.....	218
Figura 120: Isoterma de adsorção-dessorção de N ₂ a 77 K e distribuição de poros para 20%TiO ₂ /Ce-MCM-41(100) calcinada.....	219
Figura 121: Isoterma de adsorção-dessorção de N ₂ a 77 K e distribuição de poros para 20%TiO ₂ /Ce-MCM-41(50) calcinada.....	219
Figura 122: Isoterma de adsorção-dessorção de N ₂ a 77 K e distribuição de poros para 20%TiO ₂ /Mo-MCM-41(100) calcinada.....	220
Figura 123: Isoterma de adsorção-dessorção de N ₂ a 77 K e distribuição de poros para 20%TiO ₂ /Mo-MCM-41(50) calcinada.....	220
Figura 124: Isoterma de adsorção-dessorção de N ₂ a 77 K e distribuição de poros para 20%TiO ₂ /Nb-MCM-41(100) calcinada.....	221
Figura 125: Isoterma de adsorção-dessorção de N ₂ a 77 K e distribuição de poros para 20%TiO ₂ /Nb-MCM-41(50) calcinada.....	221

Figura 126: Isoterma de adsorção-dessorção de N ₂ a 77 K e distribuição de poros para 20%TiO ₂ /Zr-MCM-41(100) calcinada.....	222
Figura 127: Isoterma de adsorção-dessorção de N ₂ a 77 K e distribuição de poros para 20%TiO ₂ /Zr-MCM-41(50) calcinada.....	222
Figura 128: Isoterma de adsorção-dessorção de N ₂ a 77 K e distribuição de poros para 20%TiO ₂ /Ru-MCM-41(100) calcinada.....	223
Figura 129: Isoterma de adsorção-dessorção de N ₂ a 77 K e distribuição de poros para 20%TiO ₂ /Ru-MCM-41(50) calcinada.....	223
Figura 130: Isoterma de adsorção-dessorção de N ₂ a 77 K e distribuição de poros para 20%TiO ₂ /MCM-41 calcinada.....	224
Figura 131: (a) Imagem MET do fotocatalisador com rutênio e titânio. Destaque para a franja com o óxido de rutênio. (b) figura com a distribuição das distâncias interplanares do óxido de rutênio destacadas na imagem (a).....	225
Figura 132: Foto da bancada onde está montado o experimento para geração de hidrogênio a partir da fotodecomposição da água.....	226
Figura 133: Destaque para o reator de aço inox utilizado nos testes fotocatalíticos.....	226
Figura 134: Espectro de absorção na região UV-Vis da janela de vidro borossilicato.....	227
Figura 135: Distribuição espectral da lâmpada NAV® Super 4Y® de 400 W da Osram. Dados fornecidos pelo fabricante.....	228
Figura 136: Espectro na região do infravermelho para a amostra 20%TiO ₂ /Ru-MCM-41(100) antes e após o teste fotocatalítico. Condições da reação: massa = 200 mg, pH = 11,0, glicerol a 30% (v/v), volume total 100 mL, temperatura 23°C, 5h.....	231
Figura 137: Espectro na região do infravermelho para uma amostra padrão de glicerol.....	231
Figura 138: Imagem STEM (<i>scanning transmission electron microscopy</i>) da amostra 20%TiO ₂ /Ru-MCM-41(100) após o teste em pH=1,0. Destaque para o mapeamento EDS dos metais, mostrados por cores.....	232
Figura 139: Cromatograma obtido durante o teste fotocatalítico utilizando amostras de rutênio.....	233
Figura 140: Curva de calibração para o hidrogênio, utilizando uma mistura padrão e injeções de volumes variados no cromatógrafo equipado com DCT.....	236
Figura 141: Exemplo de cálculo de velocidade de reação, por regressão linear, através da utilização do programa EXCEL®.....	238

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Distribuição do espectro da radiação eletromagnética solar na superfície da Terra (YERGA, 2009)	31
Tabela 2: Comparação normalizada entre as principais tecnologias de geração de H ₂ (Adaptado de Dincer e Acar, 2015)	41
Tabela 3: Efeito de doadores de elétrons na formação de H ₂ segundo Hara et al. (1999)	44
Tabela 4: Trabalhos envolvendo a geração de H ₂ por fotocatalise	57
Tabela 5: Evolução do hidrogênio em 5 h de teste para CdS/Ti(0,02)-MCM-41 em diferentes soluções (LIU et al., 2012)	71
Tabela 6: Composição molar empregada na síntese dos suportes	76
Tabela 7: Condições de análise do ICP-OES para análise de metais	79
Tabela 8: Propriedade dos heteroátomos utilizados na síntese das peneiras moleculares e a comparação com o silício na MCM-41 sem substituição (LEE, 1999)	82
Tabela 9: Características texturais do “catalisador alvo” e dos demais materiais de referência	85
Tabela 10: Energia de <i>bandgap</i> (eV) e o correspondente valor de <i>n</i> para os fotocatalisadores de cromo, obtidos através do espectro UV-Vis	95
Tabela 11: Número de onda correspondente à absorção infravermelha e a respectiva atribuição neste trabalho para catalisadores de cromo	96
Tabela 12: Características texturais do “catalisador alvo” e dos demais materiais de referência	104
Tabela 13: Energia de <i>bandgap</i> e o correspondente valor de <i>n</i> para os fotocatalisadores de cério, obtidos através do espectro UV-Vis	111
Tabela 14: Número de onda correspondente à absorção no infravermelho e a respectiva atribuição para catalisadores de cério	112
Tabela 15: Características texturais do “catalisador alvo” e dos demais materiais de referência	115
Tabela 16: Energia de <i>bandgap</i> (eV) e o correspondente valor de <i>n</i> para os fotocatalisadores de molibdênio, obtidos através do espectro UV-Vis	121
Tabela 17: Número de onda correspondente à absorção no infravermelho e a respectiva atribuição para catalisadores de molibdênio	122
Tabela 18: Características texturais do “catalisador alvo” e dos demais materiais de referência	126
Tabela 19: Energia de <i>Bandgap</i> (eV) e o correspondente valor de <i>n</i> para os fotocatalisadores de nióbio, obtidos através do espectro UV-Vis	132
Tabela 20: Características texturais do “catalisador alvo” e dos demais materiais de referência	136
Tabela 21: Energia de <i>bandgap</i> (eV) e o correspondente valor de <i>n</i> para os fotocatalisadores de zircônio, obtidos através do espectro UV-Vis	142
Tabela 22: Características texturais do “catalisador alvo” e dos demais materiais de referência	146
Tabela 23: Tamanho médio de cristalito, calculado por DRX, das amostras de peneiras moleculares com rutênio	152
Tabela 24: Energia de <i>bandgap</i> (eV) e o correspondente valor de <i>n</i> para os fotocatalisadores de rutênio, obtidos através do espectro UV-Vis	157
Tabela 25: Análise elementar das amostras com rutênio	159

Tabela 26: Intensidade luminosa das lâmpadas utilizadas nos testes fotocatalíticos, obtidas antes e após a janela de vidro	163
Tabela 27: Condições de análise do cromatógrafo para análise de hidrogênio.....	164
Tabela 28: Eficiência e rendimento quântico aparente (AQY) da reação para os materiais de rutênio	181
Tabela 29: Dados brutos, de área do cromatograma, de testes com variação da concentração de glicerol utilizando-se 20% TiO ₂ /Ru-MCM-41(100)	229
Tabela 30: Dados brutos, de área do cromatograma, dos testes com variação do teor de TiO ₂ em suportes de Ru-MCM-41(100)	229
Tabela 31: Dados brutos, de área do cromatograma, dos testes com variação do pH em testes com a amostra 20% TiO ₂ /Ru-MCM-41(100)	230
Tabela 32: Dados brutos, de área do cromatograma, dos testes com materiais do tipo de x% TiO ₂ /Ru-MCM-41(y)	230
Tabela 33: Dados utilizados para construção da curva de calibração	235
Tabela 34: Dados utilizados para os cálculos de geração de hidrogênio	237

LISTA ESQUEMAS

Esquema 1: Produção de ésteres metílicos e glicerol por transesterificação de triglicérides	47
Esquema 2: Formação de um estado excitado pela transferência de carga em óxidos de metais de transição, sob irradiação de luz (YAMASHITA e ANPO, 2003).....	68
Esquema 3: Mecanismo de geração fotocatalítica de H ₂ utilizando vapor de metanol adsorvido em zeólita beta com Ti incorporado (CUI et al., 2005).....	69
Esquema 4: Mudança de coordenação do cromo em sítios defeituosos	100
Esquema 5: Formação de um estado excitado pela transferência de carga em cromatos, sob radiação de luz visível (YAMASHITA e ANPO, 2003)	101
Esquema 6: Mecanismo de formação da peneira molecular Ce-MCM-41, segundo González Vargas et al. (2013). R representa grupos NO ₃ ⁻	112
Esquema 7: Mudança de esfera de coordenação da ligação do nióbio durante a calcinação (GALLO et al., 2004).....	130
Esquema 8: Reação de fotoreforma do glicerol	174

SIGLAS, ABREVIACOES E SÍMBOLOS

EDTA	cido etilenodiamino tetra-acético
IEA	Agência Internacional de Energia
ATD	Análise Térmica Derivada
<i>S</i>	rea irradiada
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
CTABr	Brometo de <i>N</i> -cetil- <i>N,N,N</i> -trimetilamônio
BDDT	Brunauer, Deming, Deming e Teller
BET	Brunauer, Emmet e Teller
B	Campo Magnético
CTACl	Cloreto de <i>N</i> -cetil- <i>N,N,N</i> -trimetilamônio
α	Coefficientes ópticos
λ_g	Comprimento de onda de absorção
$\lambda_{máx}$	Comprimento de onda máximo
C_0	Concentração inicial
<i>K</i>	Constante de adsorção
g_e	Constante de Land'e
<i>h</i>	Constante de Planck
<i>k</i>	Constante de velocidade da reação
CG-DCT	Cromatografia em fase Gasosa acoplada ao Detector Condutividade Térmica
CG-DIC	Cromatografia em fase Gasosa acoplada ao Detector de Ionização em Chama
<i>I</i>	Densidade de luz incidente
DRX	Difratometria de Raios X
η	Eficiência da reação fotocatalítica
ENH	Eletrodo normal de hidrogênio
e^-_{BC}	Elétrons fotogerados
EECC	Energia de Estabilização do Campo Cristalino

E_L	Energia de Limiar
E_g	Energia de separação do <i>bandgap</i>
E_f	Energia do Nível de Fermi
ΔG°	Energia Livre de Gibbs
EDS	Espectro de Dispersão de Energia (<i>Energy Dispersion Spectrum</i>)
ICP-OES	Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (<i>Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry</i>)
DRS-UV-Vis	Espectroscopia de Refletância Difusa na Região UV-Visível (<i>Diffuse Reflectance Spectroscopy</i>)
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (<i>Infrared Spectroscopy</i>)
F(R)	Função de Emissão de Kubelka-Munk
ϕ	Função Trabalho
TMAOH	Hidróxido de tetrametilamônio
TEAOH	Hidróxido tetraetilamônio
HOMO	<i>Highest occupied molecular orbital</i>
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
Ti(Oip) ₄	Isopropóxido de titânio
Ti(Oip) ₄	Isopropóxido de titânio
Zr(Oip) ₄	Isopropóxido de zircônio
h^+_{BV}	Lacunas deixadas na banda de valência
LCT	<i>Liquid Crystal Templating</i>
LUMO	<i>Lowest unoccupied molecular orbital</i>
μ_B	Magnéton de Bohr
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
M41S	<i>Mobil 41 Synthesis</i>
MCM-41	<i>Mobil's Composition of Matter - 41</i>
MCM-48	<i>Mobil's Composition of Matter - 48</i>
MCM-50	<i>Mobil's Composition of Matter - 50</i>

N_A	Número de Avogadro
a_0	Parâmetro de Rede
PS	<i>Photosystem</i>
PZC	Ponto carga zero
V_{FB}	Potencial de <i>flat-band</i>
E°	Potencial de padrão de redução
POA	Processos Oxidativos Avançados
R	Refletância difusa
φ	Rendimento quântico
φ (AQY)	Rendimento quântico aparente
MAS-RMN	Ressonância Magnética Nuclear com Rotação no Ângulo Mágico
RPE	Ressonância Paramagnética Eletrônica
SM	Silicatos mesoporosos
$Q_{(x)}$	Sinal no espectro de RMN relacionado a grupos silanóis
SPR	<i>Surface plasmon resonance</i>
DFT	Teoria da Densidade Funcional
TDTMA	Tetradeciltrimetilamônio
TEOS	Tetraetilortossilicato
H1, H2, H3 e H4	Tipos de histereses
TNT	Titanotubo
UV	Ultravioleta
c	Velocidade da luz
R_T	Velocidade da reação

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	5
RESUMO	6
ABSTRACT	7
LISTA FIGURAS	8
TABELAS	15
LISTA ESQUEMAS	17

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS.....	25
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	27
2.1 ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE SEMICONDUTORES.....	27
2.2 PENEIRAS MOLECULARES MESOPOROSAS	31
2.2.1 Modificações das Estruturas Mesoporosas	34
2.3 HIDROGÊNIO COMO COMBUSTÍVEL	35
2.3.1 Geração de H ₂ por Fotocatálise.....	41
2.3.2 Combinação: doadores de elétrons e fotocatalisador.....	43
2.3.3 Novos Materiais Empregando o Esquema Z.....	48
2.3.4 Outras Estratégias e Materiais Usados em Fotocatálise na Geração de H ₂	52
2.3.5 Utilização de Peneiras Moleculares Modificadas em Fotocatálise.....	67
3 OBJETIVOS	72
3.1 OBJETIVO PRINCIPAL	72
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	72

CAPÍTULO II– SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES

1 PARTE EXPERIMENTAL.....	74
1.1 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES.....	74
1.1.1 Materiais de Partida.....	74
1.1.2 Síntese do Suporte	74
1.1.3 Impregnação dos Suportes com TiO ₂	76
1.2 CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL E ESTRUTURAL DOS MATERIAIS	77
1.2.1 Adsorção-Dessorção de Nitrogênio	77
1.2.2 Difratomia de Raios X (DRX).....	77
1.2.3 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)	78
1.2.4 Espectroscopia de Refletância Difusa (DRS) na Região do UV-Visível	78
1.2.5 Cálculo Experimental da Energia de <i>bandgap</i>	78
1.2.6 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	79
1.2.7 Abertura e Análise Elementar dos Materiais	79
1.2.8 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV	80
1.2.9 Microscopia Eletrônica de Transmissão - MET	80
1.2.10 Potencial Zeta.....	80
2 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS DE CARACTERIZAÇÃO.....	81

2.1	CARACTERIZAÇÕES DE PENEIRAS MOLECULARES TIPO Cr-MCM-41 ..	81
2.1.1	Isotermas de Adsorção-Dessorção de N ₂	82
2.1.2	Difratometria de Raios X (DRX).....	86
2.1.3	Espectroscopia de Refletância Difusa (DRS) na Região UV-Visível.....	90
2.1.4	Cálculo Experimental da E_g	92
2.1.5	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	95
2.1.6	Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)	98
3.1	CARACTERIZAÇÕES DE PENEIRAS MOLECULARES TIPO Ce-MCM-41	101
3.1.1	Isotermas de Adsorção-Dessorção de N ₂	103
3.1.2	Difratometria de Raios X (DRX).....	105
3.1.3	Espectroscopia de Refletância Difusa (DRS) na Região UV-Visível.....	108
3.1.4	Cálculo Experimental da E_g	109
3.1.5	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	111
4.1	CARACTERIZAÇÕES DE PENEIRAS MOLECULARES TIPO Mo-MCM-41	113
4.1.1	Isotermas de Adsorção-Dessorção de N ₂	113
4.1.2	Difratometria de Raios X (DRX).....	116
4.1.3	Espectroscopia de Refletância Difusa (DRS) na Região UV-Visível.....	118
4.1.4	Cálculo Experimental da E_g	119
4.1.5	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	121
5.1	CARACTERIZAÇÕES DE PENEIRAS MOLECULARES TIPO Nb-MCM-41	123
5.1.1	Isotermas de Adsorção-Dessorção de N ₂	124
5.1.2	Difratometria de Raios X (DRX).....	126
5.1.3	Espectroscopia de Refletância Difusa (DRS) na Região UV-Visível.....	129
5.1.4	Cálculo Experimental da E_g	131
5.1.5	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	132
6.1	CARACTERIZAÇÕES DE PENEIRAS MOLECULARES TIPO Zr-MCM-41	133
6.1.1	Isotermas de Adsorção-Dessorção de N ₂	134
6.1.2	Difratometria de Raios X (DRX).....	136
6.1.3	Espectroscopia de Refletância Difusa (DRS) na Região UV-Visível.....	139
6.1.4	Cálculo Experimental da E_g	140
6.1.5	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	142
7.1	CARACTERIZAÇÕES DE PENEIRAS MOLECULARES TIPO Ru-MCM-41	143
7.1.1	Isotermas de Adsorção-Dessorção de N ₂	144
7.1.2	Difratometria de Raios X (DRX).....	147
7.1.3	Análise MEV e MET	152
7.1.4	Espectroscopia de Refletância Difusa (DRS) na Região UV-Visível.....	155
7.1.5	Cálculo Experimental da E_g	156
7.1.6	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	157
7.1.7	Análise Elementar por ICP-OES	159

CAPÍTULO III – AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

1	PARTE EXPERIMENTAL.....	162
1.1	TESTE FOTOCATALÍTICO	162
1.2	DEPENDÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE GLICEROL	164
1.3	DEPENDÊNCIA DO TEOR DE TiO ₂	164
1.4	VARIAÇÃO DO pH INICIAL DA SOLUÇÃO	165
1.5	ESTABILIDADE TEMPORAL.....	165

2 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS DE ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA	166
2.1 GERAÇÃO DE H ₂ E MECANISMO PROPOSTO.....	166
2.1.1 Estudo Cinético.....	173
2.1.2 Influência do teor de TiO ₂ e eficiência <i>versus</i> rendimento quântico.....	178
2.1.3 Influência do pH na geração de H ₂	181
2.1.4 Testes de Estabilidade Temporal	184
2.1.5 Testes com MCM-41 impregnada.....	191

CAPÍTULO IV – CONSIDERAÇÕES FINAIS

1 CONSIDERAÇÕES FINAIS	197
2 SUGESTÕES	200
3 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	201
ANEXOS	218
APÊNDICES.....	235

I INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Uma leitura minuciosa de teorias e alguns trabalhos desenvolvidos nos últimos anos sobre geração fotocatalítica de hidrogênio é apresentada neste capítulo, de forma a justificar os objetivos do presente trabalho.



1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

A procura por fontes que assegurem o suprimento de energia, os altos preços do petróleo e as emissões crescentes de gases do efeito estufa constituem desafios ainda não resolvidos para a economia global e o clima do planeta. Há um consenso na comunidade internacional que é preciso uma ação urgente para enfrentar os problemas de curto prazo sobre suprimento de energia e mitigar as mudanças futuras do clima, e que a tecnologia e a negociação política são partes da solução (IEA, 2005).

Em 2015, foi publicado pela Agência Internacional de Energia (IEA), em Paris, o *World Energy Outlook Special Report - Energy and Climate Change*. Este relatório prevê um aumento da demanda por energia de 40% até 2030, e a necessidade de redução das emissões e de substituição de combustíveis fósseis (IEA, 2015). Com base nas projeções apresentadas pela IEA, pode-se esperar por um agravamento do aquecimento global e escassez de recursos fósseis se outras fontes de produção de energia não forem utilizadas. Esta preocupação também foi levantada na 21ª Conferência do Clima da ONU, em Paris, onde os países signatários acordaram que é preciso limitar o aumento da temperatura média global em 1,5°C em relação aos níveis pré-industriais. Portanto, a produção e utilização de energias oriundas de fontes alternativas é um dos maiores desafios da atualidade no sentido de alcançar estes objetivos propostos (ROBBINS, 2016).

Dentre as fontes alternativas de energia, o hidrogênio é uma opção atrativa, pois possui elevada energia por unidade de massa – 1 kg de hidrogênio contém aproximadamente a energia de 2,7 kg de gasolina, o que facilita a portabilidade da energia (SMITH e SHANTHA, 2007). Além disso, sua combustão não gera contaminantes, apenas água.

Embora a combustão do hidrogênio não produza gases de efeito estufa, cerca de 95% do hidrogênio consumido no mundo é gerado a partir de materiais fósseis (NI et al., 2007), sendo obtido principalmente a partir da reforma a vapor de hidrocarbonetos como o metano e nafta (subprodutos do refino do petróleo). Este processo, além de demandar grande quantidade de energia para ocorrer (a decomposição do combustível em hidrogênio somente ocorre em temperaturas superiores a 700°C), produz uma mistura de monóxido de carbono e hidrogênio. Para que a produção de hidrogênio seja considerada sustentável, é necessário o desenvolvimento de processos que atendam aos seguintes requisitos: que a fonte geradora seja renovável; que não haja grande demanda de energia; que não ocorra a produção de poluentes como subprodutos; e que seja um processo técnica e economicamente viável.

Os avanços tecnológicos nas áreas de produção de hidrogênio de forma eficiente, econômica e ambientalmente correta estão acontecendo em todo o mundo. Dentre as diversas tecnologias para a produção de hidrogênio, destaca-se a de fotocatalise heterogênea, principalmente com uso de semicondutores (NI et al., 2007; PATSOURA et al., 2007; STRATAKI et al., 2007). Apesar de ser um processo eficiente, o uso de luz UV artificial ainda torna o processo fotocatalítico pouco aplicável em escalas industriais. Na intenção de prover condições para a mudança neste paradigma, pesquisas recentes estão voltadas ao desenvolvimento de materiais com aproveitamento cada vez maior da luz visível do espectro solar, com o objetivo claro de se utilizar uma fonte de energia limpa, segura, renovável e, principalmente, abundante.

Recentemente, o estudo de peneiras moleculares mesoporosas contendo metais de transição tem se apresentado promissor na fotocatalise heterogênea. O membro mais conhecido da família das peneiras M41S (*Mobil 41 Synthesis*) é a MCM-41 (*Mobil's Composition of Matter*), que apresenta um arranjo hexagonal de canais paralelos não interconectados, cujo diâmetro pode variar de 15 a 100 Å, e alta área específica ($\sim 1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Tais características indicam que estes materiais são excelentes candidatos para uso em fotocatalise heterogênea, pois podem permitir uma boa dispersão de uma fase ativa que venha a ser depositada e o acesso de moléculas volumosas a sítios ativos localizados no interior dos poros. Ainda, a incorporação de metais com número de oxidação variável (Ti, Co, V, Cr, Cd) em sua estrutura, e/ou a deposição destes metais na superfície, resulta em catalisadores com maior atividade fotocatalítica, além de serem passíveis de sensibilização por luz visível (DAVYDOV et al., 2001). Os primeiros resultados da incorporação isomórfica de metais de transição na MCM-41, seguida de impregnação por TiO_2 , demonstraram um bom sinergismo na obtenção de fotocatalisadores ativos com luz visível em fase gasosa (MARQUES et al., 2008). Neste sentido, trabalhos indicam o potencial destes materiais, baseados em MCM-41 modificada pela substituição isomórfica por metais e impregnada com semicondutores, na geração fotocatalítica de hidrogênio a partir da água, para o uso como combustível (LIU e WANG, 2002; ZALAS e LANIECKI, 2005). Assim, este trabalho propõe a síntese de peneiras moleculares do tipo MCM-41 com incorporação de Cr, Nb, Zr, Ce, Mo e Ru, seguido de impregnação com TiO_2 , com o objetivo de testar estes materiais para a fotólise da água, utilizando glicerol como reagente de sacrifício. Com as sínteses, esperam-se materiais com atividade fotocatalítica na região do espectro solar.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE SEMICONDUTORES

A fotocatalise heterogênea tem sua origem na década de setenta, quando pesquisas em células fotoeletroquímicas começaram a ser desenvolvidas, com o objetivo de produzir combustíveis a partir de materiais baratos, visando à transformação da energia solar em química. Em 1972, um trabalho de Fujishima e Honda (1972) descreveu a oxidação da água promovida por TiO_2 em suspensão, o qual foi irradiado em uma célula fotoeletroquímica, gerando hidrogênio e oxigênio. A partir desta época, muitas pesquisas foram dedicadas ao entendimento de processos fotocatalíticos envolvendo a oxidação da água e íons inorgânicos, quando espécies semicondutoras eram irradiadas por luz. O desenvolvimento teórico que explica os fenômenos associados ao processo de desenvolvimento fotocatalítico dos semicondutores envolve os conceitos de teoria de bandas em sólidos e já foi descrita por vários autores (ELLIS et al., 1993; HOFFMAN, 1988; SMART e MOORE, 1995; COX, 1987; LEWIS e ROSENBLUTH, 1989).

Os semicondutores de interesse em fotocatalise são sólidos onde os átomos constituem uma rede tridimensional infinita. A sobreposição dos orbitais atômicos vai além da vizinhança, se estendendo por toda a rede (N orbitais); resulta, então, numa configuração de estados deslocalizados muito próximos entre si, que formam bandas de estados eletrônicos permitidos. A construção da configuração eletrônica está esquematizada na FIGURA 1. Entre as bandas, há intervalos de energia nos quais não há estados eletrônicos “permitidos”, sendo que cada um destes intervalos é chamado de banda de energia proibida, ou *gap*. A explicação do comportamento fotocatalítico, e da maioria das propriedades químicas e físicas dos sólidos, reside nas bandas que delimitam o *gap*, que são a banda de valência (BV), de menor energia, e a banda de condução (BC), de maior energia. Ambas as bandas surgem da sobreposição dos níveis atômicos e dos elétrons de valência e, segundo seu grau de ocupação, contêm os níveis ocupados mais altos e os níveis desocupados mais baixos (do inglês, *highest occupied molecular orbital*, *HOMO*, e *lowest unoccupied molecular orbital*, *LUMO*) (HOFFMANN et al., 1995).

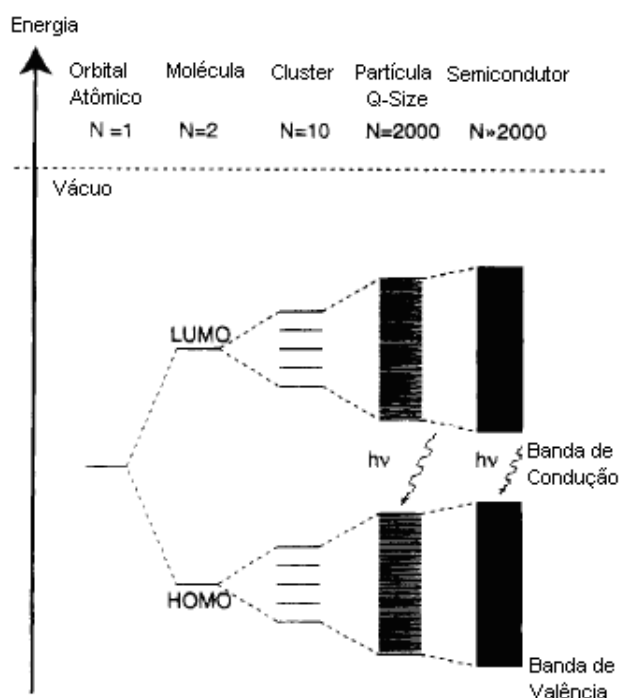


Figura 1: Modelo de formação das bandas de valência e de condução nos semicondutores (adaptado de HOFFMANN et al., 1995)

O tamanho deste *bandgap* é usado para caracterizar materiais como semicondutores ou isolantes, porque agem como uma barreira para a mobilidade eletrônica. Para os semicondutores, a energia proibida, ou *gap* (E_g), é suficientemente pequena (da ordem de 3 eV), de forma que é possível excitar (termicamente, com luz ou com descargas elétricas) elétrons da banda de valência para a banda de condução. A condutividade de um material está diretamente relacionada com a existência de portadores de carga. Nos metais, os portadores de carga são os elétrons da banda de condução parcialmente cheia. Nos semicondutores, no entanto, os portadores de carga são elétrons da banda de condução (e^-_{BC}) e lacunas deixadas na banda de valência (h^+_{BV}).

No caso da fotocatalise, a forma de gerar o par elétron/lacuna é via irradiação por luz com comprimento de onda dado por: $\lambda_g = E_g/hc$, onde h é a constante de Planck e c é a velocidade da luz (ver FIGURA 2). A absorção de fótons de energia maior que E_g (fotoexcitação) promove elétrons da banda de valência para a banda de condução, e, para cada elétron promovido, produz-se uma lacuna na banda de valência. Como a maioria dos semicondutores é constituída por sólidos nanocristalinos, as cargas do par elétron/lacuna podem migrar para a superfície da partícula e produzir sítios oxidantes e redutores.

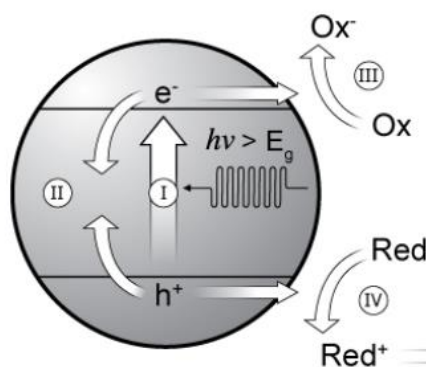


Figura 2: Etapas principais no mecanismo fotoeletroquímico em semicondutores: (I) a formação de portadores de carga (e^-) e (h^+) após a absorção de fótons, (II) recombinação de portadores, com liberação de calor, (III) espécies adsorvidas são reduzidos pelos elétrons foto-gerados; (IV) espécies adsorvidas são oxidadas pelas lacunas foto-geradas

A habilidade de um semicondutor sofrer uma fotoindução e realizar uma transferência de elétrons para espécies adsorvidas na sua superfície é governada pelas posições da banda de energia do semicondutor e pelos potenciais redox do adsorvato. O potencial das espécies aceptoras deve ser termodinamicamente mais positivo que o potencial da banda de condução do semicondutor. O nível potencial do doador precisa estar acima (mais negativo) do da banda de valência do semicondutor para que um elétron seja doado para a lacuna desocupada.

Os semicondutores serão, portanto, capazes de atuar em diversos processos redox e, entre eles, o de maior interesse neste trabalho, a produção de hidrogênio, por se apresentar como uma promissora fonte de energia alternativa, de alto valor agregado e de menor impacto ambiental, por propor o aproveitamento da energia solar.

As posições das bandas limites de vários semicondutores são apresentadas na FIGURA 3. A escala de energia interna é dada à esquerda, por comparação com o nível no vácuo, e à direita, por comparação com um eletrodo normal de hidrogênio (ENH). As posições são derivadas dos potenciais das bandas dos sólidos em contato com uma solução de $\text{pH} = 1$. Enquanto os elétrons foto-gerados na superfície podem ser doados para algum aceptor pré-adsorvido, as lacunas localizadas na BV podem mostrar potenciais bastante positivos (oxidantes), na faixa de +0,5 V a +3,0 V, medidos contra um ENH, e, portanto, receber elétrons com muita facilidade de espécies adsorvidas.

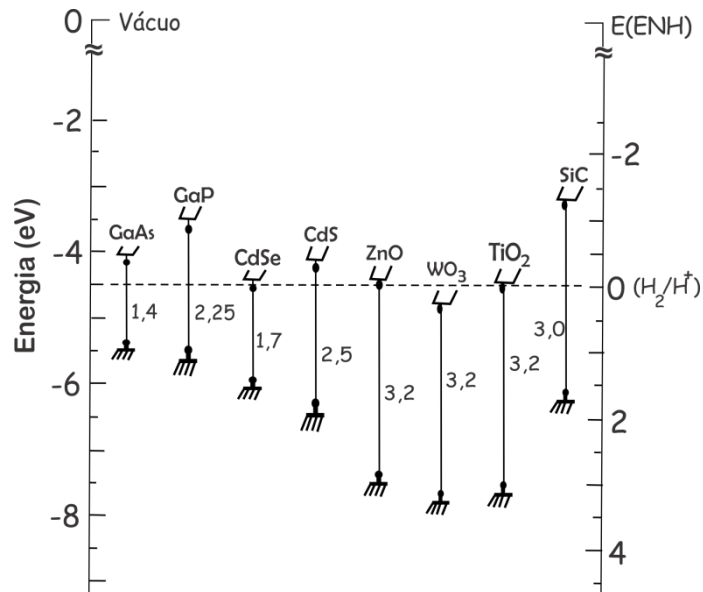


Figura 3: Principais semicondutores utilizados em fotocatalise: energia de *bandgap* e potencial redox em solução a pH=1 (adaptado de LINSEBIGLER et al., 1995)

Entre os semicondutores, o TiO₂ é o mais estudado no meio científico, devido a algumas propriedades que serão abordadas adiante. Ele é encontrado na natureza sob três formas alotrópicas: rutilo, anatásio e brookita, sendo as duas primeiras as mais comuns. A forma anatásio é a mais utilizada em fotocatalise, devido à maior atividade. A baixa fotoatividade da forma rutilo tem sido associada à alta taxa de recombinação $e^-/h\nu^+$, devido à baixa capacidade de adsorção de O₂ (MATTHEWS, 1991). Outros pesquisadores têm atribuído uma atividade mais seletiva da forma rutilo para determinados compostos. Dados cristalográficos mostram que o rutilo e o anatásio possuem estrutura tetragonal, onde o Ti encontra-se octaedricamente coordenado a seis átomos de oxigênio equidistantes (ZIOLLI e JARDIM, 1998).

O TiO₂ oferece algumas vantagens, tais como: baixo custo, alta estabilidade, insolubilidade em água e baixa toxicidade. Por outro lado, o dióxido de titânio não absorve luz visível e, portanto, utiliza pequena fração da luz solar (ver TABELA 1), pois necessita de luz ultravioleta em 388 nm ($E_g=3,2$ eV) para ultrapassar a energia de *bandgap* e formar os sítios redox (HOFFMANN et al., 1995).

Este tipo de fonte de irradiação é mais dispendioso, pois requer uma fonte adicional de energia. Partindo destas premissas, o desenvolvimento de fotocatalisadores capazes de se tornarem ativos na presença de luz visível tem sido uma nova área de estudos na fotocatalise.

Tabela 1: Distribuição do espectro da radiação eletromagnética solar na superfície da Terra (YERGA, 2009)

Região do Espectro	Comprimento de onda [nm]	Energia [eV]	Quantidade Relativa no espectro solar [%]
UV	315 – 400	3,93 – 3,09	2,9
Azul	400 – 510	3,09 – 2,42	14,6
Verde-amarelo	510 – 610	2,42 – 2,03	16,0
Vermelho	610 – 700	2,03 – 1,77	13,8
IR próximo	700 – 920	1,77 – 1,34	23,5
IR	920 – >1400	1,34 – <0,88	29,4

A maioria dos trabalhos demonstra que os fotocatalisadores estudados até o momento não englobam o quesito estabilidade química e alta atividade, principalmente na região do visível. Recentemente, as peneiras moleculares contendo metais de transição têm se apresentado como uma alternativa promissora nos estudos de fotocatalise heterogênea (KHAIRUTDINOV, 1997; PAL e SHARON, 1998; CHATTERJEE et al., 1994; SERPONE et al., 1994).

2.2 PENEIRAS MOLECULARES MESOPOROSAS

O termo peneira molecular foi criado por McBain em 1932, para definir materiais porosos que exibem a propriedade de agir como peneiras em escala molecular. (DAVIS e SALDARRIAGA, 1998). Este processo é possível em uma peneira molecular graças aos poros, canais e cavidades apresentados pela estrutura organizada deste material. Essa periodicidade faz com que as peneiras moleculares apresentem uma estreita distribuição de tamanho de poros. As zeólitas [dos termos gregos *zein* (ferver) + *lithos* (pedra)], que também são consideradas peneiras moleculares, constituem um grupo numeroso de minerais que possuem uma estrutura porosa regular. São conhecidas mais de 80 espécies de zeólitas naturais e mais de 150 artificiais. Basicamente, são, em sua maioria, aluminossilicatos hidratados, que possuem uma estrutura aberta que pode acomodar uma grande variedade de íons positivos, como o Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , entre outros. Na classificação da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), estes materiais são considerados microporosos, por não apresentarem poros de diâmetros superiores a 1,0 nm. Os materiais mesoporosos são aqueles com diâmetro de poros na faixa de 20 - 500 Å, com distribuição de diâmetro uniforme ou não. Estas duas classes de materiais são usadas extensivamente em catálise e processos de adsorção (ROUQUEROL et al., 1994).

Em 1988, foi relatada a síntese do aluminofosfato VPI-5, que possui uma estrutura de canais de arranjo hexagonal, com tamanho de poros de 1,3 nm (DAVIS et al., 1989). Esse

material ainda não tem aplicação significativa, devido à sua inerente baixa estabilidade térmica e fraca acidez.

Ainda no final dos anos 1980, Yanagisawa et al. (1990) relataram a síntese de materiais mesoporosos com uma estreita distribuição de tamanho de poros e grande área específica. Estes sólidos foram preparados a partir da kanemita, um polissilicato hidratado lamelar.

Um material análogo às zeólitas naturais, o galofosfato tridimensional cloverita, com cavidades de 3,0 nm, foi anunciado em 1991 (ESTERMANN et al., 1991). Embora o diâmetro das cavidades esteja na faixa da mesoporosidade, as janelas de entrada dessas cavidades têm quatro grupos hidroxila direcionados para o centro da janela, reduzindo o espaço disponível para a difusão de moléculas de 3,0 para 1,32 nm, ainda no domínio da microporosidade.

As intensas pesquisas dedicadas à preparação de materiais mesoporosos também levaram à preparação dos chamados sólidos lamelares pilarizados (BEHRENS e STUCKY, 1996). Na síntese desses materiais, inicialmente as lamelas são separadas com um composto orgânico e depois os espaços entre as lamelas são parcialmente preenchidos com pilares inorgânicos que mantêm essas lamelas afastadas. Finalmente, as moléculas orgânicas são removidas termicamente. Embora muitos sólidos pilarizados tenham sido preparados para o uso em catálise e adsorção, esses materiais não exibem a estreita distribuição de tamanho de poros observada nas zeólitas.

Quase na mesma época da descoberta da cloverita, em 1992, pesquisadores da Mobil anunciaram a descoberta de materiais mesoporosos, compostos de silicatos ou aluminossilicatos, os quais foram chamados de família M41S (KRESGE et al., 1992). Uma peculiaridade destas sínteses foi o emprego de um surfactante como agente direcionador da estrutura. A organização desses direcionadores é mais complexa do que aquela observada na síntese das zeólitas artificiais, em que as moléculas de direcionador atuam de forma isolada, pois, na síntese de estruturas mesoporosas deste tipo, as moléculas do direcionador se agrupam, formando estruturas do tipo cristal líquido. Os materiais M41S foram obtidos a partir do tratamento hidrotérmico de uma mistura composta de silicato de tetrametilamônio/sílica precipitada, alumina e de uma mistura de hidróxido e cloreto de dodeciltrimetilamônio, $C_{12}H_{33}(CH_3)_3N(OH)Cl$ (aproximadamente 30% de hidróxido). O produto recuperado, mais tarde designado MCM-41, apresentava um arranjo hexagonal regular de mesoporos uniformes, com diâmetro em torno de 4,0 nm e área BET de 1000 m²/g (KRESGE et al., 1992). No mesmo trabalho, os autores fizeram breves comentários sobre a possibilidade de síntese de outras

estruturas mesoporosas, que mais tarde foram sintetizadas e identificadas como MCM-48 (cúbica) e MCM-50 (lamelar), apresentadas na FIGURA 4 (BECK et al., 1992).

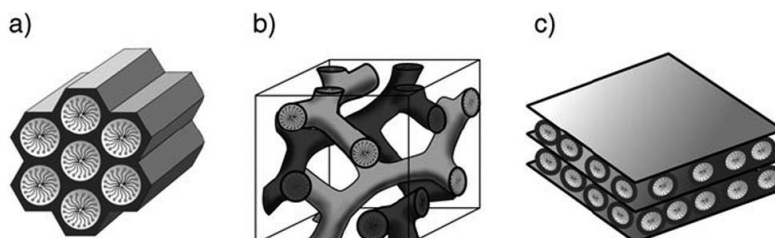


Figura 4: Organização estrutural da (a) MCM-41, (b) MCM-48 e (c) MCM-50 (BIZ e OCCELLI, 1998)

Devido à facilidade de síntese, a estrutura MCM-41, FIGURA 4a, é a mais estudada desde a descoberta da família M41S. Esta estrutura exhibe mesoporos monodimensionais, arranjados em um sistema hexagonal, com poros não interconectados e de tamanho uniforme, podendo ter seu diâmetro ajustado para valores entre 15 e 100 Å apenas variando-se as condições de síntese (KRESGE et al., 1992). Entretanto, ainda não é claro se a seção transversal dos mesoporos é circular ou hexagonal, ou um intermediário entre esses dois extremos (SAYARI, 1996). Estudos de microscopia eletrônica de varredura ainda não se mostraram conclusivos, uma vez que foi verificado que, sob certas condições experimentais, mesoporos hexagonais podem ser interpretados como circulares e vice-versa (SAYARI, 1996). Esses materiais ainda possuem estruturas altamente periódicas e, apesar de mostrarem regularidade no empacotamento dos canais, as paredes são amorfas (BECK et al., 1992). A MCM-41 tem despertado interesse dos cientistas por apresentar poros maiores que aqueles exibidos pelas zeólitas, o que possibilitaria sua utilização em reações com compostos de tamanhos cinéticos maiores (GONTIER e TUEL, 1995).

Enquanto que na síntese de zeólitas o processo de cristalização da estrutura é mediado por uma molécula ou um íon, a síntese dos materiais mesoporosos está baseada na habilidade dos surfactantes em formarem micelas esféricas, cilíndricas ou mesmo outras geometrias em soluções aquosas (YING, 1999). Assim, os arranjos organo (surfactante)-inorgânico (silicatos) podem ser considerados como um caso especial de um sistema água-surfactante, no qual os orgânicos estão ligados às espécies inorgânicas por interações coulômbicas, covalentes ou ligações de hidrogênio (STUCKY et al., 1997). Este fato levou ao aparecimento de muitos modelos mecanísticos que tentam explicar a formação desses materiais mesoporosos, especialmente MCM-41, e fornecer uma base racional para as várias rotas de síntese existentes.

Sob uma óptica comum, esses modelos se baseiam na presença de arranjos supramoleculares de surfactantes para guiar a formação da mesoestrutura inorgânica a partir de precursores inorgânicos solubilizados no meio.

Pesquisadores da Mobil propuseram dois mecanismos de formação para a MCM-41: o mecanismo LCT (*Liquid Crystal Templating*) e o mecanismo cooperativo, representados na FIGURA 5 (VARTULI et al., 1994).

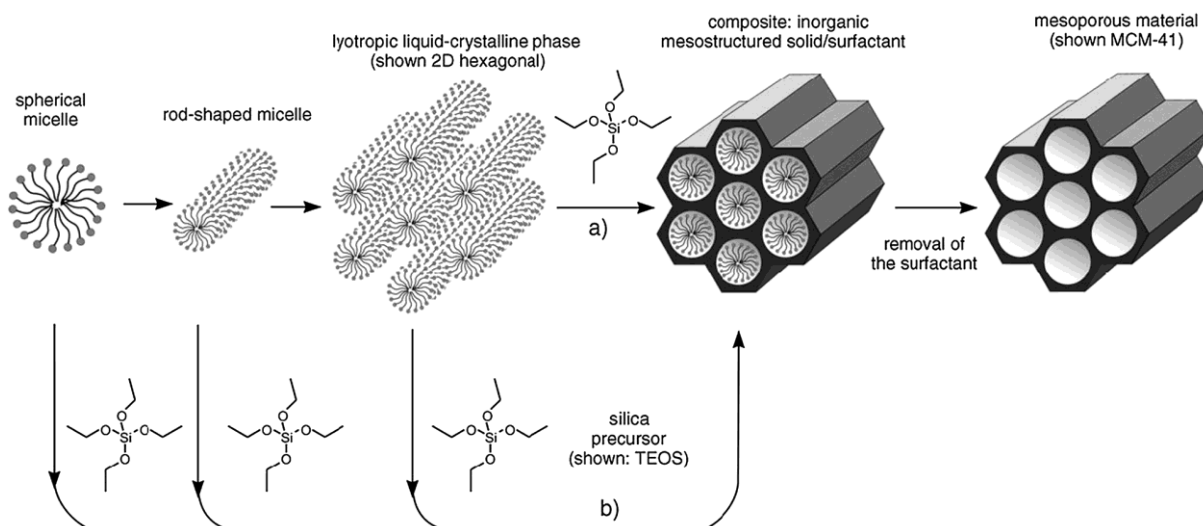


Figura 5: Rotas de síntese possíveis para a formação de peneiras moleculares. a- mecanismo iniciado pelo arranjo de cristal líquido LCT. b - mecanismo iniciado pelo efeito cooperativo dos silicatos

O mecanismo LCT (rota a) explora a região contínua do solvente para criar paredes inorgânicas entre as estruturas de cristal líquido de surfactante. Neste caso, o fator dominante é a organização prévia das moléculas de surfactante em uma estrutura que servirá de molde (*template*) para a rede do silicato, ou seja, neste caso, a formação da estrutura é iniciada pelo arranjo de cristal líquido do direcionador.

Em outro caminho proposto (rota b), chamado de mecanismo cooperativo, as espécies de silicato promovem a formação de fase de cristal líquido do surfactante e iniciam a formação da estrutura.

2.2.1 Modificações das Estruturas Mesoporosas

A habilidade para produzir materiais mesoporosos com controle da composição e variação no tamanho de poros abriu inúmeras oportunidades na catálise, principalmente pelo fato de ser possível associar certas propriedades químicas e poros grandes no mesmo material. No entanto, para catálise, os materiais mesoporosos puramente silícicos não possuem sítios ativos que os tornem aptos para certas reações catalíticas ou fotocatalíticas. Porém, a exemplo

das zeólitas, a estrutura mesoporosa pode ser modificada pela adição de outros elementos que confirmam propriedades catalíticas específicas ao sólido. Isto pode ser feito de várias maneiras:

1- adição direta do heteroátomo à solução de síntese. Dessa forma, um elemento diferente do silício é incorporado na estrutura em uma posição destinada ao silício. Esse processo é denominado incorporação (ou substituição) isomórfica (CORMA et al., 1994).

2- ancoramento de heteroátomo no material após a síntese. Por esta via, uma monocamada de sítios ativos é formada no material (JUNGES et al., 1995).

3- deposição de metais na estrutura pelo método de impregnação (KLOESTRA, 1997).

2.3 HIDROGÊNIO COMO COMBUSTÍVEL

O planeta Terra é um sistema fechado em relação à matéria, mas não em relação à energia. Os combustíveis fósseis – petróleo, carvão e gás natural – ficaram milhões de anos armazenados no subsolo. Depois de queimados, não retornam naturalmente. Seus resíduos permanecem na atmosfera como poluentes do ar que respiramos, além de contribuir para o fenômeno conhecido como efeito estufa. O aumento da temperatura na biosfera terrestre, em consequência do efeito estufa, vem alterando o equilíbrio ambiental estabelecido no planeta. Além disso, pesquisas geológicas recentes afirmam que o petróleo e o gás natural começarão a se esgotar pelo ano de 2040 – o que representa tempo suficiente para desenvolver e aplicar fontes alternativas de energia renovável. Nossa civilização está no limiar de uma crise de energia e necessita de novas fontes energéticas, principalmente renováveis. Os projetos baseados na utilização das energias hídrica, eólica, solar e biomassa se propagam pelo mundo. Porém, um cenário baseado exclusivamente nessas fontes apresentaria limitações geográficas, climáticas ou grandes extensões de terra ocupadas. Outro obstáculo é a dificuldade de sua aplicação no setor de transportes. Por tudo isso, é necessário ampliar as alternativas de composição da matriz energética, para permitir um desenvolvimento sustentável, o qual tem como meta preservar a natureza, considerando a capacidade dos ecossistemas e as necessidades das futuras gerações (IEA, 2005).

No Brasil, as fontes renováveis utilizadas em 2014 correspondem a 39,4% (FIGURA 6), valor significativamente maior que a média mundial do mesmo ano, que foi de 13,2%. A biomassa de cana de açúcar é o principal contribuinte nacional na questão dos biocombustíveis (16%), através da produção de etanol, seguida pela energia hidráulica (11%). No entanto, a

principal fonte energética do Brasil é de origem fóssil, correspondendo a 58,6% da oferta (BRASIL, 2015).

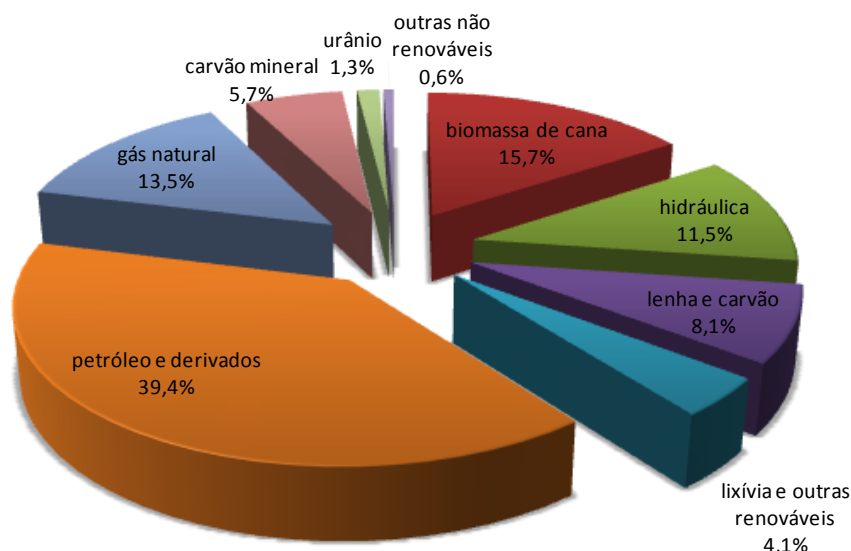


Figura 6: Oferta interna de Energia no Brasil em 2014 (BRASIL, 2015)

A fonte de energia ideal para estabelecer o desenvolvimento sustentável teria de ser renovável, não poluente, com alta eficiência energética, facilmente armazenada e transportada, atendendo áreas de difícil acesso para a eletricidade. Diversos fatores indicam que, em breve, o hidrogênio será essa fonte. O hidrogênio é abundante no universo. Por ser muito diferente das várias formas de energia hidrocarbônica, ele deverá ser o elo para um modelo totalmente novo de infraestrutura energética, assim como para instituições econômicas totalmente diferentes e para novos padrões de fixação humana. Uma economia do hidrogênio com produção descentralizada de energia – a geração distributiva – e a criação de redes interligando essa produção com os usuários finais, possibilitaria a fixação de agrupamentos humanos mais dispersos e mais sustentáveis em seu relacionamento com os recursos locais e regionais do ambiente (IEA, 2005).

Quando o hidrogênio é oxidado por combustão, o produto obtido é água. Os únicos poluentes resultantes da combustão do hidrogênio no ar são óxidos de nitrogênio, provenientes da oxidação do N_2 presente no ar. Com células a combustível, essas emissões são inteiramente eliminadas, pois o processo é estritamente eletroquímico. Se o hidrogênio é produzido a partir de fontes renováveis de energia, nenhum poluente é gerado nos processos de produção ou utilização. O potencial para a produção do hidrogênio por fontes renováveis é muito grande, podendo ser realizado em diversos locais do mundo.

As grandes barreiras para a utilização do hidrogênio são o custo de produção e a infraestrutura da rede de abastecimento. Um quilograma de hidrogênio é equivalente, em energia, a quatro litros de combustível derivado do petróleo e o custo de um quilograma de hidrogênio pode ser quatro a seis vezes superior ao custo de quatro litros de gasolina. Como a eficiência de um veículo com célula a combustível corresponde ao dobro da eficiência de um veículo com motor a combustão, a sua autonomia é o dobro. Desta forma, para se tornar comercialmente viável, o custo de um quilograma de hidrogênio deve ser, no máximo, o de oito litros de gasolina (IEA, 2005). A FIGURA 7 mostra um modelo de célula a combustível, bem como o princípio básico de seu funcionamento.

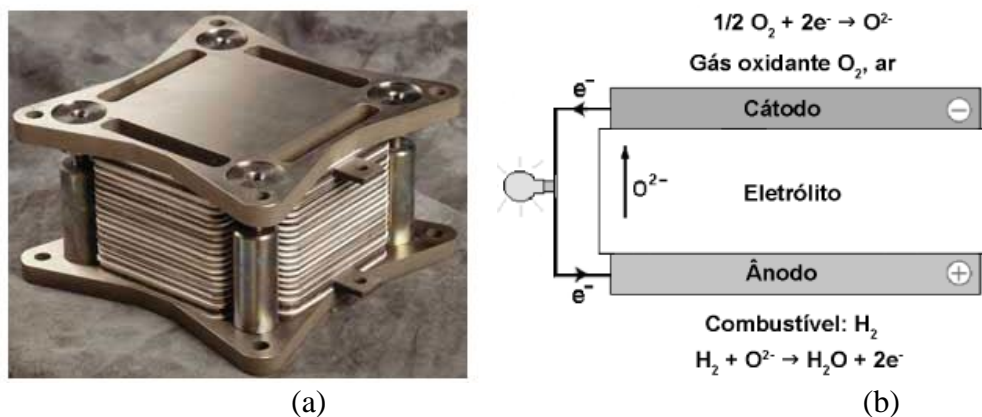


Figura 7: Modelo de Célula a Combustível óxido sólido (SOFC) da Global Thermoelectric (a). Funcionamento básico de uma célula a combustível por H_2 (b)

Recentes esforços no desenvolvimento de veículos alimentados por hidrogênio, diretamente ou através de células a combustível, servem de exemplo de que essa é a era deste combustível. A FIGURA 8 mostra que, enquanto a introdução da tecnologia de células a combustível pode levar a uma substancial redução na emissão de gases do efeito estufa (expresso em unidades de carbono por quilometro), o uso de células a combustível utilizando hidrogênio como fonte para geração de energia reduz a emissão para próximo de zero (BAK et al., 2002).

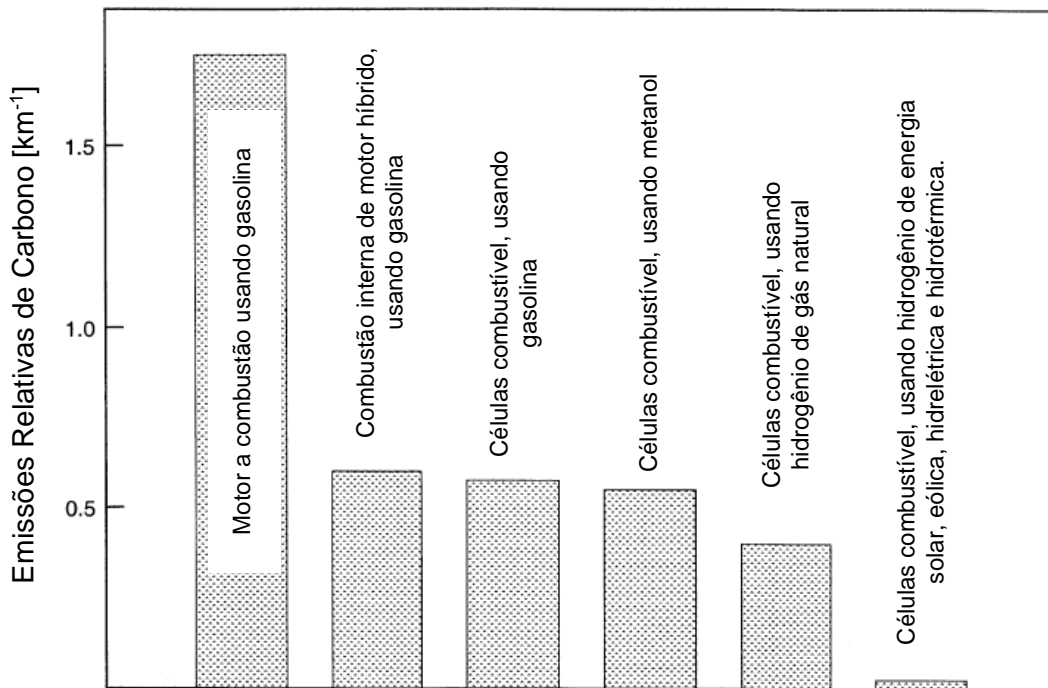


Figura 8: Emissão relativa de gases do efeito estufa (expresso em unidades de carbono por km) de veículos de motor de combustão interna usando gasolina, comparada com veículos alimentados por célula a combustível (adaptado de BAK et al., 2002)

Na Terra não existe o hidrogênio livre, estando sempre associado a outros elementos, e para ser obtido “puro”, é necessário gastar energia na dissociação, com o uso de uma fonte primária. Sendo assim, o hidrogênio não é uma fonte primária de energia, mas sim, uma fonte intermediária, por isso não deve ser referido como uma fonte energética, pois é apenas um vetor energético, isto é, uma moeda de troca. A escolha do melhor método de produção do hidrogênio depende da quantidade que queremos produzir e do seu grau de pureza. As tecnologias de produção do hidrogênio necessitam de energia sob alguma forma, como calor, luz ou eletricidade, para que se inicie o processo. De longe, o principal processo de obtenção de hidrogênio é a reforma a vapor do metano. No entanto, esta tecnologia resulta em emissão de CO₂. Da mesma forma, o hidrogênio produzido pela eletrólise da água, utilizando eletricidade obtida de combustíveis fósseis, não pode ser considerado ambientalmente amigável, pelas mesmas razões. Por outro lado, a fotólise da água, utilizando-se catalisadores, é considerada como uma opção amigável na geração de hidrogênio (NOWOTNY et al., 2005). Atualmente, as tecnologias para geração de hidrogênio utilizando essas fontes renováveis ainda estão na fase de incubação. O crescente interesse pelo hidrogênio tem resultado num necessário aumento do desenvolvimento de tecnologias que se baseiam na utilização de energia renovável. No entanto,

este desenvolvimento requer uma demanda substancial de investimentos, tanto do governo como das grandes empresas produtoras de energia.

Um grande número de pesquisadores indica que o método mais promissor para geração de hidrogênio usando energia renovável está baseado em processos fotoeletroquímicos de decomposição da água, utilizando energia solar. Desde o primeiro trabalho sobre este método, publicado por Fujishima e Honda (1972) há mais de 40 anos, tem-se publicado muitos artigos sobre o desenvolvimento de materiais e células mais ativas para o processo fotoeletroquímico, como no esquema mostrado na FIGURA 9.

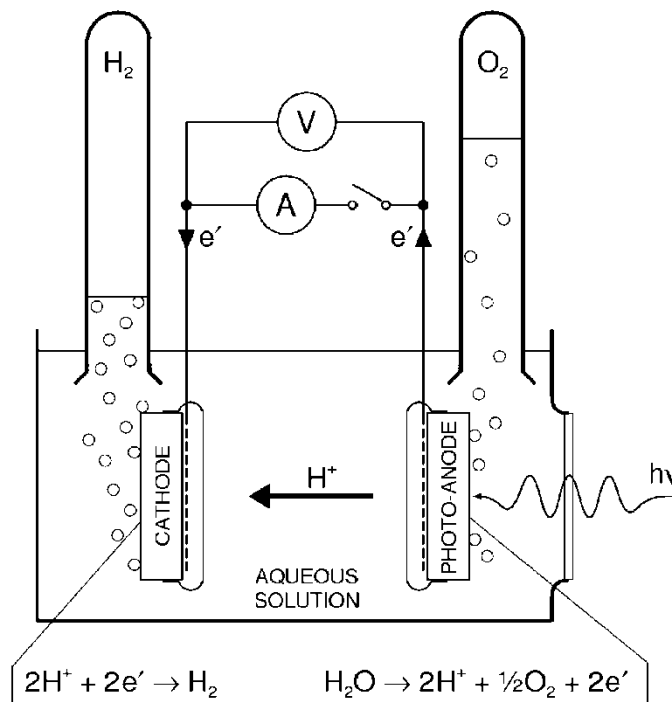


Figura 9: Célula Eletroquímica mostrando o princípio da geração eletroquímica de hidrogênio através da fotólise da água usando energia solar e reações nos eletrodos ativos (NOWOTNY et al., 2005)

Quando a superfície do eletrodo de TiO_2 foi iluminado, os elétrons fluíram para o contra-eletrodo de platina através de um circuito externo. A direção da corrente mostrou que uma reação de oxidação (produção de gás oxigênio) ocorreu no eletrodo de TiO_2 e uma reação de redução (produção de gás hidrogênio) ocorreu no eletrodo de Pt.

Este sistema fotoeletroquímico serviu de base para o desenvolvimento de sistemas fotocatalíticos empregados na decomposição da molécula de água em hidrogênio e oxigênio, onde os processos redox ocorrem na superfície de uma partícula. Uma partícula de TiO_2 , por exemplo, com uma pequena quantidade de Pt depositada na superfície, é, essencialmente, uma célula fotoeletroquímica em escala microscópica. Nela, a água é oxidada a oxigênio molecular

na superfície do óxido, enquanto que na platina há a redução de prótons a hidrogênio molecular, conforme pode ser visto no esquema da FIGURA 10. Quando um metal é depositado sobre semicondutores, a migração do elétron excitado do semicondutor para o metal ocorre até os dois níveis de Fermi estarem alinhados. A barreira Schottky, formada na interface entre o metal e o semicondutor, pode servir como uma armadilha eletrônica, impedindo a recombinação de cargas elétron/lacuna, o que aumenta a eficiência da reação fotocatalítica. Simultaneamente, o metal é importante, por causa de sua própria atividade catalítica. Os metais depositados em semicondutores servem também como sítios ativos para a produção de H_2 . Os elétrons presos são transferidos para os prótons resultantes de reações de hidrólise de superfície em óxidos e sulfetos semicondutores, produzindo H_2 . Desta maneira, a atividade catalítica é fortemente dependente do tipo de metal depositado na superfície do semicondutor (FU et al., 2008).

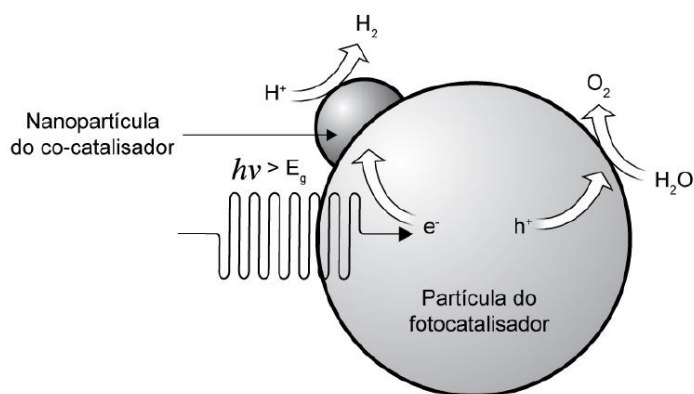


Figura 10: Representação esquemática da decomposição fotocatalítica da água sobre uma partícula de semicondutor associada à nanopartícula de metal

A obtenção de hidrogênio através da eletrólise da água é um processo que consiste em decompor a molécula da água, quebrando as ligações entre os átomos de hidrogênio e oxigênio fornecendo-se energia em forma de eletricidade. Este método esbarra na grande quantidade de energia dependida para realizar o processo. Para romper a ligação entre hidrogênio e oxigênio é preciso fornecer, no mínimo, a mesma quantidade de energia fornecida pelo hidrogênio como combustível. Na verdade, se gasta mais energia na eletrólise da água do que a liberada pelo hidrogênio, pois existem perdas nos processos de conversão de energia na forma de calor.

Projetos piloto para produzir hidrogênio por processo termoquímico (biomassa) estão sendo desenvolvidos. No Brasil, o programa de álcool combustível, implantado com sucesso em anos passados, poderia ser retomado para atender uma parte da demanda na produção de hidrogênio. Outras tecnologias estão sendo desenvolvidas, de maneira que as principais, para geração de hidrogênio estão resumidas na TABELA 2, onde a eficiência energética e o custo

para produção de H₂ são normalizados para efeito de comparação, segundo metodologia de Dincer e Acar, (2015).

Tabela 2: Comparação normalizada entre as principais tecnologias de geração de H₂ (Adaptado de Dincer e Acar, 2015)

Tecnologia	Fonte	Eficiência	Custo
Reforma a Vapor	Compostos Ogânicos	8,30	9,28
Reforma por Plasma	Compostos Ogânicos	7,00	9,18
Gaseificação de Biomassa	Biomassa	6,50	8,25
Reforma de Biomassa	Biomassa	3,90	7,93
Conversão Biomassa	Biomassa	5,60	8,10
Fotólise	Luz Solar + H ₂ O	0,70	0,00
Fermentação Escura	Biomassa	1,30	7,52
Foto Fermentação	Biomassa + Luz Solar	1,50	7,61
Eletrólise a alta temperatura	H ₂ O + Eletricidade+Calor	2,90	5,54
Eletrólise Alcalina	H ₂ O + Eletricidade	5,30	7,34
Decomposição Termoquímica da Água	H ₂ O + Calor	4,20	8,06
Decomposição Fotoeletroquímica da Água	H ₂ O + Luz Solar	0,78	7,09
Fotocatálise	H ₂ O + Luz Visível	0,20	5,19
Ideal (zero emissão e custo, 100% eficiente)	-	10,00	10,00

Como indicado na TABELA 2, a tecnologia deve agrupar, em princípio, uma boa eficiência para geração de hidrogênio com menor custo de produção. No entanto, o impacto ambiental causado pela tecnologia também precisa ser levada em consideração. Por exemplo, a reforma a vapor, apresenta alta eficiência, no entanto, o custo da tecnologia é elevado e também apresenta alta emissão de CO₂ por hidrogênio gerado em virtude da utilização de hidrocarbonetos. Por outro lado, a fotocatalise fornece baixos rendimentos para o hidrogênio, no entanto, o custo para produção é menor e, apresenta baixíssimos valores de emissão de CO₂ por H₂ gerado (DINCER e ACAR, 2015).

2.3.1 Geração de H₂ por Fotocatálise

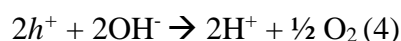
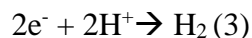
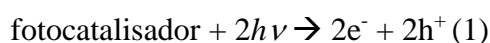
A geração de H₂ sem a utilização de um potencial externo, baseado no método de Fujishima e Honda (1972), é o que conhecemos hoje como *Water Splitting*, cuja teoria será explanada abaixo. Vários trabalhos insistem na utilização de semicondutores para produção de hidrogênio, notoriamente o TiO₂, devido principalmente ao seu baixo custo, alta estabilidade, insolubilidade em água e baixa toxicidade, como já descrito anteriormente (LINSEBIGLER et al., 1995; LEUNG, 2010).

Mesmo que o TiO₂ possa ser fotoexcitado por uma irradiação acima do *bandgap*, a molécula de H₂O não pode ser fotodecomposta sobre uma superfície de TiO₂, devido à presença

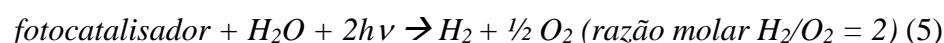
de um largo sobrepotencial para a evolução de H₂ e O₂ na superfície do TiO₂, o anatásio sozinho torna-se inativo. Sato e White (1980) demonstraram que a evolução de hidrogênio em umidade na superfície do TiO₂ não é devido à quebra da molécula de água via fotocatalise, mas causada pela oxidação fotoassistida nas vacâncias de oxigênio de TiO₂ reduzido.

Os detalhes do mecanismo para a fotodecomposição da água no TiO₂, ou reações de redução envolvendo o sistema TiO₂-água, permanecem controversos até os dias atuais. Um número razoável de pesquisadores tem divulgado a formação de muitas espécies de radicais através de medidas de RPE. Gonzalez-Elipse et al. (1981) relataram a geração das espécies HO₂[·] e O[·] ou O₂^{3·} por radiação de luz UV em TiO₂ hidratado. Anpo et al. (2003) observaram a formação de radicais HO[·] a 77 K, em anatásio hidratado, em condições de energia acima do *bandgap*. Radicais hidroxila não são produtos primários deste processo e sua existência é transiente, devido à sua alta reatividade.

Este processo ocorre nas seguintes etapas (1-4):



A reação total é:



Na ausência de um catalisador, a reação global é termodinamicamente desfavorável ($\Delta G^\circ = +238 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), e a Energia de Limiar (E_L) necessária para a ocorrência da fotólise é dada pela EQUAÇÃO 1:

$$E_L = \frac{\Delta G_{(\text{H}_2\text{O})}^0}{2N_A} \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde N_A é o número de Avogadro. De acordo com a equação, a energia mínima para a fotodecomposição pode ocorrer com a incidência de energia luminosa com comprimentos de onda $\leq 1000 \text{ nm}$, ou seja, $> 1,23 \text{ eV}$, o que corresponde a fótons com energia na faixa do infravermelho próximo. No entanto, para usar luz visível, o *bandgap* precisa ser $< 3,0 \text{ eV}$ ($> 400 \text{ nm}$) (CHEN et al., 2010).

Teoricamente, se o potencial de redução na banda de condução de um semicondutor for mais negativo do que aquele da evolução do hidrogênio, e se o potencial da banda de valência

for mais positivo do que da evolução do oxigênio, o material possivelmente pode ser utilizado para decompor a água em H_2 e em O_2 , conforme FIGURA 11.

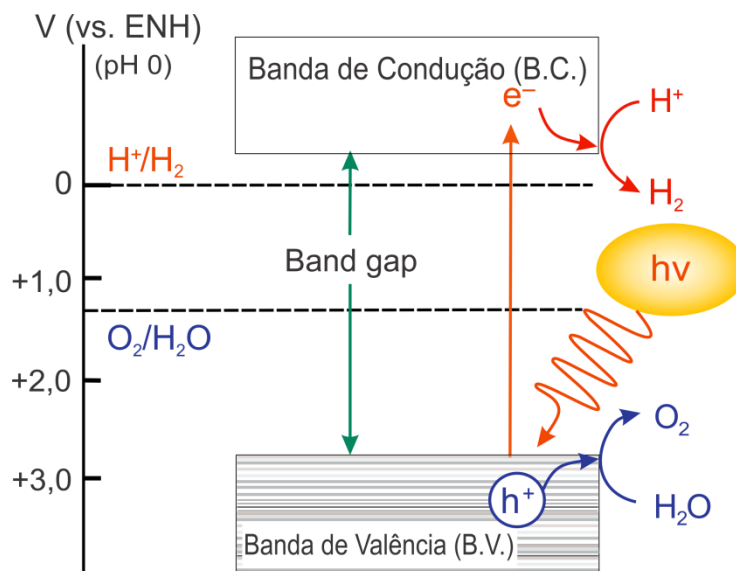


Figura 11: Princípio básico de geração fotocatalítica de H_2 através da irradiação de semicondutores (MAEDA e DOMEN, 2007)

Outra dificuldade na utilização do TiO_2 é o baixo tempo de vida dos fotoelétrons gerados. O tempo de recombinação do par elétron/lacuna é inferior ao tempo necessário para o par elétron/lacuna alcançar a superfície. Assim, apenas uma pequena parte dos elétrons gerados consegue migrar para a superfície (LEUNG, 2010). Além da pouca quantidade de fotoelétrons na superfície, as velocidades das reações de redução e oxidação da água são menores, comparadas à velocidade de recombinação do par elétron/lacuna. Conforme essas condições, a eficiência do TiO_2 em água pura é baixíssima, tornando necessária a adição de agentes de sacrifício para viabilizar a utilização do TiO_2 na produção de H_2 .

2.3.2 Combinação: doadores de elétrons e fotocatalisador

A razão dos baixos rendimentos de H_2 quando se utiliza TiO_2 em água pura é a alta taxa de recombinação elétron/lacuna, que cessa o efeito fotocatalítico em um curto período após a irradiação. Uma das formas de se evitar a desativação do TiO_2 é a aplicação de compostos doadores de elétrons (reagentes de sacrifício) para reagir de forma irreversível com as lacunas, resultando em uma maior eficiência quântica. Uma vez que o reagente de sacrifício é consumido

durante a reação fotocatalítica, a adição contínua de doadores de elétrons é necessária para sustentar a produção de hidrogênio.

Hara et al. (1999) investigaram a influência de doadores de elétrons em reações de fotólise da água utilizando RuS₂ suportado em sílica (1% m/m) utilizando uma lâmpada de Hg de alta pressão (400 W) com filtro para radiações com comprimentos de onda maiores que 300 nm. Os resultados de geração de H₂ são mostrados na TABELA 3 abaixo:

Tabela 3: Efeito de doadores de elétrons na formação de H₂ segundo Hara et al. (1999)

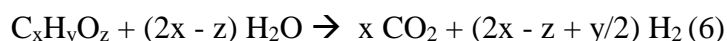
Reagente de Sacrifício	H ₂ (mmol/20 h)
-	0,1
CH ₃ OH	0,4
Trietanolamina 10 mmol	1,4
EDTA dissódico 5 mmol	9,3
Na ₂ S 2 mmol	56,6
Na ₂ S 2 mmol e Na ₂ SO ₃ 2 mmol	70,8

A maior atividade foi observada na presença de Na₂S e Na₂SO₃, a qual foi relacionada ao deslocamento da banda de condução para valores mais negativos, o que reforçou a geração de H₂ (HARA et al., 1999).

Num estudo similar, Galinska e Walendziewski (2005) estudaram a influência de I⁻, IO₃⁻, Na₂S, EDTA e metanol na geração de H₂ pela fotólise da água, usando o sistema Pt-TiO₂ irradiado com luz UV, e verificaram que, na presença do metanol, a geração de H₂ foi a maior entre os doadores de elétrons utilizados (11,50 mmol/90 min), em função do hidrogênio ser parcialmente gerado pelo consumo do metanol, como descrito na REAÇÃO 6 abaixo. Contrapondo o trabalho de HARA et al. (1999), o EDTA, assim como o metanol, teve mais influência na geração de H₂ do que o Na₂S. A geração de H₂ foi de 2,209 mmol/90 min quando se usou EDTA. Os estudos indicam que o EDTA captura radicais HO[•] e impede a recombinação do par elétron/lacuna (GALINSKA e WALENDZIEWSKI, 2005).

O uso de reagentes de sacrifício é uma alternativa para remover um dos produtos da fotodecomposição e assim deslocar o equilíbrio no sentido de aumentar a geração de hidrogênio. Neste caso, a espécie de sacrifício pode ser oxidada pelo produto da reação na lacuna (presumidamente O₂) ou reduzida pelo produto originário pelo elétron fotogerado (presumidamente H₂). Por exemplo, quando um álcool, tal como CH₃OH, é adicionado a uma suspensão aquosa de TiO₂, sustenta-se que a produção de H₂ é observada sob radiação UV e a molécula de álcool é oxidada a CO₂ (LINSEBIGLER et al., 1995). Um reforço a esta afirmação

foi um estudo onde uma grande variedade de componentes derivados de biomassa foi testada por Kondarides et al. (2008), a exemplo de monossacarídeos, como pentoses (ribose, arabinose) e hexoses (glicose, galactose, frutose e manose), álcoois (metanol, etanol, propanol e butanol) e ácidos orgânicos (ácido acético, ácido fórmico). Em todos os casos, as quantidades de H₂ e CO₂ produzidas estão de acordo com a estequiometria da reação de reforma e todo o processo pode ser representado pela equação da REAÇÃO 6 global abaixo:



EDTA, metanol, etanol, CN⁻, ácido láctico e formaldeído foram testados e revelaram-se eficazes para aumentar a produção de hidrogênio (BAMWENDA, 1995; LEE et al., 2001; LI et al., 2003). Nada et al. (2005) realizaram uma pesquisa de investigação qualitativa para estudar os efeitos de diferentes doadores de elétrons sobre a produção de hidrogênio. A classificação em termos do grau de capacidade de produção de hidrogênio foi: EDTA > metanol > etanol > ácido láctico. Deve notar-se que a decomposição destes compostos pode também contribuir para um rendimento mais elevado de hidrogênio, uma vez que o hidrogênio é um dos seus produtos de decomposição.

A decomposição fotocatalítica da água para produzir H₂ e O₂ utilizando luz é uma reação do tipo “*up-hill*” ($\Delta G^\circ > 0$). A produção de hidrogênio e oxigênio a partir da clivagem da água ocorre em condições anaeróbicas e é realizada pelos elétrons e lacunas fotogerados, respectivamente, desde que a energia absorvida pelo semicondutor seja suficiente para reduzir prótons a moléculas de hidrogênio e para oxidar a água a oxigênio. Por outro lado, a oxidação completa de compostos orgânicos em CO₂ e H₂O, em condições aeróbicas, é classificada como uma reação do tipo “*down-hill*” ($\Delta G^\circ < 0$). A oxidação fotocatalítica de compostos orgânicos ocorre na presença de oxigênio, com a participação de lacunas foto-geradas, que atuam direta ou indiretamente através da geração de radicais HO[•]e, finalmente, levam à produção de CO₂ e H₂O. No caso do TiO₂, o potencial redox das lacunas fotogeradas em solução aquosa é +2,53 V (vs. ENH) em pH 7.

Outra aplicação de semicondutores em processos fotocatalíticos é a mineralização de poluentes orgânicos, concomitante à geração de H₂ em soluções aquosas. Neste caso, os poluentes atuam como doadores de elétrons. Li et al. (2003) relataram a produção fotocatalítica de hidrogênio em sistemas de mistura de poluentes (ácido oxálico, ácido fórmico e formaldeído) atuando como doadores de elétrons. A decomposição dos doadores de elétrons foi relatada ser consistente com a produção de hidrogênio. Jang et al. (2007) estudaram a geração de hidrogênio

simultaneamente à degradação fotocatalítica de H_2S . Neste caso, os pesquisadores sintetizaram o composto CdS/TiO_2 em suspensão aquosa e irradiaram com lâmpada de Hg de 500 W, equipada com filtro para $\lambda \leq 420$ nm. O íon HS^- atuou como doador de elétrons, permitindo que a redução da água fosse intermitente, como mostrado na FIGURA 12.

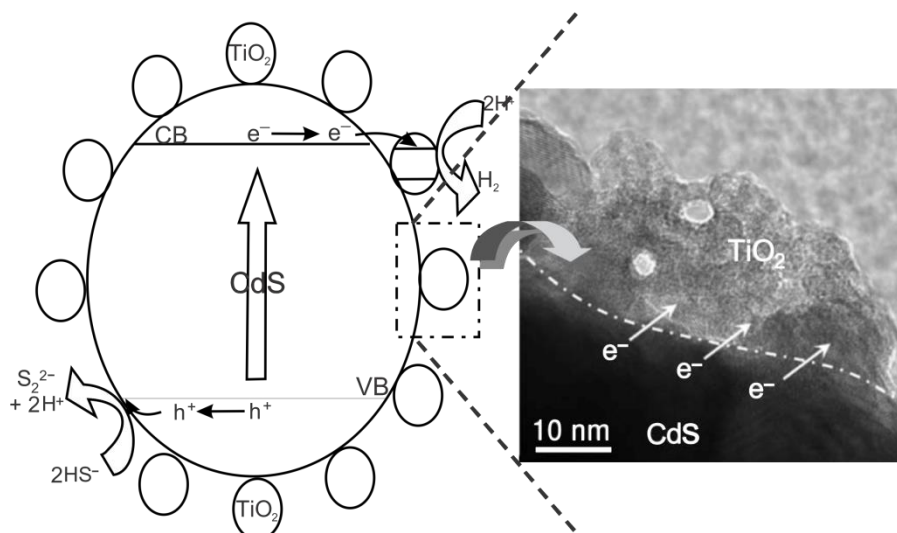


Figura 12: Um modelo de configuração, consistindo na partícula de CdS na presença de nanopartículas de TiO_2 . Elétrons fotogerados são capturados pelo TiO_2 na interface com o CdS, como destacado pela imagem da Microscopia de Transmissão (JAN et al., 2007)

A diversidade de reagentes de sacrifício testados por diversos autores é enorme, e podem ser escolhidos de acordo com as demandas locais. Preocupados com a poluição por resíduos provenientes da produção de óleo de oliva, pesquisadores italianos realizaram testes para geração de hidrogênio concomitante à degradação de moléculas orgânicas presentes no efluente do resíduo. Neste estudo, Speltini et al. (2015) verificaram que, após 4 h de irradiação UV-A, uma suspensão a $\text{pH} = 3$ de 2 g.L^{-1} de Pt/TiO_2 , contendo 3,3% (v/v) de resíduo de produção de óleo de oliva, produziu $44 \mu\text{mol}$ de hidrogênio. Em outro trabalho dos mesmos autores, hidrogênio foi produzido por fotocatalise via *water splitting* na presença de esgoto proveniente de suinocultura como reagente de sacrifício. No trabalho, o hidrogênio foi gerado sob irradiação UV-A e luz solar, na presença de óxido de titânio platinizado como catalisador. O resíduo foi coletado num estabelecimento localizado no norte da Itália e, após centrifugação e diluição com água, foi testado para a geração de H_2 na presença do catalisador e luz. Sob condições ótimas, os autores obtiveram $50 \mu\text{mol}$ de gás hidrogênio em 4 h de teste fotocatalítico, no qual se utilizou 1,7% em volume do resíduo. No estudo, fez-se uma comparação com outros reagentes de sacrifício usuais, e o rendimento em termos de hidrogênio foi aproximadamente o dobro em comparação com o esgoto de suínos, indicando assim a viabilidade da concomitante geração de

H₂ com eliminação de poluentes (SPELTINI et al, 2014). Com este mesmo propósito, Souza e Silva (2016) avaliaram a geração fotocatalítica de hidrogênio usando lodo de curtume como reagente de sacrifício. No estudo, os pesquisadores utilizaram CdS como fotocatalisador e Pt como co-catalisador e os testes foram realizados sob luz visível. Em condições ótimas (pH = 13, 60 mg CdS, 50% de resíduo e ausência de Pt), a quantidade de hidrogênio gerada foi de 184 μmol após 27 h de irradiação. Ainda, verificou-se que a concentração de íons S²⁻ (presente no processo de produção do resíduo) diminuiu durante o teste, devido à sua atuação como capturador de lacunas fotogeradas.

Um subproduto da reação de transesterificação de óleos e gorduras, conforme apresentado no ESQUEMA 1 abaixo, é o glicerol (propano-1,2,3-triol):



Esquema 1: Produção de ésteres metílicos e glicerol por transesterificação de triglicérides

O glicerol de alta pureza é uma matéria prima importante na indústria de alimentos, cosméticos, farmacêuticas e outras (embora seu refino seja extremamente caro). A eficiência de conversão chega a superar os 98 %. No entanto, estequiometricamente, um mol de glicerol pode ser produzido para cada 3 mols de biodiesel, ou seja, cerca de 10 kg de glicerol por cada 100 kg de biodiesel (XUAN et al., 2009). Para atender às políticas do governo brasileiro de incorporação de biodiesel no diesel convencional, espera-se que uma grande quantidade de excesso de glicerol estará disponível no mercado. O país está entre os maiores produtores e consumidores de biodiesel no mundo, com produção mensal, em abril de 2016, de 323.158 m³ (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS, 2016) gerando assim 32.316 m³ de glicerol. Em 2020, espera-se dobrar a quantidade de glicerol bruto produzido no mundo, atingindo uma produção de 2,6 bilhões de quilos (VALERIO et al., 2015). Esta nova situação precisa ser investigada e novos usos para o glicerol propostos, caso contrário, há uma chance de que o glicerol terá de ser descartado como resíduo.

Alguns trabalhos utilizaram com sucesso o glicerol para reforma via fotocatalise, com concomitante geração de H₂ pela decomposição fotocatalítica da água. Daskalaki et al. (2009) investigaram a foto-reforma de glicerol com o uso do fotocatalisador Pt/TiO₂ por irradiação de

luz ultravioleta. Os resultados obtidos mostram que o hidrogênio pode ser produzido eficientemente a partir da reforma fotocatalítica de soluções aquosas de glicerol e, eventualmente, uma conversão completa de glicerol a H_2 e CO_2 . Os melhores resultados foram obtidos com o fotocatalisador TiO_2 carregado com 0,1-2,0% em massa de Pt, proporcionando velocidades de produção de hidrogênio de 24,0 a 28,2 $\mu mol.h^{-1}$ (DASKALAKI e KONDARIDES, 2009). De maneira similar, Liu et al. (2014) produziram hidrogênio por fotocatalise utilizando TiO_2 impregnado com 10% em massa de NiO_x numa suspensão de água e glicerol a 20% (v/v). O teste foi realizado utilizando uma lâmpada de vapor de mercúrio de 500 W, cuja radiação se encontrava predominantemente em 365 nm, 460 nm e 466 nm. A velocidade inicial para produção de hidrogênio com concomitante reforma do glicerol foi de 900 $\mu mol.h^{-1}$.

Num trabalho semelhante ao de Liu et al. (2014), Fujita et al. (2016) realizaram a reação de fotólise da água com a utilização de NiO/TiO_2 suspenso numa solução aquosa de glicerol e irradiado com lâmpada de vapor de mercúrio de 500 W. No estudo, os pesquisadores verificaram a influência da concentração do glicerol na velocidade de geração de hidrogênio.

A velocidade de geração de H_2 aumentou linearmente com a concentração de glicerol, quando esta foi menor que 0,5 mol.L⁻¹. Acima disso, a velocidade de reação não aumentou acima de 1200 $\mu mol.g^{-1}.h^{-1}$. Isto indicou, segundo os autores, que a interação do glicerol no catalisador obedeceu ao modelo de adsorção de Langmuir. A constante da velocidade de adsorção de pseudo-primeira ordem foi de 1,3 mol.g^{-1}.h⁻¹ e a constante de equilíbrio para adsorção-dessorção de glicerol foi de 3,0 L.mol⁻¹.}

2.3.3 Novos Materiais Empregando o Esquema Z

O sistema convencional de geração fotocatalítica de H_2 , descrito na FIGURA 11, onde hidrogênio e oxigênio gasosos são formados em um único passo, apresenta algumas dificuldades experimentais:

- a) muitos materiais só são ativos na região do UV;
- b) mesmo absorvendo luz visível, apresentam um potencial de redução da banda de condução mais positivo que o potencial de redução da água a H_2 ;
- c) também requerem o uso de reagentes de sacrifício como doares irreversíveis de elétrons, para evitar a recombinação elétron/lacuna. Neste caso, a geração de H_2 não segue o mecanismo convencional;
- d) a maioria dos fotocatalisadores não gera H_2 e O_2 em proporções estequiométricas (2:1).

O desenvolvimento de fotocatalisadores irradiados por luz visível para decomposição da água em duas etapas foi originalmente introduzido por Bard, em 1979 (BARD, 1979). Este sistema, inspirado na fotossíntese natural em plantas verdes, onde CO_2 e água são combinados para formar carboidrato e O_2 , foi chamado Esquema Z. Neste sistema, dois diferentes fotocatalisadores (ou fotossistemas) são combinados usando um mediador redox apropriado. Neste caso, a luz visível pode ser utilizada de forma mais eficiente do que em sistemas convencionais, porque a energia necessária para ativar cada fotocatalisador é reduzida. Este esquema está representando na FIGURA 13 e pode ser comparado ao sistema convencional.

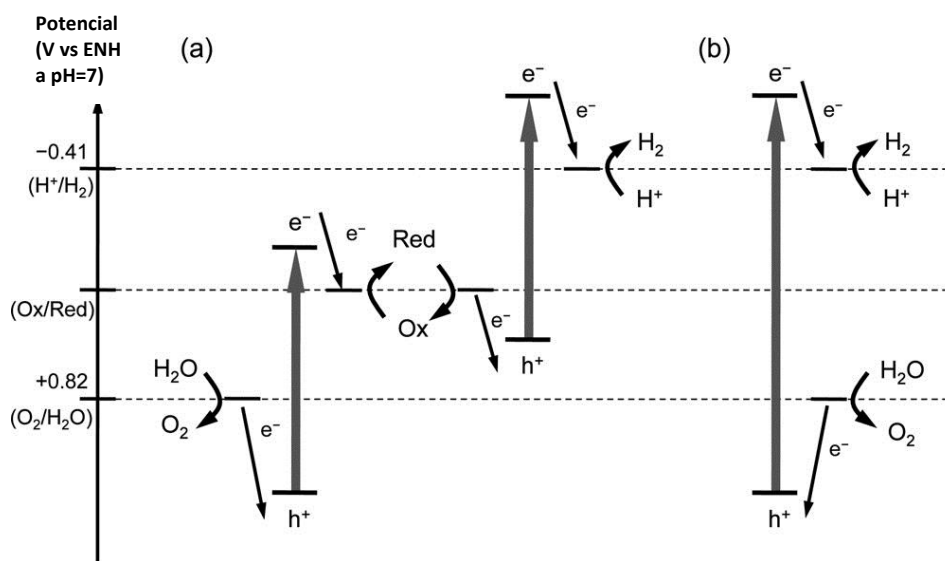


Figura 13: Diagrama esquemático de energia de fotocatalisadores para decomposição da água: (a) sistema de fotoexcitação em dois passos e (b) sistema de um passo convencional (ABE, 2010)

A estratégia é utilizar materiais ativos no visível, porém em uma combinação de tal forma que um dos fotocatalisadores tenha um potencial de redução na banda de condução mais negativo que o potencial de redução da água e outro com potencial na banda de valência mais positivo que o potencial de oxidação da água em O_2 . Por exemplo, o potencial da banda de condução do WO_3 impede a sua utilização para uma evolução de H_2 , mesmo na presença de metanol. No entanto, WO_3 é capaz de produzir O_2 de uma solução aquosa contendo receptores de elétrons apropriados ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) sob luz visível, conforme ilustrado na FIGURA 14 (MAEDA, 2011).

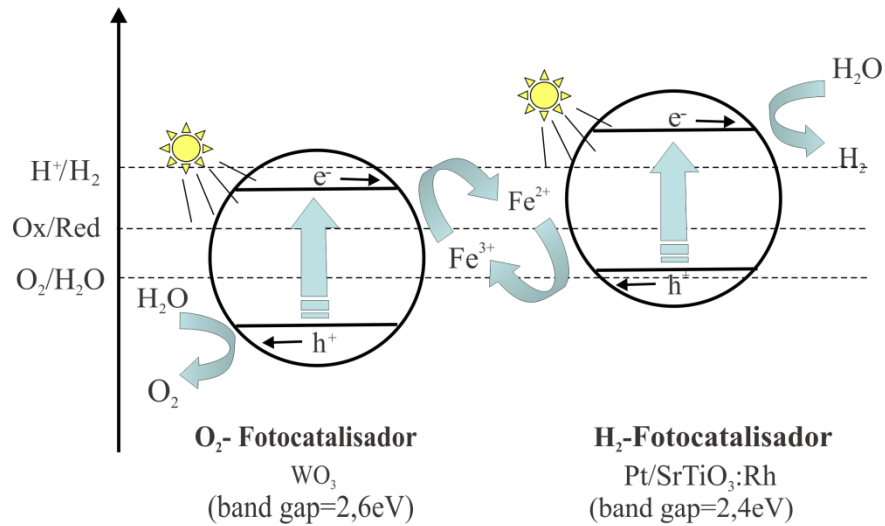
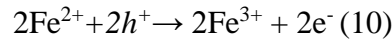
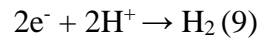
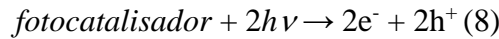


Figura 14: Exemplo do Esquema Z, segundo Lo et al. (2010)

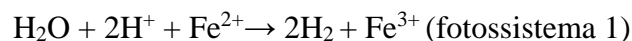
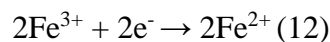
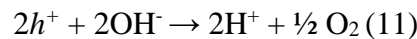
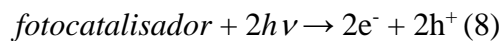
No caso acima, as reações envolvidas são:

Fotossistema 1 (reações 7-10):



A reação de oxidação do ferro acima ocorre na banda de valência do semiconductor que apresenta potencial para reduzir a água. A reação de redução do Fe^{3+} , que ocorre na banda de condução do material com a capacidade de evoluir o O_2 , seria:

Fotossistema 2 (reações 7, 8, 11, 12):



As vantagens deste sistema são:

- Quando o potencial redox do mediador está localizado entre os potenciais de H^+/H_2O e O_2/H_2O , a mudança de potencial químico (ΔG) em cada fotossistema é menor do que a da reação total;

- b) É possível dividir os fotocalisadores em dois vasos reacionais, separando-os por membranas, e, neste caso, observa-se a evolução dos gases separadamente;
- c) Dispensa a utilização de reagentes de sacrifício. No Esquema Z, os mediadores atuam de forma reversível.

As desvantagens deste sistema são: primeiro, deve-se utilizar o dobro de fótons, quando comparado com o sistema convencional, apesar de os comprimentos de onda utilizados nos dois fotossistemas serem diferentes. Segundo, requer, obviamente, dois fotocatalisadores, que podem dificultar a operação do sistema por suas diferentes características, como, por exemplo, desativação (SAYAMA et al, 2002).

Um exemplo de utilização do Esquema Z foi reportado por Higashi et al. (2009), onde os pesquisadores utilizaram oxinitretos mistos de tântalo $ATaO_2N$ ($A = Ca, Sr, Ba$) para geração de hidrogênio. Os pesquisadores utilizaram a combinação $Pt/ATaO_2N$ e Pt/WO_3 em água, na presença dos mediadores redox I^-/IO_3^- . Demonstrou-se que a presença do par redox melhora a atividade na região do visível, para produção estequiométrica de H_2 e O_2 pela fotólise da água, e o fotocalisador manteve-se estável quanto à fotodecomposição a N_2 .

A evolução da produção de hidrogênio e oxigênio na superfície do $Pt/ATaO_2N$ e Pt/WO_3 , respectivamente, é mostrada na FIGURA 15 abaixo.

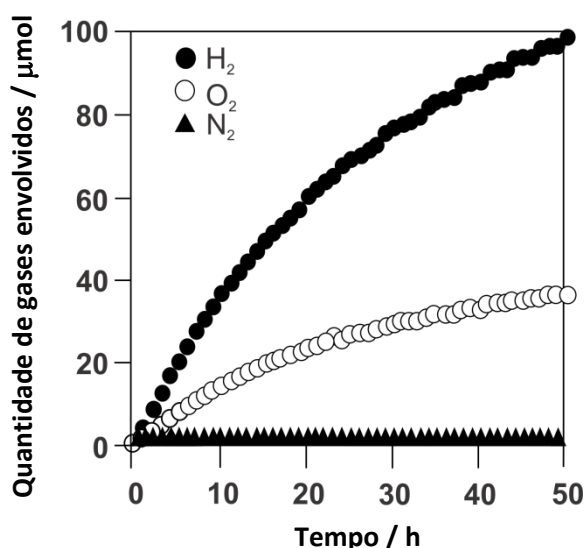


Figura 15: Evolução no tempo para o H_2 e O_2 sobre a mistura de $Pt/BaTaO_2N$ (30 mg) e $Pt-WO_3$ (30 mg) em solução aquosa de 5 mmol/L de NaI sob luz visível ($\lambda > 420$ nm) (HIGASHI et al., 2009)

Em outro trabalho, Yan et al. (2016) utilizaram a combinação de TiO_2 com C_3N_4 para a reação de fotólise da água. O material foi suspenso numa solução de mediadores redox I^-/IO_3^- ou Fe^{2+}/Fe^{3+} e irradiado com lâmpada de xenônio (comprimento de onda variando de 200 a 2500 nm). Os autores relataram que o material apresentou boa estabilidade, conforme indicado na

FIGURA 16, e a velocidade de reação em função da evolução de hidrogênio foi de $154 \mu\text{mol.h}^{-1}$.

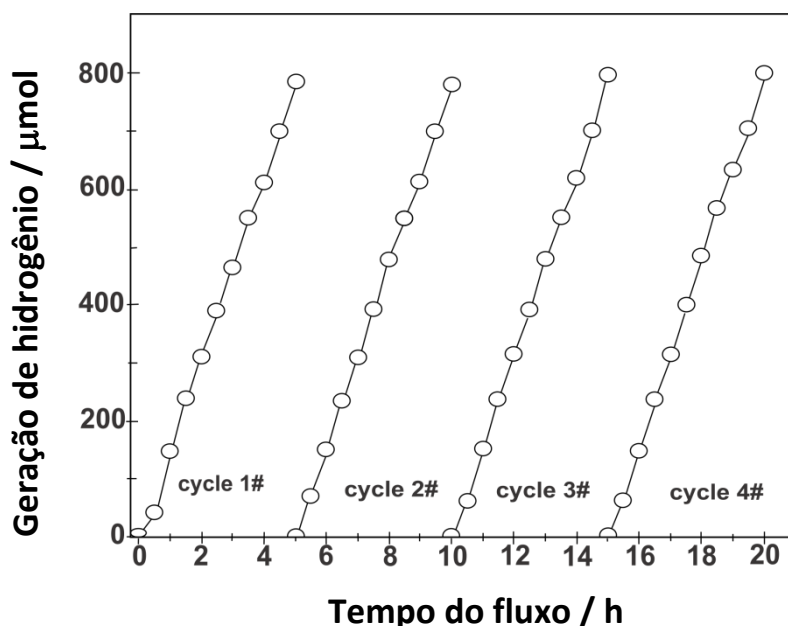


Figura 16: Geração de hidrogênio em ciclos usando amostras de $\text{TiO}_2/\text{C}_3\text{N}_4$. Condições da reação: 0,1g de catalisador, 200 mL de solução de trietanolamina a 10% (v/v) em água, 1% de Pt e lâmpada de xenônio de 150 W (Yan et al., 2016)

2.3.4 Outras Estratégias e Materiais Usados em Fotocatálise na Geração de H_2

Decompor a água utilizando um óxido metálico sob luz visível ($\lambda > 400 \text{ nm}$) permanece um desafio. Em geral, o potencial da banda de condução de um fotocatalisador de óxido metálico, que é formada pelos orbitais d vazios de um metal de transição, ou orbitais s , p de um metal típico, se encontra acima do potencial de redução de H_2O (0 V vs ENH, a pH 0). Por outro lado, o potencial da banda de valência, que consiste de orbitais $2p$ do oxigênio, é consideravelmente mais positivo do que o potencial de oxidação da água (1,23 V vs ENH, a pH 0). Scaife (1980) estudou esta situação, examinando a relação entre o potencial de *flat-band* (V_{FB}) e o *bandgap* (E_g) de vários óxidos metálicos, encontrando a seguinte EQUAÇÃO 2 empírica:

$$V_{FB} (\text{ENH}) \approx 2,94 - E_g \quad (\text{Eq.2})$$

O potencial da banda de condução de semicondutores do tipo n é quase sempre o mesmo que o potencial de *flat-band*, e a energia de *bandgap* de semicondutores para se utilizar a luz visível dever ser menor que 3 eV. Assim, o potencial da banda de condução para muitos óxidos semicondutores que são ativos no visível deveria ser positivo, tornando inviável a redução da

água a H_2 . No entanto, a EQUAÇÃO 2, relatada por Scaife (1980), não é obedecida por alguns óxidos que contêm metais de transição, tais como Cr^{3+} , Ni^{2+} e Fe^{3+} (SAYAMA et al, 2002).

Do ponto de vista da conversão de energia solar, no entanto, o desenvolvimento de um fotocatalisador que decompõe a água de forma eficiente em luz visível ($\lambda > 400$ nm) é indispensável. Até o início dos anos 1990, apenas alguns calcogenetos e óxidos metálicos (por exemplo, CdS e WO_3) eram conhecidos por serem fotocataliticamente ativos sob luz visível (MATSUMURA, 1983; REBER, 1986; ERBS, 1984). Certos calcogenetos metálicos, incluindo CdS e CdSe, pareciam ser fotocatalisadores adequados para decomposição da água, exibindo energias de *bandgap* suficientemente pequenas para permitir absorção de luz visível e ter potenciais da banda de condução e de valência apropriados para a redução da água e para a oxidação. Estes calcogenetos metálicos, no entanto, não são estáveis, porque os ânions S^{2-} e Se^{2-} são mais suscetíveis à oxidação do que a água, fazendo com que os catalisadores CdS ou CdSe sejam oxidados e degradados (WILLIAMS, 1960; ELLIS, 1977). Apesar do WO_3 funcionar como um fotocatalisador estável para a evolução de O_2 sob luz visível, na presença de um aceitador de elétrons apropriado, a banda de condução do material é mais alta do que o potencial de redução de água e, como resultado, não pode reduzir H^+ a H_2 . A FIGURA 17 mostra uma ilustração esquemática das estruturas de banda de alguns fotocatalisadores, destacando o dilema acima referido.

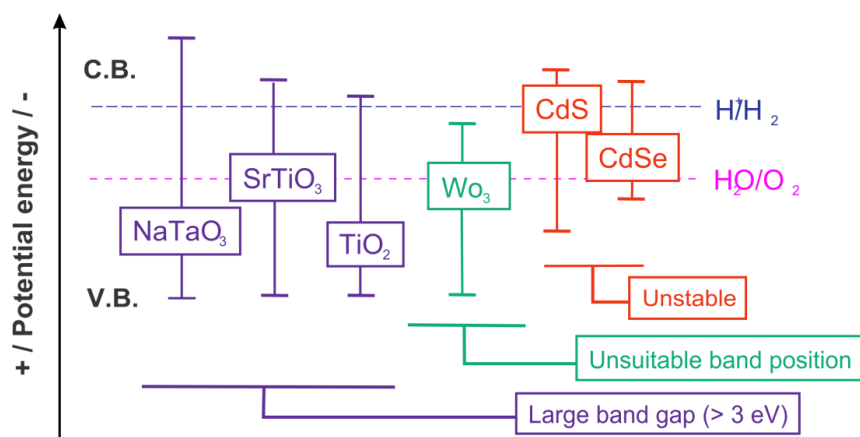


Figura 17: Ilustração esquemática das estruturas de banda de vários fotocatalisadores semicondutores e suas limitações (MAEDA, 2007)

De acordo com Maeda (2011), a dificuldade no desenvolvimento de um fotocatalisador adequado pode ser atribuída à falta de materiais conhecidos que satisfaçam a três requisitos:

1. Potenciais adequados para a decomposição da água;
2. Energia de *bandgap* inferior a 3 eV;
3. Estabilidade do fotocatalisador.

As possíveis saídas sugeridas para estes problemas podem ser:

- A dopagem de óxidos com íons de metais de transição com configuração eletrônica do tipo d^n ($0 < n < 10$);
- Controle da banda de valência de óxidos metálicos usando orbitais p de um ânion ou os orbitais s de íons de metal do bloco p ;
- Sensibilização espectral.

A maioria dos fotocatalisadores óxidos metálicos que são ativos no visível apresentam potencial da banda de condução um pouco abaixo de 0 V em pH=0 e potencial da banda de valência acima de 3 V. Isto faz com que apresentem um *bandgap* muito grande para absorção de luz visível, mas sugere que fotocatalisadores óxidos metálicos tenham potencial suficiente para oxidar a molécula de água, por conta da diferença entre o potencial de oxidação de H_2O a O_2 (1,23 V *versus* ENH) e a banda de valência (cerca de 3 V *versus* ENH). Por isso, é importante modificar um óxido para absorção no visível, porém mantendo o potencial da banda de condução.

O resumo das estratégias sugeridas por Maeda (2011) é mostrado na FIGURA 18 abaixo:

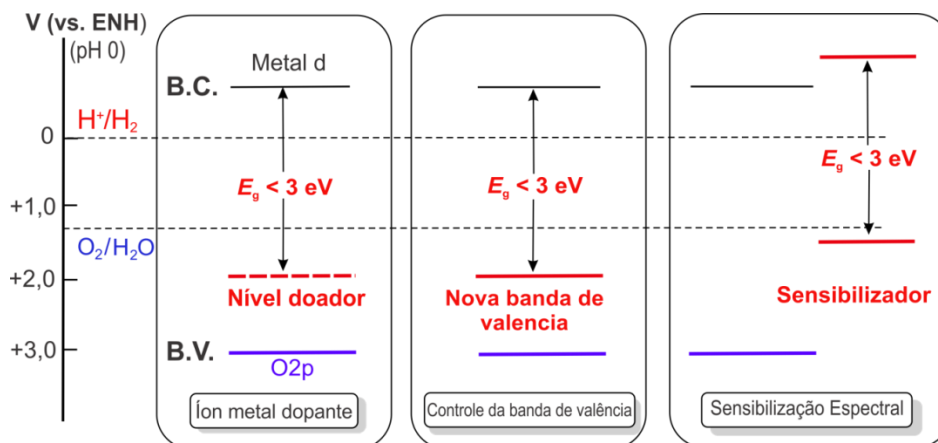


Figura 18: Esquema conceitual proposto por Maeda (2011) para a modificação de óxidos metálicos, visando à melhoria da atividade no espectro do visível

Alguns trabalhos mostraram a potencialidade da fotocatalise heterogênea visando à produção de hidrogênio utilizando as sugestões acima. Sato et al. (2001) verificaram a decomposição de água ausente de impurezas em H_2 e O_2 sobre catalisadores de RuO_2 impregnado em MIn_2O_4 ($M = Ca, Sr, Ba$), Sr_2SnO_4 e $NaSbO_3$ e irradiados por lâmpada de Xe (FIGURA 19). Estas combinações de óxidos com íons metálicos do bloco p com configuração

d^{10} (In^{3+} , Sn^{4+} e Sb^{5+}) revelaram-se inovadoras em relação aos fotocatalisadores convencionais, que utilizam metais com coordenação octaédrica (d^0), tais como Ti^{4+} , Zr^{4+} , Nb^{5+} e Ta^{5+} .

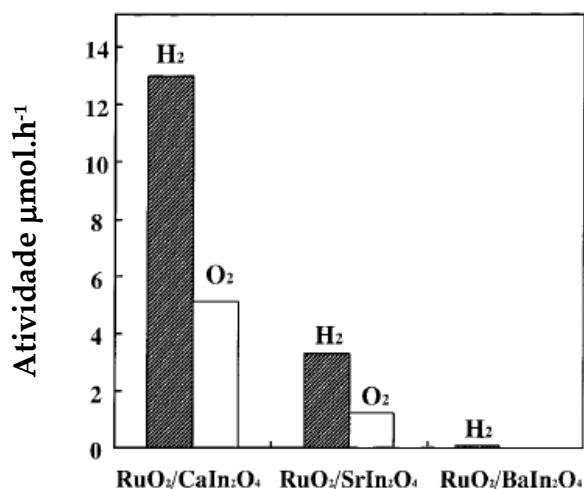


Figura 19: Atividade fotocatalítica de MIn_2O_4 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) impregnados com 1% p/p de RuO_2 , sob irradiação por lâmpada de Xe [adaptado de IWASE et al. (2006)]

Ye et al. (2002) estudaram a geração de H_2 pela decomposição da água utilizando o vanadato de índio (InVO_4) impregnado com óxido de níquel em suspensão de água pura e irradiado com luz visível, usando uma lâmpada de xenônio de 400 W com filtro para $\lambda < 420$ nm. A velocidade de formação de H_2 sob as condições descritas acima foi de $5,0 \text{ mmol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$. A boa atividade fotocatalítica do material foi atribuída ao baixo *bandgap* (2 eV), estimado por espectroscopia UV-Vis, e à indicação de diminuição do potencial da banda de condução.

Contrapondo as ideias de Sato et al. (2001), Iwase et al. (2006) insistiram com o sistema de óxido misto, $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$, $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, KTaO_3 , NaTaO_3 , porém realizando a foto deposição de Au sobre a superfície desses materiais. A evolução de O_2 e H_2 pela decomposição da água foi avaliada irradiando as partículas do catalisador com uma lâmpada de Xe de 300 W. Neste caso, o Au atuou como eficiente co-catalisador. Os resultados mostraram que, quando se utilizou $\text{NaTaO}_3:\text{La}$ na ausência de Au, a atividade em termos de geração de H_2 foi de 191 μmol.h^{-1} , porém a presença de Au (0,3% em massa) elevou a atividade para 472 μmol.h^{-1} .

Zou et al. (2003) estudaram a evolução de H_2 de uma suspensão de água pura irradiada por luz visível ($\lambda > 420$ nm), usando $\text{NiO}_x/\text{InTaO}_4$ e $\text{NiO}_x/\text{InNbO}_4$, e verificaram que a atividade foi $4,0 \text{ μmol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ e $3,5 \text{ μmol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$. A atividade fotocatalítica na região do visível foi atribuída ao *bandgap* dos materiais, que foi calculado em 2,6 eV, para o InTaO_4 , e 2,5 eV, para o InNbO_4 .

A diferença de atividade dos dois materiais foi relacionada ao potencial da banda de condução. No caso do InNbO_4 , a banda encontra-se no orbital $4d$, enquanto que a do InTaO_4 está no $5d$. Estes potenciais das bandas dos fotocatalisadores são mostradas na FIGURA 20 e indicam que o potencial da banda de condução do InTaO_4 é mais negativo, o que favorece a evolução do H_2 .

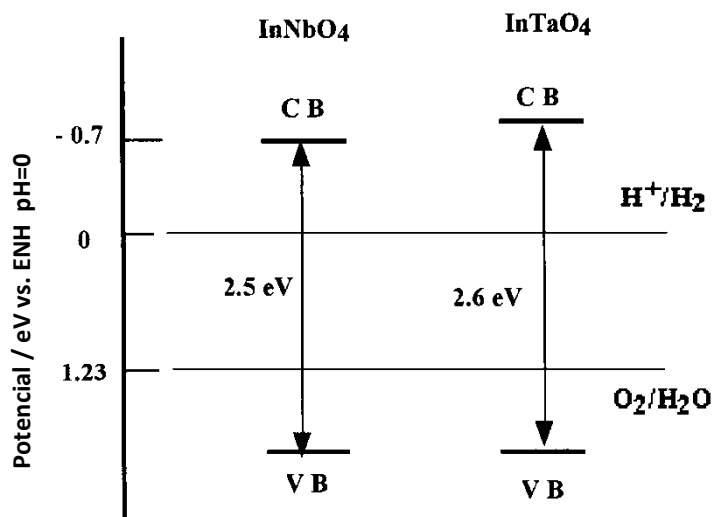


Figura 20: Níveis de energia sugeridos para InTaO_4 e InNbO_4 . VB – banda de valência e CB – banda de condução (ZOU et al., 2003)

Outros resultados de trabalhos recentes são compilados na TABELA 4, onde são mostrados os materiais, as condições do experimento e a atividade fotocatalítica em função da geração de hidrogênio.

Capítulo 1 - Introdução e Objetivos

Tabela 4: Trabalhos envolvendo a geração de H₂ por fotocatalise

Material	Irradiação	Reagente Sacrifício	Condições Experimentais	Atividade	Autores
InP/Pt	Hg alta pressão, 250 W, $\lambda > 400$ nm	SO ₃ ²⁻ 0,5 mol.L ⁻¹	30 mg	2 - 5 μ mol/h	Ohmori et al. (2000)
RuO ₂ /CaIn ₂ O ₄	Xe, 400 W	-	0,25 g/200 mL H ₂ O	~ 13 μ mol/h	Sato et al. (2001)
In _{0,90} Ni _{0,10} TaO ₄ /NiO _x	Xe, 300 W	-	0,5g/250 mL H ₂ O	16,6 μ mol/h	Zou et al. (2001)
InTaO ₄ /NiO _x	Xe, 300 W, $\lambda > 420$ nm	-	0,5 g/200 mL H ₂ O	4 μ mol/g/h	Zhigang Zou et al. (2003)
TiO ₂ /1,2%Cu	16 Lâmpadas UV, 12 W, $\lambda_{\max} = 300$ nm	CH ₃ OH:H ₂ O (1,4:1)	1,25 g/L	~ 6300 μ mol/30 min	Wu e Lee (2004)
InNiCr ₂ Ti ₁₀ O ₄₂ /Pt	Xe, 20 W, $\lambda \geq 420$ nm	CH ₃ OH (50 mL/220 mL H ₂ O)	0,5 g/220 mL H ₂ O	~ 295 μ mol/44 h	Wang et al.(2005)

Tabela 4: continuação

NaTaO ₃ :La/Au	Hg alta pressão, 400 W	-	0,3 - 0,5 g/350 mL H ₂ O	1950 μmol/h	Iwase et al. (2006)
CdS/TiO ₂	Hg, 500 W, λ _≥ 420 nm	Na ₂ S+Na ₂ SO ₃	0,1 g/100 mL H ₂ O	422,4 μmol/h	Jang et al. (2006)
CdS/TiO ₂ (nanotubo)	Xe, 350 W, λ _{>} 400 nm	Na ₂ S+Na ₂ SO ₃	0,1 g/50 mL H ₂ O	1708 μL/g/6 h	Yaonjun et al. (2009)
Au/KTiNbO ₅	Halógena, 400 W, λ _{máx} =360 nm	Metanol:H ₂ O (1:5)	0,2 g/100 mLH ₂ O	3522 μmol/g/h	Lin e Chang (2010)
Ni@C/TiO ₂	Xe, 300 W, λ _≥ 420 nm	Trietanolamina 15% (v/v)	0,15 g/100 mL H ₂ O	300 μmol/h	Zeng et al. (2011)
Pt/ZnIn ₂ S ₄	Hg, 400W, λ _≥ 420 nm	Trietanolamina	0,05 g/100 mL H ₂ O	160 μmol/10 h	Li et al. (2012)
Pt/Cd _{1-x} Zn _x S/ZnO/Zn(OH) ₂	Hg, 1000 W, λ _≥ 420 nm	Glicerol	0,77 g/L H ₂ O	449 μmol/g/h	Lyubina et al. (2013)

Tabela 4: continuação

RuO ₂ /TiSi ₂ /grafeno	Xe, 150 W, $\lambda \geq 420$ nm	-	0,1 g/50 mL H ₂ O	97,5 μ mol/g/h	Mou et al. (2013)
PdS/CdS	Xe, 300 W, $\lambda > 430$ nm	Na ₂ S+Na ₂ SO ₃	0,2 g/200 mL H ₂ O	890,3 μ mol/h	Chen et al. (2013)
ZnS–CuS–CdS	Xe, 150 W, $\lambda \geq 420$ nm	Na ₂ S	0,1 g/150 mL H ₂ O	838 μ mol/g/h	Hong et al. (2014)
Pt/Ni ₂ O ₃ –SnO ₂	W, 300 W	Etanol 20% (v/v)	0,2 g/100 mL	0,9 μ mol/g/h	Du e Lu (2014)
CuInS ₂ /TiO ₂	Xe, 300 W	Etanol 20% (v/v)	0,2 g/100 mL	273,25 μ mol/5 h	Li et al. (2015)
AuPd/TiO ₂ nanofibra	Simulador solar (67005, NewportCorp.)	Ácido fórmico 2,7 mol.L ⁻¹	5 mg/10 mL	88,5 μ mol/h	Zhang et al. (2015)
CdS/WO ₃	4 lamp. Fluor.15 W	Ácido fórmico 10 ⁻³ mol.L ⁻¹	0,1 g/50 mL	4,74 μ mol/6 h	Villa et al. (2016)
Mo ₂ S–piridina–gC ₃ N ₄	Xe, 300 W, $\lambda > 420$ nm	Trietanolamina 10% (v/v)	50 mg/100 mL	25 μ mol/h	Li et al. (2016)

Tabela 4: continuação

Pt/TiO ₂ (esferas)	Hg, 400 W, $\lambda \geq 420$ nm	Metanol 10% v/v	0,5 g/ 250 mL	1023,71 $\mu\text{mol/g/h}$	Zhu et al. (2016)
S/TiO ₂	Simulador solar 100 mW/cm ² (Oriel)	Metanol 20% v/v	100 mg/100 mL	163,9 $\mu\text{mol/g/h}$	Xing et al. (2016)
Filme CuO _x /TiO ₂	Xe, 300 W	Metanol 10% v/v	100 mL	53 mmol/m ² /h	Hu et al. (2016)
Cu/ZnS	Xe, 350 W, $\lambda \geq 400$ nm	Na ₂ S (0,05-0,1 mol/L)	100 mL solução 0,3-0,5 g/L	973,1 $\mu\text{mol/g/h}$	Lee et al. (2016)

A dopagem no TiO_2 por metais de transição, como sugerido acima, também se mostra como alternativa para o incremento da atividade fotocatalítica do óxido frente a irradiação visível. Dholam et al. (2009) fizeram um estudo onde filmes de TiO_2 eram dopados com Cr e Fe e depois foi verificada a atividade frente a geração de hidrogênio. Os materiais após a síntese eram testados como fotoanodos, mergulhados numa mistura água+eletrólito e iluminados com lâmpada de tungstênio de 250 W, num reator de vidro borossilicato, que era utilizado como filtro de UV. A evolução de hidrogênio foi medida e está mostrada na FIGURA 21.

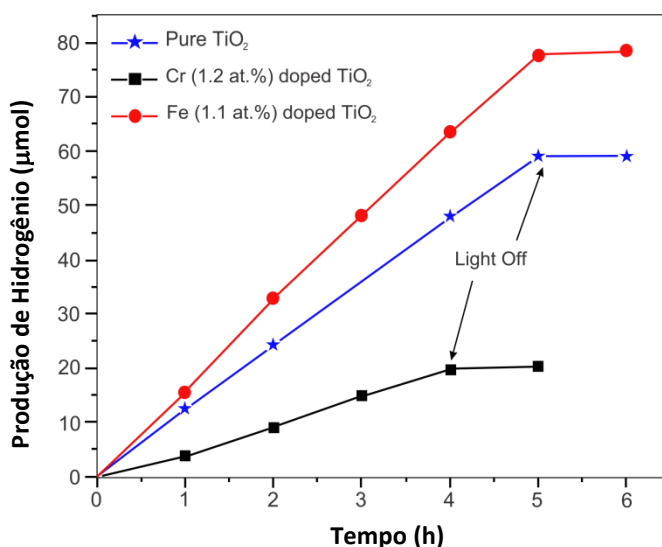


Figura 21: Evolução de hidrogênio, em função do tempo, de TiO_2 dopado com Cr ou Fe, segundo Dholam et al. (2009)

A geração de hidrogênio no TiO_2 dopado com Fe^{3+} foi maior que no dopado com Cr^{3+} , devido à habilidade dos íons ferro em trapear ambos, elétron e lacuna, e evitar a recombinação. Além disso, os resultados de DRS-UV-Vis mostraram boa absorção dos materiais na região do visível.

Muitos trabalhos envolvendo a geração fotocatalítica de hidrogênio estão baseados principalmente na utilização de óxidos, sulfetos e oxinitretos semicondutores, como alguns já citados acima. Há de se considerar a utilização recente de materiais sustentáveis, livres de metais, e com boa atividade no visível. Cita-se, por exemplo, o $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (nitreto de carbono grafítico), um polímero semicondutor que tem se mostrado um bom fotocatalisador para geração de H_2 ou O_2 via

water splitting sob irradiação de luz visível. No entanto, o uso de g-C₃N₄ sozinho é limitado, devido à alta recombinação do par elétron-lacuna. Xing et al. (2011) prepararam um compósito de grafeno/C₃N₄ e testaram a atividade para a geração fotocatalítica de hidrogênio no visível. Os autores verificaram que a condição ótima de 1,0% em massa de grafeno impregnado no g-C₃N₄ correspondeu a uma velocidade de geração de H₂ de 451 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$, sendo aproximadamente 3 vezes superior à atividade do g-C₃N₄ puro. A melhora no desempenho do material se deveu, segundo os autores, à presença do grafeno, que atuou como aceitador de elétrons foto gerados e, conseqüentemente, a recombinação do par elétron-lacuna foi prejudicada. Lan et al. (2016) também utilizaram o g-C₃N₄ dopado com Br para geração de hidrogênio por fotólise da água. Neste trabalho, 50 mg do material foi adicionado a 100 mL de solução aquosa contendo 10% em volume de trietanolamina como reagente de sacrifício. Ainda, em solução, a superfície do polímero foi impregnada com 3% em massa de Pt por fotodeposição, utilizando H₂PtCl₆. A suspensão foi iluminada com uma lâmpada de xenônio, equipada com filtro para eliminar radiação UV. A velocidade de reação determinada para o H₂ foi de 20 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$, quando utilizou-se polímero puro, e 48 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$, com o polímero dopado com uma quantidade otimizada de Br. O trabalho indicou que a melhora da atividade do polímero com a presença do heteroátomo se deveu à formação de um nível de energia acima da banda de valência do semicondutor, diminuindo assim o *bandgap*.

Outra estratégia investigada é a heterojunção de semicondutores. Em contraste com o uso de fotocatalisadores individuais, a heterojunção de semicondutores forma um sistema eficiente para minimizar a recombinação elétron-lacuna. Diferentemente do Esquema Z, em que é necessária a presença de um mediador redox na solução aquosa, para retardar a recombinação dos portadores de carga, na heterojunção de semicondutores, elétrons ou lacunas podem migrar de um material para outro na ausência de um mediador. No último caso, os semicondutores devem estar em contato. Yaojun et al. (2009) avaliaram a geração fotocatalítica de hidrogênio utilizando nanocompositos CdS/titanotubos em suspensão aquosa (utilizando Na₂S e Na₂SO₃), irradiada com uma lâmpada de xenônio equipada com filtro para eliminar radiação UV. Os resultados mostraram que o compósito exibiu excelente atividade no visível, com geração de H₂ de 1708 $\mu\text{L}/\text{g}$, após 6 h de irradiação, e 230 $\mu\text{L}/\text{g}$ quando se utilizou TiO₂, nas mesmas condições acima.

A boa atividade do material se deveu à heterojunção do CdS (*bandgap* de 2,3 eV), que ejetou elétrons no TiO₂ após a irradiação no visível, fazendo com que houvesse separação de cargas (elétron/lacuna) neste último semiconductor, conforme mostrado na FIGURA 22.

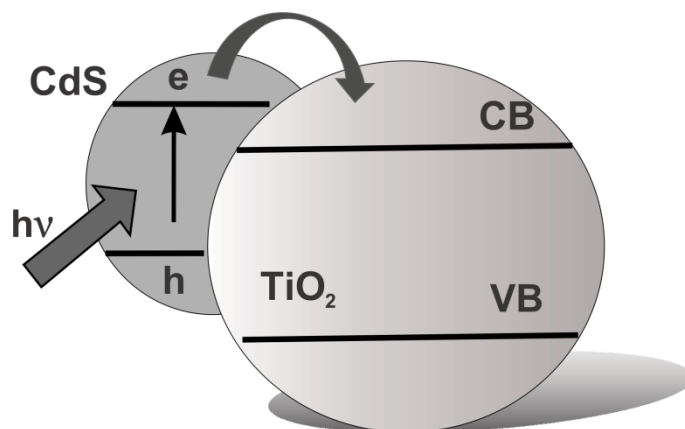


Figura 22: Esquema de separação de cargas utilizando-se a heterojunção de semicondutores (CHEN et al., 2010)

Na mesma linha de pesquisa anterior, Long et al. (2014) realizaram a síntese de titanotubos (TNT), nos quais foram formadas nanopartículas confinadas de CdS a partir da sulfurização com tiouréia, conforme a FIGURA 23:

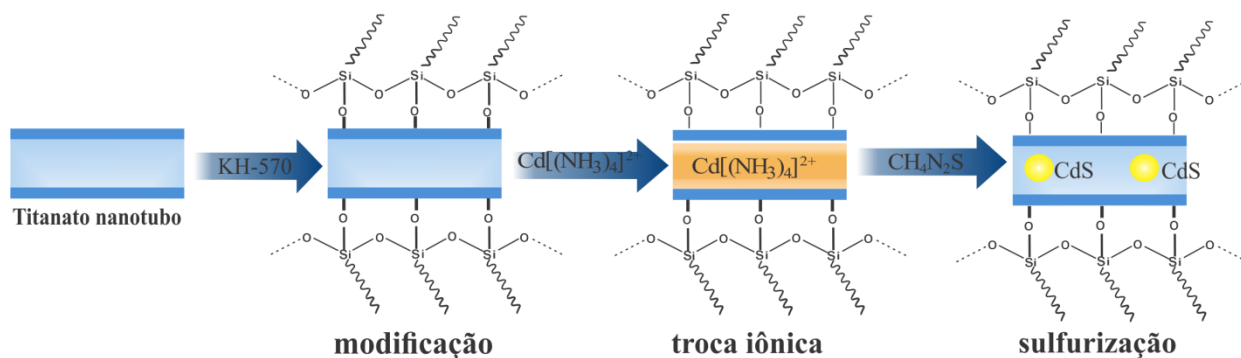


Figura 23: Esquema de deposição de nanopartículas de CdS em cavidades de TNT's (LONG et al., 2014)

Para efeito de comparação, as nanopartículas de CdS foram depositadas no exterior do TNT. Os materiais foram testados para geração fotocatalítica de H₂ utilizando um reator de Pyrex, irradiado com uma lâmpada de xenônio de 300 W, utilizando filtros para remoção de radiação UV.

O material foi disperso em água contendo Na_2S e Na_2SO_3 e foi adicionado H_2PtCl_6 , para fotodeposição de platina.

O resultado de geração de H_2 está mostrado na FIGURA 24, onde se pode observar a diferença de atividade entre o material com CdS na área externa do titanotubo (ex-TNTs) e CdS depositado dentro do TNT (in-TNTs).

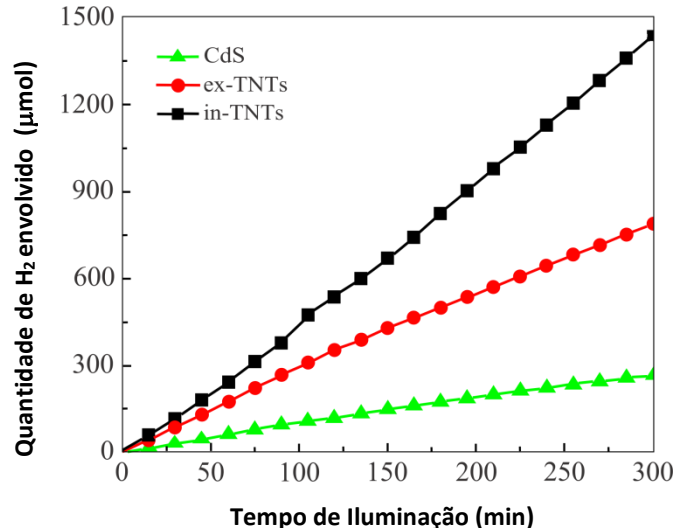


Figura 24: Evolução de hidrogênio utilizando titanotubos com CdS depositado (LONG et al., 2014)

A boa atividade fotocatalítica do in-TNTs foi atribuída pelos autores à baixa recombinação elétron/lacuna.

Pérez-Larios et al. (2012) comprovaram que a mistura de óxidos semicondutores $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ aumenta a atividade fotocatalítica para geração de hidrogênio em soluções água:etanol (1:1) irradiadas com luz em 254 nm. Os pesquisadores concluíram que a atividade destes óxidos em contato é seis vezes maior que a atividade do TiO_2 sozinho, graças à transferência de elétrons do ZnO para o TiO_2 .

Xu e Cao (2015) sintetizaram, por método hidrotérmico, um compósito à base de MoS_2/CdS e testaram o material para fotólise da água. Uma massa de 0,1 g do material em uma solução aquosa de ácido láctico foi exposta a uma lâmpada de xenônio de 300 W, equipada com filtro para luz UV. Os pesquisadores realizaram uma proposição para o mecanismo, cujo esquema está mostrado na FIGURA 25.

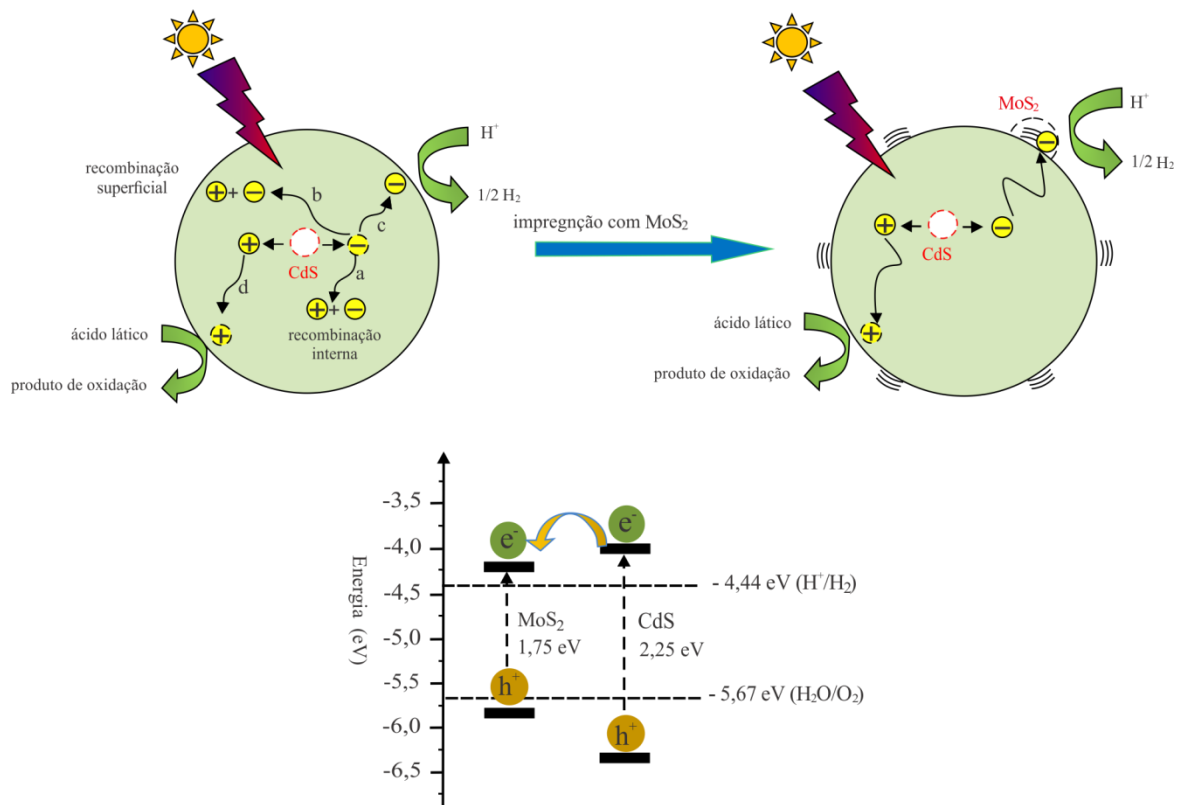


Figura 25: Proposta de mecanismo para geração fotocatalítica de hidrogênio utilizando o compósito CdS/MoS₂ como catalisador (XU e CAO, 2015)

Sob excitação pela luz, elétrons e lacunas são geradas na banda de condução e de valência do CdS, respectivamente. Devido à heterojunção, os elétrons fotogerados no CdS são injetados no MoS₂, realizando a separação elétron/lacuna e evitando a recombinação. A velocidade de produção de hidrogênio aumentou cerca de 17 vezes com a presença de MoS₂ como co-catalisador do CdS, com velocidade de 4,06 mmol.g⁻¹.h⁻¹.

Ainda utilizando heterojunção, Li et al. (2015) utilizaram 0,2 g CuInS₂/TiO₂ disperso numa mistura de 80 mL de água destilada e 20 mL de etanol e a suspensão foi irradiada com lâmpada de xenônio de 300 W, simulando a luz solar. Os autores obtiveram uma produção de hidrogênio ótima com o teor de 2,5% em massa de CuInS₂. Além disso, este material foi cerca de 7 vezes mais ativo que o TiO₂ puro. De acordo com os autores, a heterojunção CuInS₂/TiO₂ promoveu a transferência de carga de forma foto induzida do semiconductor CuInS₂ para o TiO₂, devido ao primeiro ter um *bandgap* baixo o suficiente para excitação dos elétrons na região do visível. Esta transferência de elétrons para o TiO₂ na presença do reagente de sacrifício causou a separação elétron/lacuna,

evitando sua recombinação no anatásio. Este processo também tornou a atividade fotocatalítica estável por um longo período de tempo.

De maneira similar à estratégia de heterojunção de semicondutores, pesquisas recentes estão se baseando na utilização de sensibilizadores, moléculas organometálicas ou simplesmente moléculas orgânicas. Abe et al. (2000), por exemplo, estudaram a sensibilização de TiO_2 utilizando Eosina Y na presença de dietilamina para geração de H_2 . Por outro lado, Zheng et al. (2013) sintetizaram um composto de coordenação, o $[\text{RuL}(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$, onde L= ácido 2-hidroxi-5-(imidazo[4,5-f]-1,10-fenantrolina) benzóico e bpy = 2,2'-bipiridina, chamado pelos autores de TM1. O composto organometálico foi depositado na superfície do TiO_2 , utilizando Pt como co-catalisador. O teste fotocatalítico foi realizado utilizando-se materiais com diferentes concentrações de TM1, suspensos em água com trietanolamina (doador de elétrons), e irradiados com lâmpada de Xe de 300 W, equipada com filtro para $\lambda < 420$ nm. Os resultados dos testes estão representados na FIGURA 26, onde se vê um incremento na geração do H_2 com o aumento do teor de TM1.

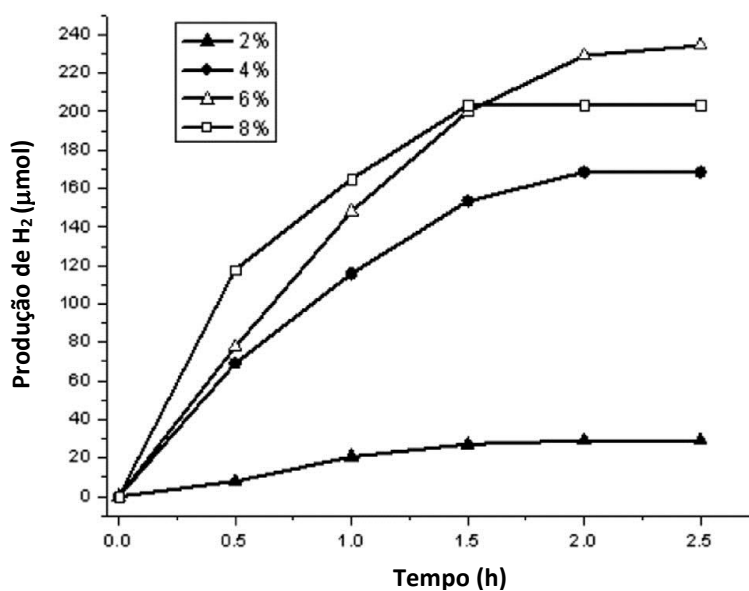


Figura 26: Efeito da quantidade de TM1 na geração fotocatalítica de H_2 (ZHENG et al., 2013)

O mecanismo de sensibilização proposto para o TiO_2 está baseado na conjugação TiO_2 -sensibilizador e geradora de efeito antena (similar à fotossíntese de plantas). Como mostrado na FIGURA 27, PS (do inglês *photosystem*), que representa a molécula organometálica, é excitado

por luz visível a PS^* , que injeta elétrons na banda de condução do TiO_2 , fazendo a separação de cargas no semicondutor, com consequente transferência de elétrons para a Pt e início do processo catalítico. Além disso, a presença da trietanolamina evitou a recombinação elétron/lacuna (ZHENG et al., 2013).

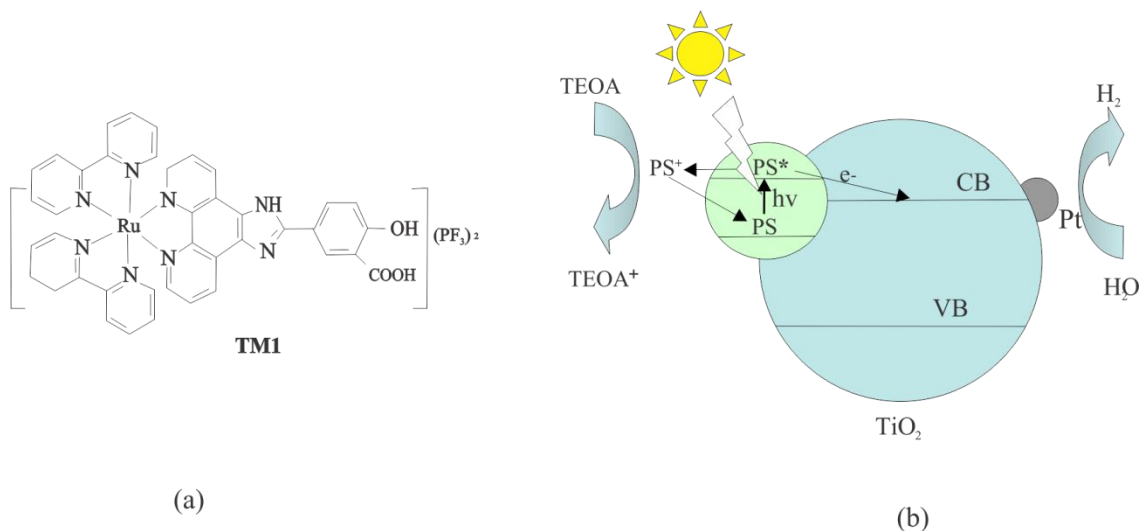


Figura 27: Mecanismo de geração de H_2 por sensibilização do TiO_2 (b) utilizando TM1(a) (ZHENG et al., 2013)

Similarmente, Rao et al. (2016) utilizaram dois complexos de níquel para a fotólise da água, chamados de $[Ni(Hqt)_2(4, 4'-Z-2, 2'-bpy)]$ ($Hqt = 8$ -quinolintiol, $Z = -H$ [1] ou $-CH_3$ [2], $bpy =$ bipyridina). O teste fotocatalítico foi realizado com os catalisadores dissolvidos na solução, ou seja, do tipo homogêneo. O catalisador foi adicionado a uma mistura de 50% de etanol em água e irradiado com lâmpada de xenônio de 300 W ($\lambda > 420$ nm). Os resultados do trabalho mostraram boa atividade dos materiais e concluiu-se que o hidrogênio gerado resultou da formação de hidretos intermediários.

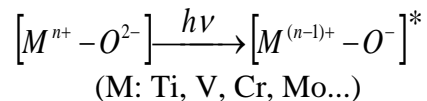
2.3.5 Utilização de Peneiras Moleculares Modificadas em Fotocatálise

Na tentativa de viabilizar a utilização do TiO_2 na fotocatalise, diversas alternativas de modificações, como as citadas acima, estão sendo estudadas. Essas modificações estão relacionadas com as propriedades elétricas e estruturais do material. O aumento da eficiência do semicondutor no fenômeno de *Water Splitting* é dependente da estrutura cristalina, da morfologia, da estrutura de bandas e da faixa de absorção da radiação eletromagnética (LEUNG, 2010). Nosso grupo de pesquisa acredita que o uso de peneiras moleculares substituídas com metais de transição

e impregnadas com TiO₂ pode ser promissor na geração fotocatalítica de H₂ utilizando-se luz visível, já que o uso destes materiais para degradação de poluentes deu bons resultados (MARQUES et al., 2008).

Os óxidos de metais de transição, quando incorporados nas estruturas de zeólitas e de peneiras moleculares mesoporosas, geram atividade não somente para reações catalíticas, mas também para as reações fotocatalíticas (GRÜN et al., 1999; BUCHEL et al., 1998).

Em particular, óxidos de metais de transição altamente dispersos, tais como os de titânio, vanádio e molibdênio têm exibido elevada reatividade fotocatalítica para várias reações, devido a processos de transferência de carga, principalmente quando expostos à irradiação UV, de acordo com o ESQUEMA 2:



Esquema 2: Formação de um estado excitado pela transferência de carga em óxidos de metais de transição, sob irradiação de luz (YAMASHITA e ANPO, 2003)

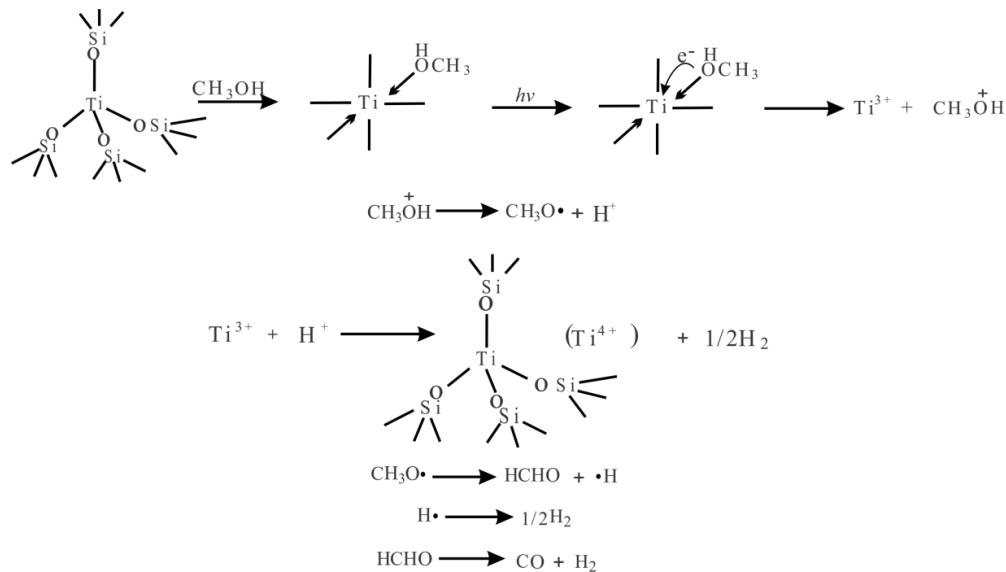
Titânio disperso em materiais com área específica maior do que a do anatásio tem se mostrado mais efetivo em reações fotocatalíticas, aumentando a possibilidade de aplicação comercial. A síntese e as propriedades fotocatalíticas dos silicatos microporosos impregnados com TiO₂ cristalino em seus canais, ou de peneiras moleculares mesoporosas silicatadas hexagonais dopadas com Ti, ou do TiO₂ em materiais mesoporosos lamelares, já foram relatadas (SAYARI, 1996; FUJII et al., 1998). Estes trabalhos sugerem que TiO₂ em materiais mesoporosos, tal como a MCM-41, tem se mostrado promissor em fotocatalise. Os trabalhos iniciais tem como foco a degradação de poluentes.

Diferentes estudos revelaram o sinergismo obtido pela interação metal de transição-TiO₂. Uma ótima revisão feita por Anpo e Takeuchi (2003) destaca as várias alternativas propostas para a fotossensibilização do TiO₂ por luz visível, dopado por diversos metais e em diferentes suportes, inclusive peneiras moleculares mesoporosas. Nesta revisão, os autores se baseiam em técnicas espectroscópicas para explicar a formação de um estado excitado (Ti³⁺—O⁻)*.

Para geração de H_2 , no entanto, são poucos os trabalhos que relatam a utilização de peneiras moleculares em fotocatalise, principalmente MCM-41. Mas, como apontado acima, este tipo de material é promissor, haja vista apresentar uma boa área específica, que facilitaria a dispersão da fase ativa, e, principalmente, facilitaria o processo de transferência de carga nos óxidos metálicos.

Cui et al. (2005) estudaram a geração fotocatalítica de H_2 por fotocatalise de vapor de metanol empregando zeólita beta com titânio incorporado em sua estrutura (Ti-beta). A reação fotocatalítica foi processada num reator de quartzo com 6 mL de capacidade e utilizando uma lâmpada de mercúrio de baixa pressão (4 W e comprimento de onda principal em 254 nm). A quantidade de hidrogênio gerada foi de 0,01204 mmol/g, após 3 h de iluminação, para a zeólita Ti-beta, e foi aproximadamente 10 vezes maior que em uma zeólita impregnada com TiO_2 .

A maior atividade encontrada para a zeólita Ti-beta foi relacionada à alta adsorção de metanol na superfície do material e também foi função da incorporação de Ti na estrutura da zeólita. Os autores propuseram um mecanismo de reação, no qual se sugere a formação do estado excitado $(Ti^{3+}-O)^*$, conforme o ESQUEMA 3 abaixo:



Esquema 3: Mecanismo de geração fotocatalítica de H_2 utilizando vapor de metanol adsorvido em zeólita beta com Ti incorporado (CUI et al., 2005)

Liu e Wang (2002) estudaram a geração de H_2 pela decomposição da água utilizando MCM-41 modificada com zircônio (Zr-MCM-41), em suspensão de água pura e irradiada com uma lâmpada de mercúrio de alta pressão, com potência de 400 W. A decomposição da molécula de

H₂O produziu 112 mmol de H₂ em 5 h de reação. O trabalho mostrou que a atividade fotocatalítica do Zr-MCM-41 em luz UV é cerca de 2,5 vezes maior que a do ZrO₂, devido à alta dispersão da zircônia na superfície da peneira molecular.

Shen e Guo (2007) verificaram a formação de H₂ usando peneiras moleculares MCM-41 modificadas com Ti e Cr, sintetizadas pelo método hidrotérmico. A atividade fotocatalítica foi avaliada utilizando 0,2 g do material disperso em 200 mL de solução aquosa com ácido fórmico (proporção de 3:1), irradiada com uma lâmpada de xenônio de 350 W, equipada com filtro para $\lambda < 430$ nm. O resultado do teste é mostrado na FIGURA 28.

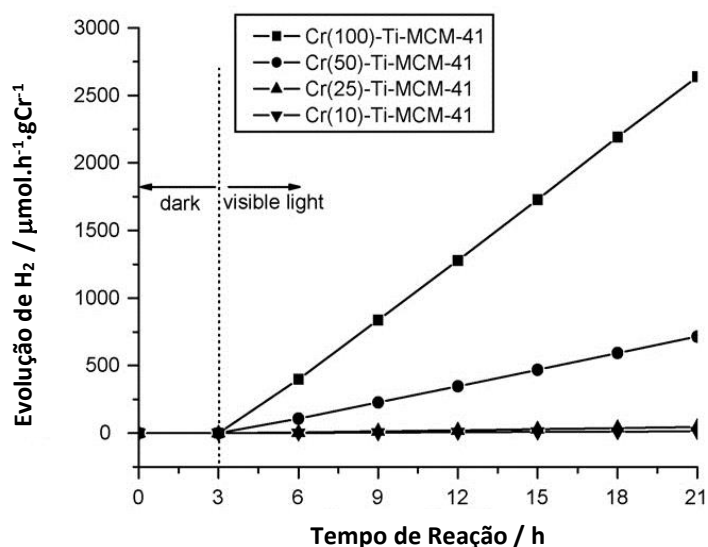


Figura 28: Evolução de H₂ em Cr-Ti-MCM-41 sob irradiação visível (SHEN e GUO, 2007)

A peneira molecular com razão molar Si/Cr = 100 apresentou maior atividade fotocatalítica (146,4 μmol/g/h). A alta atividade na região do visível foi associada à baixa recombinação elétron/lacuna, em função da presença de mais de um centro metálico (SHEN e GUO, 2007).

Utilizando uma peneira da mesma família da MCM-41, Zhao et al. (2010) realizaram a síntese hidrotérmica da MCM-48 com Ti incorporado nas razões molares Si/Ti=25-200 e testaram a atividade fotocatalítica para geração de hidrogênio de uma suspensão de 2 mg do material em 1,6 mL de água e 0,4 mL de metanol, utilizando uma lâmpada de xenônio de 500 W, equipada com filtro para eliminar os comprimentos de onda maiores que 230 nm e menores que 380 nm. A atividade fotocatalítica foi de 12,75 mmol/h/g_{Ti} para a peneira molecular Ti-MCM-48-1-200. Neste

caso, espécies de Ti tetraedricamente coordenadas foram associadas aos sítios ativos para a reação fotocatalítica na região do UV, na ausência de Pt como co-catalisador.

Em outro estudo, Liu et al. (2012) sintetizaram peneiras moleculares CdS/M-MCM-41 (M = Zr, Ti) pelo método de troca iônica e testaram para a produção fotocatalítica de H₂. Diferentes soluções aquosas de cinco reagentes de sacrifício (etanol, ácido acético, ácido propanóico, ácido butírico e trietanolamina) com os fotocatalisadores foram expostas à radiação visível, utilizando uma lâmpada de xenônio de 300 W. Os resultados de DRX de baixo ângulo dos materiais sintetizados mostraram que o Ti influencia mais na desorganização da estrutura mesoporosa da MCM-41 do que o Zr. As maiores atividades fotocatalíticas encontradas foram para CdS/Zr(0,005)-MCM-41 e CdS/Ti(0,02)-MCM-41 (onde o valor entre parênteses representa a razão M/Si), com velocidades de geração de H₂ de 6,058 μmol/h e 9,422 μmol/h, respectivamente. Ainda, os pesquisadores verificaram melhor atividade para geração de hidrogênio quando se utilizou trietanolamina como reagente de sacrifício, conforme a TABELA 5.

Tabela 5: Evolução do hidrogênio em 5 h de teste para CdS/Ti(0,02)-MCM-41 em diferentes soluções (LIU et al., 2012)

	Etanol	Ácido Acético	Ácido Propanóico	Ácido Butírico	Trietanolamina
Quantidade de H ₂ (μmol)	0,0149	0	0	0	47,11

De maneira sintética, os materiais a serem utilizados para geração fotocatalítica de hidrogênio, via fotólise da água, devem reunir as seguintes condições: potenciais adequados das bandas de valência e de condução, energia de bandgap inferior a 3 eV e estabilidade do material. Com o objetivo de minimizar estes problemas, trabalhos indicam potencial utilização de MCM-41 modificada pela substituição isomórfica por metais de transição e impregnada com semicondutores para fotólise da água, com aproveitamento de luz solar.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO PRINCIPAL

Desenvolver e caracterizar novos catalisadores, baseados em uma peneira molecular com metais de transição incorporados e impregnada com TiO_2 , para geração de hidrogênio através da fotocatalise heterogênea, expandindo o espectro de absorção para a região do espectro solar.

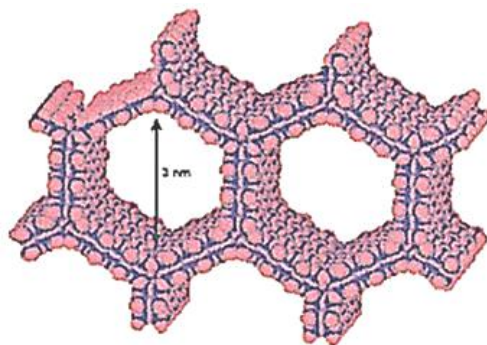
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Sintetizar e caracterizar peneiras moleculares 20% $\text{TiO}_2/\text{Me-MCM-41}$ com $\text{Me} = \text{Ru}, \text{Mo}, \text{Nb}, \text{Cr}, \text{Ce}$ e Zr nas razões $\text{Si}/\text{Me} = 100$ e 50 , visando o aumento da absorção de luz visível;
- ✓ Aplicar estes materiais para iniciar os estudos de geração de hidrogênio a partir da fotólise da água, avaliando a cinética e o tempo de atividade, buscando o melhor rendimento quântico na região do espectro solar;
- ✓ Variar parâmetros de reação (pH, concentração de glicerol e teor de TiO_2);
- ✓ Verificar se o mecanismo reacional apresenta melhor rendimento com a utilização de mediadores redox (Esquema Z).

II

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES

Neste capítulo, serão abordadas a metodologia empregada na síntese dos fotocatalisadores, as técnicas utilizadas na caracterização, e, por fim, a discussão dos resultados de caracterização.



1 PARTE EXPERIMENTAL

1.1 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

1.1.1 Materiais de Partida

Os seguintes reagentes foram empregados na síntese do suporte: tetraetilortossilicato (TEOS; Fluka, 99%), cloreto de *N*-cetil-*N,N,N*-trimetilamônio (CTACl; Aldrich, 25% p/p em solução aquosa) ou brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr; VETEC, 98%), hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH; Fluka, 25% p/p em solução aquosa), utilizados, respectivamente, como fonte de silício, agente direcionador da estrutura e agente mineralizante.

Os metais de transição utilizados para a substituição isomórfica foram disponibilizados na forma de seus seguintes sais: cloreto de rutênio (III) hidratado ($\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Across, Ru 35-40%), heptamolibdato de amônio tetrahidratado [$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; Vetec, 99%], cloreto de cério heptahidratado ($\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; Vetec, 99%), cloreto de cromo hexahidratado ($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; Vetec, 97%), oxalato de nióbio e amônio [$\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_n$; CBMM, 17,8% de Nb)} e isopropóxido de zircônio [$\text{Zr}(\text{Oip})_4$; Aldrich].

O precursor do TiO_2 na etapa de impregnação foi o isopropóxido de titânio [$\text{Ti}(\text{Oip})_4$; Aldrich, 97%]. Álcool isopropílico (Sinth) foi usado como dispersante.

1.1.2 Síntese do Suporte

Foram preparadas peneiras moleculares mesoporosas do tipo Me-MCM-41 (Me=Ru, Mo, Zr) de acordo com o método hidrotérmico, segundo procedimento adaptado de Blasco et al. (1995). Os suportes foram sintetizados variando-se a razão atômica Si/Me (valores de 50, 100, além de uma amostra sem metal). Inicialmente, o precursor do metal foi adicionado à solução de CTACl 25% p/p sob agitação magnética. Após 30 min de mistura, TMAOH 25% p/p foi adicionado gota a gota, sob agitação. Finalmente, o TEOS foi gotejado na mistura acima, que ficou, então, por 1,5 h sob agitação.

Os géis obtidos foram transferidos para autoclaves de aço recobertas internamente com Teflon, e aquecidas a 135°C por 14 horas sob condições estáticas. O pH foi medido antes e depois

da reação, sendo observados valores entre 11 e 12. Ao término do tratamento hidrotérmico, os produtos resultantes foram filtrados sob vácuo e lavados com água destilada até atingir pH neutro, e colocados em estufa a 90°C por 12 h para secagem. O agente direcionador foi removido dos materiais por calcinação a 540°C por 1 h sob fluxo de N₂ (vazão de aproximadamente 30 mL.min⁻¹), com taxa de aquecimento de 2°C/min, e, em seguida, sob ar sintético por 5 h, na mesma temperatura.

Para o caso das peneiras moleculares do tipo Ce-MCM-41, o método foi baseado na síntese desenvolvida por Park et al. (2008). O procedimento consistiu em misturar o TEOS, TMAOH e cloreto de cério, sendo que para cada 41,4 mL da fonte de silício foram adicionados 25 mL de NaOH a 2 mol.L⁻¹. Após vigorosa agitação por 15 min, a esta solução foram adicionados CTMABr e água para resultar na relação molar constante na TABELA 6. Durante uma agitação adicional de 30 min, o pH foi mantido na faixa de 8-12 pela adição de HCl. A solução, após isto, foi colocada em autoclaves a 150°C por 3 dias. Ao término do tratamento hidrotérmico, os produtos resultantes foram filtrados sob vácuo e lavados com água destilada até atingir pH neutro, e colocados em estufa a 90°C por 12 h para secagem. O agente direcionador foi removido dos materiais por calcinação a 540°C por 1 h sob fluxo de N₂ (vazão de aproximadamente 30 mL.min⁻¹), com taxa de aquecimento de 2°C/min, e, em seguida, sob ar sintético por 5 h, na mesma temperatura.

Para o caso das peneiras moleculares do tipo Nb-MCM-41 e Cr-MCM-41, a síntese se deu através de uma adaptação do método utilizado por Gallo et al. (2004). O procedimento consistiu em adicionar o sal do heteroátomo, o TMAOH e o CTMABr à água, sob agitação magnética, até a solubilização completa dos sólidos. Em seguida, foi adicionado lentamente (gota a gota), ainda sob agitação, o TEOS. A suspensão ficou sob agitação durante 24 horas. O pH foi medido periodicamente com uma fita identificadora de pH (MERCK), sendo mantido entre 11 e 12 pela adição de pequenas quantidades da solução de TMAOH. A mistura foi dividida em autoclaves de aço revestidas com Teflon, que foram mantidas à temperatura de 130°C durante 24 horas. A suspensão produzida foi filtrada a vácuo e o sólido obtido foi secado por 12 horas em estufa a 80°C. Depois de seco, o suporte foi calcinado durante 4 horas sob fluxo de nitrogênio (vazão de aproximadamente 30 mL.min⁻¹), a 540°C, e depois deixado por 12 horas sob fluxo de ar sintético (mesmas vazão e temperatura).

Na TABELA 6 são mostradas as composições molares pretendidas para cada uma das sínteses. Nos códigos que identificam as amostras, é destacada a presença ou não do heteroátomo, e o número entre parênteses indica o valor da razão atômica Si/Me. A amostra de silicato puro (Si-MCM-41) foi preparada pelo mesmo método utilizado por Gallo et al. (2004), porém, sem a adição de metal.

Tabela 6: Composição molar empregada na síntese dos suportes

Amostra	Razão Molar						
	SiO ₂	CTACl	TMAOH	H ₂ O	CTMABr	Me _x O _y ^a	% Me
Si-MCM-41	1,0	-	0,26	25,0	0,125	0	-
Mo-MCM-41(50)	1,0	0,40	0,26	25,0	-	0,02	3,14
Mo-MCM-41(100)	1,0	0,40	0,26	25,0	-	0,01	1,57
Ce-MCM-41(50)	1,0	-	0,14	14,6	0,20	0,02	4,61
Ce-MCM-41(100)	1,0	-	0,14	14,6	0,20	0,01	2,30
Cr-MCM-41(50)	1,0	-	0,64	505	0,125	0,01	1,72
Cr-MCM-41(100)	1,0	-	0,64	505	0,125	0,005	0,87
Nb-MCM-41(50)	1,0	-	0,64	505	0,125	0,01	3,07
Nb-MCM-41(100)	1,0	-	0,64	505	0,125	0,005	1,56
Zr-MCM-41(50)	1,0	0,40	0,26	25,0	-	0,02	3,02
Zr-MCM-41(100)	1,0	0,40	0,26	25,0	-	0,01	1,51
Ru-MCM-41(50)	1,0	0,40	0,26	25,0	-	0,02	3,46
Ru-MCM-41(100)	1,0	0,40	0,26	25,0	-	0,01	1,68

^a para o cromo, molibdênio, cério, nióbio e zircônio a representação estequiométrica é dada na forma dos seguintes óxidos mais estáveis, respectivamente: Cr₂O₃, MoO₃, CeO₂, Nb₂O₅, ZrO₂ e RuO₂

1.1.3 Impregnação dos Suportes com TiO₂

Os suportes sintetizados acima foram impregnados com 20% em massa de TiO₂, pela hidrólise do isopropóxido de titânio, seguida de calcinação.

O procedimento de impregnação é descrito como se segue: para cada 1 g de amostra foram utilizados 80 mL de álcool isopropílico para a dispersão do material. A suspensão foi agitada por 30 min, e, em seguida, foi adicionado o volume de Ti(Oip)₄ necessário para alcançar o teor de 20% em massa de TiO₂. A mistura resultante foi agitada por 1 h, com adição frequente de algumas gotas de água destilada (num total de 1 mL). O álcool isopropílico foi evaporado sob pressão reduzida, a 50°C. As amostras foram secas em estufa por 1 h a 90°C e, em seguida, calcinadas a 450°C ao ar em forno mufla, por 4 h.

As amostras foram assim designadas: 20%TiO₂/MCM-41 (amostra sem heteroátomo), 20%TiO₂/Me-MCM-41(50) e 20%TiO₂/Me-MCM-41(100), onde a quantidade de TiO₂ impregnada é dada em percentagem mássica.

1.2 CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL E ESTRUTURAL DOS MATERIAIS

1.2.1 Adsorção-Dessorção de Nitrogênio

Empregando-se um equipamento Quantachrome Autosorb 1C, os sólidos calcinados foram pré-tratados a 300°C por 1 hora, sob vácuo. Em seguida, as isotermas de adsorção-dessorção foram obtidas na temperatura do nitrogênio líquido (77 K), utilizando-se N₂ (White Martins, 99,9990%) como adsorvato, em pressões relativas (P/P_0 , razão entre a pressão absoluta P do adsorvato e sua pressão de vapor P_0 na temperatura do experimento) na faixa 0,05-1,0. Os valores das áreas específicas foram determinados pelo modelo BET ($P/P_0=0,05-0,30$) e a distribuição dos poros foi obtida pelo modelo BJH, no ramo de dessorção, ambos através do software Autosorb for Windows®, versão 1.24.

1.2.2 Difractometria de Raios X (DRX)

As amostras foram moídas até atingir a granulometria de 325 mesh. Para verificação da formação da MCM-41, o difratograma obtido deverá conter quatro bandas: uma mais intensa a 2,2° (2 θ), que corresponde à reflexão 100, e outras três mais fracas, a 3,8°, 4,3°, e 5,8° (2 θ), correspondentes às reflexões 110, 200 e 210, respectivamente, que podem ser atribuídas a uma fase mesoporosa com simetria hexagonal. A presença das quatro reflexões indica que uma estrutura altamente ordenada foi obtida.

Os difratogramas de raios X das amostras calcinadas foram obtidos em um difratômetro automático Rigaku Rotaflex, modelo RU 200B (LCFIS-UENF) com radiação K α de Cu com tensão de 30 kV ($\lambda=1,5405 \text{ \AA}$) e corrente de 20 mA, monocromatizada com filtro de Ni, para 2 θ entre 1° e 10°. A varredura foi realizada com passo de 0,02° numa taxa de 3 s por passo. Para as amostras impregnadas, o equipamento utilizado foi o mesmo, porém empregando tensão de 40 kV e corrente de 30 mA, 2 θ entre 20° e 80°. A varredura foi realizada com passo de 0,02° numa taxa de 3 s por passo.

1.2.3 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

Espectros de RPE das amostras sólidas contendo cromo foram registrados à temperatura do nitrogênio líquido (77 K) em tubos de quartzo. Um espectrômetro Bruker Elexys foi usado (LCFIS-UENF), operando a uma frequência de 9,8 GHz (Banda-X), com uma frequência de modulação de 100 kHz, 2,024 G de amplitude de modulação de 20 mW de potência de microondas.

1.2.4 Espectroscopia de Refletância Difusa (DRS) na Região do UV-Visível

As amostras sólidas foram caracterizadas em um espectrômetro UV-Vis (Cary 50 - Varian) equipado com detector remoto Barrelinho® (Harrick) para medida de reflexão difusa contendo uma fibra ótica para emissão de luz a partir do espectrômetro. A amostra foi colocada numa cavidade do porta-amostra, onde a área a ser iluminada foi selecionada pela câmera acoplada ao acessório. A medida de refletância foi feita na faixa de 200-800 nm e utilizou-se para correção da linha de base Halon (Agilent), cuja característica é de ter uma boa refletância.

1.2.5 Cálculo Experimental da Energia de *bandgap*

Os resultados experimentais obtidos pela técnica de DRS-UV-Vis forneceram os valores de Coeficientes Ópticos (α) para o comprimento de onda na qual a energia luminosa ($h\nu$) é absorvida pela material. A teoria Kubelka-Munk é o modelo mais utilizado na interpretação dos dados obtidos a partir do espectro de reflectância. Os Coeficientes Ópticos (α), obtidos experimentalmente, são equivalentes às funções de emissão de Kubelka-Munk, $F(R)$ e são calculados pela EQUAÇÃO 3 (SCHAFFER, 2011):

$$F(R)_{\infty} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{k}{s} \text{ (Eq. 3)}$$

Onde: R_{∞} é a reflexão difusa da amostra; k é a constante de absorção aparente e; s é o coeficiente aparente de espalhamento. $R=10^{-A}$ e A é a absorbância óptica do material. Sabe-se que a energia de *Bandgap* (E_g) apresenta uma dependência com $F(R)$ de acordo com a EQUAÇÃO 4 (TAUC, 1974):

$$(F(R)h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \text{ (Eq.4)}$$

Onde n assume valores de 0,5 para transições diretas permitidas, 3/2 para transições diretas proibidas, 2 para transições indiretas permitidas e 3 para transições indiretas proibidas. A E_g é calculada experimentalmente plotando-se $[F(R)h\nu]^n$ em função de $h\nu$ e extrapolando a parte linear da curva para determinar a energia na qual o termo $[F(R)h\nu]^n$ é zero (BABU et al., 2012).

1.2.6 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As análises de infravermelho foram realizadas empregando-se um espectrômetro da Shimadzu (LCQUI-UENF). A região do espectro analisada foi de 399 a 1360 cm^{-1} . Foram analisadas tanto as peneiras moleculares substituídas, quanto os catalisadores com TiO_2 .

As amostras, previamente secas ao ar em estufa a 100°C, foram prensadas a 8 ton/cm^2 por 10 minutos e analisadas na forma de pastilhas de KBr grau espectroscópico.

1.2.7 Abertura e Análise Elementar dos Materiais

Com o objetivo de determinar a razão atômica Si/Ru nas amostras de rutênio, foram feitas análises químicas.

A digestão da amostra foi realizada por fusão alcalina com mistura 1:1 de tetraborato de lítio e carbonato de sódio, seguida de dissolução com mistura 2:1 de ácido clorídrico e ácido fluorídrico. A concentração dos metais foi analisada utilizando um equipamento ICP-OES (Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado) Modelo Optima 3000 DV do IQ-USP. Os parâmetros operacionais do ICP-OES estão descritos na TABELA 7.

Tabela 7: Condições de análise do ICP-OES para análise de metais

Parâmetro	Valor
Potência aplicada	1400 W
Radiofôncia do gerador	27,12 MHz
Vazão do gás do plasma	12 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$
Vazão do gás auxiliar	0,80 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$
Vazão do gás de nebulização	0,85 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$
Vazão de introdução da amostra	0,85 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$
Velocidade da bomba	30 rpm
Nebulizador	<i>crossflow</i>

1.2.8 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

Foram coletadas imagens das amostras com Rutênio por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), utilizando um equipamento da marca JEOL, modelo JSM7401F, equipado com canhão de emissão de campo (FEG), com resolução para imagem equivalente a 1 nm, e detectores do tipo ET para elétrons secundários. As tensões de aceleração utilizadas estão expressas em cada micrografia, dadas em kV. Espectros de Dispersão de Energia (EDS) foram coletados simultaneamente à realização dos experimentos de MEV, com auxílio de um detector da marca Thermo Fischer Scientific, modelo Pioneer (cristal Si 30 mm²), acoplado ao processador de sinal Noran System Six (NSS).

1.2.9 Microscopia Eletrônica de Transmissão - MET

Foram coletadas imagens das amostras com Rutênio por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) utilizando um equipamento da marca JEOL, modelo JEM2100, equipado com canhão de hexaboreto de lantânio (LaB₆), com resolução para imagem equivalente a 0,21 nm, operando sob a tensão de aceleração 200 kV. Espectros de Dispersão de Energia (EDS) foram coletados simultaneamente à realização dos experimentos de MET, com auxílio de um detector da marca Oxford, modelo X-Max 80T (do tipo “*silicon drift*”, SDD, 80 mm²), acoplado ao processador de sinal x-stream-2.

1.2.10 Potencial Zeta

Medidas de potencial zeta das amostras de rutênio foram obtidas por medidas de migração eletroforéticas com um Zetametro 3.0 e um calibrador zeta Nano ZS90 equipado com autotitulado MPT-2, utilizando 7 mg de amostra suspensa em 50 mL de solução de KCl a 10⁻³ mol.L⁻¹, ajustando o pH com soluções de KOH 0,2 mol.L⁻¹ e HCl 0,02 mol.L⁻¹.

2 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS DE CARACTERIZAÇÃO

2.1 CARACTERIZAÇÕES DE PENEIRAS MOLECULARES TIPO Cr-MCM-41

O cromo (Cr) é um metal de transição, com configuração eletrônica $[Ar] 3d^5 4s^1$. Forma um metal duro, frágil, de coloração cinza semelhante ao aço. É muito resistente à corrosão. A forma oxidada trivalente é natural no meio ambiente, enquanto que as formas 0 e +6 são geralmente produzidas por processos industriais, principalmente na fabricação de ligas metálicas. No caso do Cr, os íons nos estados (II), (III) e (VI) são os mais importantes. O Cr(II) é redutor, o estado mais estável é +3 (trivalente) sob condições de redução e o Cr(VI) é fortemente oxidante. Um número restrito de compostos de Cr(VI) é conhecido. São agentes oxidantes muito fortes e compreendem os cromatos $[CrO_4]^{2-}$, os dicromatos, $[Cr_2O_7]^{2-}$, trióxido de cromo, CrO_3 , oxohaletos, CrO_3X^- e CrO_2X_2 (X= F, Cl, Br ou I), $CrOX_4$ (X= F ou Cl), e CrF_6 . Os compostos de Cr^{3+} (ou compostos crômicos) são os mais importantes e estáveis desse elemento. Embora esse íon seja muito estável em soluções ácidas, é facilmente oxidado a espécies contendo o íon Cr(VI) quando em soluções alcalinas. O Cr_2O_3 é o óxido mais importante do ponto de vista econômico, sendo obtido em uma das etapas do processo de extração do cromo. É usado como pigmentos de tintas, em borracha e cimento, e como catalisador numa grande variedade de reações, inclusive na obtenção de polietileno e de butadieno (LEE, 1999). Muitos trabalhos de interesse na área de fotocatalise, principalmente na degradação de poluentes, mostram que há uma boa interação deste metal com TiO_2 , em especial com utilização de luz visível (YAMASHITA e ANPO, 2003; AWATE et al., 2005; DAVIDOV et al., 2001; MARQUES et al., 2008).

A TABELA 8 traz um resumo das propriedades básicas do cromo e dos demais heteroátomos utilizados na síntese dos catalisadores e uma comparação com as propriedades do silício, numa referência à MCM-41 não substituída. Na tabela, os estados de oxidação mais importantes (mais estáveis) são mostrados em negrito. Outros estados bem caracterizados, mas menos importantes, vêm representados em tipos normais. Estados de oxidação instáveis ou de existência duvidosa estão representados em parênteses.

Tabela 8: Propriedade dos heteroátomos utilizados na síntese das peneiras moleculares e a comparação com o silício na MCM-41 sem substituição (LEE, 1999)

Metal	Est. Oxidação	Raio Iônico (Å)	Raio Covalente (Å)	Conf. Eletrônica	Óxido mais Estável
Zr	(II) (III) IV	0,72	1,45	[Ar] 4d ² 5s ²	ZrO ₂
Si	(II) IV	0,42	1,17	[Ne] 3s ² 3p ²	SiO ₂
Nb	(-I) (0) (II) III (IV) V	0,72	1,34	[Kr] 4d ³ 5s ²	Nb ₂ O ₅
Mo	(-II) (-I) 0 I (II) III IV V VI	0,69	1,29	[Kr] 4d ⁵ 5s ¹	Mo ₂ O ₃
Ru	II III IV (V)VI (VII) VIII	0,68	1,24	[Kr] 4d ⁷ 5s ¹	RuO ₂
Cr	(-II) (-I) 0 (I) II III (IV) V VI	0,61	1,17	[Ar] 3d ⁵ 4s ¹	Cr ₂ O ₃
Ce	III IV	1,02	1,85	[Xe] 5f ¹ 5d ¹ 6s ²	CeO ₂

2.1.1 Isotermas de Adsorção-Dessorção de N₂

Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ à temperatura de 77 K foram obtidas para os materiais sintetizados e, a partir delas, foi possível obter informações como área específica, calculada pelo modelo BET, e distribuição e volume dos poros, obtidos pelo modelo BJH. Uma área específica elevada propicia maior dispersão de uma fase ativa impregnada na superfície de um suporte, melhorando a acessibilidade dos reagentes aos sítios ativos. O formato dos poros e sua dimensão controlam os fenômenos difusionais de adsorção dos reagentes e dessorção dos produtos formados, e podem influenciar a seletividade numa reação catalítica. A isoterma de adsorção foi obtida medindo-se a quantidade de N₂ adsorvido em pressões relativas (P/P_0) crescentes, até atingir o valor de saturação ($P/P_0 \approx 1$). Fazendo-se o caminho inverso, a partir de P_0 , obteve-se o ramo da dessorção. Na maioria dos casos, as curvas não são coincidentes, resultando numa histerese. O perfil das isotermas de adsorção e a histerese formada fornecem informações a respeito da textura do sólido.

As FIGURAS 29 e 30 mostram o perfil das isotermas das peneiras moleculares sintetizadas com cromo e calcinadas. As isotermas dos materiais impregnados com TiO₂ apresentam perfil semelhante ao das respectivas isotermas dos materiais empregados como suporte colocadas aqui, e, portanto, foram inseridas no ANEXO A.

As isotermas de todas as peneiras moleculares sintetizadas e calcinadas são do tipo IV, segundo nomenclatura da IUPAC, proposta por Braunauer, Deming, Deming e Teller (BDDT). Isotermas do tipo IV são típicas de materiais mesoporosos (SING, 1985; GREGG, 1982).

As isotermas obtidas para os materiais mesoporosos hexagonais exibem três estágios bem definidos, que podem ser identificados como (SING et al., 1985; STORCK, 1998):

1. um lento aumento na adsorção de nitrogênio em baixas pressões relativas ($P/P_0 < 0,35$), correspondente à adsorção em monocamada-multicamadas nas paredes dos mesoporos;
2. uma região de condensação capilar em mesoporos primários, que são os mesoporos hexagonalmente arranjados. O ponto de inflexão da isoterma corresponde à ocorrência da formação da primeira camada adsorvida que recobre toda a superfície do material. A forma deste passo indica a uniformidade do tamanho dos poros;
3. outra região em pressões relativas mais altas, acima de 0,80, está associada à adsorção em multicamadas nas superfícies externa das partículas, ou adsorção em mesoporos secundários, que são mesoporos desorganizados.

As isotermas de adsorção-dessorção para Cr-MCM-41 nas razões molares Si/Cr=50 e 100 são do tipo IV, com histerese:

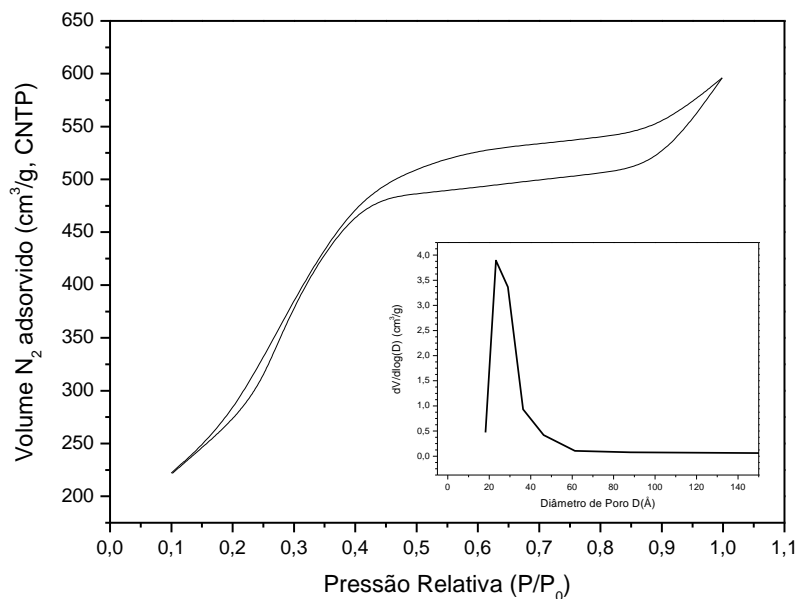


Figura 29: Isoterma de adsorção-dessorção de N₂ a 77 K e distribuição de tamanho de poro para Cr-MCM-41(100) calcinada

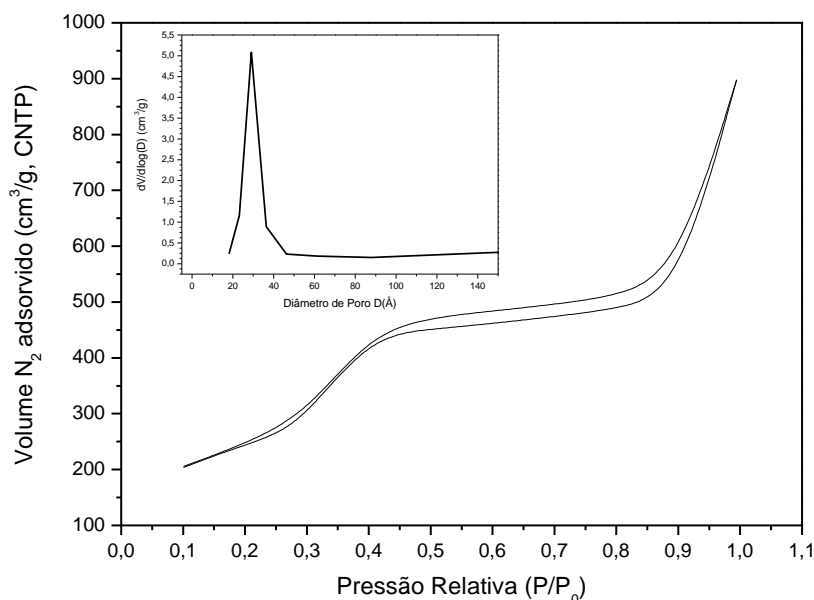


Figura 30: Isotherma de adsorção-dessorção de N_2 a 77 K e distribuição de tamanho de poro para Cr-MCM-41(50) calcinada

A histerese é um fenômeno que resulta da diferença entre os mecanismos de condensação e de evaporação do gás adsorvido. Este processo ocorre em diferentes valores de pressão relativa e sua forma é determinada principalmente pela geometria dos poros. Os tipos mais frequentes de histerese observados nos sólidos podem ser classificados, segundo a IUPAC, em quatro tipos: H1, H2, H3 e H4, como mostrado na FIGURA 31 (GREGG, 1982).

A histerese H3 está associada a agregados não rígidos de partículas lamelares, originando poros em formato de fenda. A do tipo H4 é frequentemente associada a poros estreitos em forma de fenda. As histereses H3 e H4 representam adsorventes que não possuem estrutura mesoporosa bem definida (SING, 1985; STORCK, 1998).

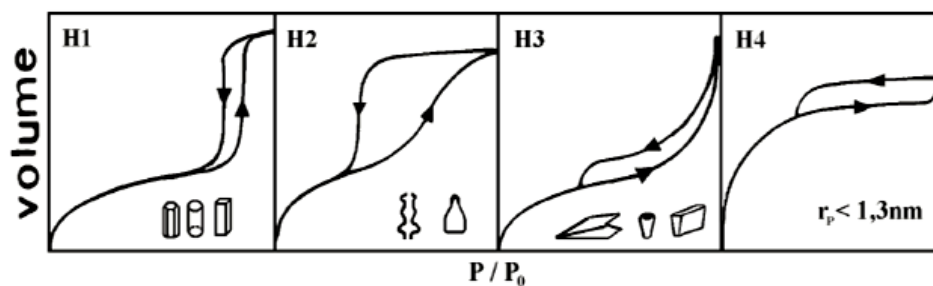


Figura 31: Formas de histereses e sua nomenclatura (SING, 1985; STORCK, 1998)

Para o caso das peneiras moleculares de cromo, observa-se a formação de uma histerese do tipo H3, a $0,40 < P/P_0 < 1,0$. Relata-se que a histerese H3 está associada à formação de macroporos maiores que os mesoporos (SING, 1985). A formação de poros maiores que os mesoporos em peneiras moleculares contendo cromo está associada à formação de defeitos ou distorções na rede, ocasionadas principalmente pela necessidade do cromo formar quatro ligações com o oxigênio. No entanto, somente duas ligações são efetuadas na rede, enquanto que as outras duas estão voltadas para fora da rede. Um reforço a esta observação está indicado na TABELA 9, pelo incremento no volume de poros na peneira com razão atômica Si/Cr=50 ($1,43 \text{ cm}^3/\text{g}$) em relação ao material com razão atômica Si/Cr=100 ($1,01 \text{ cm}^3/\text{g}$).

Tabela 9: Características texturais do “catalisador alvo” e dos demais materiais de referência

Amostra	Área BET (m^2/g)	Diâmetro Poro* (Å) (D_{BJH})	Volume Poro* (cm^3/g) (BJH)
Cr-MCM-41(100)	1025	23	1,01
20% TiO ₂ /Cr-MCM-41(100)	907	23	0,64
Cr-MCM-41(50)	895	29	1,43
20% TiO ₂ /Cr-MCM-41(50)	654	23	0,95
20% TiO ₂ /MCM-41	847	15	1,90
Si-MCM-41	1112	29	2,39
TiO ₂ (Degussa-P25)	52	n.a.**	n.a.**

* Valores obtidos pelo modelo BJH, calculados através do ramo de dessorção da isoterma de fisissorção de nitrogênio.

** n.a: não se aplica (material não poroso – testado pelo gráfico t)

Ainda na TABELA 9, observa-se primeiramente uma razoável diferença entre a área específica da Si-MCM-41 e das peneiras moleculares com cromo. Na Si-MCM-41, a área é de 1112 m^2/g , enquanto que Cr-MCM-41(100) e Cr-MCM-41(50) apresentam áreas de 1025 e 895 m^2/g , respectivamente. A diminuição na área específica destes últimos materiais está ligada à formação de defeitos na estrutura durante a calcinação. Este fato pode estar relacionado a dois fenômenos: após a calcinação, Cr(III) é oxidado a Cr(VI) ou Cr(V), levando à quebra de ligações Si–O–Cr, o que sugere uma possível incorporação do cromo por substituição isomórfica e/ou a formação de sítios defeituosos, devido ao ancoramento de Cr através de grupos silanóis (ver discussão sobre FTIR) (ZHU et al., 1999). Estas observações são reforçadas pelo fato de o decréscimo da área BET aumentar com o incremento do teor de cromo. A diminuição da área específica com a inserção do cromo na rede da MCM-41 também foi observada no trabalho de Oliveira et al. (2005), no qual foi estudada a atividade catalítica de Cr-MCM-41 (razão Cr/Si = 0,112) na transalquilação do

trimetilbenzeno com benzeno. A área específica da MCM-41 calcinada, obtida pela síntese empregada pelos autores foi de $1653 \text{ m}^2/\text{g}$, reduzindo-se para $1192 \text{ m}^2/\text{g}$ na peneira Cr-MCM-41.

Observou-se também que houve uma diminuição da área específica, tamanho e volume de poros, para todas as amostras sintetizadas, após a impregnação. O TiO_2 fixa-se na parede dos materiais, inclusive na dos poros. Como os poros de estruturas do tipo MCM-41 não são interconectados, o bloqueio da entrada faz com que toda a superfície interna do poro fique inacessível, causando diminuição da área específica, como supracitado.

Apesar da diminuição de área e da acessibilidade aos poros com a impregnação por TiO_2 , as características texturais destas peneiras moleculares são superiores àquelas mostradas pelo TiO_2 (P25 Degussa). Este último apresenta área em torno de $52 \text{ m}^2/\text{g}$, e não possui porosidade apreciável.

2.1.2 Difratomia de Raios X (DRX)

Para complementar os resultados de caracterização textural obtidos pela fisissorção de nitrogênio a respeito da textura dos catalisadores, foi realizada a DRX de todas as amostras. A estrutura da MCM-41 sem heteroátomos, embora não seja cristalina, apresenta uma banda de difração de alta intensidade em baixo ângulo, a qual corresponde ao plano (100), além de duas bandas secundárias, de menor intensidade, próximas aos ângulos 3° e 4° , representando os planos (110) e (200), respectivamente. Um exemplo de difratograma característico da MCM-41 é apresentado na FIGURA 32.

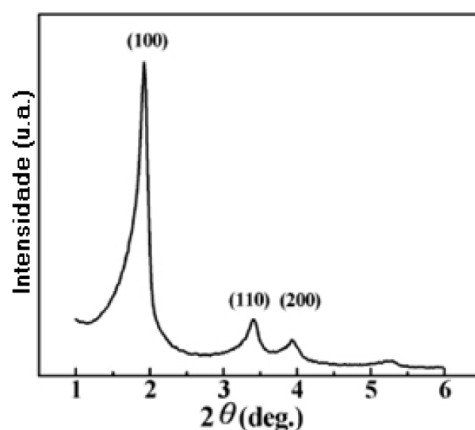


Figura 32: Exemplo de difratograma padrão das MCM-41 (SHEN, 2003)

Os suportes com cromo, sintetizados pelo método descrito no procedimento, têm seus resultados de difratometria de raios X para 2θ entre 1° e 10° apresentados na FIGURA 33.

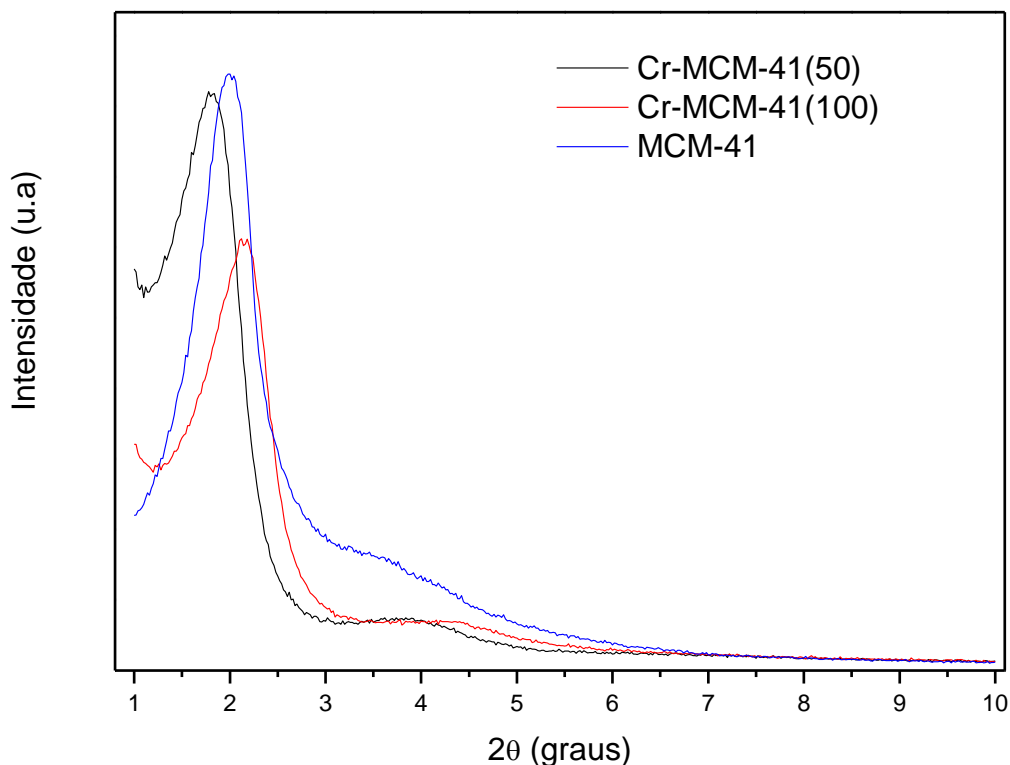


Figura 33: Difratogramas das peneiras moleculares calcinadas do tipo Cr-MCM-41 com Si/Cr=50 e 100

Como observado, a reflexão no plano (100) aparece bem resolvida nos suportes com cromo, mas as reflexões (110) e (200) apresentam baixa intensidade. Estes resultados indicam a formação dos canais hexagonais na MCM-41, porém com sugestão de distorção e/ou parcial colapso da estrutura, em função da substituição de Si por Cr na rede dos silicatos. Observa-se que o parâmetro de rede (a_0), utilizando-se a reflexão (100), desloca-se para valores maiores com o incremento do teor de heteroátomo. O valor da distância interplanar (d_{100}), dada pela equação de Bragg, utilizando-se a reflexão (100) para as amostras MCM-41, Cr-MCM-41(100) e Cr-MCM-41(50) foi: 44,2 Å, 41,7 Å e 49,6 Å, respectivamente. O parâmetro de rede a_0 (calculado por $2d_{100}/\sqrt{3}$) para MCM-41, Cr-MCM-41(100) e Cr-MCM-41(50) foi: 51,0 Å, 48,1 Å e 57,3 Å, respectivamente. O aumento no valor do parâmetro de rede com o teor de cromo indica substituição por cromo na estrutura da MCM-41, com formação de macroporos após a calcinação (ZHU et al., 1999; KUMAR RANA e VISWANATHA, 1998). Esta observação está de acordo com os resultados de adsorção-dessorção de N_2 discutidos acima.

Além da utilização da técnica de difração de raios X para evidenciar a formação de uma estrutura regular na MCM-41, buscou-se observar a formação de fases cristalinas no material após

a impregnação com TiO_2 pelo método sol-gel, fazendo-se variar 2θ entre 20° e 80° . A amostra de TiO_2 (P25 Degussa) foi utilizada como padrão de identificação. Ela é constituída por duas das três fases alotrópicas do dióxido de titânio: ~20% de rutilo e ~80% de anatásio, sendo a fase brookita pouco abundante nesta amostra.

O difratograma do TiO_2 P25 é apresentado na FIGURA 34. Os padrões de difração característicos da fase anatásio observados são: $2\theta = 25,45^\circ$, $38,0^\circ$, $48,20^\circ$, $55,20^\circ$ e $62,80^\circ$, atribuídas às reflexões (1 0 1), (0 0 4), (2 0 0), (2 1 1) e (2 0 4), respectivamente, segundo os índices de Miller ($h k l$). Dos quatro picos citados, o mais intenso é o primeiro, sendo este o utilizado para identificar esta fase. Já a fase rutilo apresenta as seguintes reflexões principais: $2\theta = 27,55^\circ$ (1 1 0), $36,2^\circ$ (1 0 1), $54,1^\circ$ (2 1 1). Todas estas reflexões e outras informações foram obtidas através do banco de dados PCPDFWIN®.

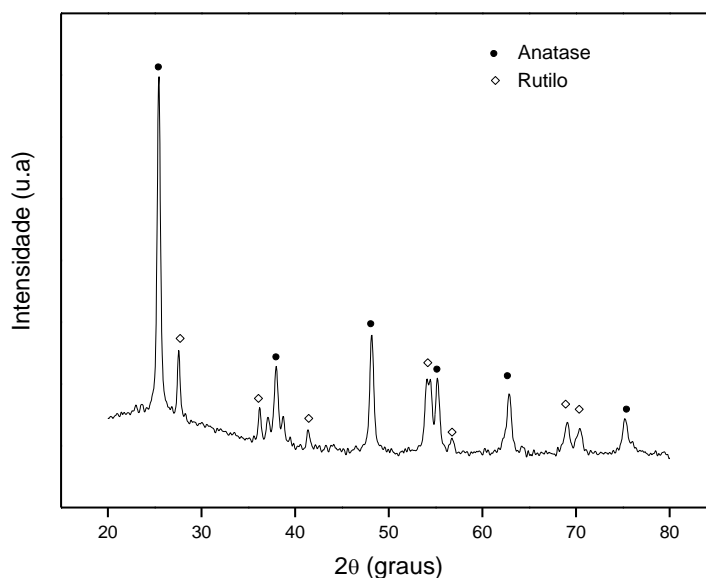


Figura 34: Difratograma do TiO_2 (P25 Degussa), obtido neste trabalho para 2θ entre 20° e 80°

A FIGURA 35 mostra os difratogramas dos materiais antes da impregnação. As peneiras moleculares mesoporosas com cromo, Cr-MCM-41(50) e Cr-MCM-41(100) mostram apenas padrões de reflexão semelhantes à MCM-41 pura. Observa-se somente um sinal largo em torno de 23° , característico de SiO_2 amorfa, e nenhuma evidência de formação de óxidos de cromo, como Cr_2O_3 ou *clusters* de CrO_x nas paredes das peneiras moleculares. Isto indica que o íon metálico se encontra incorporado na rede da MCM-41, e/ou ligado na superfície amorfa e/ou o óxido apresenta-se altamente disperso no material.

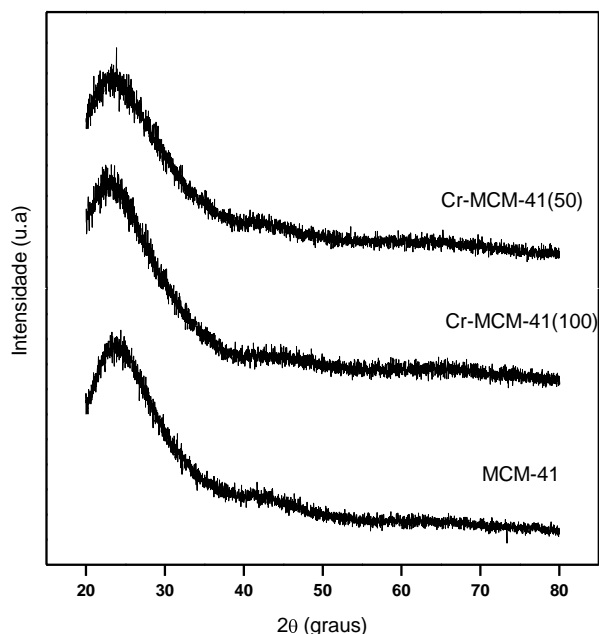


Figura 35: Difratogramas das peneiras moleculares Cr-MCM-41 com Si/Cr=50 e 100 antes da impregnação com TiO₂

A FIGURA 36 mostra o padrão de difração das peneiras moleculares de cromo após impregnação e recalcinação a 450°C. Observa-se a formação de TiO₂ anatásio em 20%TiO₂/Cr-MCM-41(50) e 20%TiO₂/Cr-MCM-41(100), evidenciada pela reflexão (101), em $2\theta \sim 25,5^\circ$. O tratamento térmico aplicado foi eficaz na formação do anatásio, com considerável grau de cristalinidade. Observa-se também em $2\theta \sim 70^\circ$ a formação da fase rutilo nas amostras impregnadas.

Os difratogramas não mostram a formação de óxidos de cromo nas amostras após o procedimento de impregnação e recalcinação.

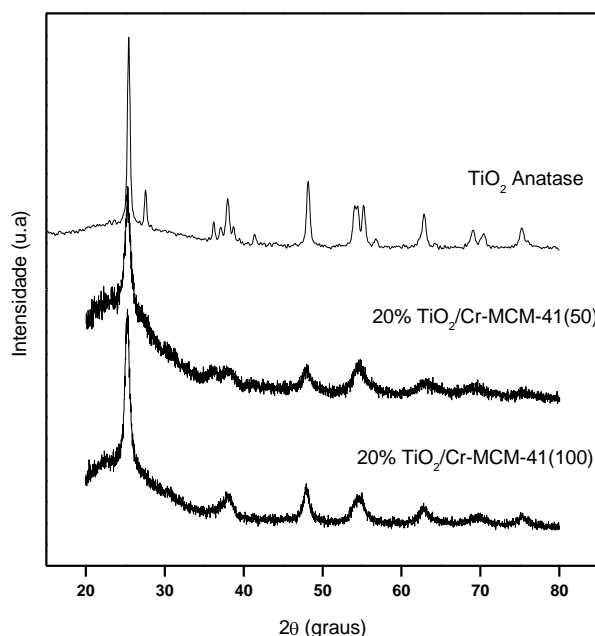


Figura 36: Difratogramas das peneiras moleculares Cr-MCM-41 com Si/Cr=50 e 100 após impregnação com 20% de TiO₂

2.1.3 Espectroscopia de Refletância Difusa (DRS) na Região UV-Visível

Com o objetivo de verificar os estados de oxidação dos metais nas peneiras moleculares mesoporosas sintetizadas, bem como evidenciar a incorporação do heteroátomo na estrutura da peneira molecular, ou a formação de óxidos na superfície, fez-se uso da técnica DRS na região UV-Visível. Nesta técnica, o interesse é pelas transições eletrônicas originadas da excitação dos elétrons da camada de valência. Estas transições originam bandas específicas no espectro DRS-UV-Vis e podem ser previstas e comparadas para a identificação de espécies presentes na amostra.

Os espectros UV-Vis por refletância difusa dos catalisadores de cromo após calcinação, medidos na faixa de 200-800 nm, são mostrados na FIGURA 37. Observa-se inicialmente que os materiais nos quais foram incorporados íons cromo exibem uma absorção na região do visível ($\lambda \geq 400$ nm) e também no UV ($\lambda \leq 400$ nm), enquanto naqueles em que não se tentou a substituição isomórfica, tal como TiO₂/MCM-41, não se observa qualquer absorção no visível.

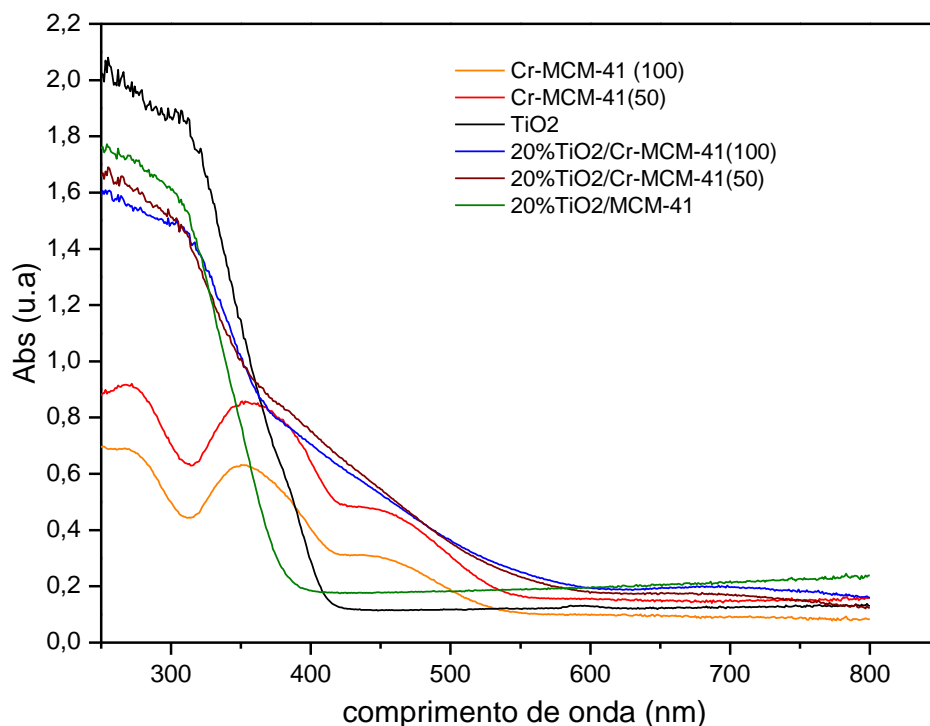


Figura 37: Espectro eletrônico por DRS-UV-Vis das peneiras moleculares Si/Cr=50 e 100 com e sem TiO₂

Os espectros DRS-UV-Vis das amostras calcinadas de Cr-MCM-41(50) e Cr-MCM-41(100) são dominados por duas bandas intensas com máximos próximos a 270 e 350 nm. Estas bandas são usualmente atribuídas a uma transferência de carga $O(2p) \rightarrow Cr^{6+}(3d^0)$ de espécies cromato, indicando que o cromo é oxidado a Cr(VI) após a calcinação (SANTAMARIA-GONZÁLEZ, 2000). A existência de Cr(VI) pode ser comprovada visualmente, pela mudança de cor dos catalisadores, de verde para amarelo, após a calcinação. Estas transições indicam que o cromo possivelmente se encontra em coordenação tetraédrica. Uma banda próxima a 440 nm, característica do Cr(VI) em policromatos, também é observada, apesar de muitos autores associarem a banda em 450 nm a espécies Cr^{3+} em coordenação octaédrica em pequenos clusters de Cr_2O_3 (SANTAMARIA-GONZÁLEZ, 2000). Como as análises de difração de raios X (discussão anterior) não indicaram a presença de Cr_2O_3 nas amostras, podemos inferir que o Cr(VI) existe em Cr-MCM-41, tanto em Si/Cr=100 como em Si/Cr=50, como espécies monocromato (CrO_4^{2-}) e também como altos cromatos.

Após impregnação das amostras com TiO₂, os máximos correspondentes à absorção do Cr^{6+} são sobrepostos, resultando em praticamente uma única absorção. Uma banda de absorção em ~350

nm, presente nos espectros dos materiais impregnados com isopropóxido de titânio, comprova a formação de TiO₂ anatásio, com Ti⁴⁺ em coordenação octaédrica (CAMBLOR et al., 1992). A absorção ocorrida na faixa de 370 – 500 nm é exibida pela heterojunção de titânia com o cromo e, após 500 nm, a absorção é dada pela presença de cromo. Ainda, contrariando estudos anteriores, bandas em torno de 700 nm, relacionadas com uma transição ⁴A_{2g}(F) → ⁴T_{2g}(F), proveniente de Cr³⁺ em coordenação octaédrica, não são observadas neste trabalho (MARQUES et al., 2008).

2.1.4 Cálculo Experimental da E_g

A EQUAÇÃO 4 pode ser reescrita como:

$$\ln[F(R)] hv = \ln A + n \ln(hv - E_g) \text{ (Eq.5)}$$

O coeficiente angular do gráfico de $\ln(FR)hv$ versus $\ln(hv - E_g)$ fornece o tipo de transição eletrônica do material. Reescrevendo a EQUAÇÃO 5 tem-se a EQUAÇÃO 6:

$$\frac{d[\ln F(R) hv]}{d(hv)} = \frac{n}{hv - E_g} \text{ (Eq. 6)}$$

Após encontrar o tipo de transição, o valor do *bandgap* também pode ser estimado pela EQUAÇÃO 6, nos máximos ou pela descontinuidade da função (quando $hv \approx E_g$).

A FIGURA 38 mostra o resultado desta modelagem. O valor de n , obtido pelo coeficiente angular do gráfico de $\ln[F(R)hv]$ versus $\ln(hv - E_g)$, para o TiO₂ na forma anatásio foi de 2,09, indicando a ocorrência de uma transição óptica indireta. Este valor é consistente com a natureza do *bandgap* indireto para anatásio em condições normais e também foi relatado por Zhang et al. (2008).

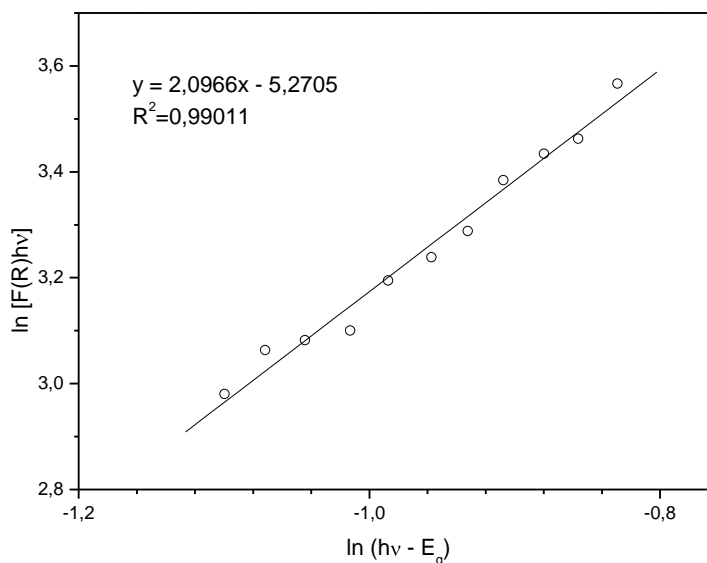


Figura 38: Gráfico de $\ln[F(R)hv]$ versus $\ln(hv - E_g)$ para o TiO_2 (Degussa P25)

A mesma modelagem foi feita para as peneiras moleculares de cromo após impregnação com TiO_2 . A FIGURA 39a mostra os resultados obtidos para 20% $TiO_2/Cr-MCM41(50)$ e a FIGURA 39b para 20% $TiO_2/Cr-MCM41(100)$. Nota-se que o valor obtido experimentalmente para n diverge do valor encontrado para o TiO_2 . Neste caso, os valores encontrados (1,41 e 1,23, respectivamente) não são exatamente $\frac{1}{2}$ ou 2, sugerindo uma combinação da contribuição de transições direta e indireta, o que indicaria a existência de dois centros absorvedores de energia; um no TiO_2 e outro no sítio de cromo.

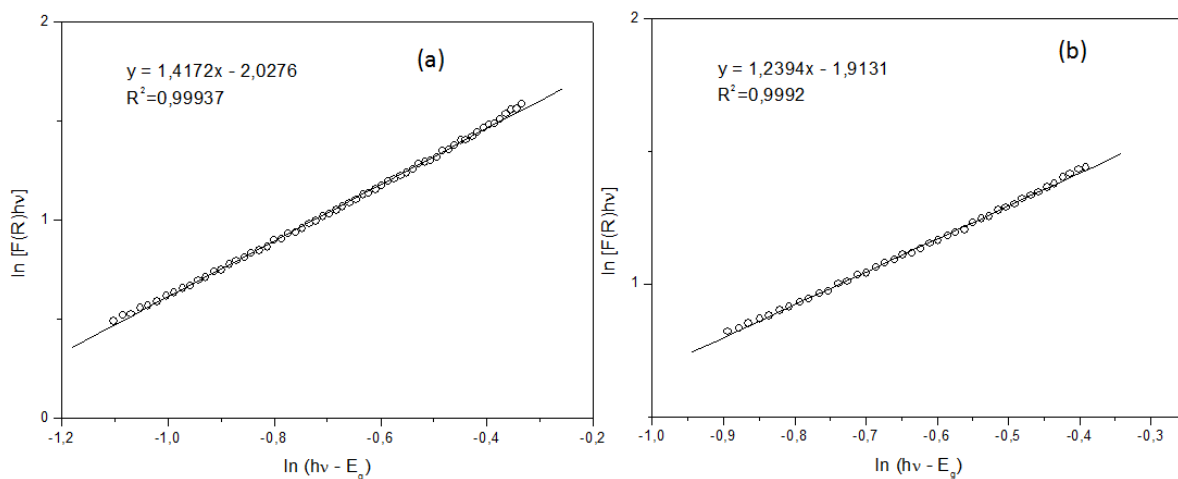


Figura 39: Gráficos de $\ln[F(R)hv]$ versus $\ln(hv - E_g)$ para o fotocatalisador (a) 20% $TiO_2/Cr-MCM-41(50)$ e (b) 20% $TiO_2/Cr-MCM-41(100)$

Na tentativa de se validar o modelo, fez-se a estimativa do valor do *bandgap* para o TiO₂, plotando-se $[F(R)h\nu]^n$ em função de $h\nu$. O resultado está mostrado na FIGURA 40.

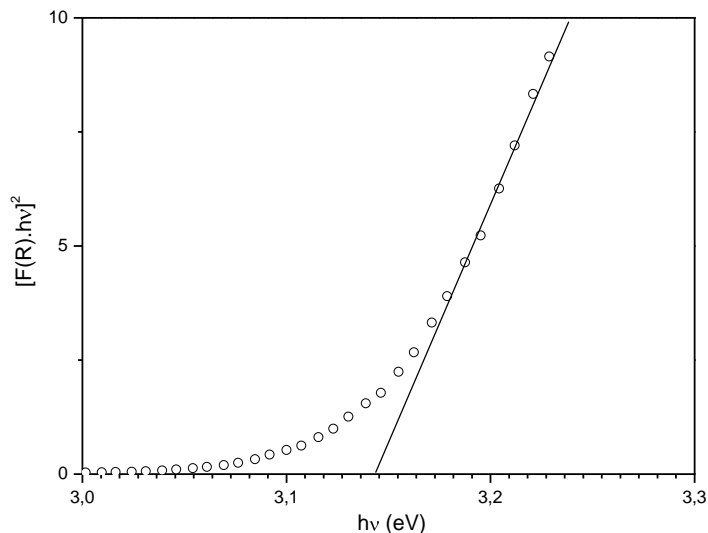


Figura 40: Gráfico de Tauc de transição indireta para o fotocatalisador TiO₂

Quando, ao extrapolar-se a parte linear da curva, o termo $[F(R)h\nu]^n$ tendeu a zero, o valor do *bandgap* estimado para o material foi de 3,14 eV, valor muito próximo do teórico (3,2 eV). Este valor concordante indica, então, a validação do modelo e, assim, os valores de *bandgap* para as peneiras moleculares substituídas com cromo também foram avaliados, e os resultados estão mostrados nas FIGURAS 41 e 42:

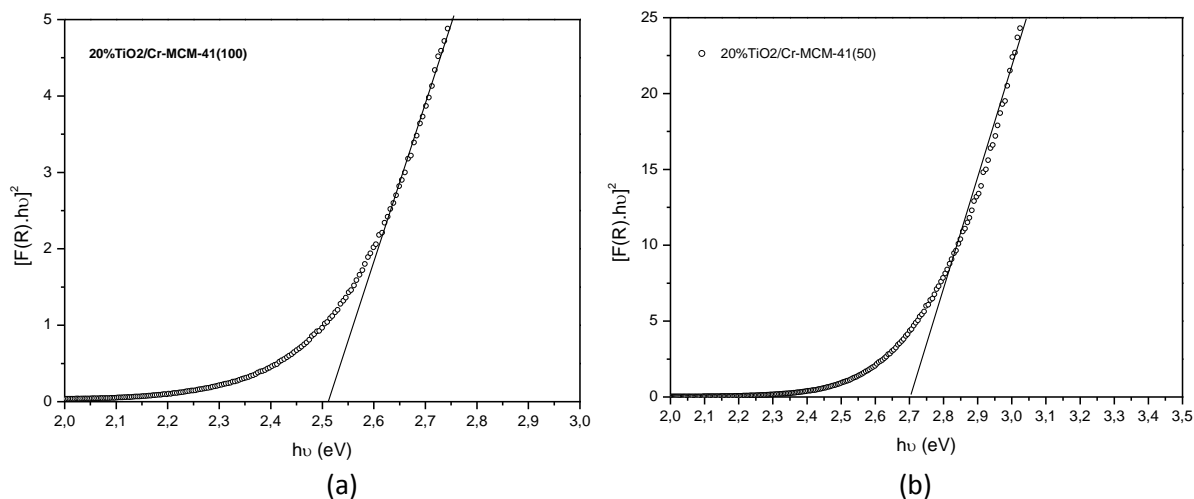


Figura 41: Gráficos de Tauc de transição indireta para os fotocatalisadores (a) 20%TiO₂/Cr-MCM-41(100) e (b) 20%TiO₂/Cr-MCM-41(50)

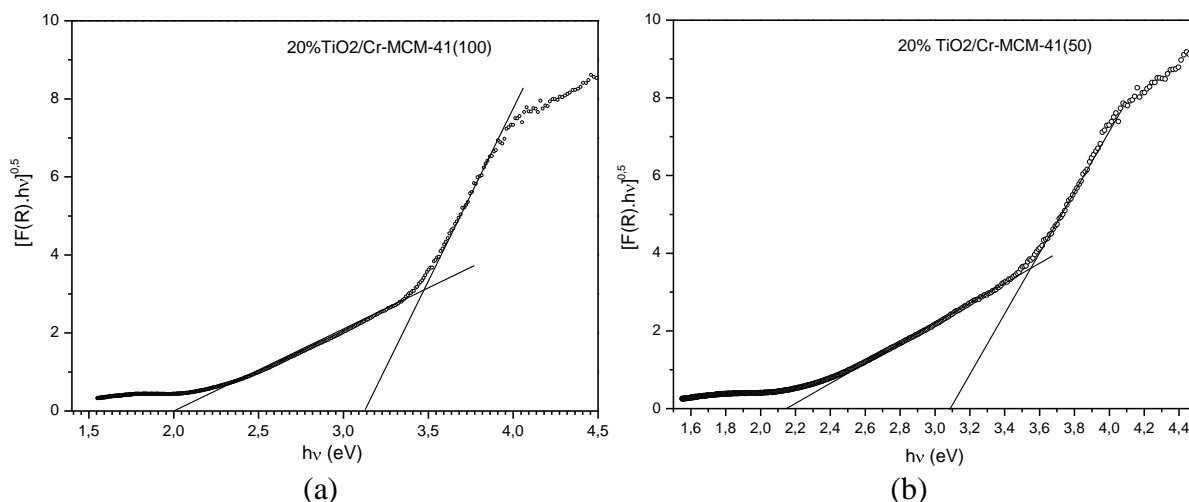


Figura 42: Gráficos de Tauc de transição direta para os fotocatalisadores (a) 20%TiO₂/Cr-MCM-41(100) e (b) 20%TiO₂/Cr-MCM-41(50)

Os valores dos parâmetros calculados com este modelo estão sumarizados na TABELA 10.

Tabela 10: Energia de *bandgap* (eV) e o correspondente valor de *n* para os fotocatalisadores de cromo, obtidos através do espectro UV-Vis

Material	<i>n</i>	<i>E_{g1}(dir)</i>	<i>E_{g2}(dir)</i>	<i>E_g(ind)</i>
20%TiO ₂ /Cr-MCM-41(100)	1,24	2,00	3,11	2,51
20%TiO ₂ /Cr-MCM-41(50)	1,42	2,16	3,09	2,72
TiO ₂ (Degussa-P25)	2,09	-	-	3,14

Como pode se observar nos resultados da TABELA 10, os valores de *bandgap* calculados para os materiais com cromo, levando-se em consideração a transição direta, resulta em dois valores simultâneos. Um primeiro valor, próximo a 3,1 eV, e outro mais baixo, em torno de 2 eV, levam a crer na existência de dois centros absorvedores de luz: sítios de cromo na estrutura da peneira molecular, e outros no TiO₂, em contato com este primeiro local.

2.1.5 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A análise estrutural das peneiras moleculares sintetizadas depende de uma conjunção de informações, as quais se obtêm por meio de técnicas espectroscópicas ou não-espectroscópicas. Neste trabalho, usou-se a técnica de FTIR. Esta técnica baseia-se na frequência de ressonância absorvida em virtude de mudança dipolar durante uma vibração, sendo estas responsáveis pelo aparecimento de bandas características de grupos que estão relacionados ao arranjo estrutural.

A FIGURA 43 mostra os espectros no infravermelho, obtidos com as peneiras moleculares com Cr calcinadas. Na TABELA 11, são mostrados os números de onda dos máximos de absorção da radiação infravermelha, e a correspondência com a transição vibracional na estrutura dos materiais estudados.

Tabela 11: Número de onda correspondente à absorção infravermelha e a respectiva atribuição neste trabalho para catalisadores de cromo

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição	Referência
903	$\nu_{\text{Cr=O}}$ ou Cr–O	VUURMAN et al. (1993)
960	$\nu_{\text{Si-OH}}$	CORMA et al. (1994)
463	$\nu_{\text{sSi-O-Si}}$	ALBA et al. (1996)
804	$\delta_{\text{Si-O-Si}}$	ALBA et al. (1996)
1000-1300	$\nu_{\text{asSi-O-Si}}$	ALBA et al. (1996)

Na FIGURA 43, observa-se uma banda próxima a 903 cm⁻¹, presente em Cr-MCM-41(50) e em Cr-MCM-41(100). A presença desta banda nas amostras com cromo está relacionado com a vibração Cr=O ou Cr–O de espécies Cr(VI) em amostras desidratadas (VUURMAN et al., 1993).

Em todas as amostras analisadas foi verificada uma banda próxima a 960 cm⁻¹. Esta banda, no nosso trabalho, está associada à vibração Si–O em grupos silanóis ($\nu_{\text{Si-OH}}$) e já foi relatada em outros trabalhos com MCM-41 (SCHWARZ et al., 1995). A informação mais relevante deriva da sensível diferença de intensidade desta banda entre os materiais com cromo, de acordo com a quantidade de Cr adicionada. Nota-se que a referida banda diminui com o incremento do teor de cromo. Isto justifica alguns estudos, que indicam que o cromo se encontra ancorado na superfície das peneiras moleculares, através da perda de grupos OH por uma reação de esterificação, deixando duas ligações O=Cr(VI) fora da rede, ou seja, com cromo em sítios defeituosos. A reação de esterificação foi verificada por um pico exotérmico, em Análise Térmica Derivada (ATD), em 250°C (CHAPUS, 1994). Em outro estudo, em que a investigação foi feita por ²⁹Si MAS-RMN, observou-se uma diminuição no sinal Q₃ em -100 ppm, atribuído a grupos silanóis em Cr-MCM-41, quando comparado à MCM-41 sem heteroátomo (SAKTHIVEL et al., 2002). Estas observações vão ao encontro de outros trabalhos, que concluíram que a formação de sítios defeituosos na Cr-MCM-41 obriga o cromo a se ligar na superfície por somente duas ligações Si–O–Cr (ROGER et al., 1998). A banda em 960 cm⁻¹, em outro estudo, foi associada à presença de cromo na rede da CrS-1, uma peneira molecular microporosa. No entanto, esta interpretação aqui é polêmica, já que a mesma banda está presente na MCM-41 sem heteroátomo (CHAPUS, 1994).

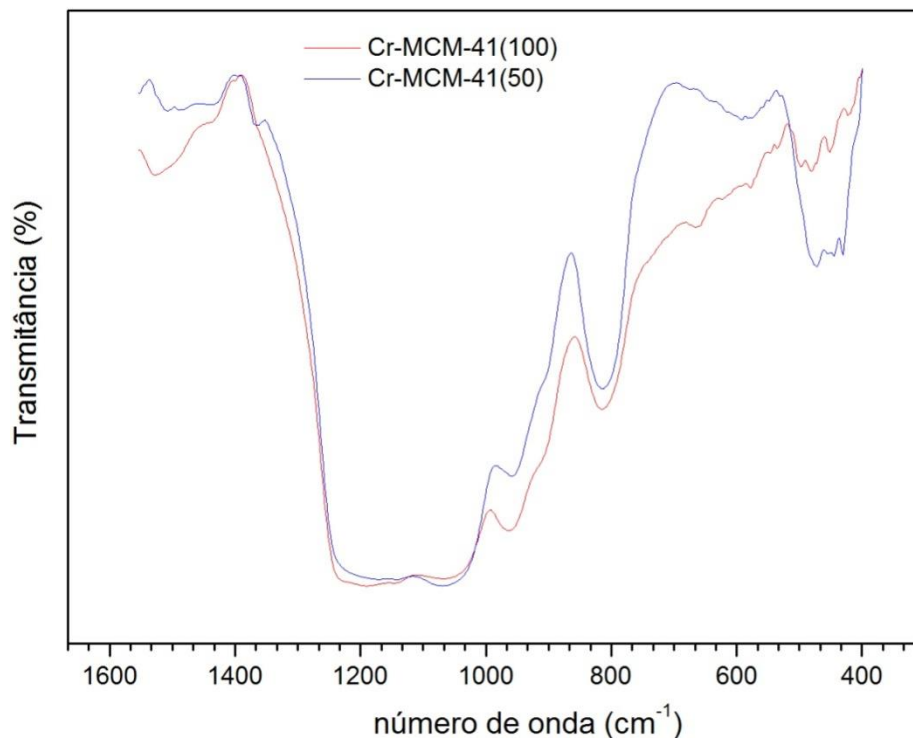


Figura 43: Espectro vibracional das amostras de Cr-MCM(50) e Cr-MCM(100)

As bandas centradas ao redor de 463 e 804 cm^{-1} estão relacionadas ao estiramento simétrico Si–O–Si (ν_s Si–O–Si) e deformação angular de Si–O–Si (δ Si–O–Si), respectivamente, provenientes de tetraedros SiO_4 . Estas mesmas bandas foram descritas por Alba et al. (1996), em MCM-41 sem heteroátomo e com incorporação de titânio. Uma banda bastante larga, na faixa de 1000-1300 cm^{-1} , encontrada em todos os materiais, é atribuída ao estiramento assimétrico de grupos Si–O–Si (ν_{as} Si–O–Si) (ALBA et al., 1996). Todas estas três últimas bandas descritas aumentam de intensidade com a adição de cromo. Esta observação indica que nos referidos materiais pode estar ocorrendo a incorporação isomórfica do cromo, haja vista que as novas ligações Si–O–Si estão sendo formadas pela perda de grupos silanóis após a calcinação, devido à mudança de oxidação e coordenação do cromo.

Duas bandas, uma em 620 cm^{-1} e outra em 570 cm^{-1} , foram observadas em peneiras moleculares contendo cromo, as quais foram utilizadas na degradação de eosina sob luz visível, e foram relacionadas à formação de óxido de cromo fora da rede (AWATE et al., 2005). Estas mesmas bandas, no entanto, não são encontradas em nossos materiais, o que indica que a ocorrência citada não se repete aqui.

As ligações Ti–O no anatásio não apresentam estiramento ou deformação angular, e, portanto, o TiO₂ não possui atividade na região do infravermelho. Assim, os resultados de amostras impregnadas não são mostrados neste trabalho.

2.1.6 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

A técnica de RPE é bastante utilizada na catálise para investigar espécies paramagnéticas. Através desta técnica, é possível obter informações estruturais importantes; além da existência da espécie com spin desemparelhado, podem ser conhecidos o tipo de coordenação, vizinhança e estado de oxidação. Os níveis de energia do spin do elétron num campo magnético B são dados pela EQUAÇÃO 7:

$$E_{ms} = g_e \mu_B B m_s m_s = \pm 1/2 \text{ (Eq.7)}$$

Onde μ_B é o magnéton de Bohr e $g_e = 2,0023$ (Constante de Land'e). Esta equação mostra que a energia de um elétron α ($m_s = +1/2$) aumenta e a energia de um elétron β ($m_s = -1/2$) diminui quando o campo aumenta. A separação entre os níveis é:

$$\Delta E = E_\beta - E_\alpha \text{ (Eq.8)}$$

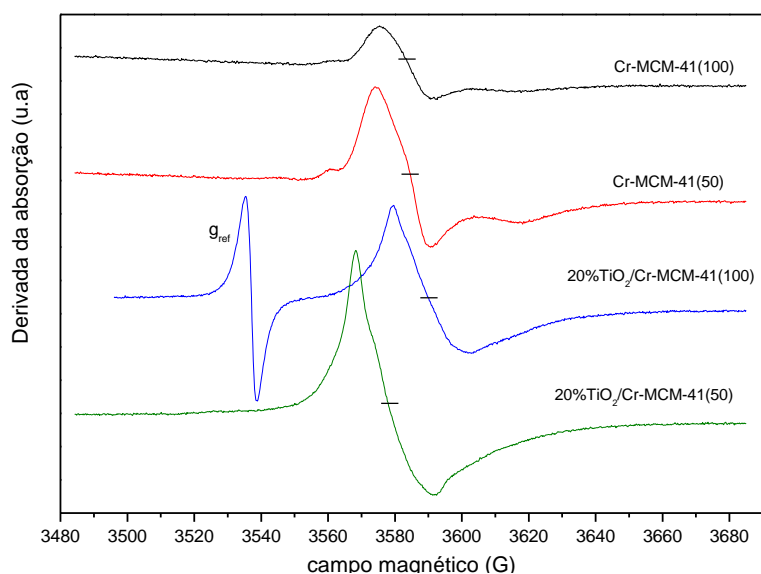
Quando a amostra é exposta à radiação eletromagnética de frequência ν , perpendicular ao campo magnético, a absorção de um fóton ocorre quando a condição de ressonância for atingida, ou seja, quando a energia da radiação incidente for igual a ΔE :

$$h\nu = g_e \mu_B B \text{ (Eq.9)}$$

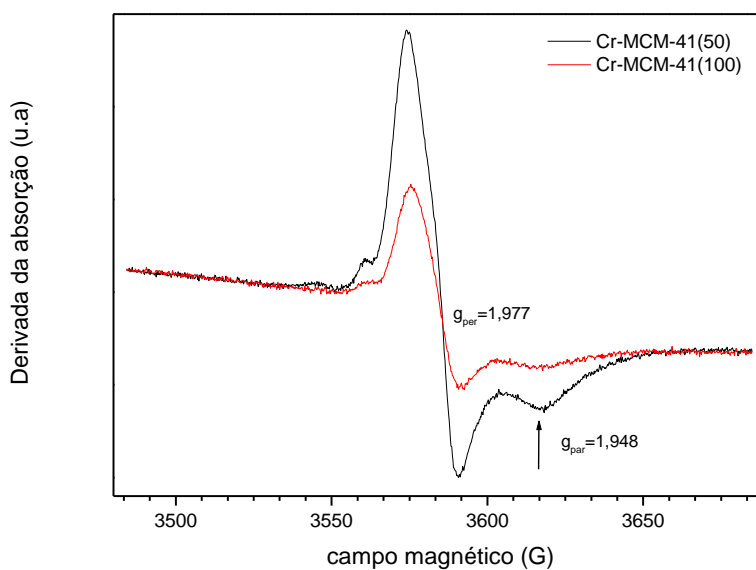
A radiação eletromagnética usada está localizada na região da Banda-X das microondas, tratando-se, portanto, de uma técnica espectroscópica de microondas.

Experimentalmente, o afastamento de g em relação ao valor $g_e = 2,0023$ dá informações auxiliares na identificação da amostra, já que cada radical ou complexo induz uma corrente eletrônica específica.

O resultado de RPE das amostras de cromo calcinadas, obtido na temperatura do nitrogênio líquido, está mostrado na FIGURA 44.



(a)



(b)

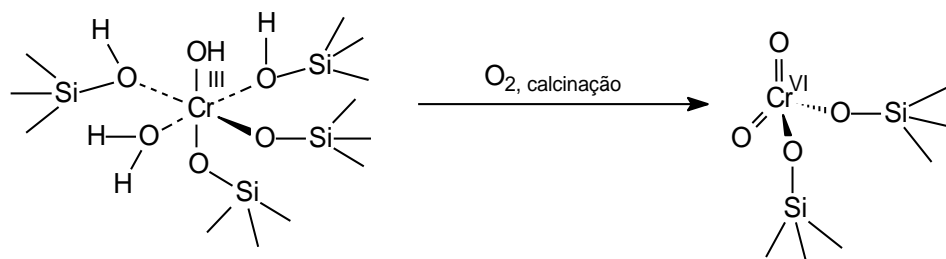
Figura 44: (a) Espectros de RPE das amostras Cr-MCM-41 nas razões molares Si/Cr=50 e 100 calcinadas, antes e após impregnação com TiO₂. (b) Visão mais detalhada do espectro dos materiais antes da impregnação

Como é de conhecimento, a estrutura eletrônica de um íon de metal de transição é modificada pelo campo elétrico derivado de átomos vizinhos. Por exemplo, em uma simetria octaédrica, a degenerescência dos cinco orbitais d é dividida em orbitais t_{2g} (*triplet*) e orbitais e_g (*doublet*). Para o caso específico do cromo em sítios de geometria octaédrica, as correspondentes configurações eletrônicas para os íons mais comuns são: Cr³⁺ (3d³, t_{2g}³.e_g⁰, S=3/2), Cr⁵⁺ (3d¹, t_{2g}¹.e_g⁰, S=1/2) e Cr⁶⁺ (3d⁰, t_{2g}⁰.e_g⁰, S=0), sendo somente ativos no RPE os dois primeiros.

Na FIGURA 44, observam-se sinais característicos de espécies paramagnéticas de cromo. Assumindo geometria octaédrica distorcida em simetria tetragonal, os principais valores de tensor g são: $g_x=g_y=g_{per}$ e $g_z=g_{par}$. Para as amostras de cromo antes de impregnar (FIGURA 44b), encontrou-se $g_{par}=1,948$ e $g_{per}=1,977$, com distância pico a pico de aproximadamente 20 G. Estes valores são característicos de Cr(V), possivelmente em coordenação piramidal quadrada, e estão de acordo com outros estudos (Zhu et al., 1997).

Das espécies paramagnéticas, Cr^{3+} é a mais estável. O Cr^{3+} na Cr-MCM-41 não tende a assumir a coordenação tetraédrica necessária para a substituição isomórfica no silicato. Essa afirmação é baseada no alto valor da Energia de Estabilização do Campo Cristalino (EECC) do Cr^{3+} octaédrico (224 kJ.mol^{-1}) em relação ao tetraédrico (67 kJ.mol^{-1}). Desta forma, um íon d^3 , como o Cr^{3+} , tem forte preferência pela coordenação octaédrica. O Cr^{3+} em meio básico (como realizado aqui) tende a formar polímeros octaédricos e dificilmente assumiria coordenação tetraédrica em tais condições (WECKHUUSEN e SCHOONHEYDT, 1994).

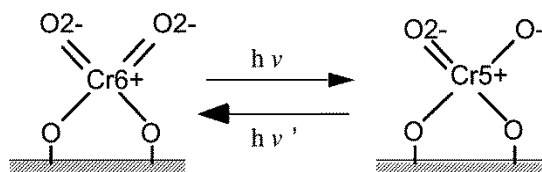
Durante a síntese hidrotérmica, o Cr está presente na Cr-MCM-41 como Cr^{3+} em coordenação pseudo-octaédrica com o oxigênio, verificado através de estudos de RPE (WECKHUUSEN e SCHOONHEYDT, 1994). Após a calcinação, o Cr^{3+} na Cr-MCM-41 é oxidado majoritariamente a Cr^{6+} diamagnético, passando a ter coordenação tetraédrica, deixando duas ligações com oxigênio para fora da rede. Isto foi claramente observado pela mudança de coloração de verde para amarelo após a calcinação, em virtude de o cromo ancorar na estrutura da peneira molecular como espécies monocromato, como já discutido no estudo de DRS-UV-Vis.



Esquema 4: Mudança de coordenação do cromo em sítios defeituosos

Como foi excluída a existência de óxido de cromo por DRX, DRS-UV-Vis e FTIR, parece que, neste caso, há ocorrência de dois tipos de sítios na peneira molecular: Cr(V) e Cr(VI). Já é sabido que Cr^{6+} e Cr^{5+} são bons aceptores de elétrons e possuem uma grande facilidade de se reduzir, de modo que a absorção de luz por estes centros ativos pode ser um facilitador no processo

de abertura de lacuna no TiO_2 , já que estão em contato íntimo (WECKHUYSEN e SCHOONHEYDT, 1994). Mais especificamente, já foi relatado que o cromo hexavalente desempenha o papel de intermediário da formação do par elétron/lacuna no TiO_2 , devido à absorção de luz visível, de acordo com a ESQUEMA 5:



Esquema 5: Formação de um estado excitado pela transferência de carga em cromatos, sob radiação de luz visível (YAMASHITA e ANPO, 2003)

No processo de decaimento, representado pelo esquema acima, O^- de espécies cromato fotoexcitadas podem retirar um elétron do TiO_2 circunvizinho, deixando uma lacuna oxidante na banda de valência deste semiconductor.

3.1 CARACTERIZAÇÕES DE PENEIRAS MOLECULARES TIPO Ce-MCM-41

O cério (Ce), é um dos 15 elementos classificados como lantanídeos (La ao Lu), que, juntamente com Sc e Y, formam a família das Terras Raras. Cério é o mais abundante das Terras Raras. Sua abundância na crosta terrestre é da ordem de 60 ppm, o que o torna o 26º elemento em frequência de ocorrência, sendo quase tão abundante quanto cobre e níquel. Apesar de o cério ser o lantanídeo de maior ocorrência, é encontrado em muitos minerais somente em níveis traço, sendo a bastinasita e a monazita os minerais mais importantes como fonte de cério, que suprem a maior parte da demanda mundial deste elemento (GREENWOOD, 1993; SZABADVARY, 1988; MOELLER, 1975; PUCHE e CARO, 1998; KILBOURN, 1993; MARTINS e ISOLANI, 2005). Estes dois minerais, dependendo da localidade dos depósitos, possuem cerca de 65-70% (bastinasita) e 49-74% (monazita) de terras céricas (La-Gd), sendo que, considerando-se a porcentagem de lantanídeos na bastinasita e monazita como 100%, a quantidade de CeO_2 corresponde a aproximadamente 49 e 47%, respectivamente (KILBOURN, 1993).

O cério, que tem a configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^{15}d^1s^2$, é muito eletropositivo e suas interações são predominantemente iônicas, devido ao baixo potencial de ionização ($3,49 \text{ kJ mol}^{-1}$) para a remoção dos três primeiros elétrons (GREENWOOD, 1993; SZABADVARY, 1988;

MOELLER, 1975). Assim como outros lantanídeos, o estado de oxidação mais estável deste elemento é o (III). O cério trivalente tem propriedades semelhantes a outros íons lantanídeos com mesmo estado de oxidação, com exceção da sua fácil oxidação para Ce^{4+} e instabilidade em ar e água (MOELLER, 1975; PUCHE e CARO, 1998; KILBOURN, 1993; MARTINS e ISOLANI, 2005). Os sais de Ce^{3+} , em geral mais estáveis que os de Ce^{4+} , são pouco hidrolisáveis e muito utilizados como precursores para vários compostos de cério. Diferentemente dos demais elementos dessa classe, o estado de oxidação (IV) também é estável, principalmente em virtude da configuração eletrônica semelhante à de um gás nobre ($[Xe]4f^0$). Este elemento é o único lantanídeo estável em solução aquosa ano estado tetravalente, porém a influência da carga maior e do tamanho iônico menor faz com que os sais do íon Ce^{4+} sejam hidrolisados em soluções aquosas com mais facilidade que o íon Ce^{3+} e, em consequência disso, estas soluções são fortemente ácidas. No estado tetravalente, o cério é um agente oxidante forte e pode ser reduzido, por exemplo, por ácidos orgânicos, sais ferrosos, peróxido de hidrogênio e outros compostos inorgânicos e orgânicos, uma vez que o potencial padrão de redução para o par $Ce(IV)/Ce(III)$ é de aproximadamente 1,6 V (com algumas variações, dependendo do ânion e do meio). Apesar deste potencial, soluções aquosas contendo $Ce(IV)$ são estáveis, provavelmente por efeitos cinéticos. Em virtude dessas propriedades de óxido-redução, o cério é muito conhecido e utilizado em uma série de reações de síntese orgânica e de métodos analíticos (GREENWOOD, 1993; SZABADVARY, 1988; MOELLER, 1975; PUCHE e CARO, 1998; KILBOURN, 1993; MARTINS e ISOLANI, 2005).

Dentre os compostos de Ce^{4+} , o dióxido de cério (CeO_2 , também chamado de céria) é o mais estável, em virtude de sua estrutura cúbica tipo fluorita. Tal estrutura confere a este óxido uma estabilidade maior que o sesquióxido, Ce_2O_3 , com cério trivalente (estrutura hexagonal). O CeO_2 pode ser obtido a partir de sais precursores por calcinação em ar ou em meio que contém oxigênio (MOELLER, 1975; KILBOURN, 1993).

O CeO_2 , assim como o TiO_2 , também é um semicondutor, com uma energia de *bandgap* de 2,94 eV, a qual possibilita a sua ativação fotônica em comprimentos de ondas menos energéticos, próximos à região do espectro visível. Economicamente, pode-se ter um menor gasto energético, já que há um melhor aproveitamento da radiação proveniente do sol. Do ponto de vista tecnológico, a confecção de reatores sem a necessidade de utilização de lâmpadas de luz ultravioleta e materiais

transparentes a esta radiação, pode facilitar a aplicação do processo de fotocatalise heterogênea na degradação de compostos poluentes (CORONADO et al., 2002).

3.1.1 Isotermas de Adsorção-Dessorção de N₂

As FIGURAS 45 e 46 mostram o perfil das isotermas das peneiras moleculares sintetizadas com heteroátomos e calcinadas. As isotermas dos materiais impregnados com TiO₂ apresentam perfil semelhante ao das respectivas isotermas dos suportes colocadas aqui, e, portanto, foram dispostas no ANEXO A. As isotermas de N₂ de todas as peneiras moleculares sintetizadas e calcinadas são do tipo IV, características de materiais mesoporosos.

As isotermas obtidas para as peneiras moleculares de cério exibiram os três estágios bem característicos de materiais mesoporosos hexagonais, do mesmo modo que o descrito para os materiais de cromo.

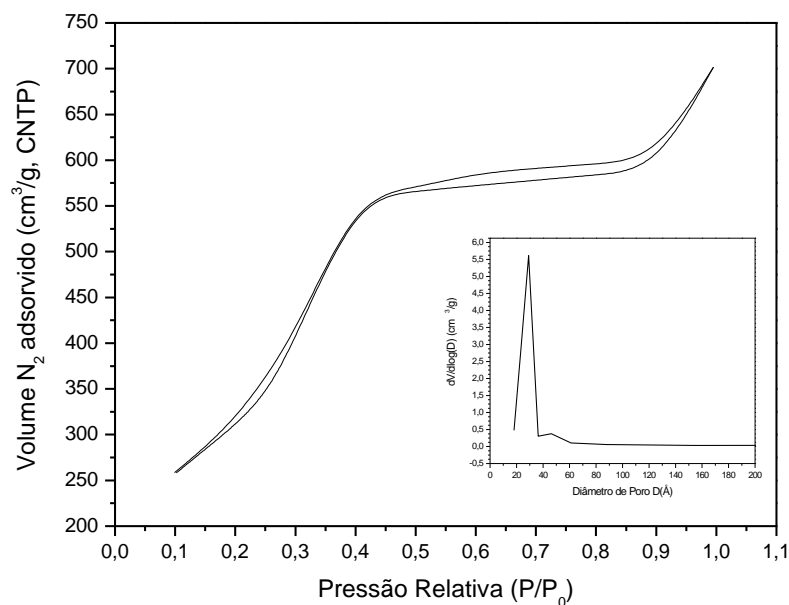


Figura 45: Isoterma de adsorção-dessorção de N₂ a 77 K e distribuição de tamanho de poro para Ce-MCM-41(100) calcinada

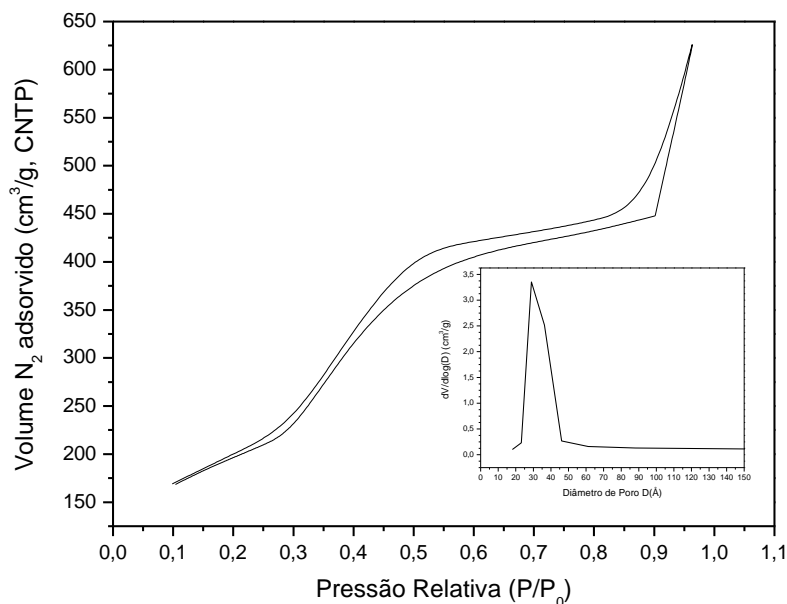


Figura 46: Isotherma de adsorção-dessorção de N_2 a 77 K e distribuição de tamanho de poro para Ce-MCM-41(50) calcinada

Para as peneiras moleculares de Ce, observa-se a formação de uma histerese do tipo H3, a $0,10 < P/P_0 < 1,0$. Da mesma maneira que foi discutida com os materiais de cromo, esta histerese está associado à formação de poros maiores que os mesoporos, em virtude de uma possível desorganização na estrutura da MCM-41, causada pela entrada de íons Ce^{4+} na rede dos silicatos.

A TABELA 12 resume os parâmetros texturais dos suportes com cério e das amostras impregnadas com TiO_2 :

Tabela 12: Características texturais do “catalisador alvo” e dos demais materiais de referência

Amostra	Área BET (m^2/g)	Diâmetro Poro* (Å) (D_{BJH})	Volume Poro* (cm^3/g) (BJH)
Ce-MCM-41(100)	1177	29	1,12
20% TiO_2 /Ce-MCM-41(100)	706	23	0,55
Ce-MCM-41(50)	693	29	1,17
20% TiO_2 /Ce-MCM-41(50)	566	29	1,06
20% TiO_2 /MCM-41	847	15	1,90
Si-MCM-41	1112	29	2,39
TiO_2 (Degussa-P25)	52	n.a**	n.a**

* Valores obtidos pelo modelo BJH, calculados através do ramo de dessorção da isoterma de fisissorção de nitrogênio.

** n.a: não se aplica (material não poroso – testado pelo gráfico t)

Observa-se, primeiramente, uma razoável diferença entre a área específica da Si-MCM-41 e da peneira molecular com maior teor de cério. Na Si-MCM-41, a área é de 1112 m²/g, enquanto que Ce-MCM-41(100) e Ce-MCM-41(50) apresentam áreas de 1177 e 693 m²/g, respectivamente. A diminuição na área específica para esta última está relacionada à formação de defeitos na estrutura durante a calcinação, e está provavelmente relacionada à diferença de tamanho entre Ce⁴⁺ e Si⁴⁺, conforme mostrado na TABELA 8, que pode causar distorções e/ou colapso parcial na estrutura da peneira com heteroátomo incorporado. Estas observações são reforçadas pelo fato de o decréscimo da área BET se manifestar de forma mais intensa na amostra com maior teor de cério. A amostra com menor teor de Ce (Si/Ce = 100), embora tenha área da mesma ordem de grandeza da Si-MCM-41, já apresenta diminuição do volume de poro.

Observou-se também que houve uma diminuição da área específica, tamanho e volume de poros, para todas as amostras sintetizadas, após a impregnação com TiO₂, pelas mesmas razões apontadas anteriormente, quando se discutiu as características texturais das peneiras moleculares com cromo após impregnação.

3.1.2 Difratomia de Raios X (DRX)

Os suportes com cério, sintetizados pelo método descrito no procedimento, têm seus resultados de difratometria de raios X para 2θ entre 1° e 10° apresentados na FIGURA 47.

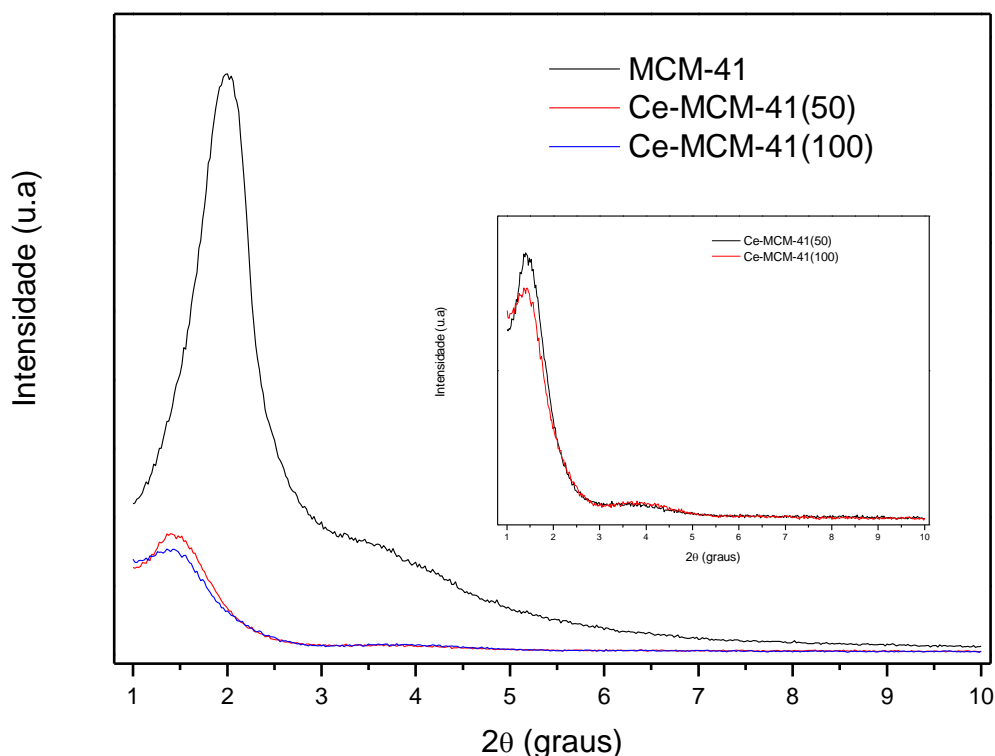


Figura 47: Difratogramas das peneiras moleculares calcinadas do tipo Ce-MCM-41 com Si/Ce=50 e 100

Como observado no *inset* da FIGURA 47, a reflexão no plano (100) aparece bem resolvida nos suportes de cério, mas bem menos intensa que na MCM-41 sem heteroátomo. Observa-se também muito pouca intensidade nas reflexões (110) e (200). Estes resultados indicam a formação dos canais hexagonais nas Ce-MCM-41, porém com sugestão de colapso parcial da estrutura, em função da substituição por cério na rede dos silicatos. O valor da distância interplanar (d_{100}), dada pela equação de Bragg, utilizando-se a reflexão (100) para as amostras Ce-MCM-41(100) e Ce-MCM-41(50), foi de 61,3 Å para ambas amostras. O parâmetro de rede a_0 (calculado por $2d_{100}/\sqrt{3}$) para Ce-MCM-41(100) e Ce-MCM-41(50) foi de 70,8 Å (mesmo valor para as duas amostras). A não variação no valor do parâmetro de rede com o teor de cério indica dificuldade na substituição isomórfica com o aumento do teor de heteroátomo (KUMAR RANA e VISWANATHA, 1998). Ocorre também um aumento no valor de a_0 das amostras com cério, em comparação com a MCM-41 sem heteroátomo ($a_0 = 51$ Å). Este aumento em a_0 , já relatado em outros trabalhos, está provavelmente relacionado à diferença de tamanho entre Ce^{4+} e Si^{4+} , conforme mostrada na TABELA 8, o que poderia gerar formação de poros maiores. Esta é também uma evidência de uma

possível incorporação do heteroátomo na estrutura da MCM-41 (LAHA et al., 2002; GONZÁLEZ VARGAS et al., 2013).

A FIGURA 48 mostra os difratogramas medidos no intervalo $80^\circ \geq 2\theta \geq 20^\circ$ para os materiais sintetizados com a presença de heteroátomo. As peneiras moleculares mesoporosas com cério antes da impregnação, Ce-MCM-41(50) e Ce-MCM-41(100), mostram somente um sinal largo em torno de 23° , característico de SiO_2 amorfa, e nenhuma evidência de formação de *clusters* de óxido de cério nas paredes das peneiras moleculares. Isto indica que o íon metálico se encontra incorporado na rede da MCM-41, e/ou ligado na superfície amorfa, e/ou o óxido apresenta-se altamente disperso no material.

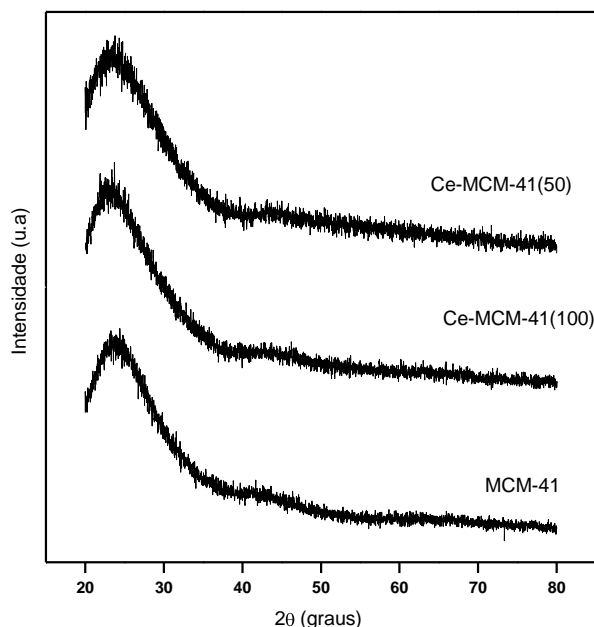


Figura 48: Difratogramas das peneiras moleculares Ce-MCM-41 com Si/Ce=50 e 100 antes da impregnação com TiO_2

A FIGURA 49 mostra o padrão de difração das peneiras moleculares de cério após impregnação e recalcinação a 450°C . Observa-se a formação de TiO_2 anatásio com alta cristalinidade em $20\% \text{TiO}_2/\text{Ce-MCM-41}(50)$ e $20\% \text{TiO}_2/\text{Ce-MCM-41}(100)$, evidenciada pela reflexão (101), em $2\theta \sim 25,5^\circ$. Além desta, reflexões características de anatásio em $38,0^\circ$, $48,20^\circ$, $55,20^\circ$, $62,80^\circ$ e 75° também são observadas nas amostras. Observa-se também a formação da fase rutilo, comprovada pela reflexão em $2\theta \sim 70^\circ$.

Os difratogramas não mostram a formação de óxidos de cério nas amostras após o procedimento de impregnação recalcinação.

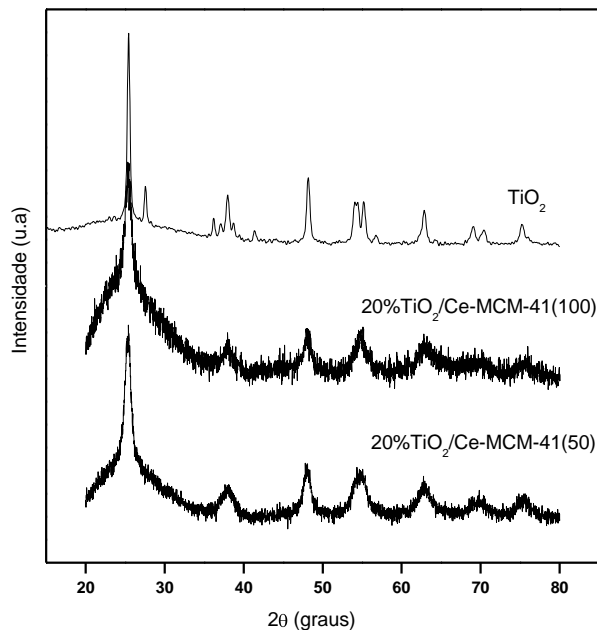


Figura 49: Difratogramas das peneiras moleculares Ce-MCM-41 com Si/Ce=50 e 100 após impregnação com 20% de TiO₂

3.1.3 Espectroscopia de Refletância Difusa (DRS) na Região UV-Visível

Os espectros UV-Vis por refletância difusa dos catalisadores de cério após calcinação, medidos na faixa de 200-800 nm, são mostrados na FIGURA 50. Observa-se que os materiais nos quais foram incorporados íons cério exibem uma absorção predominantemente no UV.

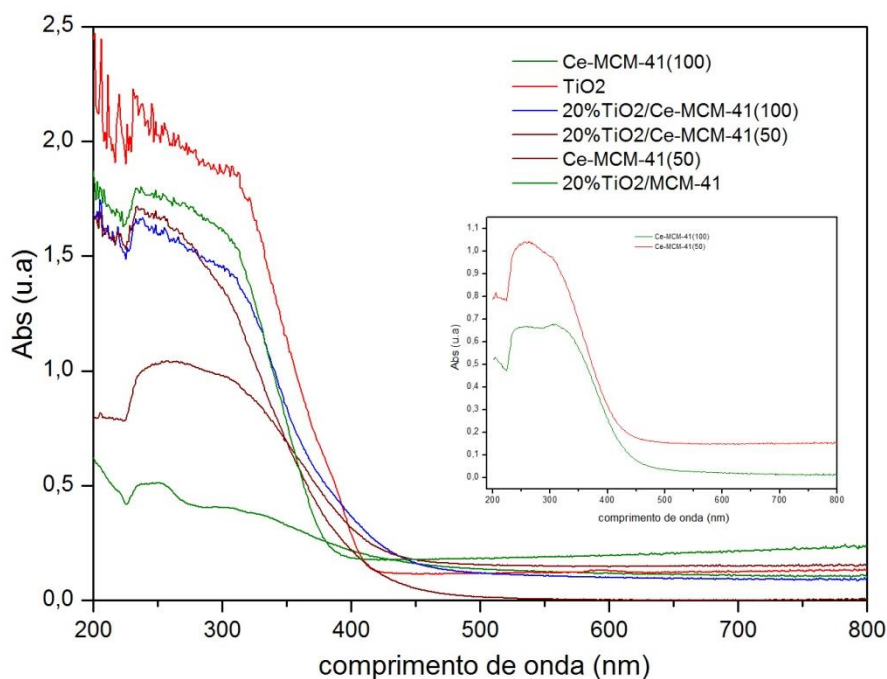


Figura 50: Espectro eletrônico por DRS-UV-Vis das peneiras moleculares Si/Ce=50 e 100 com e sem TiO₂

Na estrutura cristalina do CeO₂, os íons Ce⁴⁺ podem estar localizados em sítios tetra ou hexa-coordenados. A transição eletrônica do oxigênio para o cério hexa-coordenado demanda maior energia do que em transições de sítios tetra-coordenados. Por isso, bandas próximas a 260 e 365 nm no espectro UV-Vis podem corresponder a Ce⁴⁺ em sítios tetra e hexa-coordenados, respectivamente (GONZÁLEZ VARGAS et al., 2013).

Os espectros de Ce-MCM-41 para as amostras com razão molar Si/Ce 50 e 100 mostram apenas uma faixa larga de absorção em aproximadamente 260-270 nm, atribuída à transição eletrônica do cério para o oxigênio O²⁻→Ce⁴⁺. O resultado ainda sugere que a maior parte dos íons Ce(IV) no sólido está bem dispersa na rede da MCM-41 em ambiente tetracoordenado.

3.1.4 Cálculo Experimental da E_g

As FIGURAS 51a e 51b mostram os resultados de modelagem idêntica à aplicada aos catalisadores de cromo. Os valores de n , obtidos pelo coeficiente angular do gráfico de $\ln[F(R)hv]$ versus $\ln(hv-E_g)$, para 20% TiO₂/Ce-MCM41(50) e 20% TiO₂/Ce-MCM41(100) foram 2,03 e 2,17, respectivamente, sugerindo que no material ocorre transição eletrônica indireta.

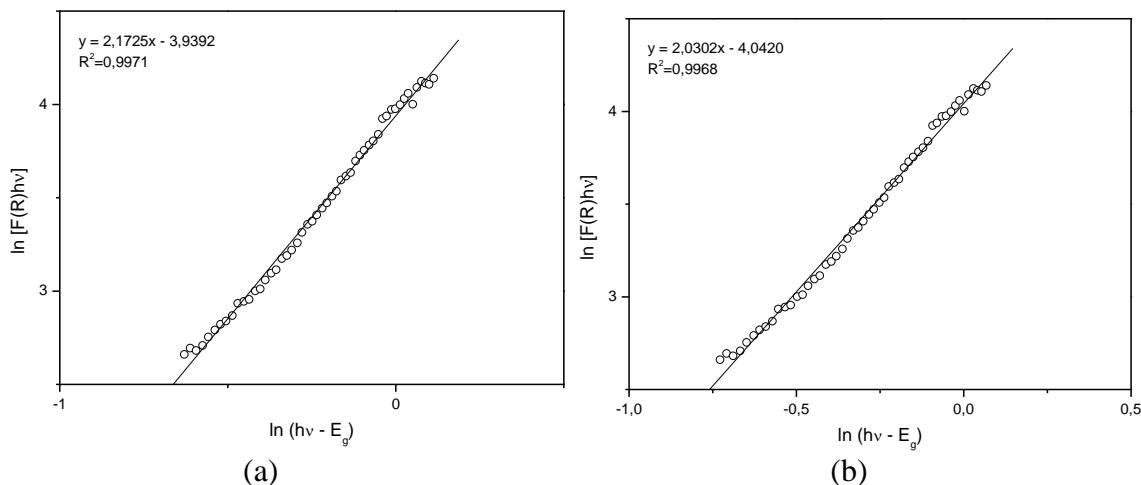


Figura 51: Gráficos de $\ln[F(R)hv]$ versus $\ln(hv - E_g)$ para os fotocatalisadores (a)20%TiO₂/Ce-MCM-41(100) e (b)20%TiO₂/Ce-MCM-41(50)

Os valores de energia de *bandgap* para as peneiras moleculares substituídas com cério foram avaliados e os resultados estão mostrados nas FIGURAS 52a e 52b:

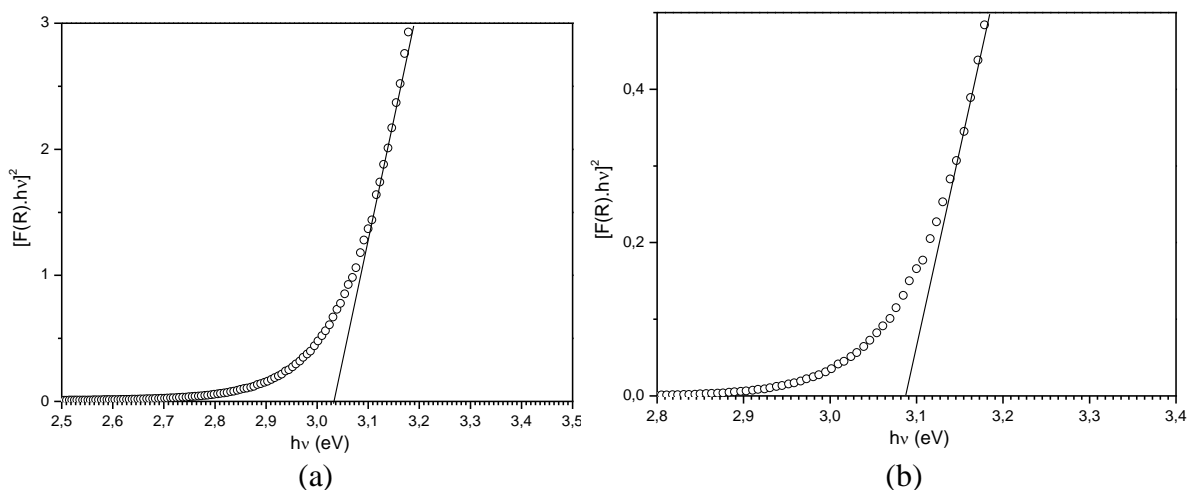


Figura 52: Gráficos de Tauc para os fotocatalisadores (a) 20%TiO₂/Ce-MCM-41(100) e (b) 20%TiO₂/Ce-MCM-41(50)

A TABELA 13 resume as propriedades ópticas dos catalisadores de cério. O valor de E_g , encontrado para os materiais quando o termo $[F(R)hv]^n$ tendeu para zero, estão próximos do valor registrado na literatura para o CeO₂. O CeO₂, assim como o TiO₂, também é um semiconductor, com uma energia de *bandgap* de 2,94 eV, a qual possibilita a sua ativação fotônica em comprimentos de onda menos energéticos, próximos à região do espectro visível (MARTINS, 2007).

Tabela 13: Energia de *bandgap* e o correspondente valor de *n* para os fotocatalisadores de cério, obtidos através do espectro UV-Vis

Material	<i>n</i>	$E_g(ind)$
20%TiO ₂ /Ce-MCM-41(100)	2,17	3,03
20%TiO ₂ /Ce-MCM-41(50)	2,03	3,08
TiO ₂ (Degussa-P25)	2,09	3,14

3.1.5 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR das amostras Ce-MCM-41 nas razões molares Si/Ce=50 e 100 estão mostrados na FIGURA 53. A banda de vibração assimétrica Si–O–Si presente nas amostras de Ce-MCM-41 foi observada próximo a 1070 cm⁻¹. Esta banda se desloca para valores menores de número de onda com o aumento do teor de cério nas amostras. Este deslocamento já foi observado em outros trabalhos e está relacionado com a mudança de tamanho de um raio menor, o do silício, para um maior, o do Ce⁴⁺, indicando uma possível incorporação do metal na rede da MCM-41 (YAO, 2006). Todas as bandas encontradas estão descritas na TABELA 14.

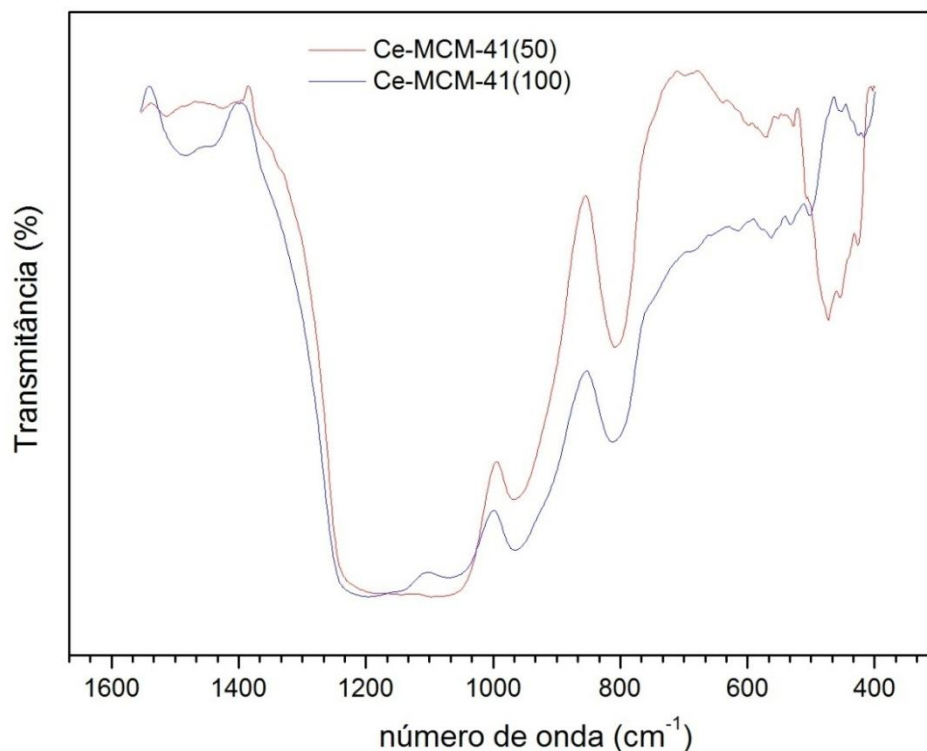


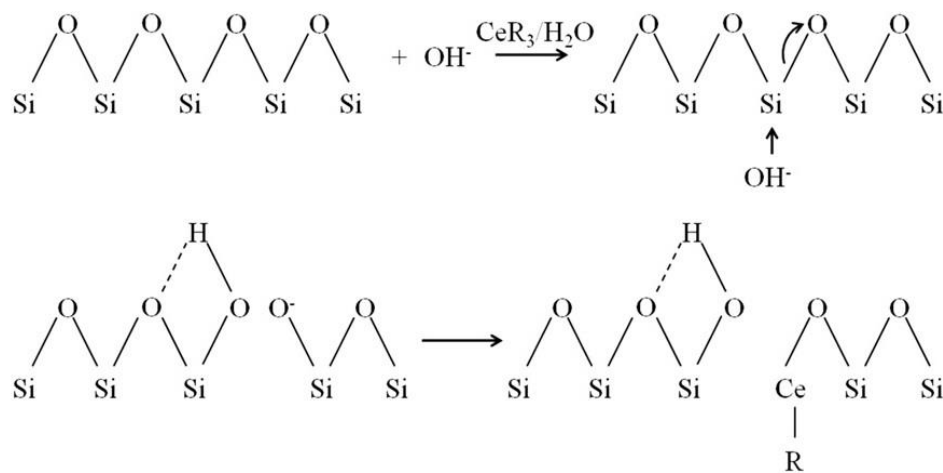
Figura 53: Espectro vibracional das amostras de Ce-MCM(50) e Ce-MCM(100)

Em todas as amostras analisadas foi verificada uma banda próxima a 960 cm^{-1} . Esta banda, no nosso trabalho, está associada à vibração Si–O em grupos silanóis ($\nu\text{Si-OH}$) e já foi relatada em outros trabalhos com MCM-41 (SCHWARZ et al., 1995). Porém, alguns trabalhos inferem que esta banda pode ser atribuída a uma vibração $\nu_{\text{as}}\text{Si-O-Ce}$. Trabalhos anteriores relataram que o aumento na intensidade desta banda com o aumento do teor de Ce, como observado neste estudo, constitui uma evidência da incorporação do metal à rede da MCM-41 (LAHA et al., 2002).

Tabela 14: Número de onda correspondente à absorção no infravermelho e a respectiva atribuição para catalisadores de cério

Número de onda (cm^{-1})	Atribuição	Referência
964	$\nu_{\text{as}}\text{Si-O-Ce}$ e/ou $\nu\text{Si-OH}$	LAHA et al. (2002) e CORMA et al. (1994)
807	$\nu_{\text{s}}\text{Si-O-Si}$	ALBA et al. (1996)
464	$\delta\text{Si-O-Si}$	ALBA et al. (1996)
1000 – 1300	$\nu_{\text{as}}\text{Si-O-Si}$	ALBA et al. (1996)

González-Vargas et al. (2013) sugerem um mecanismo para a incorporação isomórfica numa síntese utilizando o método hidrotérmico. Neste caso, a presença do heteroátomo faz com que a ligação Si–O–Si se quebre, causando o colapso da estrutura da MCM-41, com reflexo na diminuição de área específica e aumento no diâmetro do poro. Esta observação foi confirmada pelos pesquisadores, através do monitoramento da síntese por ^{29}Si -MAS-RMN, que revela a troca dos grupos siloxanos e silanóis, indicando a incorporação do cério na estrutura, conforme o ESQUEMA 6.



Esquema 6: Mecanismo de formação da peneira molecular Ce-MCM-41, segundo González Vargas et al. (2013). R representa grupos NO_3^-

4.1 CARACTERIZAÇÕES DE PENEIRAS MOLECULARES TIPO Mo-MCM-41

O molibdênio (Mo) é um metal de transição, com configuração eletrônica [Kr] $5s^1 4d^5$. O molibdênio possui vários estados de oxidação, sendo os mais estáveis +4 e +6. A química e os compostos deste elemento demonstram mais similaridade com os do tungstênio do que com os do cromo. Um exemplo é a instabilidade dos compostos de molibdênio (III) e tungstênio (III), comparados à estabilidade dos compostos de cromo (III). O maior estado de oxidação é comum no óxido de molibdênio, MoO_3 , ao passo que o composto sulfurado normal é o dissulfeto de molibdênio, MoS_2 (LEE, 1999). Recentemente, a realização de cálculos teóricos e a pesquisa experimental demonstraram que o MoS_2 poderia ser um bom co-catalisador alternativo para produção fotocatalítica de hidrogênio (JARAMILLO et al., 2007; HINNEMANN et al., 2005; FRAME e OSTERLOH, 2010). MoS_2 foi utilizado como co-catalisador para CdS e TiO_2 , que apresentaram alta atividade fotocatalítica para a produção de H_2 ou fotodegradação de compostos orgânicos (FRAME e OSTERLOH, 2010; HU et al., 2010).

4.1.1 Isotermas de Adsorção-Dessorção de N_2

As FIGURAS 54 e 55 mostram o perfil das isotermas das peneiras moleculares sintetizadas com o heteroátomo e calcinadas. As isotermas para os materiais impregnados com TiO_2 apresentam perfil semelhante ao das respectivas isotermas dos suportes colocadas aqui, e, portanto, foram dispostas no ANEXO A.

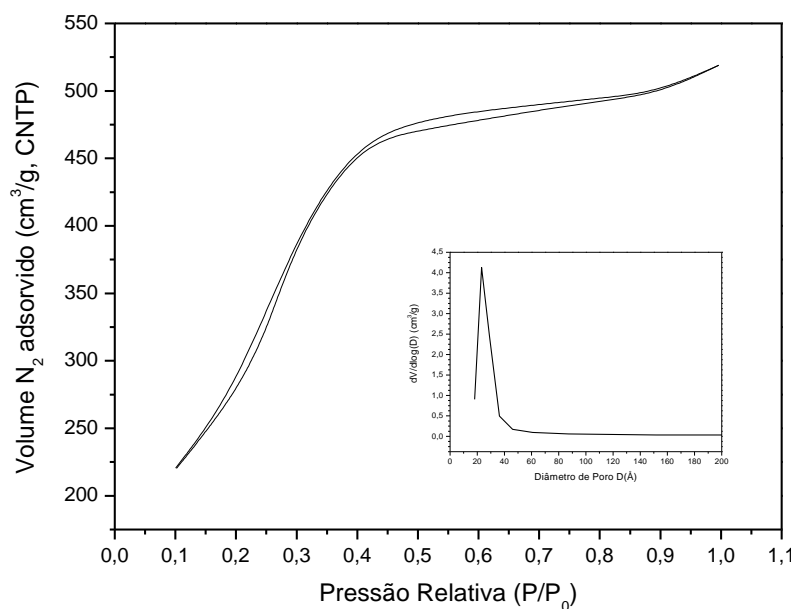


Figura 54: Isoterma de adsorção-dessorção de N_2 a 77 K e distribuição de tamanho de poro para Mo-MCM-41(100) calcinada

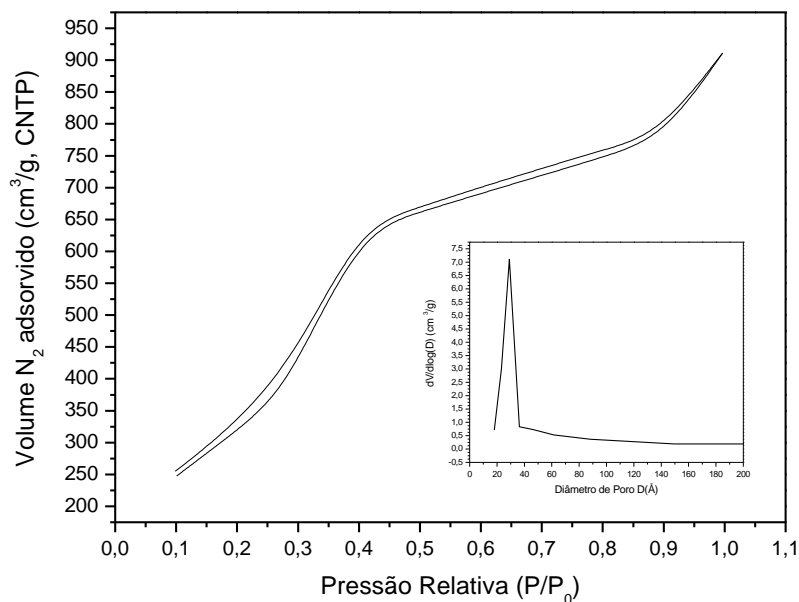


Figura 55: Isoterma de adsorção-dessorção de N_2 a 77 K e distribuição de tamanho de poro para Mo-MCM-41(50) calcinada

As isotermas de N_2 de todas as peneiras moleculares sintetizadas e calcinadas são do tipo IV, características de materiais mesoporosos. As isotermas obtidas para as peneiras moleculares de molibdênio exibiram os três estágios bem característicos de materiais mesoporosos hexagonais, do mesmo modo que o descrito para as outras peneiras com heteroátomos.

Para os materiais de Mo, observa-se a formação de histerese do tipo H3, em $0,10 < P/P_0 < 1,0$. Como foi discutido em outras peneiras com heteroátomos, esta histerese está associada à formação de poros maiores que os mesoporos, em virtude de uma possível desorganização na estrutura da MCM-41, pelo deslocamento do Si e a entrada de íons Mo^{6+} na rede dos silicatos. Como mostrado na TABELA 8, o diâmetro do Mo^{6+} é muito maior do que o do Si^{4+} ; quando o íon Si^{4+} é substituído por Mo^{6+} na rede do sólido, o comprimento da ligação Mo–O–Si é claramente diferente do da ligação Si–O–Si e isso pode criar defeitos na estrutura e pequenas tensões nas ligações dentro da rede.

A TABELA 15 resume os parâmetros texturais dos suportes de molibdênio e as amostras impregnadas com TiO_2 :

Tabela 15: Características texturais do “catalisador alvo” e dos demais materiais de referência

Amostra	Área _{BET} (m ² /g)	Diâmetro Poro* (Å) (<i>D</i> _{BJH})	Volume Poro* (cm ³ /g) (BJH)
Mo-MCM-41(100)	1076	23	0,88
20% TiO ₂ /Mo-MCM-41(100)	1001	23	0,75
Mo-MCM-41(50)	1319	29	1,62
20% TiO ₂ /Mo-MCM-41(50)	966	12	0,68
20% TiO ₂ /MCM-41	847	15	1,90
Si-MCM-41	1112	29	2,39
TiO ₂ (Degussa-P25)	52	n.a**	n.a**

* Valores obtidos pelo modelo BJH, calculados através do ramo de dessorção da isoterma de fisissorção de nitrogênio

** n.a: não se aplica (material não poroso – testado pelo gráfico *t*)

Na amostra Si-MCM-41, a área é de 1112 m²/g, enquanto que Mo-MCM-41(100) e Mo-MCM-41(50) apresentam áreas de 1076 e 1319 m²/g, respectivamente. O aumento na área específica para a última amostra será justificado nas análises de difratometria de raios X, cuja discussão está logo abaixo, e se deve a uma melhor formação da estrutura da MCM-41.

Observou-se também que houve uma diminuição da área específica, tamanho e volume de poros para todas as amostras sintetizadas, após a impregnação com TiO_2 , o que pode ser explicado com os mesmos argumentos utilizados anteriormente, quando se discutiu as características texturais das peneiras moleculares com cromo.

4.1.2 Difractometria de Raios X (DRX)

Os suportes com molibdênio, sintetizados pelo método descrito no procedimento, têm seus resultados de difratometria de raios X para 2θ entre 1° e 10° apresentados na FIGURA 56.

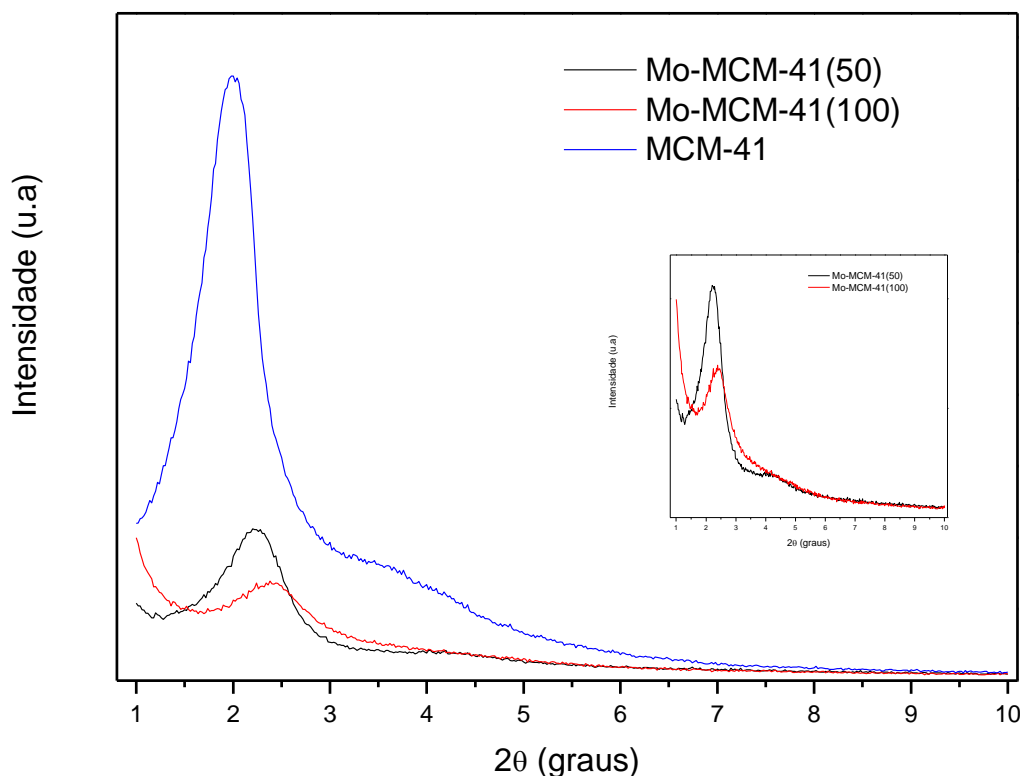


Figura 56: Difratogramas das peneiras moleculares calcinadas do tipo Mo-MCM-41 com Si/Mo=50 e 100

Como observado no *inset* da FIGURA 56, a reflexão no plano (100) aparece bem resolvida nos suportes de molibdênio com menor razão Si/Mo, sendo baixa a intensidade das reflexões (110) e (200) para o mesmo material. Para a peneira molecular com menor teor de molibdênio (Si/Mo = 100), a reflexão no plano (100) apresenta intensidade menor que a da Mo-MCM-41(50). Em ambos os casos, a intensidade desta banda foi bem inferior à da MCM-41 sem heteroátomo. Estes resultados indicam a formação dos canais hexagonais na MCM-41, porém com sugestão de colapso parcial da estrutura em função da substituição com molibdênio na rede de silicatos. O valor da distância interplanar (d_{100}), dada pela equação de Bragg, utilizando-se a reflexão (100) para as amostras MCM-41, Mo-MCM-41(100) e Mo-MCM-41(50) foi: 44,2 Å, 37,1 Å e 40,2 Å, respectivamente. O parâmetro de rede a_0 (calculado por $2d_{100}/\sqrt{3}$) para MCM-41, Mo-MCM-

41(100) e Mo-MCM-41(50) foi: 51,0 Å, 42,9 Å e 46,4 Å, respectivamente. O aumento no valor do parâmetro de rede com o teor de molibdênio indica substituição isomórfica na estrutura da MCM-41 (KUMAR RANA e VISWANATHA, 1998; HIGASHIMOTO et al., 2005). Assim como observado nos materiais de cromo, o aumento no parâmetro de rede está provavelmente relacionado à diferença de tamanho entre Mo^{6+} e Si^{4+} , conforme mostrado na TABELA 8.

A FIGURA 57 mostra os difratogramas medidos no intervalo $80^\circ \geq 2\theta \geq 20^\circ$ para os materiais sintetizados com a presença de heteroátomo.

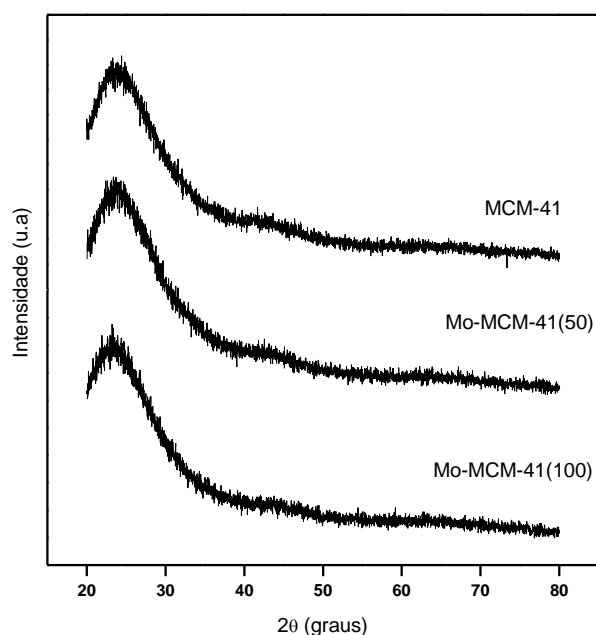


Figura 57: Difratogramas das peneiras moleculares calcinadas do tipo Mo-MCM-41 com Si/Mo=50 e 100

As peneiras moleculares mesoporosas com molibdênio antes da impregnação, Mo-MCM-41(50) e Mo-MCM-41(100), mostram somente um sinal largo em torno de 23° , característico de SiO_2 amorfa, e nenhuma evidência de formação de *clusters* de óxidos de molibdênio nas paredes. Isto indica que o íon metálico se encontra incorporado na rede da MCM-41, e/ou ligado na superfície amorfa, e/ou o óxido apresenta-se altamente disperso no material.

A FIGURA 58 mostra o padrão de difração das peneiras moleculares de molibdênio após impregnação e recalcinação a 450°C .

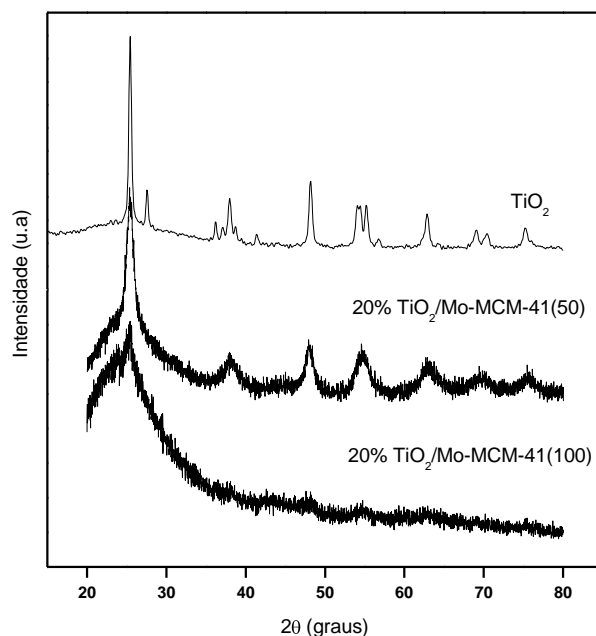


Figura 58: Difratogramas das peneiras moleculares Mo-MCM-41 com Si/Mo=50 e 100 após impregnação com 20% de TiO₂

Observa-se a formação de TiO₂ anatásio em 20% TiO₂/Mo-MCM-41(50) e 20% TiO₂/Mo-MCM-41(100), evidenciada pela reflexão (101), em $2\theta \sim 25,5^\circ$. Além desta, reflexões características de anatásio em $38,0^\circ$, $48,20^\circ$, $55,20^\circ$, $62,80^\circ$ e 75° também são observadas na amostra 20% TiO₂/Mo-MCM-41(50). Observa-se também a formação da fase rutilo, comprovada pelas reflexões em $2\theta = 54,1^\circ$ e $\sim 70^\circ$ nesta mesma amostra. No difratograma da amostra 20% TiO₂/Mo-MCM-41(100), com exceção do pico em $2\theta \sim 25,5^\circ$, outras reflexões não estão bem claras como na amostra anterior. Isto indica baixa cristalinidade do TiO₂ após impregnação, o que sugere que o óxido estaria altamente disperso, formando pequenos cristalitos.

4.1.3 Espectroscopia de Refletância Difusa (DRS) na Região UV-Visível.

Os espectros UV-Vis por refletância difusa dos catalisadores de molibdênio após calcinação, medidos na faixa de 200-800 nm, são mostrados na FIGURA 59. Observa-se que, ao contrário das peneiras substituídas com cromo, os catalisadores de molibdênio apresentam pouca absorção de luz visível, predominando a região do UV.

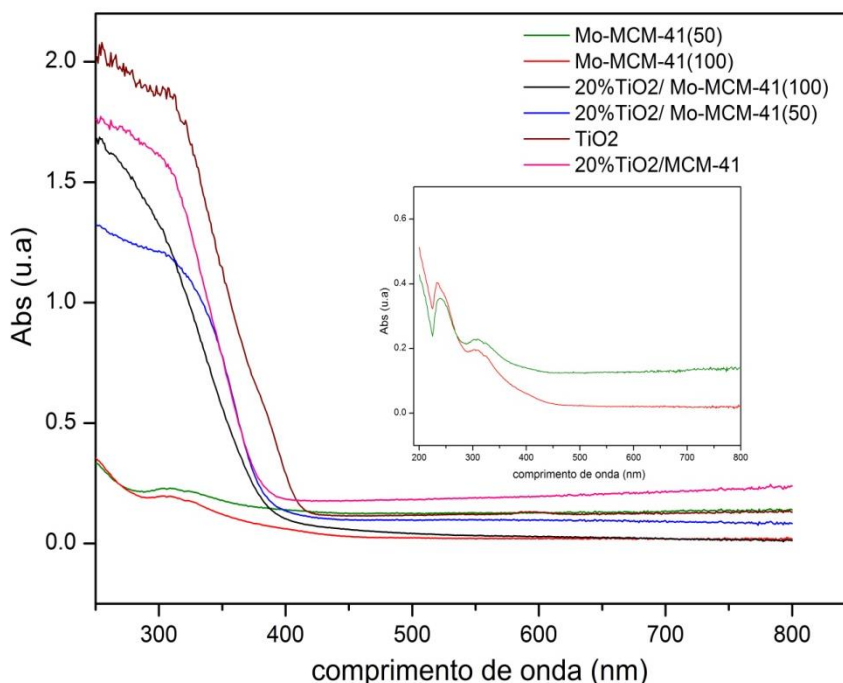


Figura 59: Espectro eletrônico de DRS-UV-Vis das peneiras moleculares Si/Mo=50 e 100, com e sem TiO₂

No *inset* da FIGURA 59, podemos observar o perfil de absorção das peneiras moleculares Mo-MCM-41(100) e Mo-MCM-41(50), antes de serem impregnadas com TiO₂. Estas amostras apresentam bandas em 240 nm e 310 nm, que são associadas à transferência de carga O(2p)→Mo⁶⁺(3d⁰). A absorvância em 310 nm aumenta com o incremento da quantidade de Mo. As amostras não apresentaram absorção para comprimentos de ondas maiores que 340 nm, devido à presença de MoO₃, indicando que o heteroátomo substituiu o silício na rede na forma de molibdatos monoméricos (MoO₄²⁻) tetraedricamente coordenados (HIGASHIMOTO et al., 2005). A não formação do óxido de molibdênio também foi verificada na análise de DRX.

4.1.4 Cálculo Experimental da E_g

As FIGURAS 60a e 60b mostram os resultados de modelagem idêntica à aplicada aos outros materiais citados anteriormente, porém, agora, de molibdênio. Os valores de n obtidos pelo coeficiente angular do gráfico de $\ln[F(R)hv]$ versus $\ln(hv-E_g)$ para 20%TiO₂/Mo-MCM41(100) e

para 20%TiO₂/Mo-MCM41(50) foram 2,04 e 2,14, sugerindo que no material ocorre transição indireta.

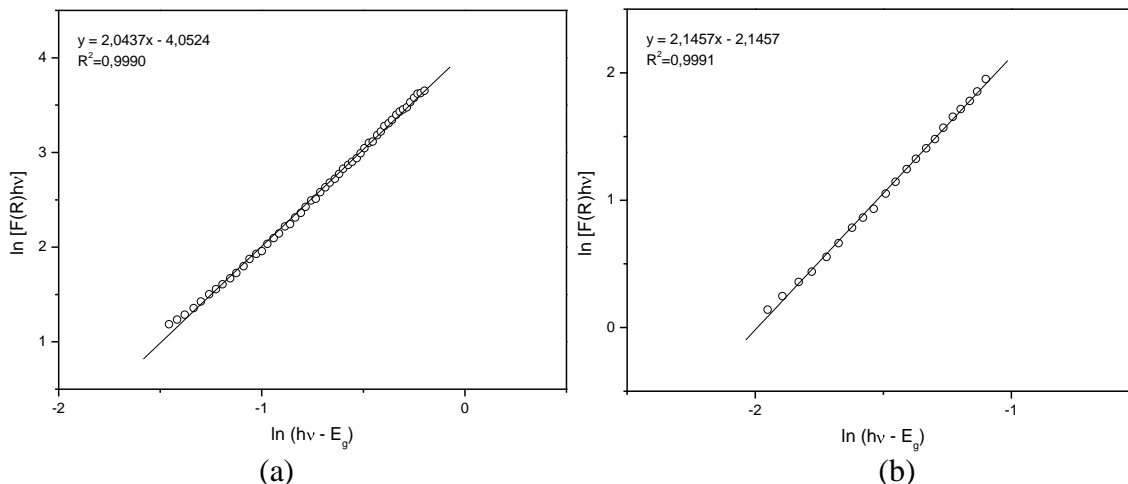


Figura 60: Gráficos de $\ln[F(R)hv]$ versus $\ln(hv - E_g)$ para o fotocatalisador (a) 20% TiO₂/Mo-MCM-41(100) e (b) 20% TiO₂/Mo-MCM-41(50)

Os valores de energia de *bandgap* para as peneiras moleculares substituídas com molibdênio foram avaliados e os resultados estão mostrados nas FIGURAS 61a e 61b:

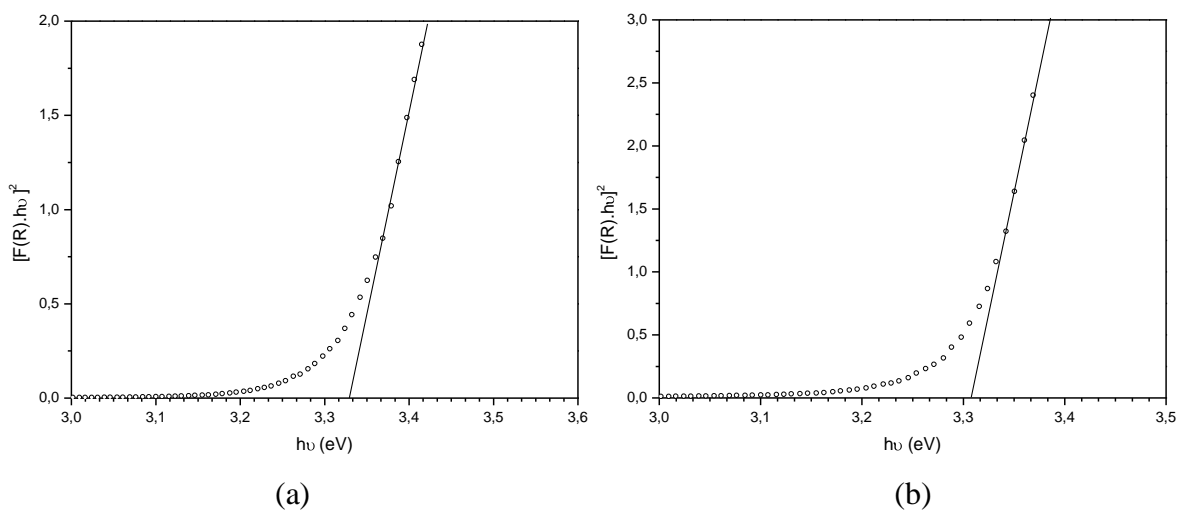


Figura 61: Gráficos de Tauc para os fotocatalisadores (a) 20% TiO₂/Mo-MCM-41(100) e (b) 20% TiO₂/Mo-MCM-41(50)

A TABELA 16 resume as propriedades ópticas dos catalisadores de molibdênio. O *bandgap* encontrado para os materiais quando o termo $[F(R)hv]^n$ tendeu a zero foi próximo a 3,3 eV. Zhao

et al. (2003) estudaram as propriedades ópticas de lamelas de MoO₃ e encontraram um valor de E_g , utilizando a mesma metodologia deste trabalho, em torno de 3,05 eV. O valor encontrado para os fotocatalisadores 20% TiO₂/Mo-MCM-41(100) e 20% TiO₂/Mo-MCM-41(50) foram ligeiramente maiores, provavelmente em função da contribuição do *bandgap* do TiO₂ que se encontra na superfície dos materiais.

Tabela 16: Energia de *bandgap* (eV) e o correspondente valor de n para os fotocatalisadores de molibdênio, obtidos através do espectro UV-Vis

Material	n	$E_{g(ind)}$
20% TiO ₂ /Mo-MCM-41(100)	2,04	3,33
20% TiO ₂ /Mo-MCM-41(50)	2,14	3,30
TiO ₂ (Degussa-P25)	2,09	3,14

4.1.5 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR das amostras Mo-MCM-41 nas razões molares Si/Mo=50 e 100 estão mostrados na FIGURA 62. A banda de vibração assimétrica Si–O–Si presente nas amostras de Mo-MCM-41 foi observada próximo a 1070 cm⁻¹. Todas as bandas encontradas estão descritas na TABELA 17.

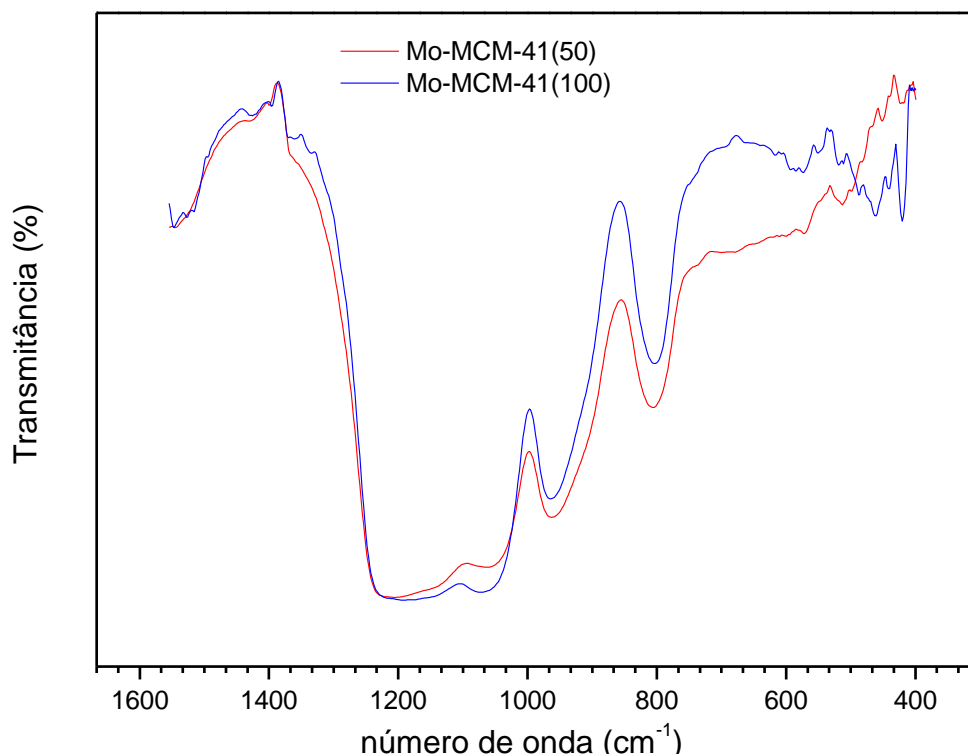


Figura 62: Espectro vibracional das amostras de Mo-MCM(50) e Mo-MCM(100)

Em todas as amostras analisadas, foi verificada uma banda próxima a 960 cm^{-1} . Esta banda, no nosso trabalho, está associada à vibração Si–O em grupos silanóis ($\nu\text{Si–OH}$) e já foi relatada em outros trabalhos com MCM-41 (ALBA et al., 1996). Porém, alguns trabalhos inferem que esta banda pode ser atribuída a uma vibração $\nu_{\text{as}}\text{Si–O–Mo}$ (KUMAR RANA e VISWANATHAN, 1998). Observa-se que esta banda diminui de intensidade com o aumento do teor de molibdênio. Isto pode estar relacionado ao ancoramento de molibdênio na superfície das peneiras moleculares, através da perda de grupos OH por uma reação de esterificação, deixando duas ligações O=Mo(VI) fora da rede, similar ao que ocorre com as peneiras moleculares de cromo, discutidas anteriormente neste trabalho.

Tabela 17: Número de onda correspondente à absorção no infravermelho e a respectiva atribuição para catalisadores de molibdênio

Número de onda (cm^{-1})	Atribuição	Referência
963	$\nu_{\text{as}}\text{Si–O–Mo}$ e/ou $\nu\text{Si–OH}$	KUMAR RANA e VISWANATHAN (1998)
463	$\nu_{\text{s}}\text{Si–O–Si}$	ALBA et al. (1996)
804	$\delta\text{Si–O–Si}$	ALBA et al. (1996)
1000 – 1300	$\nu_{\text{as}}\text{Si–O–Si}$	ALBA et al. (1996)

5.1 CARACTERIZAÇÕES DE PENEIRAS MOLECULARES TIPO Nb-MCM-41

O nióbio, Nb, cuja configuração eletrônica é $[\text{Kr}] 4d^4$, é um metal de transição. Na tabela periódica, localiza-se no 5º período, grupo 5, bloco d. O elemento, que é pouco abundante na crosta terrestre, não é encontrado na forma elementar, mas em minerais, principalmente na piroclorita e columbita, sendo a primeira sua principal fonte comercial. A maior parte do metal em circulação no mundo é proveniente de jazidas de minérios localizadas no Brasil e no Canadá. Com relação ao Brasil, o país produz mais de 95% do metal consumido e tem aproximadamente 98% da reserva mundial. A maior parte do metal minerado no Brasil (~ 95%) é exportada, principalmente para os países da União Europeia, EUA, China e Japão (DNPM, 2008). É relevante comentar que, devido ao fato de o Brasil ser o responsável por quase todo o nióbio consumido no mundo, novas aplicações para o elemento são bem-vindas e todos os esforços nesse sentido devem ser realizados. Não obstante, para prosseguirmos evoluindo tecnologicamente, torna-se necessário o desenvolvimento de novos materiais e, conseqüentemente, a demanda pelo metal deverá aumentar.

A partir da década de 90, os materiais contendo nióbio ganharam espaço também nas pesquisas em catálise heterogênea, após a publicação de trabalhos que demonstraram um aumento considerável da atividade catalítica, seletividade e estabilidade química de catalisadores tradicionais quando pequenas quantidades de nióbio eram adicionadas a eles. Desde então, houve um crescente interesse na aplicação desses materiais, em especial os óxidos de nióbio, como fase ativa ou suporte (TANABE, 1990; ZIOLEK, 2003).

O óxido de nióbio (Nb_2O_5), material muito utilizado em catálise, apresenta ampla possibilidade de modificação. A variação de estrutura e a combinação com outros óxidos resultam em propriedades únicas, descritas amplamente na literatura como catalisadores de diversas reações químicas (ZIOLEK, 2003). Pode-se destacar, dentre elas, as reações que ocorrem devido à fotoexcitação de alguns compostos semicondutores de nióbio que, dispersos em soluções ou em misturas de gases, promovem reações simultâneas de oxidação e redução das espécies no meio. Tais reações podem levar à oxidação seletiva em processos como a foto-oxidação de compostos orgânicos e da água (*water splitting*), para a geração de hidrogênio molecular, ou à completa degradação de substratos orgânicos (poluentes) presentes no meio (LINSEBIGLER et al., 1995).

Linhas de pesquisas envolvendo a aplicação de semicondutores em processos de fotocatalise heterogênea têm sido desenvolvidas continuamente, com grande interesse em se

investigar alternativas ao TiO_2 , o semiconductor nanoestruturado mais utilizado (MOURÃO et al., 2009). Alguns óxidos de nióbio (Nb_xO_y) são semicondutores com valores de energia de banda proibida entre 3,1 a 4,0 eV, que, aliados a valores adequados de potencial redox para as bandas de valência e condução, tornam estes materiais potenciais candidatos para aplicações em fotocatalise heterogênea (TANAKA et al., 1993; PRADO et al., 2008). Vários estudos têm sido relatados na literatura sobre a obtenção de compostos de nióbio com diferentes estruturas e fases cristalinas (NOWAK e ZIOLEK, 1999).

5.1.1 Isotermas de Adsorção-Dessorção de N_2

As FIGURAS 63 e 64 mostram o perfil das isotermas das peneiras moleculares sintetizadas com os heteroátomos e calcinadas. As isotermas para os materiais impregnados com TiO_2 apresentam perfil semelhante ao das respectivas isotermas dos suportes colocadas aqui, e, portanto, foram dispostas no ANEXO A.

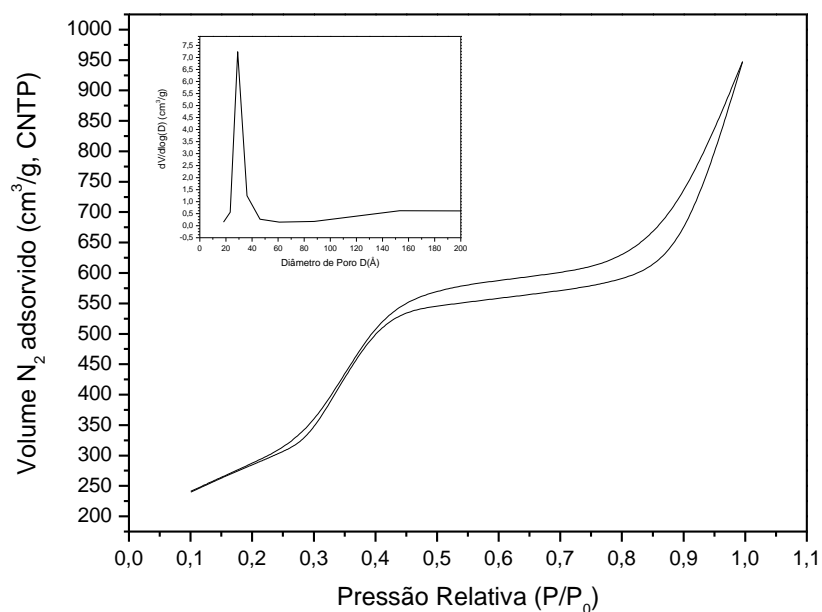


Figura 63: Isoterma de adsorção-dessorção de N_2 a 77 K e distribuição de tamanho de poro para Nb-MCM-41(100) calcinada

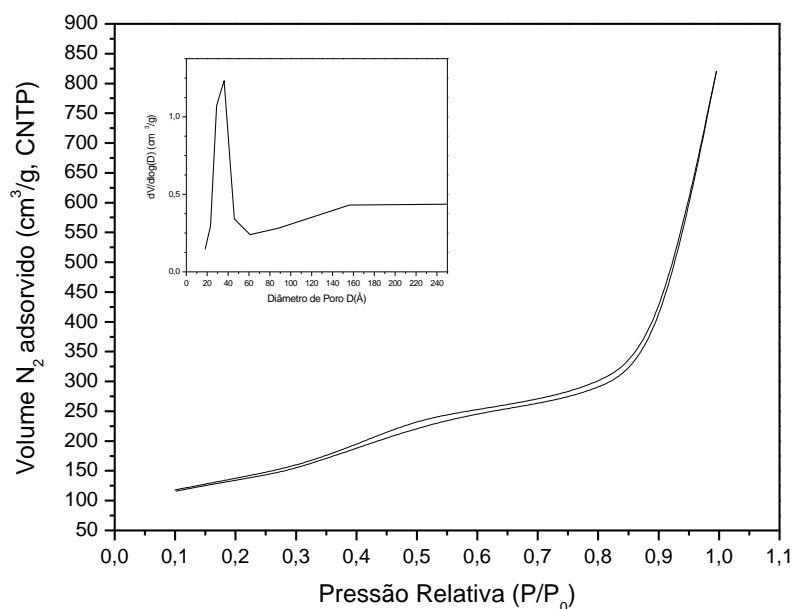


Figura 64: Isoterma de adsorção-dessorção de N_2 a 77 K e distribuição de tamanho de poro para Nb-MCM-41(50) calcinada

A isoterma de N_2 para a peneira molecular Nb-MCM-41(100) calcinada é do tipo IV, característica de materiais mesoporosos. Ainda, observa-se a formação de histerese do tipo H3 a $0,40 < P/P_0 < 1,0$. Conforme foi discutido em outras peneiras com heteroátomos, esta histerese está associada à formação de poros maiores que os mesoporos, em virtude de uma possível desorganização na estrutura da MCM-41, pelo deslocamento do Si e a entrada de íons Nb^{5+} na rede dos silicatos.

A isoterma de N_2 para a peneira molecular com razão atômica Si/Nb=50 apresenta forma que não corresponde plenamente às características de materiais mesoporosos. Apesar de se observar a formação de uma certa quantidade de mesoporos (conforme *inset* da FIGURA 64), a isoterma indica má formação da estrutura da MCM-41 com o aumento do teor de nióbio. Como mostrado na TABELA 8, o raio do Nb^{5+} é maior do que o do íon Si^{4+} ; quando o íon Si^{4+} é substituído por Nb^{5+} na rede do sólido, o comprimento da ligação Nb–O–Si é claramente diferente do da ligação Si–O–Si e isso pode criar defeitos na estrutura e tensões nas ligações dentro da rede. Além disso, a coordenação do Nb^{5+} durante a síntese (discussão a seguir) pode dificultar ainda mais a estabilização da estrutura e a regularidade da MCM-41.

A TABELA 18 resume os parâmetros texturais dos suportes com nióbio e das amostras impregnadas com TiO_2 :

Tabela 18: Características texturais do “catalisador alvo” e dos demais materiais de referência

Amostra	Área BET (m²/g)	Diâmetro Poro* (Å) (<i>D</i>_{BJH})	Volume Poro* (cm³/g) (BJH)
Nb-MCM-41(100)	1300	29	0,98
20% TiO ₂ /Nb-MCM-41(100)	840	18	0,45
Nb-MCM-41(50)	1019	18	0,39
20% TiO ₂ /Nb-MCM-41(50)	675	18	0,34
20% TiO ₂ /MCM-41	847	15	1,90
Si-MCM-41	1112	29	2,39
TiO ₂ (Degussa-P25)	52	n.a**	n.a**

* Valores obtidos pelo modelo BJH, calculados através do ramo de dessorção da isoterma de fisissorção de nitrogênio.

** n.a: não se aplica (material não poroso – testado pelo gráfico *t*)

Na amostra Si-MCM-41 a área é de 1112 m²/g, enquanto que Nb-MCM-41(100) e Nb-MCM-41(50) apresentam áreas de 1300 e 1019 m²/g, respectivamente. O aumento na área específica para a primeira amostra será justificada nas análises de difratometria de raios X, cuja discussão está logo abaixo, e se deve a uma melhor formação da estrutura da MCM-41.

Observou-se também que houve uma diminuição da área específica, tamanho e volume de poros para todas as amostras sintetizadas, após impregnação com TiO₂, segundo as mesmas razões apresentadas anteriormente, quando se discutiu as características texturais das peneiras moleculares com cromo.

5.1.2 Difratometria de Raios X (DRX)

Os suportes com nióbio, sintetizados pelo método descrito no procedimento, têm seus resultados de difratometria de raios X para 2θ entre 1° e 10° apresentados na FIGURA 65.

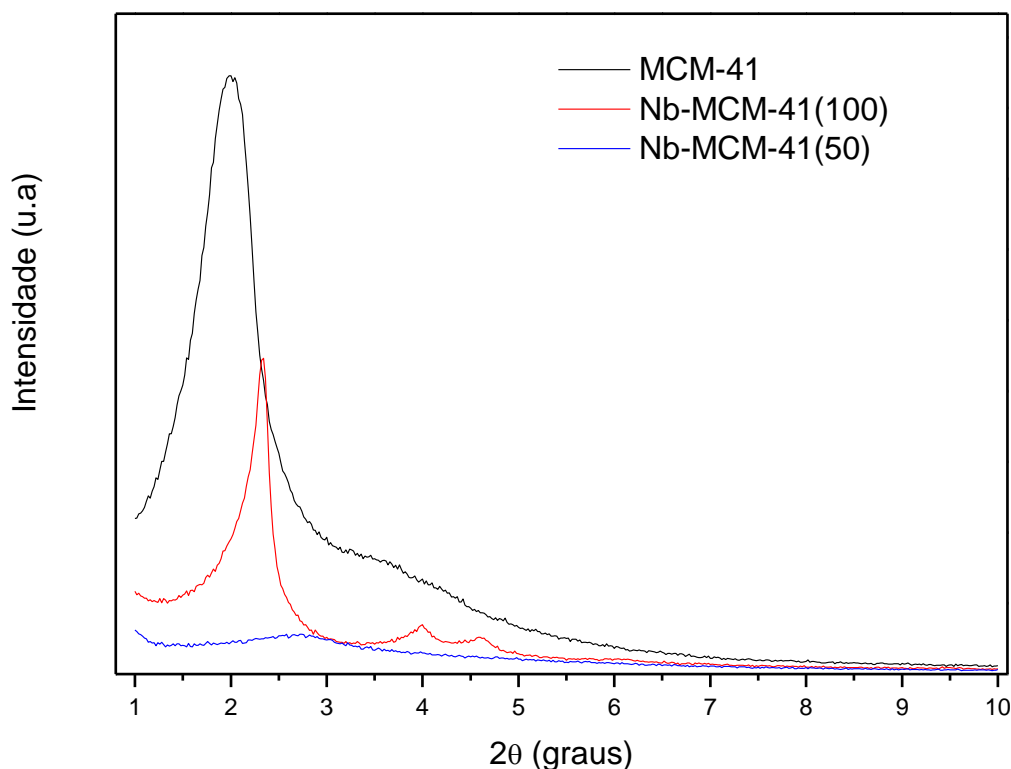


Figura 65: Difratogramas das peneiras moleculares calcinadas do tipo Nb-MCM-41 com Si/Nb=50, 100 e ∞

Como observado na FIGURA 65, as reflexões nos planos (100), (110) e (200) aparecem bem resolvidas no suporte com razão molar Si/Nb=100, indicando a formação dos canais hexagonais na MCM-41. No entanto, para o suporte com menor razão atômica Si/Nb, a estrutura da MCM-41 parece estar bastante desorganizada em virtude da presença de um teor maior de heteroátomo. Esta desorganização da estrutura pode estar relacionada à diferença de comprimento da ligação Nb–O em relação à Si–O, causada, principalmente, pelo contraste de tamanho entre Si^{4+} e Nb^{5+} , conforme mostrado na TABELA 8.

A FIGURA 66 mostra os difratogramas medidos no intervalo $80^\circ \geq 2\theta \geq 20^\circ$ para os materiais sintetizados com a presença de heteroátomo. As peneiras moleculares mesoporosas com nióbio antes da impregnação, Nb-MCM-41(50) e Nb-MCM-41(100), mostram somente um sinal largo em torno de 23° , característico de SiO_2 amorfa, e nenhuma evidência de formação de *clusters* de óxidos de nióbio, como, por exemplo, pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), dióxido de nióbio (NbO_2) e monóxido de nióbio (NbO), nas paredes das peneiras moleculares. Isto indica que o íon metálico se encontra incorporado na rede da MCM-41, e/ou ligado na superfície amorfa, e/ou o óxido apresenta-se altamente disperso no material.

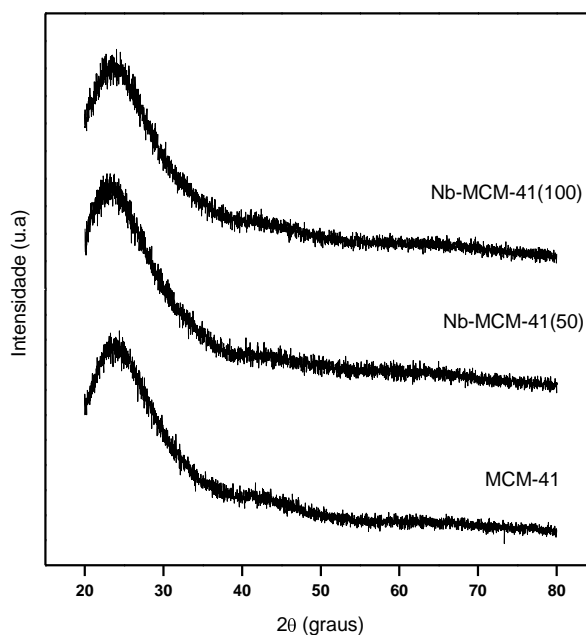


Figura 66: Difratogramas das peneiras moleculares Nb-MCM-41 com Si/Nb=50 e 100 antes da impregnação com TiO₂

A FIGURA 67 mostra o padrão de difração das peneiras moleculares com nióbio após impregnação e recalcinação a 450°C. Observa-se a formação de TiO₂ anatásio com alta cristalinidade em 20%TiO₂/Nb-MCM-41(50) e 20%TiO₂/Nb-MCM-41(100), evidenciada pela reflexão (101), em 2θ~25,5°. Além desta, reflexões características de anatásio em 38,0°, 48,20°, 55,20°, 62,80° e 75° também são observadas nas amostras. Observa-se também a formação da fase rutilo, comprovada pela reflexão em 2θ~70°.

Os difratogramas não mostram a formação de óxidos de nióbio nas amostras, após o procedimento de impregnação e recalcinação.

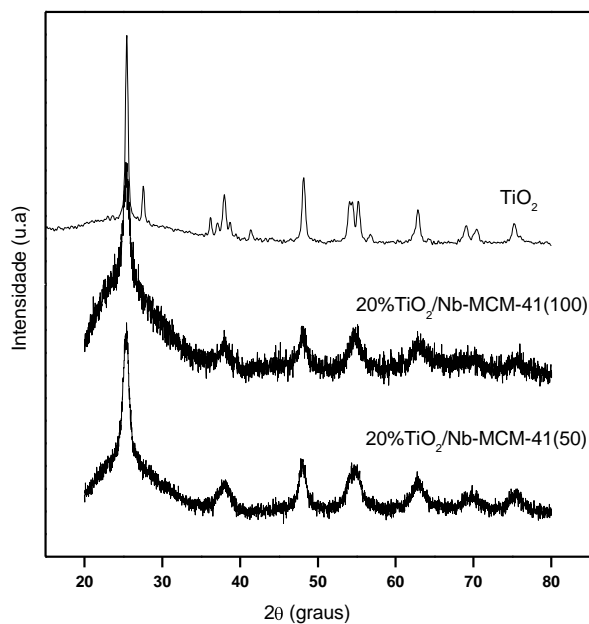


Figura 67: Difratogramas das peneiras moleculares Nb-MCM-41 com Si/Nb = 50 e 100 após impregnação com 20% de TiO₂

5.1.3 Espectroscopia de Refletância Difusa (DRS) na Região UV-Visível

Os espectros UV-Vis por refletância difusa dos catalisadores de nióbio após calcinação, medidos na faixa de 200-800 nm, são mostrados na FIGURA 68. Observa-se que os materiais nos quais foram incorporados íons nióbio exibem absorção predominantemente no UV.

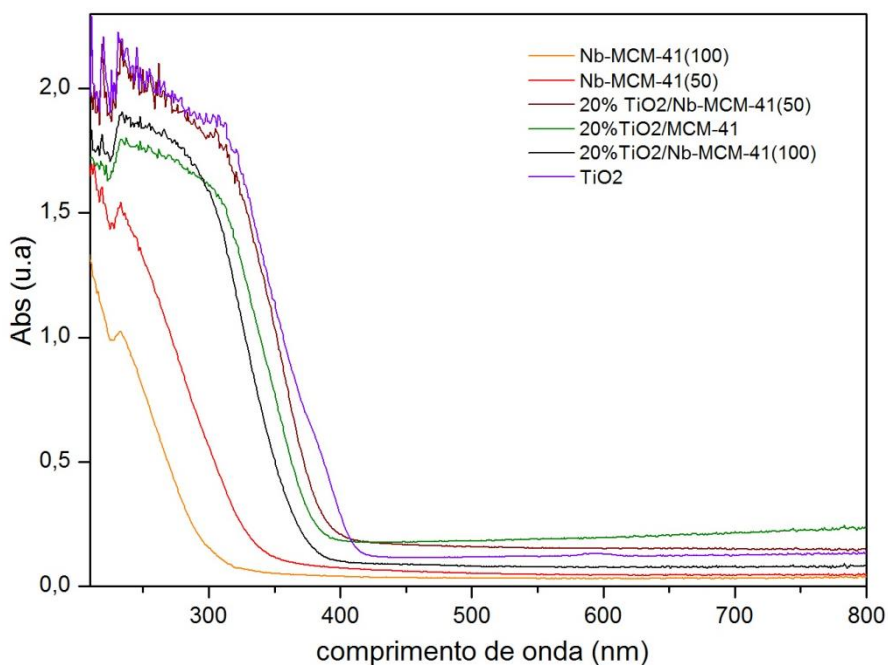
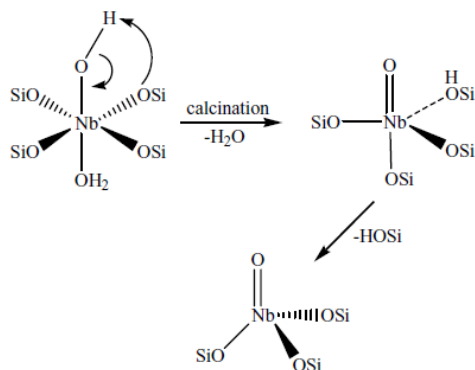


Figura 68: Espectro eletrônico por DRS-UV-Vis das peneiras moleculares Si/Nb=50 e 100 com e sem TiO₂

Os espectros das amostras Nb-MCM-41(50 e 100) após a calcinação exibem uma absorção iniciando em 290 nm e uma pequena banda em 235 nm. A banda em 235 nm é atribuída ao nióbio tetraedricamente ligado à MCM-41. Gallo et al. (2004) concluíram que o nióbio, na síntese, assume o estado de oxidação +5 e é incorporado na estrutura da peneira molecular com geometria octaédrica. A calcinação causa a desidratação da espécie e a formação do grupo Nb=O, que assume geometria tetraédrica, conforme ilustrado no ESQUEMA 7:



Esquema 7: Mudança de esfera de coordenação da ligação do nióbio durante a calcinação (GALLO et al., 2004)

5.1.4 Cálculo Experimental da E_g

As FIGURAS 69a e 69b mostram os resultados de modelagem idêntica à aplicada aos catalisadores anteriores, porém, agora, com os de nióbio. Os valores de n obtidos pelo coeficiente angular do gráfico de $\ln[F(R)hv]$ versus $\ln(hv - E_g)$ para 20%TiO₂/Nb-MCM41(50) e para 20%TiO₂/Nb-MCM41(100) foram 2,14 e 2,21, sugerindo que no material ocorre transição indireta.

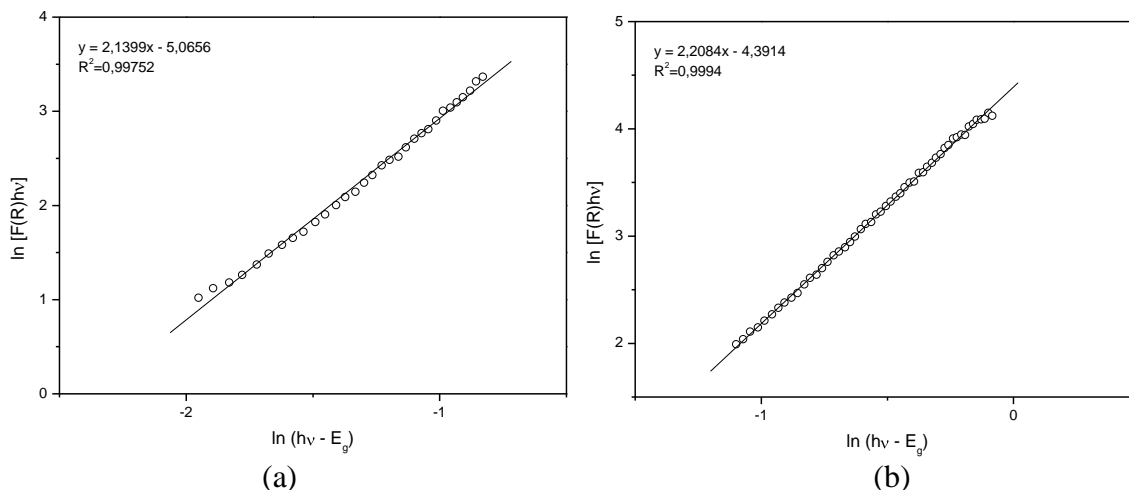


Figura 69: Gráficos de $\ln[F(R)hv]$ versus $\ln(hv - E_g)$ para o fotocatalisador (a) 20%TiO₂/Nb-MCM-41(50) e (b) 20%TiO₂/Nb-MCM-41(100)

Os valores de energia de *bandgap* para as peneiras moleculares substituídas com nióbio foram avaliados e os resultados estão mostrados nas FIGURAS 70a e 70b:

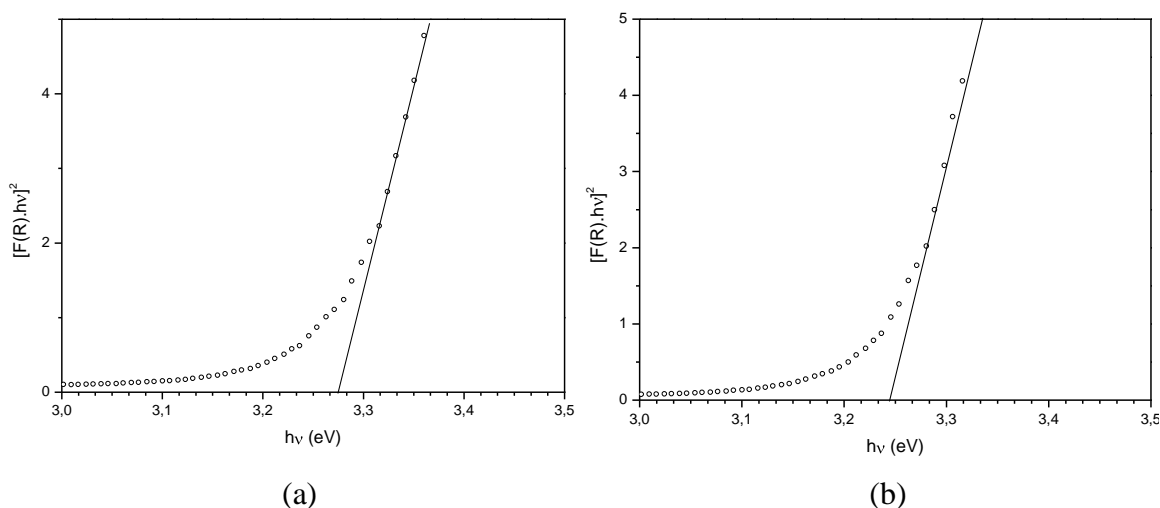


Figura 70: Gráficos de Tauc para o fotocatalisadores (a) 20%TiO₂/Nb-MCM-41(100) e (b) 20%TiO₂/Nb-MCM-41(50)

A TABELA 19 resume as propriedades ópticas dos catalisadores de nióbio. O valor de E_g encontrado para os materiais quando o termo $[F(R)hv]^n$ tendeu para zero estão próximos do valor registrado na literatura para o Nb_2O_5 . O pentóxido de nióbio é um semiconductor tipo "n", com E_g variando de 3,1 a 4,0 eV (LOPES et al., 2015).

Tabela 19: Energia de *Bandgap* (eV) e o correspondente valor de n para os fotocatalisadores de nióbio, obtidos através do espectro UV-Vis

Material	n	$E_g(ind)$
20%TiO ₂ /Nb-MCM-41(100)	2,21	3,27
20%TiO ₂ /Nb-MCM-41(50)	2,14	3,24
TiO ₂ (Degussa-P25)	2,09	3,14

5.1.5 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR das amostras Nb-MCM-41 nas razões molares Si/Nb=50 e 100 estão mostrados na FIGURA 71.

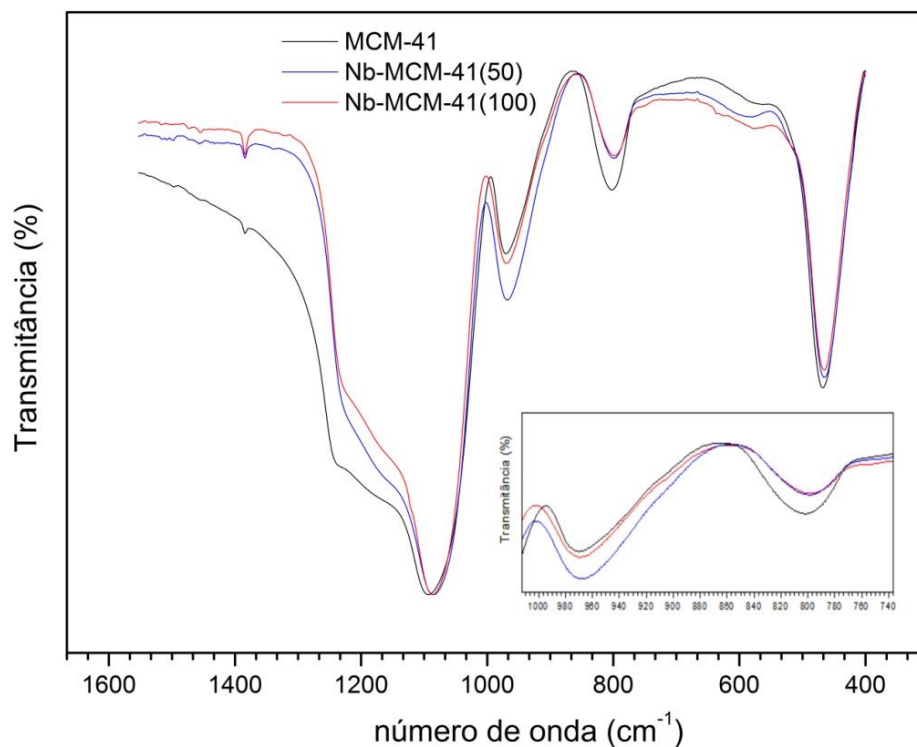


Figura 71: Espectro vibracional das amostras de Nb-MCM(50) e Nb-MCM(100)

Os resultados da análise por FTIR das peneiras moleculares se apresentaram condizentes com o relatado na literatura (CEDEÑO et al., 2003). De acordo com a FIGURA 71, foi identificado que, embora com algumas bandas com intensidades diferentes, todos os suportes preparados apresentaram bandas em regiões próximas de, 1050, 964, 800 e 470 cm^{-1} . Analisando o resultado dos espectros dos suportes, é possível identificar que todos apresentaram as bandas características dos estiramentos assimétricos e simétricos da estrutura Si–O–Si, em torno de 1050, 800 e 470 cm^{-1} , sendo esta última referente à estrutura tetraédrica TO_4 . A banda do espectro característica da incorporação de metais à estrutura da MCM-41 ($\sim 960 \text{ cm}^{-1}$) gera grande discussão, pois ela é identificada até mesmo nas peneiras moleculares sem metais em sua estrutura. Porém, alguns pesquisadores atribuem esta banda à substituição isomórfica de metais na estrutura da MCM-41, através da ligação M=O (NAVARRO et al., 1994). Conforme ocorre a substituição isomórfica do nióbio na estrutura da MCM-41, em tese deverá ocorrer uma diminuição das absorções referentes aos estiramentos da estrutura Si–O–Si. Desta forma, uma maneira de verificar a presença do nióbio na estrutura é comparando a diferença da absorção da banda próxima a 960 cm^{-1} com a absorção de alguma banda referente ao estiramento da rede do silicato, como a banda em torno de 800 cm^{-1} . No *inset* da FIGURA 81, pode-se observar esta comparação, em mesma escala, dos espectros dos suportes MCM-41, Nb-MCM-41(50) e Nb-MCM-41(100), com detalhe nas duas bandas de interesse, a 960 e 800 cm^{-1} . Na figura, vê-se que a intensidade da banda de silicato diminui, à medida que se acrescenta nióbio ao material, enquanto que a intensidade da banda próxima a 960 cm^{-1} aumenta. O resultado desta técnica mostra que o metal de interesse foi efetivamente incorporado à peneira molecular MCM-41.

6.1 CARACTERIZAÇÕES DE PENEIRAS MOLECULARES TIPO Zr-MCM-41

O Zircônio, Zr, é um metal de transição com configuração eletrônica $[\text{Kr}] 5s^2 4d^2$. Foi descoberto em 1789, pelo alemão Martin Heinrich Klaproth. O metal é um material branco acinzentado brilhante, muito resistente à corrosão. É mais leve que o aço, com uma dureza similar ao cobre. É um metal resistente frente a ácidos, porém pode se dissolver com ácido fluorídrico (HF), formando complexos com os fluoretos. Os seus estados de oxidação mais comuns são +2, +3 e +4. O zircônio não é encontrado na natureza como metal livre, porém forma numerosos minerais. A principal fonte de zircônio é o zircão (silicato de zircônio, ZrSiO_4), que se encontra em depósitos

na Austrália, Brasil, Índia, Rússia e Estados Unidos. O zircônio e o háfnio são encontrados no zircão, na proporção de 50 para 1, e é muito difícil separá-los. Também é encontrado em outros minerais, como na badeleyita (ZrO_2) (LEE, 1999).

O comportamento fotocatalítico do ZrO_2 , com um potencial *flat-band* altamente negativo ($E_{fb} = -1,0$ eV ENH, pH = 0) e alta energia de *bandgap* ($E_g = 5,0$ eV), é muito diferente do TiO_2 . Portanto, estes fotocatalisadores possuem uma baixa eficiência na formação de portadores de cargas que se transferem para superfícies para iniciar a decomposição de H_2O (LIU e WANG, 2002).

6.1.1 Isotermas de Adsorção-Dessorção de N_2

As FIGURAS 72 e 73 mostram o perfil das isotermas das peneiras moleculares sintetizadas com o heteroátomo e calcinadas. As isotermas dos materiais impregnados com TiO_2 apresentam perfil semelhante ao das respectivas isotermas dos suportes colocadas aqui, e, portanto, foram dispostas no ANEXO A. As isotermas de N_2 de todas as peneiras moleculares sintetizadas e calcinadas são do tipo IV, características de materiais mesoporosos.

As isotermas obtidas para as peneiras moleculares de zircônio exibiram os três estágios bem característicos de materiais mesoporosos hexagonais, do mesmo modo que o descrito para as outras peneiras com heteroátomos.

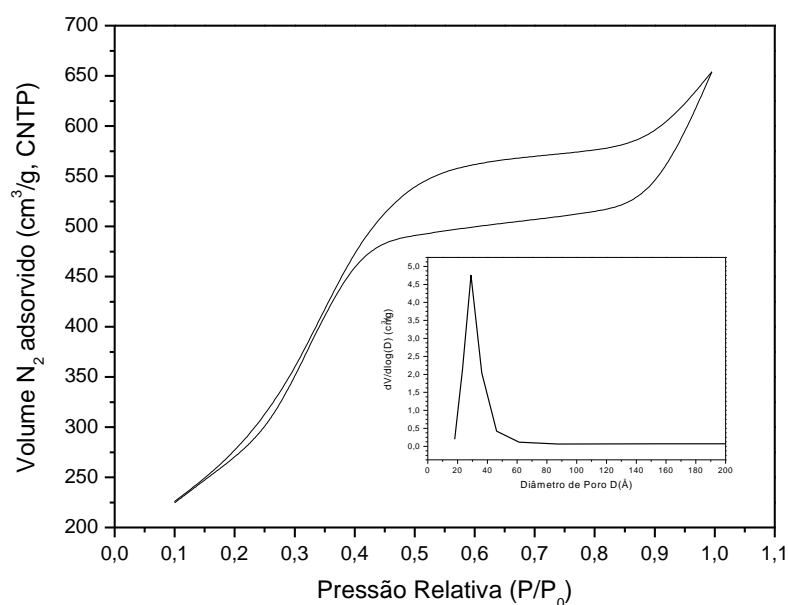


Figura 72: Isoterma de adsorção-dessorção de N_2 a 77 K e distribuição de tamanho de poro para Zr-MCM-41(100) calcinada

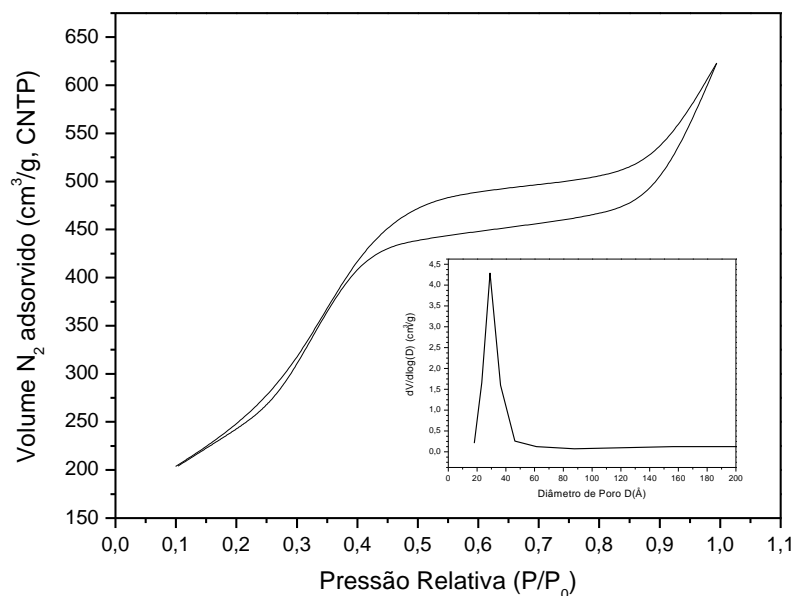


Figura 73: Isoterma de adsorção-dessorção de N_2 a 77 K e distribuição de tamanho de poro para Zr-MCM-41(50) calcinada

Para os materiais de Zr, observa-se a formação de uma grande histerese do tipo H3 a $0,40 < P/P_0 < 1,0$. Da mesma maneira que foi discutida com outras peneiras com heteroátomos, esta histerese está associada à formação de poros maiores que os mesoporos, em virtude de uma possível desorganização na estrutura da MCM-41, pelo deslocamento do Si e a entrada de íons Zr^{4+} na rede dos silicatos. Como mostrado na TABELA 8, o diâmetro do Zr^{4+} é muito maior do que o íon Si^{4+} ; quando o íon Si^{4+} é substituído por Zr^{4+} na rede do sólido, o comprimento da ligação Zr–O–Si é claramente diferente ao da ligação Si–O–Si e isso pode criar defeitos na estrutura e tensões nas ligações dentro da rede.

A TABELA 20 resume os parâmetros texturais dos suportes de zircônio e das amostras impregnadas com TiO_2 . Este efeito na estrutura das peneiras moleculares de zircônio pode ser evidenciado pela alteração na área específica. Na Si-MCM-41, a área é de $1112 \text{ m}^2/\text{g}$, enquanto que Zr-MCM-41(100) e Zr-MCM-41(50) apresentam áreas de 1019 e $900 \text{ m}^2/\text{g}$, respectivamente, ou seja, o decréscimo da área BET está relacionado com o incremento do teor de Zr.

Tabela 20: Características texturais do “catalisador alvo” e dos demais materiais de referência

Amostra	Área BET (m ² /g)	Diâmetro Poro* (Å) (D_{BJH})	Volume Poro* (cm ³ /g) (BJH)
Zr-MCM-41(100)	1019	29	1,08
20% TiO ₂ /Zr-MCM-41(100)	575	18	0,56
Zr-MCM-41(50)	900	29	1,01
20% TiO ₂ /Zr-MCM-41(50)	571	18	0,56
20% TiO ₂ /MCM-41	847	15	1,90
Si-MCM-41	1112	29	2,39
TiO ₂ (Degussa-P25)	52	n.a**	n.a**

* Valores obtidos pelo modelo BJH, calculados através do ramo de dessorção da isoterma de fisissorção de nitrogênio.

** n.a: não se aplica (material não poroso – testado pelo gráfico t)

Observou-se também que houve uma diminuição da área específica, tamanho e volume de poros para todas as amostras sintetizadas, após impregnação com TiO₂, pelas mesmas razões apresentadas anteriormente, quando se discutiu as características texturais das peneiras moleculares com cromo.

6.1.2 Difractometria de Raios X (DRX)

Os suportes com zircônio, sintetizados pelo método descrito no procedimento, têm seus resultados de difratometria de raios X para 2θ entre 1° e 10° apresentados na FIGURA 74.

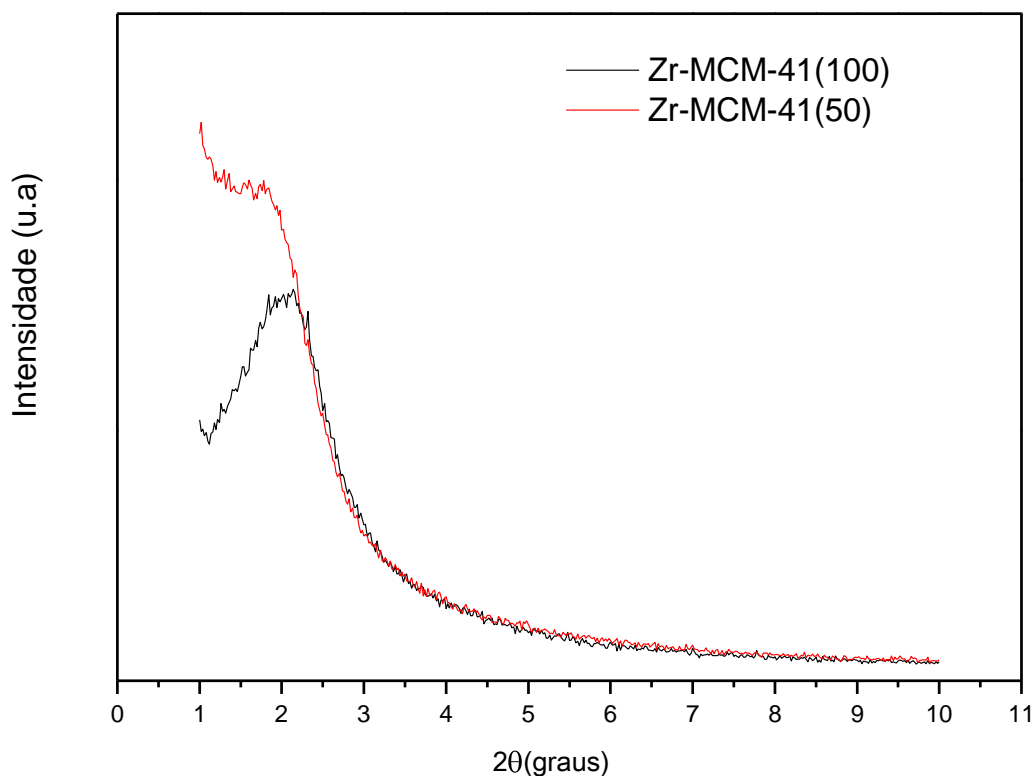


Figura 74: Difratogramas das peneiras moleculares calcinadas do tipo Zr-MCM-41 com Si/Zr=50 e 100

Como observado na FIGURA 74, somente a reflexão no plano (100) aparece bem resolvida nos suportes de zircônio, não sendo possível distinguir os sinais das reflexões (110) e (200). Estes resultados indicam má formação dos canais hexagonais na MCM-41, com sugestão de colapso parcial da estrutura, em função da substituição com zircônio na rede dos silicatos. Observa-se que o parâmetro de rede (a_0), utilizando-se a reflexão em (1 0 0), desloca-se para valores maiores com o incremento do heteroátomo. O valor da distância interplanar (d_{100}), dada pela equação de Bragg, utilizando-se a reflexão (1 0 0) para as amostras Zr-MCM-41(100) e Zr-MCM-41(50) foi 41,3 Å e 48,5 Å, respectivamente. O parâmetro de rede a_0 (calculado por $2d_{100}/\sqrt{3}$) para Zr-MCM-41(100) e Zr-MCM-41(50) foi 47,7 Å e 56,0 Å, respectivamente (KUMAR RANA e VISWANATHA, 1998). O aumento no valor do parâmetro de rede com o teor de zircônio indica substituição isomórfica, com desorganização na estrutura da MCM-41, em função da diferença de raio entre Zr^{4+} e Si^{4+} .

A FIGURA 75 mostra os difratogramas medidos no intervalo $80^\circ \geq 2\theta \geq 20^\circ$ para os materiais sintetizados com a presença de heteroátomo. As peneiras moleculares mesoporosas com zircônio antes da impregnação, Zr-MCM-41(50) e Zr-MCM-41(100), mostram somente um sinal largo em

torno de 23° , característico de SiO_2 amorfa, e nenhuma evidência de formação de *clusters* de óxido de zircônio, como ZrO_2 , nas paredes das peneiras moleculares. Isto indica que o íon metálico pode estar majoritariamente incorporado na rede da MCM-41, ou ligado na superfície amorfa, ou o óxido encontra-se altamente disperso.

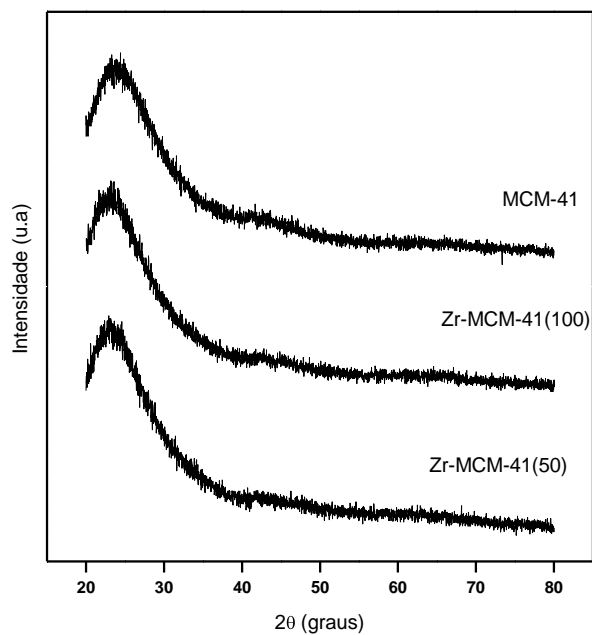


Figura 75: Difratogramas das peneiras moleculares Zr-MCM-41 com Si/Zr=50 e 100 antes da impregnação com TiO_2

A FIGURA 76 mostra o padrão de difração das peneiras moleculares de zircônio após impregnação e recalcinação a 450°C .

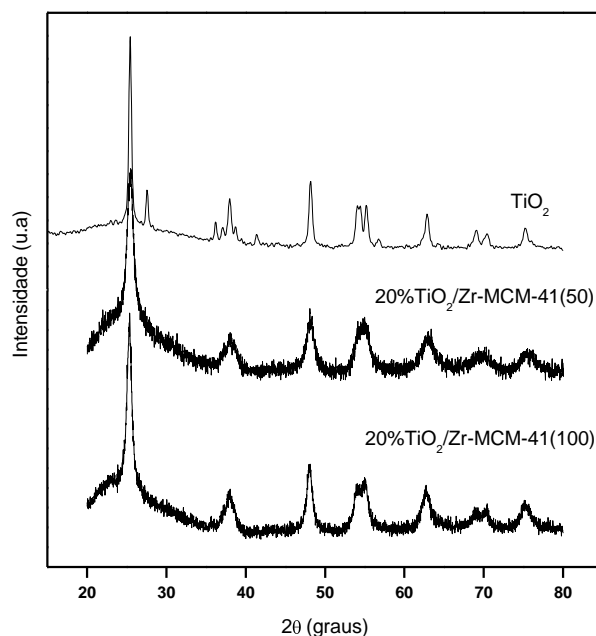


Figura 76: Difratogramas das peneiras moleculares Zr-MCM-41 com Si/Zr=50 e 100 após impregnação com 20% de TiO₂

Observa-se a formação de TiO₂ anatásio em 20%TiO₂/Zr-MCM-41(50) e 20%TiO₂/Zr-MCM-41(100), evidenciada pela reflexão (101), em $2\theta \sim 25,5^\circ$. Além desta, reflexões características de anatásio em $38,0^\circ$, $48,20^\circ$, $55,20^\circ$, $62,80^\circ$ e 75° também são observadas. Dos quatro picos citados, o mais intenso é o primeiro, sendo este o utilizado para identificar esta fase. Observa-se também a formação da fase rutilo, comprovada pelas reflexões em $2\theta = 54,1^\circ$ e $\sim 70^\circ$.

Os difratogramas não mostram a formação de óxidos de zircônio nas amostras após o procedimento de impregnação recalcinação.

6.1.3 Espectroscopia de Refletância Difusa (DRS) na Região UV-Visível

Os espectros UV-Vis por refletância difusa dos catalisadores de zircônio após calcinação, medidos na faixa de 200-800 nm, são mostrados na FIGURA 77. Observa-se que os materiais nos quais foram incorporados íons Zr⁴⁺ durante a síntese exibem uma pequena absorção no UV, abaixo de 250 nm.

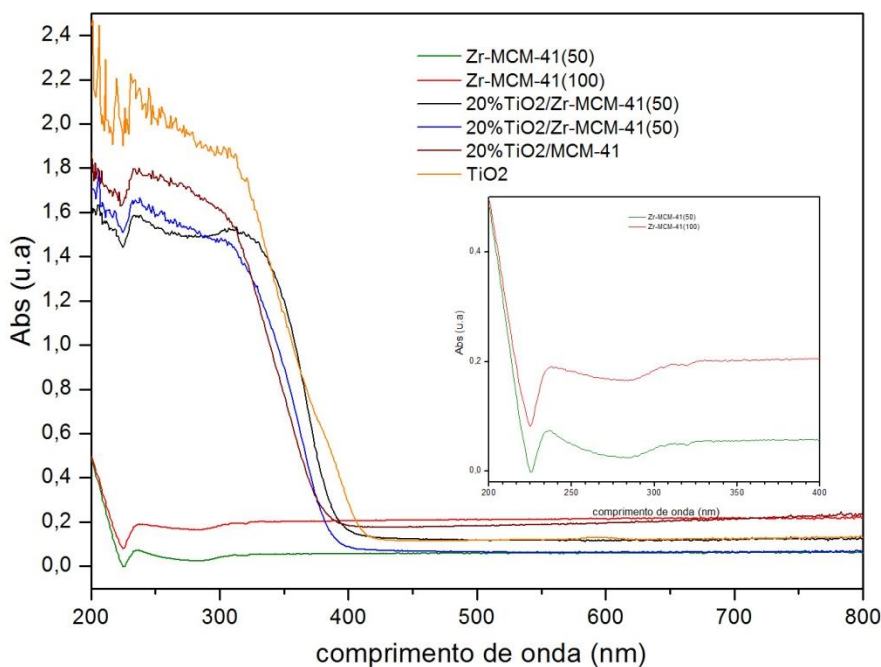


Figura 77: Espectro eletrônico por DRS-UV-Vis das peneiras moleculares Si/Zr=50 e 100 com e sem TiO₂

As peneiras moleculares contendo Zr exibiram uma banda próxima a 210 nm, atribuível a uma transição de transferência de carga do oxigênio para Zr(IV). Uma pequena banda do mesmo tipo de transição, porém associada ao ZrO₂ puro, foi observada a 240 nm. Como esta espécie não foi detectada nos difratogramas, este resultado sugere alta dispersão deste óxido na superfície da peneira molecular. A existência de duas bandas no espectro, também verificada por outros autores, sugere a presença de dois sítios de zircônio: um onde o heteroátomo encontra-se ligado à estrutura cristalina da MCM-41 e outro como óxido disperso (CHAUDHARI et al., 2001).

6.1.4 Cálculo Experimental da E_g

As FIGURAS 78a e 78b mostram os resultados de modelagem idêntica à aplicada aos outros materiais citados anteriormente, porém, agora, com os de zircônio. Os valores de n , obtidos pelo coeficiente angular do gráfico de $\ln[F(R)hv]$ versus $\ln(hv-E_g)$ para 20%TiO₂/Zr-MCM41(50) e 20%TiO₂/Zr-MCM41(100), foram 0,49 e 0,64, respectivamente, sugerindo que no material ocorre transição direta.

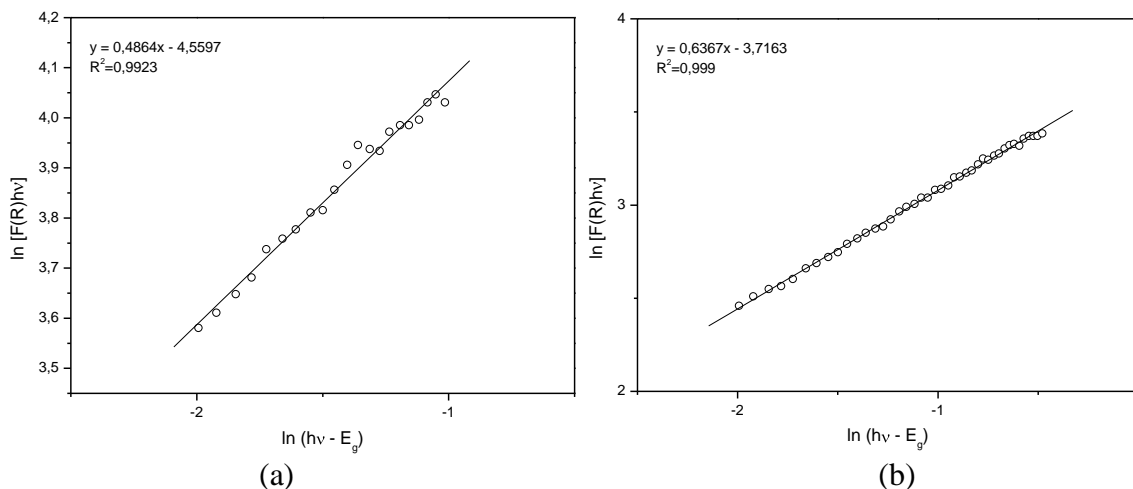


Figura 78: Gráficos de $\ln[F(R)hv]$ versus $\ln(hv - E_g)$ para o fotocatalisador (a) 20%TiO₂/Zr-MCM-41(50) e (b) 20%TiO₂/Zr-MCM-41(100)

Os valores de E_g para as peneiras moleculares substituídas com zircônio foram avaliados e os resultados estão mostrados nas FIGURAS 79a e 79b:

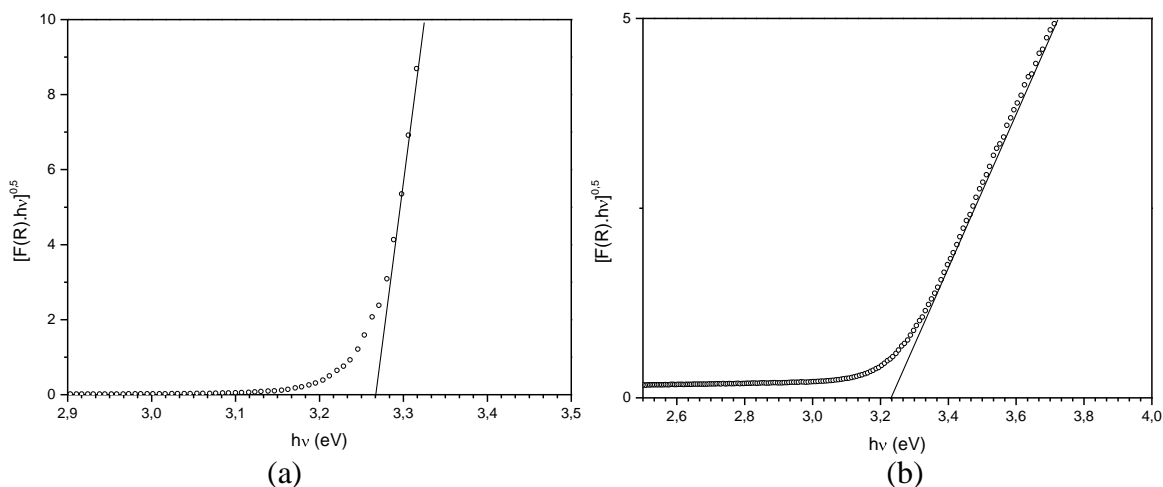


Figura 79: Gráficos de Tauc para os fotocatalisadores (a) 20%TiO₂/Zr-MCM-41(50) e (b) 20%TiO₂/Zr-MCM-41(100)

A TABELA 21 resume as propriedades ópticas dos catalisadores de zircônio. Os valores de E_g , encontrados para os materiais quando o termo $[F(R)hv]^n$ da parte linear da curva é extrapolado a zero, mostram um deslocamento do valor calculado neste trabalho ($\sim 3,2$ eV), em comparação com os resultados encontrados na literatura (5,1 a 6 eV) (SAYAN et al., 2005). Este deslocamento pode ser relacionado à presença do TiO₂ na superfície do material, em contato com os sítios de zircônio na MCM-41.

Tabela 21: Energia de *bandgap* (eV) e o correspondente valor de *n* para os fotocatalisadores de zircônio, obtidos através do espectro UV-Vis

Material	<i>n</i>	$E_g(\text{dir})$
20% TiO ₂ /Zr-MCM-41(100)	0,64	3,23
20% TiO ₂ /Zr-MCM-41(50)	0,49	3,26
TiO ₂ (Degussa-P25)	2,09	3,14

6.1.5 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR das amostras Zr-MCM-41 nas razões molares Si/Zr=50 e 100 estão mostrados na FIGURA 80. A banda de vibração assimétrica Si–O–Si presente nas amostras de Zr-MCM-41 foi observada próximo a 1070 cm⁻¹.

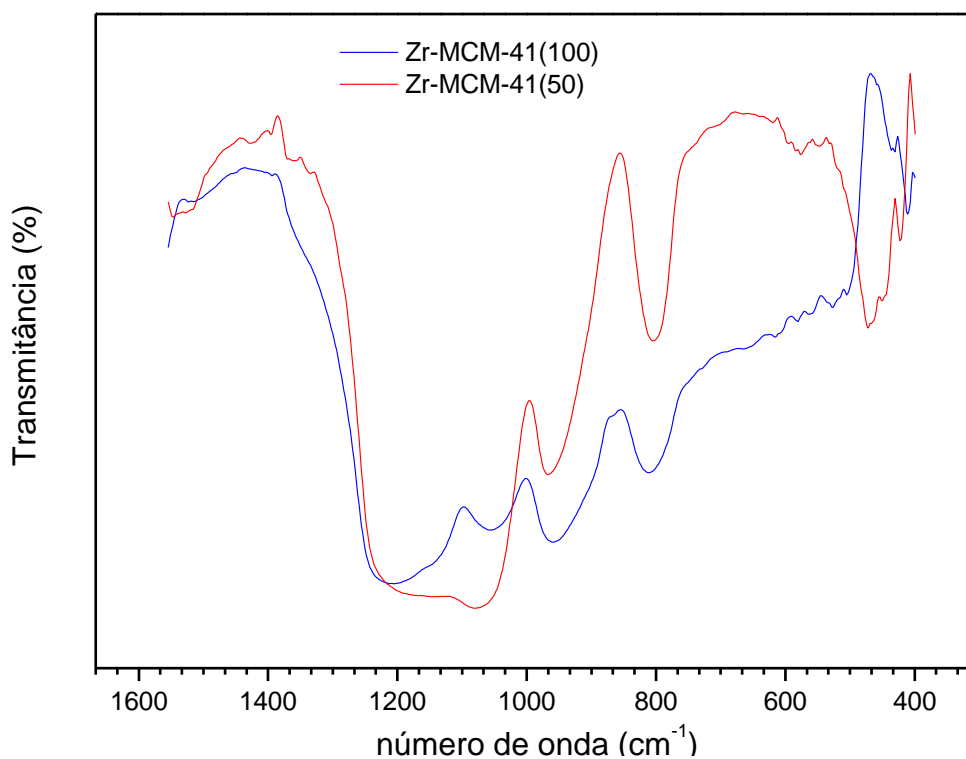


Figura 80: Espectro vibracional das amostras de Zr-MCM(50) e Zr-MCM(100)

Em todas as amostras analisadas foi observada uma banda próxima a 960 cm⁻¹. Como já discutido, esta banda está associada à vibração Si–O em grupos silanóis (ν Si–OH). No entanto,

assume-se que esta banda pode ser atribuída a uma vibração $\nu_{as}(\text{Si-O-Zr})$. Porém, como observado, não é possível realizar esta inferência, já que não ocorre deslocamento e nem variação da intensidade desta banda com o aumento do teor de zircônio na síntese. Assim sendo, nada se pode concluir em relação a uma possível substituição isomórfica com estes resultados (WANG et al., 2001).

7.1 CARACTERIZAÇÕES DE PENEIRAS MOLECULARES TIPO Ru-MCM-41

O rutênio, Ru, cuja configuração eletrônica é $[\text{Kr}] 4d^7 5s^1$, é um metal de transição pouco abundante, que geralmente é encontrado na natureza junto com os demais metais do grupo da platina: Pt, Pd, Ir, Os e Rh (GREENWOOD, 1993). O rutênio só foi isolado quatro décadas depois da separação e caracterização dos outros elementos desse grupo. Os químicos britânicos Wollaston e Tennant estudaram intensamente os minérios de platina e foram eles os responsáveis pela separação de todos os metais do grupo, exceto o rutênio (SILVA, 2010). O rutênio foi isolado e identificado como um novo elemento em 1844, pelo químico russo Karl Karlovitch Klaus, enquanto ele analisava resíduos de platina. Em homenagem à sua terra natal, Klaus deu o nome de ruthenia (do latim Rússia) ao novo metal. Os estados de oxidação mais comuns são +2, +3 e +4. Existem compostos nos quais apresenta estado de oxidação desde 0 até +8, e também -2. O tetraóxido de rutênio, RuO_4 (estado de oxidação +8), é muito oxidante, mais que o análogo ósmio, e se decompõe violentamente a altas temperaturas (LEE, 1999). O óxido de rutênio (IV), RuO_2 , é empregado como catalisador para remoção do sulfeto de hidrogênio em refinarias de petróleo. A maior parte do rutênio em circulação no mundo é proveniente de jazidas de minérios localizadas na África do Sul, nas Américas do Norte e do Sul e nos Montes Urais (Rússia). No Brasil, a quantidade de rutênio encontrado no subsolo é bastante escassa e, conseqüentemente, não há produção do metal. Segundo a Johnson Matthey, os maiores consumidores de rutênio em 2012 foram as indústrias de materiais eletroeletrônicos, eletroquímicos e químicos (PLATINUM TODAY, 2010).

O dióxido de rutênio (RuO_2), assim como outros óxidos da família dos metais de transição com estrutura similar ao rutilo, tem sido investigado intensamente para fotocatalise, devido a suas propriedades únicas, como alta estabilidade química e boa condutividade elétrica. Como abordado na revisão bibliográfica deste trabalho, o TiO_2 é o óxido semicondutor mais comumente utilizado em fotocatalise. No entanto, sua aplicação prática é limitada, devido a só ser capaz de absorver

uma pequena fração da luz solar e à alta velocidade de recombinação dos pares elétron-lacuna formados (NGUYEN-PHAN et al., 2016). A interação com metais preciosos de função trabalho (ϕ) maior que a do TiO_2 , tais como Pt, Pd, Ru e Au, tem sido considerada como a melhor alternativa para suprimir esta recombinação de cargas e facilitar a transferência de carga do metal (ou óxido metálico) para o semicondutor, devido à formação de barreira Schottky, na junção entre a superfície dos materiais, e à ocorrência de ressonância plasmônica de superfície. Além disso, o Ru é mais barato que os metais preciosos mencionados acima (YAN et al., 2014; DAHL et al., 2014; KUBACKA et al., 2012). Sakata et al. (1984) mostraram que o RuO_2 atua de forma eficiente na transferência de elétrons e lacunas para o TiO_2 e melhora a separação de cargas na interface metal-semicondutor, quando depositado em pequenas quantidades. Outro importante efeito benéfico do RuO_2 em contato com TiO_2 é o aumento da condutividade, que, em última análise, permite a transferência de carga dentro do fotocatalisador de forma mais eficiente e torna a cinética da reação mais rápida quando estão envolvidos processos redox (BLONDEEL et al., 1983).

7.1.1 Isotermas de Adsorção-Dessorção de N_2

As FIGURAS 81 e 82 mostram o perfil das isotermas das peneiras moleculares sintetizadas com o heteroátomo e calcinadas. As isotermas dos materiais impregnados com TiO_2 apresentam perfil semelhante ao das respectivas isotermas dos suportes colocadas aqui, e, portanto, foram dispostas no ANEXO A. As isotermas de N_2 de todas as peneiras moleculares sintetizadas e calcinadas são do tipo IV, características de materiais mesoporosos.

A isoterma obtida para Ru-MCM-41(100) exhibe os três estágios bem característicos de materiais mesoporosos hexagonais, do mesmo modo que o descrito para as outras peneiras com heteroátomos. No entanto, a isoterma da amostra Ru-MCM-41(50) apresenta somente um pequeno ponto de inflexão em $0,25 < P/P_0 < 0,4$. Como já discutido anteriormente, este ponto de inflexão da isoterma corresponde à formação da primeira camada adsorvida que recobre toda a superfície do material. A forma deste passo indica a uniformidade do tamanho dos poros. Assim, este resultado preliminar mostra que o aumento do teor de rutênio no procedimento de síntese desorganiza a estrutura regular da MCM-41.

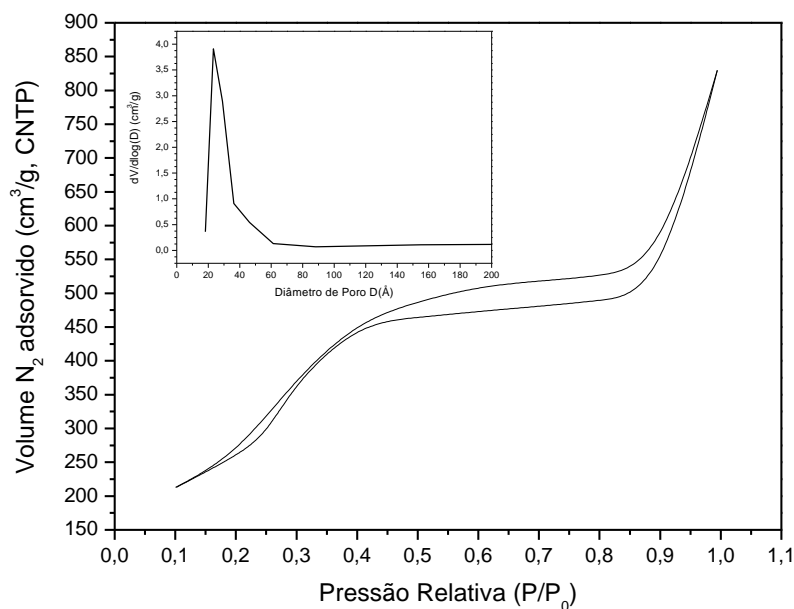


Figura 81: Isotherma de adsorção-dessorção de N_2 a 77 K e distribuição de tamanho de poro para Ru-MCM-41(100) calcinada

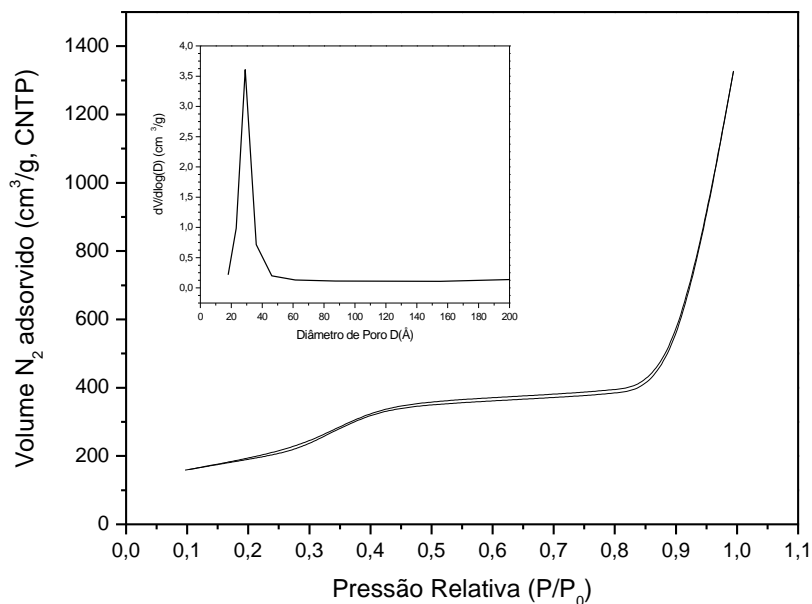


Figura 82: Isotherma de adsorção-dessorção de N_2 a 77 K e distribuição de tamanho de poro para Ru-MCM-41(50) calcinada

Observa-se a formação de uma histerese do tipo H3 a $0,40 < P/P_0 < 1,0$ para Ru-MCM-41(100) e esta mesma histerese está ausente em Ru-MCM-41(50). Da mesma maneira que foi discutida em outras peneiras com heteroátomos, esta histerese está associada à formação de poros maiores que os mesoporos, em virtude de uma possível desorganização na estrutura da MCM-41,

pelo deslocamento do Si^{4+} e a entrada de íons Ru^{4+} na rede dos silicatos. No caso da Ru-MCM-41(50), a ausência da histerese indica que o aumento do teor de rutênio desorganiza ainda mais a estrutura, criando regiões de baixa regularidade ou até a formação de compósitos sílica-óxido de rutênio, com nenhuma organização. Esta desestruturação das peneiras moleculares de rutênio pode ser evidenciada pela alteração na área específica, mostrada na TABELA 22.

Tabela 22: Características texturais do “catalisador alvo” e dos demais materiais de referência

Amostra	Área _{BET} (m ² /g)	Diâmetro Poro* (Å) (<i>D</i> _{BJH})	Volume Poro* (cm ³ /g) (BJH)
Ru-MCM-41(100)	1023	23	1,37
20% TiO ₂ /Ru-MCM-41(100)	841	23	1,07
Ru-MCM-41(50)	699	29	2,08
20% TiO ₂ /Ru-MCM-41(50)	555	12	0,91
20% TiO ₂ /MCM-41	847	15	1,90
Si-MCM-41	1112	29	2,39
TiO ₂ (Degussa-P25)	52	n.a**	n.a**

* Valores obtidos pelo modelo BJH, calculados através do ramo de dessorção da isoterma de fisissorção de nitrogênio.

** n.a: não se aplica (material não poroso – testado pelo gráfico *t*)

Na Si-MCM-41, a área é de 1112 m²/g, enquanto que Ru-MCM-41(100) e Ru-MCM-41(50) apresentam áreas de 1023 e 699 m²/g, respectivamente, ou seja, o decréscimo da área BET está relacionado com o incremento do teor de Ru. Ainda, ocorre um aumento no diâmetro de poro na peneira com maior teor de rutênio (29 Å), em relação ao material com menor teor de rutênio (23 Å). Isso evidencia que uma parcela do heteroátomo realiza a substituição isomórfica, porém, em função da diferença de tamanho entre os íons Ru^{4+} e Si^{4+} , as ligações dentro da rede do sólido se quebram, por conta das tensões criadas.

Observou-se também que houve uma diminuição da área específica, tamanho e volume de poros para todas as amostras sintetizadas, após impregnação com TiO₂, segundo as mesmas razões citadas anteriormente, quando se discutiu as características texturais das peneiras moleculares com cromo.

7.1.2 Difratometria de Raios X (DRX)

Os suportes com rutênio, sintetizados pelo método descrito no procedimento, têm seus resultados de difratometria de raios X para 2θ entre 1° e 10° apresentados na FIGURA 83.

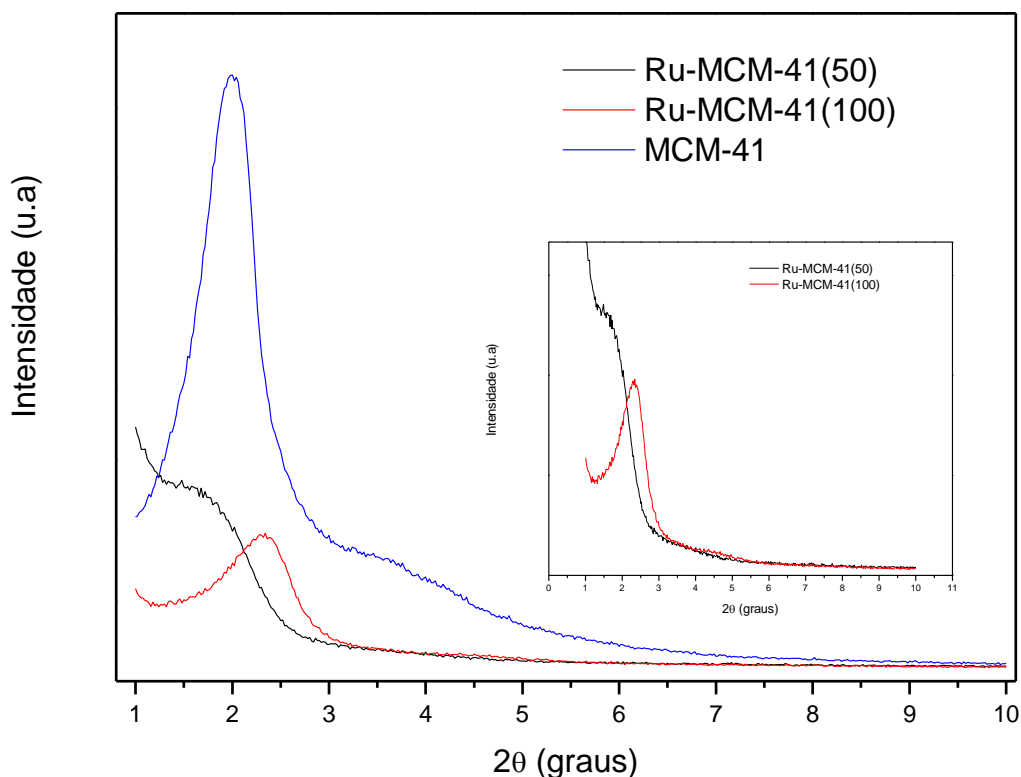


Figura 83: Difratogramas das peneiras moleculares calcinadas do tipo Ru-MCM-41 com Si/Ru=50 e 100

Como observado na FIGURA 83, somente a reflexão no plano (100) aparece bem resolvida no suporte de rutênio com razão atômica Si/Ru=100, não sendo possível distinguir o sinal das reflexões (110) e (200). Além disso, na amostra com maior teor de rutênio [Ru-MCM-41(50)], o sinal da reflexão em $hkl=100$ é praticamente ausente. Estes resultados indicam má formação dos canais hexagonais na MCM-41 com o aumento da quantidade de rutênio. Foi somente possível calcular o valor da distância interplanar e parâmetro de rede (a_0) para a amostra Ru-MCM-41(100). Os valores encontrados foram: $37,8 \text{ \AA}$ e 43 \AA , respectivamente.

A FIGURA 84 mostra os difratogramas obtidos no intervalo $80^\circ \geq 2\theta \geq 20^\circ$ para os materiais sintetizados com a presença de heteroátomo. As peneiras moleculares mesoporosas com rutênio

antes da impregnação, Ru-MCM-41(50) e Ru-MCM-41(100), exibem sinal largo em torno de 23° , característico de SiO_2 amorfa. Diferentemente do que foi observado para os outros heteroátomos, evidencia-se a formação de RuO_2 . Os picos próximos a $2\theta=28,1^\circ$, 35° , $40,4^\circ$, $40,8^\circ$, $54,3^\circ$, 58° , 59° e $69,6^\circ$ são característicos do RuO_2 , relacionados às reflexões nos planos (1 1 0), (1 0 1), (2 0 0), (1 1 1), (2 1 1), (2 2 0), (0 0 2) e (3 0 1), respectivamente, e aumentam de intensidade com o teor de rutênio (UDDIN et al., 2015; KHORASANI-MOTLAGH et al., 2015). A formação deste óxido reforça a indicação de uma desorganização e/ou colapso parcial da estrutura da MCM-41, devido à dificuldade de substituição do heteroátomo na rede dos silicatos. Ainda, observam-se reflexões que podem ser atribuídas a Ru metálico, em 2θ próximo a 44° , referente à reflexão (1 0 1). Outra, próxima a $69,6^\circ$, pode ser atribuída ao rutênio no estado metálico e também ao RuO_2 , conforme indicado acima (JAE et al, 2014).

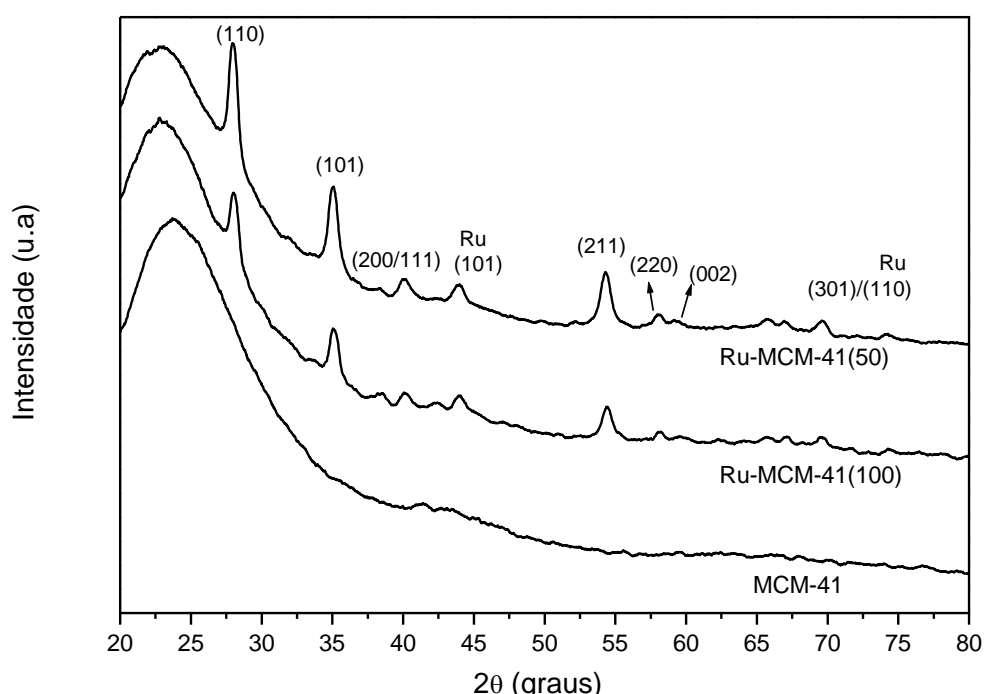


Figura 84: Difratogramas das peneiras moleculares Ru-MCM-41 com Si/Ru=50 e 100 antes da impregnação com TiO_2

A presença (não planejada) de RuO_2 , após síntese e calcinação das amostras, indica inicialmente uma dificuldade de substituição isomórfica na rede dos silicatos e pode ser atribuída a alguns fatores: diferença de raio iônico do Si ($0,42 \text{ \AA}$) e do rutênio ($0,68 \text{ \AA}$), baixa solubilidade do $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ durante a etapa de síntese e o fato de a coordenação octaédrica (FIGURA 85) ser

a mais estável para o Ru(IV), diferindo daquela encontrada nos silicatos (tetraédricos) que formam a estrutura da MCM-41.

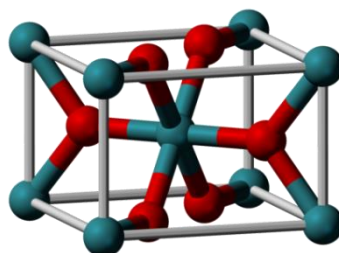


Figura 85: Estrutura cristalina do RuO₂, com estrutura similar ao rutilo. Em vermelho, os átomos de oxigênio (CARBALLO et al., 2011)

As FIGURAS 86 e 87 mostram o padrão de difração das peneiras moleculares de rutênio após impregnação e recalcinação a 450°C. Observa-se a formação de TiO₂ anatásio em 20%TiO₂/Ru-MCM-41(50) e 20%TiO₂/Ru-MCM-41(100), evidenciada pela reflexão (1 0 1), em 2θ~25,5°. Além desta, reflexões em 37,9°, 48,20°, 55,20°, 62,80° e 75,15°, atribuídas aos planos (0 0 4), (2 0 0), (2 1 1), (2 0 4) e (2 1 5), respectivamente, também são observadas (JAE et al, 2014). Dos quatro picos citados, o mais intenso é o primeiro, sendo este o utilizado para identificar esta fase (MARQUES et al., 2008). Vale ressaltar que o pico próximo a 55° é comum aos óxidos de rutênio e titânio (JAE et al., 2014).

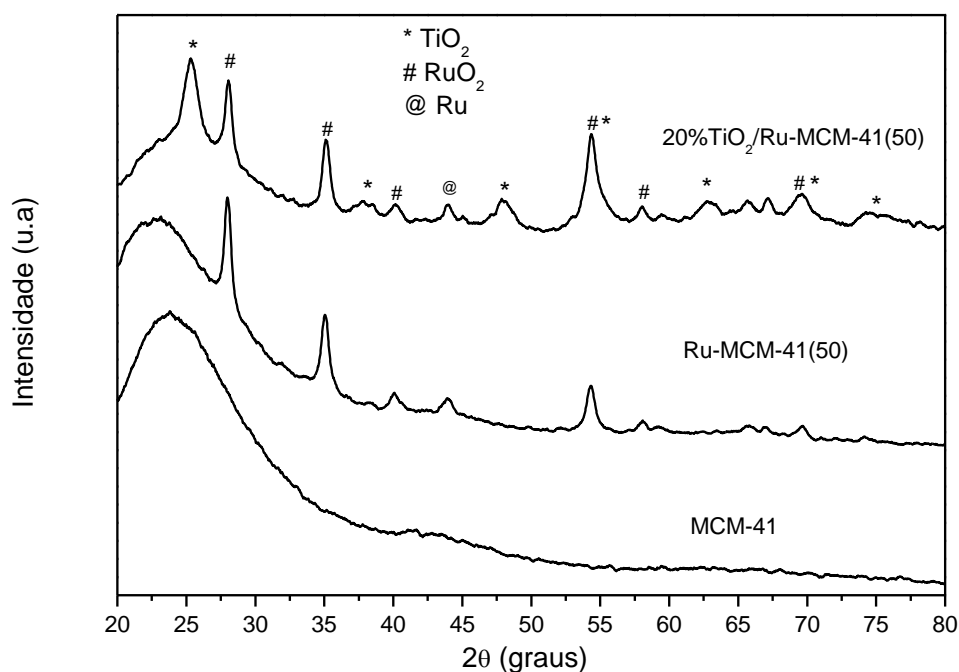


Figura 86: Difratogramas das peneiras moleculares Ru-MCM-41 com Si/Ru=50 após impregnação com 20% de TiO₂

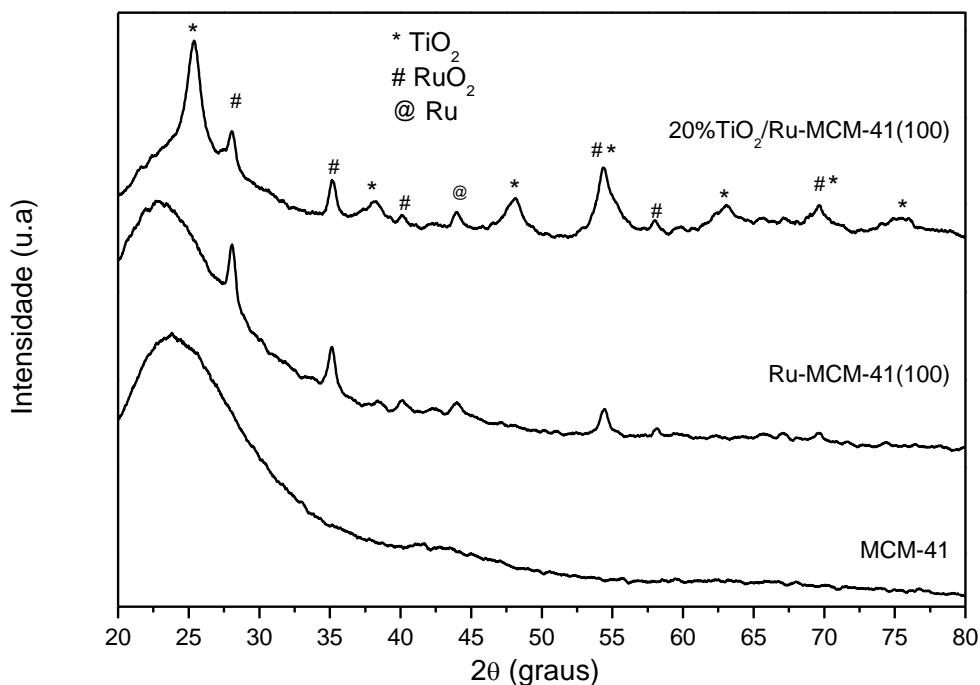


Figura 87: Difratogramas das peneiras moleculares Ru-MCM-41 com Si/Ru=100 após impregnação com 20% de TiO₂

Além da formação do TiO₂, constatou-se a continuidade da presença de RuO₂ e Ru metálico no material, após o procedimento de calcinação.

A FIGURA 88 mostra o padrão de difração da peneira molecular Ru-MCM-41(100), após impregnação (0-40% TiO₂) e recalcinação a 450°C. O mesmo padrão de difração é observado, porém com a natural variação na intensidade dos picos da titânia, com o incremento do teor de TiO₂ nas amostras. A impregnação com diferentes teores de TiO₂ será importante para avaliação fotocatalítica dos materiais e, obviamente, a dependência da geração do hidrogênio com o teor de titânia.

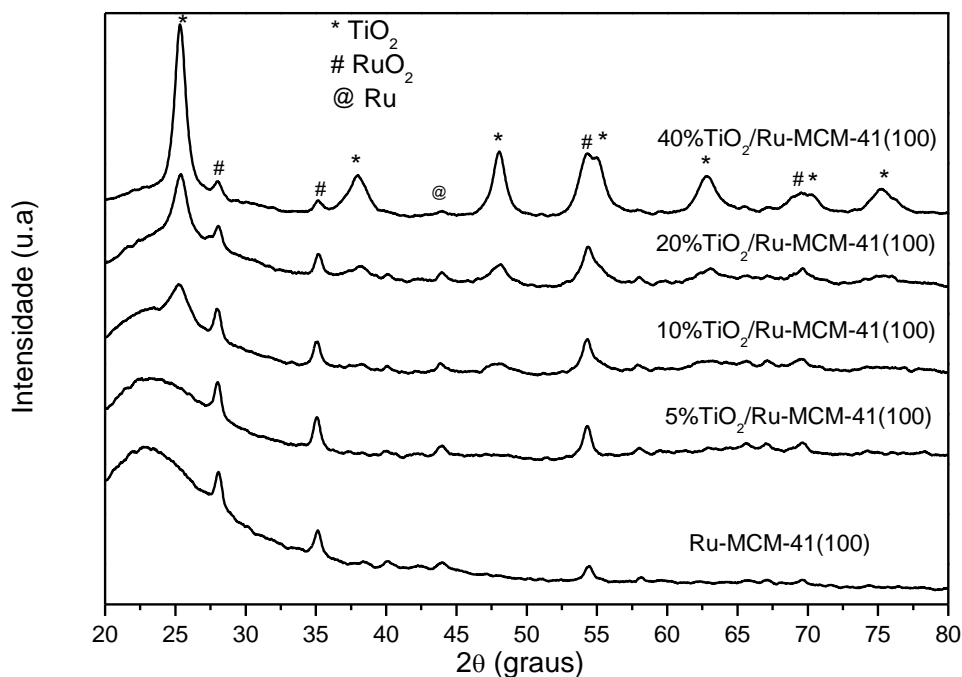


Figura 88: Difratogramas das peneiras moleculares Ru-MCM-41 com Si/Ru=100 após impregnação com 5-40% de TiO_2

Aproveitando os dados de DRX, estimou-se o tamanho das partículas de TiO_2 e RuO_2 na superfície do material. O diâmetro médio de cristalito das amostras foi calculado usando a equação de Debye-Scherrer (EQUAÇÃO 10):

$$D = \frac{\lambda K}{\beta \cos\theta} \quad (\text{Eq. 10})$$

D = diâmetro do cristalito em nm

$\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, comprimento de onda da radiação $K\alpha$ do Cu

K = constante que depende da geometria da partícula (0,9 para partículas esféricas)

θ = ângulo de difração de Bragg, em radianos

β = largura a meia altura do pico de difração, em radianos

Os valores de tamanho médio de partícula estimados experimentalmente para o RuO_2 e TiO_2 são mostrados na TABELA 23:

Tabela 23: Tamanho médio de cristalito, calculado por DRX, das amostras de peneiras moleculares com rutênio

Amostra	$D_{RuO_2}^{(*)}$ (nm)	$D_{TiO_2}^{(**)}$ (nm)
Ru-MCM-41(50)	15,9± 0,5	-
20% TiO ₂ /Ru-MCM-41(50)	14,7± 0,5	7,9± 0,1
Ru-MCM-41(100)	16,8± 0,5	-
5% TiO ₂ /Ru-MCM-41(100)	15,0± 0,5	nc ^(***)
10% TiO ₂ /Ru-MCM-41(100)	15,5± 0,5	7,7± 0,1
20% TiO ₂ /Ru-MCM-41(100)	16,6± 0,5	8,1± 0,1
40% TiO ₂ /Ru-MCM-41(100)	15,4± 0,5	9,8± 0,1
TiO ₂ (Degussa-P25)	-	22,8± 2,0

(*) calculado na reflexão (101) em $2\theta=35,1^\circ$

(**) calculado na reflexão (101) em $2\theta=25,3^\circ$

(***) não foi possível calcular devido à baixa cristalinidade

Observou-se que o tamanho médio das partículas de RuO₂ diminuiu pouco, após as impregnações com TiO₂. Ainda assim, o tamanho das partículas de rutênio (14,7-16,8 nm) é bem inferior ao do RuO₂ comercial (48,7 nm) (JEON et al., 2013). A série de impregnações efetuadas em Ru-MCM-41(100) mostrou que o tamanho do cristalito de titânia aumenta com o teor de TiO₂, de 7,7 nm para 9,8 nm, porém, da mesma maneira que no RuO₂, os tamanhos são inferiores ao calculado para o TiO₂ comercial (22,8 nm).

7.1.3 Análise MEV e MET

A deposição de TiO₂ e a formação de RuO₂ na superfície das peneiras moleculares puderam ser confirmadas pelas imagens de MEV e espectros de EDS obtidos pontualmente. As imagens (a)-(c) da FIGURA 89 mostram diversos pontos mais claros, indicados por setas, que são nanopartículas de RuO₂, em contato com TiO₂. Esta observação está de acordo com o EDS, que indica sinais de Ti, Ru e O nos referidos pontos brancos (1c e 2c), enquanto que o ponto 3c só apresenta sinal de Ti, indicando a formação de ilhas de TiO₂.

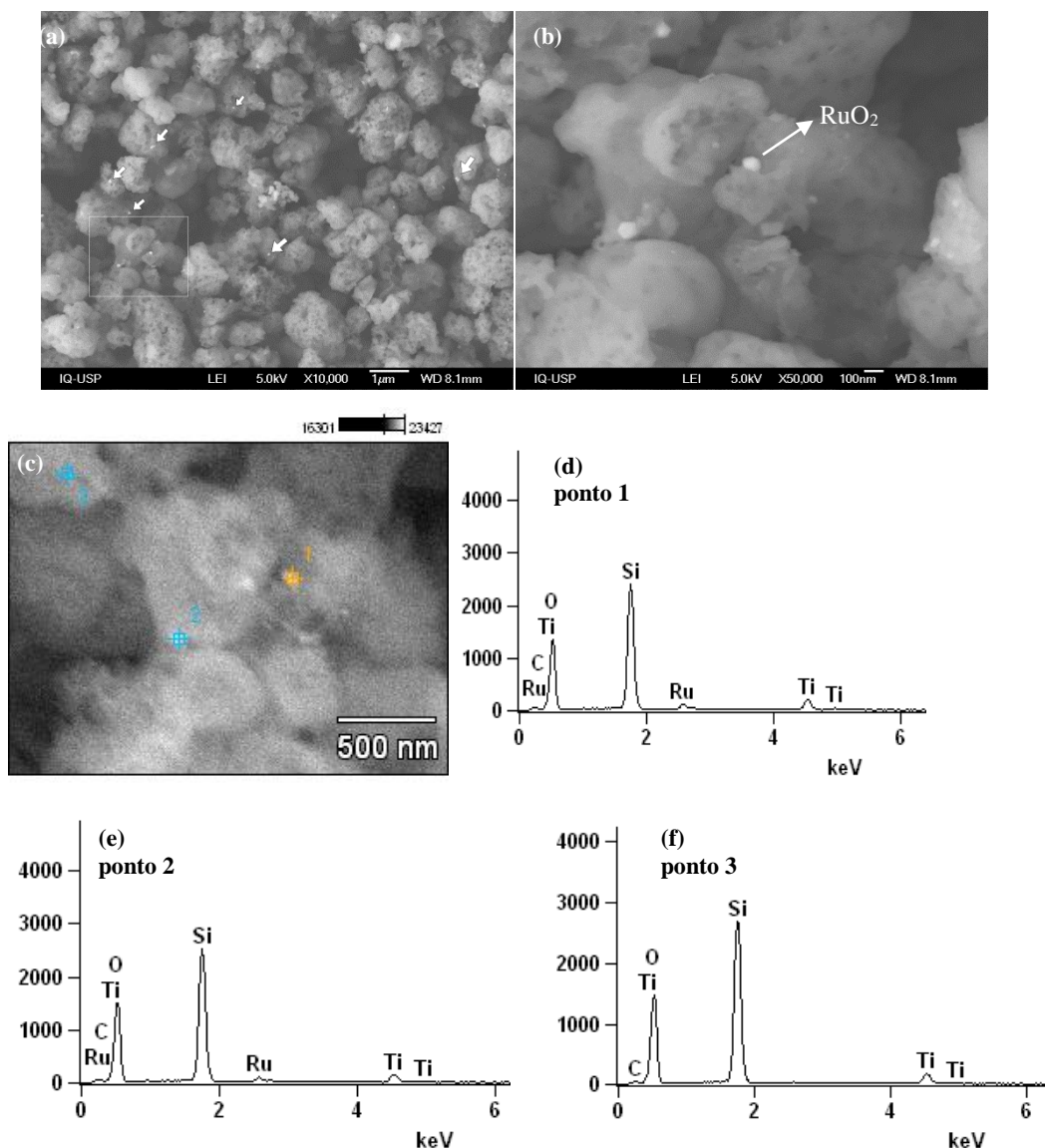


Figura 89: (a-c) Imagens de MEV da amostra 20%TiO₂/Ru-MCM-41(100). (d-f) Espectros de EDS da imagem (c)

A morfologia da amostra 20% TiO₂/Ru-MCM-41(100) também foi analisada por MET, bem como o EDS foi obtido para este fotocatalisador. A FIGURA 90a mostra que, como discutido nos resultados de DRX de baixo ângulo, há uma desorganização na estrutura esperada da MCM-41. O que se observa é a formação de material poroso, no entanto altamente desordenado, de poros com tamanhos diversos, formando canais aleatórios que podem se conectar ou não (*worm holes*). Observa-se também, na FIGURA 90a e pelos espectros de EDS (1-4), a formação e distribuição não homogênea de óxido de rutênio pelos canais do material (evidenciados pelos pontos escuros).

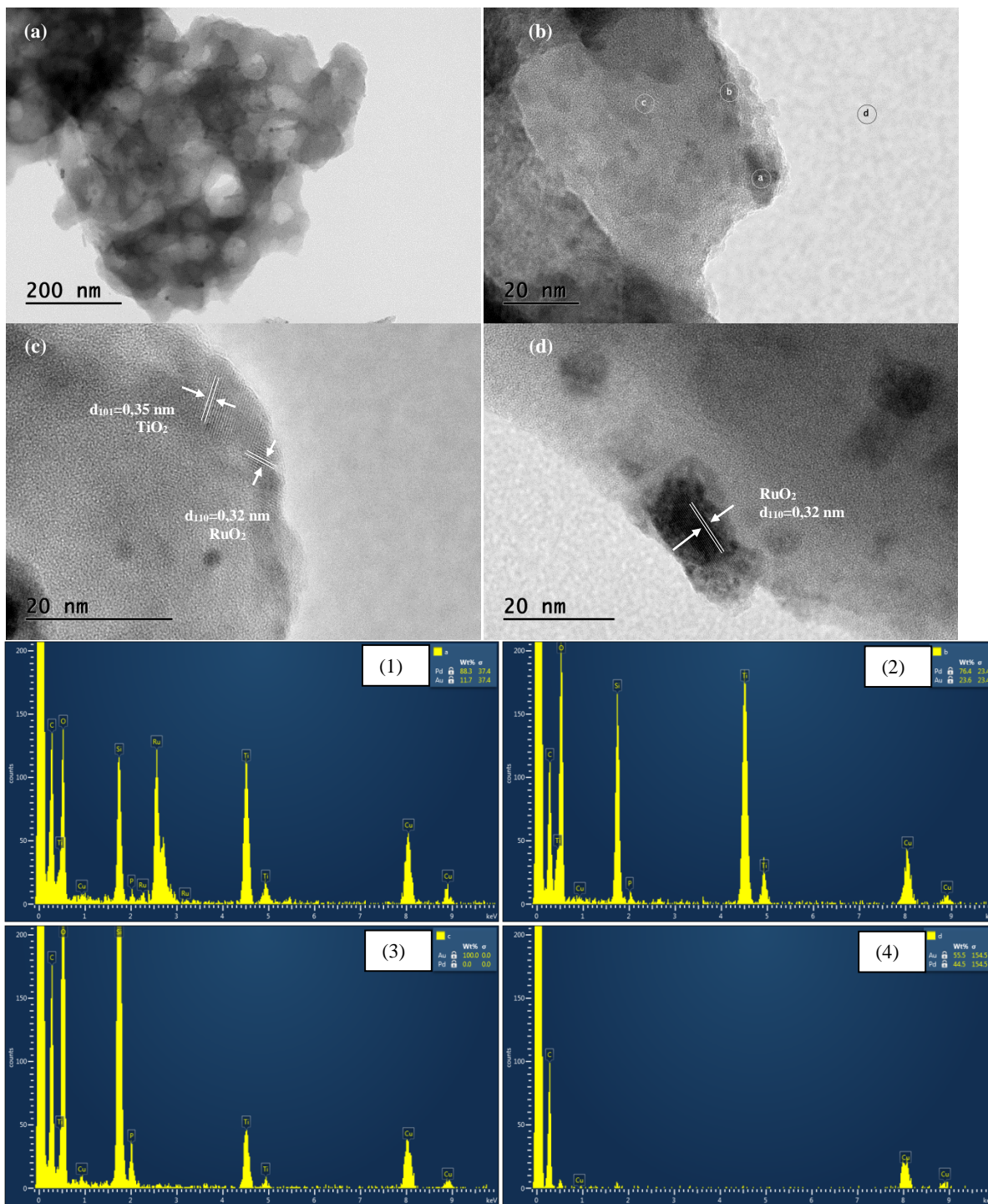


Figura 90: (a-d) Imagens de MET da amostra 20% $\text{TiO}_2/\text{Ru-MCM-41(100)}$. (1-4) Espectros de EDS da imagem (b)

A distância interplanar dos nanocristalitos de TiO_2 e RuO_2 , calculada pela equação de Bragg, através dos dados de DRX, e correlacionados pela análise de MET, estão destacadas nas

FIGURAS 90c e 90d, correspondendo a 0,35 nm para o plano (1 0 1) do TiO_2 e 0,32 nm para o plano (1 1 0) do RuO_2 (ver ANEXO B). Estes valores estão de acordo com os obtidos por outros trabalhos (NGUYEN-PHAN et al., 2016; ISMAIL et al., 2011). Os espectros de EDS de pontos selecionados na amostra, na FIGURA 90b, revelam que há formação e boa distribuição de TiO_2 sobre a superfície da sílica. Além disso, observa-se, pelo EDS, RuO_2 e TiO_2 em contato, como indicado nas análises de MEV.

7.1.4 Espectroscopia de Refletância Difusa (DRS) na Região UV-Visível

Os espectros UV-Vis por refletância difusa dos catalisadores de rutênio após calcinação, medidos na faixa de 200-800 nm, são mostrados na FIGURA 91. Observa-se que os materiais nos quais se tentou incorporar íons rutênio exibem absorção predominantemente no UV.

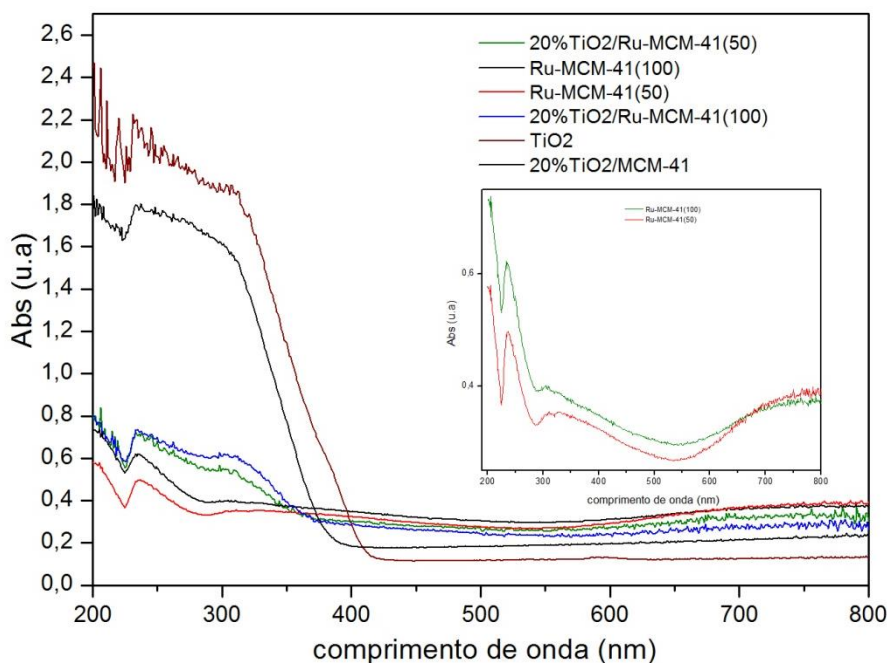


Figura 91: Espectro eletrônico por DRS-UV-Vis das peneiras moleculares Si/Ru=50 e 100 com e sem TiO_2

Como observado no *inset* da FIGURA 91, ocorrem dois picos em 330 e 235 nm. Estas duas bandas estão associadas a uma absorção de energia devido à transferência de carga de orbitais p do oxigênio para orbitais d do rutênio e são características de espécies RuO_2 . Esta mesma observação foi relatada por Dutta e Vaidyalingam (2003) em zeólitas Y impregnadas com RuO_2 . Estes

resultados estão coerentes com as análises de difração de raios X quanto à presença de óxido de rutênio na superfície do material.

Uma banda de absorção em ~ 350 nm, presente nos espectros dos materiais impregnados com isopropóxido de titânio, comprova a formação de TiO_2 anatásio, com Ti^{4+} em coordenação octaédrica (CAMBLOR, et al., 1992).

A absorção de luz visível (400-800 nm) nas peneiras moleculares contendo rutênio pode ser relacionada ao fato de a frequência do fóton incidente estar ressonante com a excitação coletiva dos elétrons de condução de nanopartículas de RuO_2 , num processo chamado ressonância plasmônica de superfície localizada (BANG et al., 2012).

7.1.5 Cálculo Experimental da E_g

As FIGURAS 92a e 92b mostram o resultado de modelagem idêntica à aplicada aos outros materiais citados anteriormente, porém, agora, com os de rutênio. Os valores de n , obtidos pelo coeficiente angular do gráfico de $\ln[F(R)hv]$ versus $\ln(hv - E_g)$, para 20% $\text{TiO}_2/\text{Ru-MCM41}(100)$ e 20% $\text{TiO}_2/\text{Ru-MCM41}(50)$ foram 1,97 e 2,17, respectivamente, sugerindo que no material ocorre transição indireta.

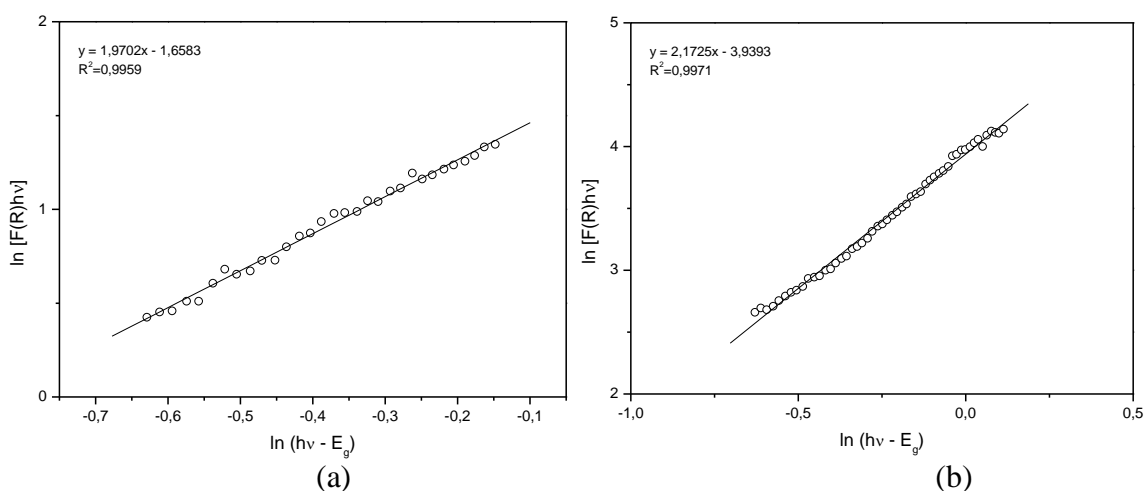


Figura 92: Gráficos de $\ln[F(R)hv]$ versus $\ln(hv - E_g)$ para o fotocatalisador (a) 20% $\text{TiO}_2/\text{Ru-MCM-41}(100)$ e (b) 20% $\text{TiO}_2/\text{Ru-MCM-41}(50)$

Os valores de E_g para as peneiras moleculares substituídas com rutênio foram avaliados e os resultados estão mostrados nas FIGURAS 93a e 93b:

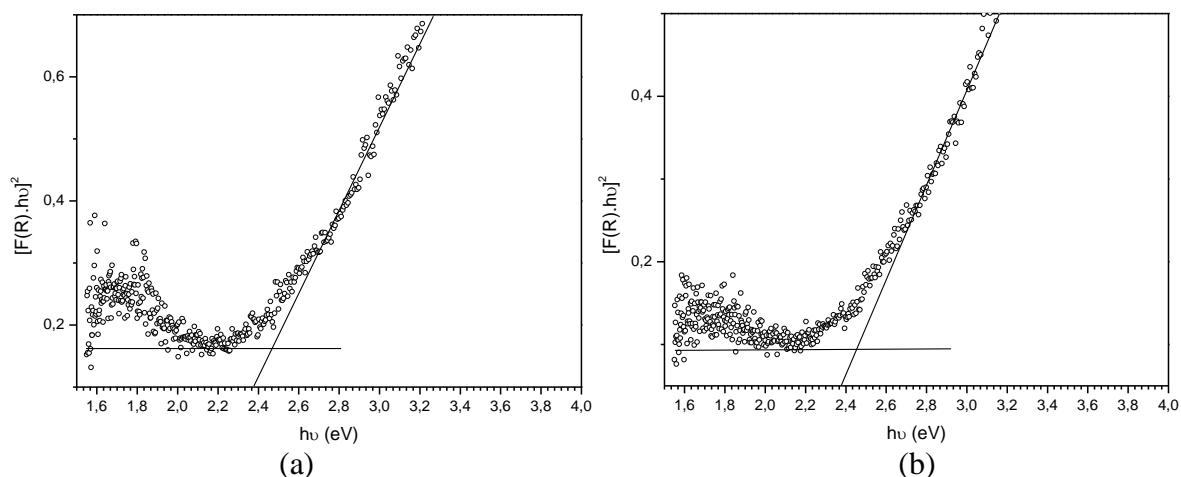


Figura 93: Gráficos de Tauc para o fotocatalisador (a) 20%TiO₂/Ru-MCM-41(100) e (b) 20%TiO₂/Ru-MCM-41(50)

A TABELA 24 resume as propriedades ópticas dos catalisadores de rutênio. O valor de E_g , encontrado para os materiais quando o termo $[F(R)hv]^n$ da parte linear da curva é extrapolado a zero, mostra valores concordantes com os que outros autores calcularam para RuO₂. Patake e Lokhande (2008) relataram que, para filmes finos de óxido de rutênio, a E_g encontrada foi de 2,2 a 2,4 eV. No nosso caso, para os fotocatalisadores 20%TiO₂/Ru-MCM-41(100) e 20%TiO₂/Ru-MCM-41(50), o valor de energia de *bandgap* calculado experimentalmente para ambos ficou em torno de 2,3 eV.

Tabela 24: Energia de *bandgap* (eV) e o correspondente valor de n para os fotocatalisadores de rutênio, obtidos através do espectro UV-Vis

Material	n	$E_g(ind)$
20%TiO ₂ /Ru-MCM-41(100)	1,97	2,37
20%TiO ₂ /Ru-MCM-41(50)	2,17	2,37
TiO ₂ (Degussa-P25)	2,09	3,14

7.1.6 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR das amostras Ru-MCM-41 nas razões molares Si/Ru=50 e 100 estão mostrados na FIGURA 94.

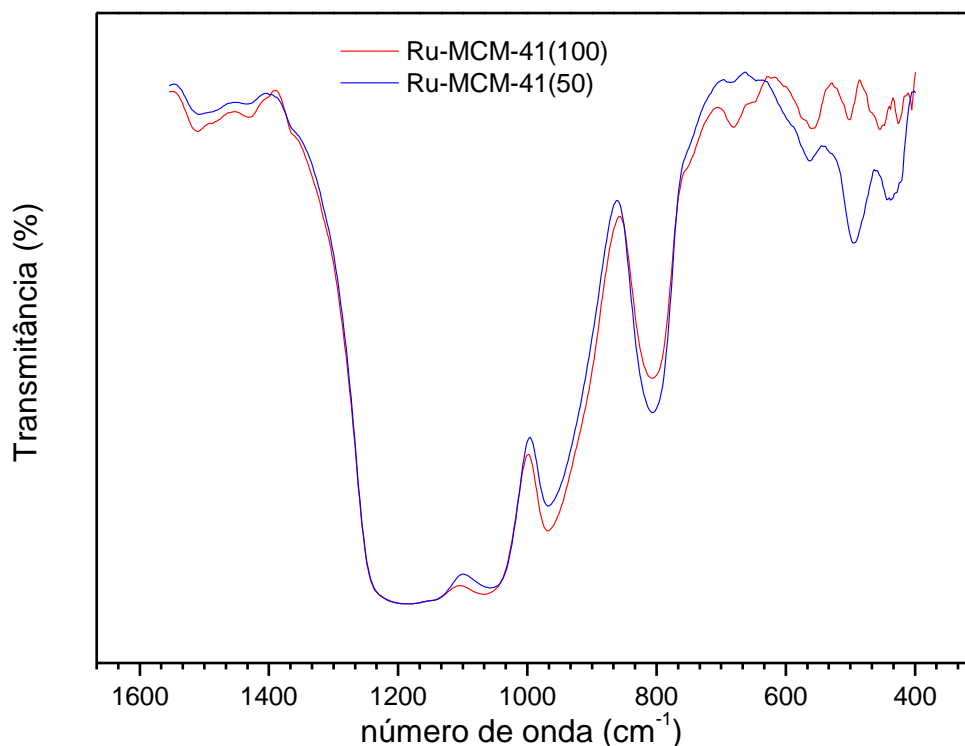


Figura 94: Espectro vibracional das amostras de Ru-MCM(50) e Ru-MCM(100)

A banda de vibração assimétrica Si–O–Si, presente nas amostras de Ru-MCM-41, foi observada próximo a 1070 cm^{-1} .

Em todas as amostras analisadas, foi verificada uma banda próxima a 960 cm^{-1} . Esta banda está associada à vibração Si–O em grupos silanóis ($\nu\text{Si–OH}$), como também a $\nu_{\text{as}}\text{Si–O–Metal}$, como já discutido para outros materiais neste trabalho (ALBA et al., 1996). Observa-se que esta banda diminui de intensidade com o aumento do teor de rutênio, enquanto que a banda centrada ao redor de 804 cm^{-1} , relacionada à deformação angular de Si–O–Si ($\delta\text{Si–O–Si}$) aumenta sua intensidade. Isto pode estar relacionado ao ancoramento de rutênio na superfície das peneiras moleculares, através da perda de grupos OH por uma reação de esterificação, similar ao que ocorre com as peneiras moleculares de cromo. Esta observação indica que, nos referidos materiais, pode estar ocorrendo a incorporação isomórfica do metal, haja vista que as novas ligações Si–O–Si estão sendo formadas pela perda de grupos silanóis após a calcinação.

7.1.7 Análise Elementar por ICP-OES

A TABELA 25 mostra os resultados da análise elementar por ICP-OES realizada nas amostras com rutênio. A referida tabela indica o teor de Ru encontrado e o valor esperado na síntese, bem como o teor de TiO₂ após a impregnação. Os teores de rutênio, em todas as amostras, estão bem menores que o esperado. Isto pode ser explicado pela dificuldade em realizar a substituição isomórfica nos materiais. O Ru ficou fracamente ligado à estrutura do silicato, ou nem chegou a fazer parte da mesma, sendo lixiviado durante a síntese ou a lavagem do material.

Tabela 25: Análise elementar das amostras com rutênio

Material	Ru Esperado (%)	Ru Analisado (%)	TiO ₂ Esperado (%)	TiO ₂ Analisado (%)
Ru-MCM-41(50)	3,07	0,162	0	-
20%TiO ₂ /Ru-MCM-41(50)	3,07	0,441	20	15,6
Ru-MCM-41(100)	1,68	0,188	0	-
5%TiO ₂ /Ru-MCM-41(100)	1,68	0,139	5	4,6
10%TiO ₂ /Ru-MCM-41(100)	1,68	0,208	10	9,6
20%TiO ₂ /Ru-MCM-41(100)	1,68	0,213	20	20,2
40%TiO ₂ /Ru-MCM-41(100)	1,68	0,063	40	35,9

7.1.8 Ponto de carga zero (PZC) por medida de potencial Zeta

O PZC de um material é o pH no qual a carga superficial é zero. O conhecimento do PZC é útil para prever se a troca iônica ocorre preferencialmente num componente específico de um óxido, o que influencia a fotoreatividade do material. Como a fotocatalise ocorre na superfície, o desempenho do fotocatalisador é altamente afetado pelo pH da solução, pela natureza da molécula e pela capacidade da superfície de adsorvê-la. O potencial Zeta de fotocatalisadores de rutênio, antes e após o procedimento de impregnação, foi medido em função do pH (FIGURA 95).

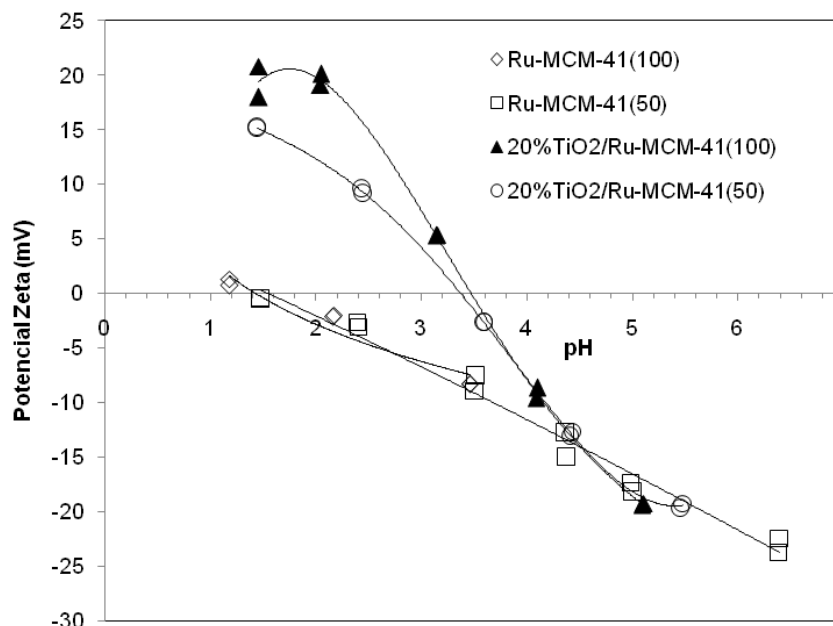


Figura 95: Medida de potencial Zeta para peneiras moleculares de rutênio

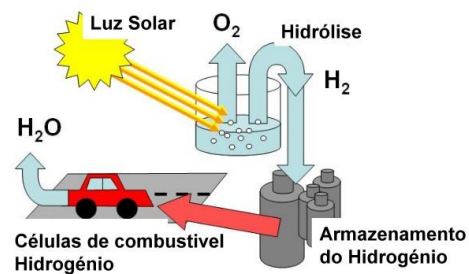
Os resultados mostram que o pH de carga zero (pH_{pzc}) para 20%TiO₂/Ru-MCM-41(100) e 20%TiO₂/Ru-MCM-41(50) é 3,5 e 3,3, respectivamente. Assim, a $\text{pH} = \text{pH}_{\text{pzc}}$, a quantidade de grupos hidroxila na superfície (Ti/RuOH) é maximizada. Quando o $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$, a superfície é carregada positivamente (Ti/RuOH²⁺), enquanto que a $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ a carga superficial é negativa (Ti/RuO⁻).

Os valores de pH_{pzc} para as peneiras moleculares contendo rutênio antes do procedimento de impregnação foram, para ambos teores de rutênio, próximos a 1,6. Este valor pode ser atribuído à característica ácida dos silicatos com rutênio na MCM-41. O valor do pH_{pzc} para a MCM-41 sem heteroátomo relatado na literatura foi de 3,9 (BASUMATARY et al., 2015). Num estudo similar, Tian et al. (2016) calcularam o pH de carga zero do TiO₂ e encontraram valor próximo a 6,0. Logo, o aumento no valor do pH_{pzc} de 1,6 para valores próximos a 3,5, após a impregnação, se deveu à contribuição do TiO₂ na superfície do material.

III

AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

Os experimentos de geração fotocatalítica de H_2 , utilizando os catalisadores sintetizados, serão abordados nos itens seguintes, bem como a discussão dos resultados



1 PARTE EXPERIMENTAL

1.1 TESTE FOTOCATALÍTICO

Para a geração de hidrogênio, os experimentos fotocatalíticos foram executados através da irradiação de uma suspensão contendo o fotocatalisador. Os testes foram realizados utilizando-se um reator cilíndrico de aço inox, tipo batelada, com volume útil de 335 mL, configurado com uma janela de vidro boro silicato circular de 58,7 mm de diâmetro para a penetração da iluminação, conforme ilustrado na FIGURA 96:

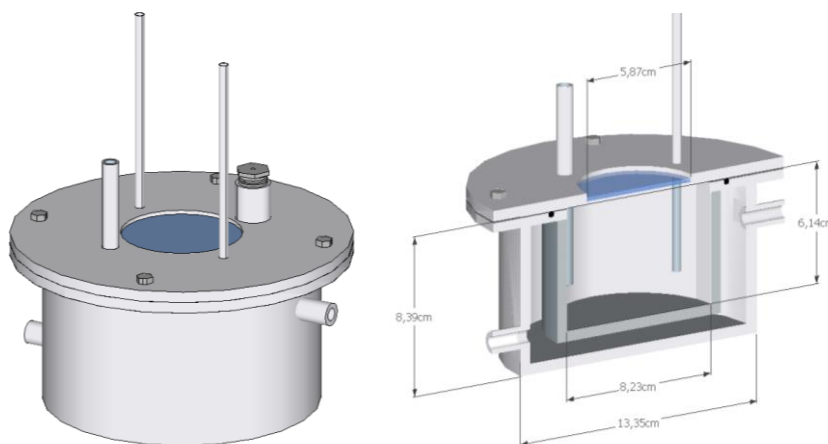


Figura 96: Esquema do reator fotocatalítico utilizado nos testes

O esquema básico do sistema utilizado para a geração fotocatalítica do hidrogênio está mostrado na FIGURA 97.

Foi preparada uma suspensão adicionando-se 200 mg de catalisador em uma mistura de 100 mL água destilada e glicerol, resultando em 30% (v/v) do soluto. A mistura foi agitada magneticamente e o sistema foi mantido a uma temperatura de 23°C, por meio de banho termostatizado. O pH da mistura foi ajustado a 11,0 com solução de NaOH 1 mol.L⁻¹. Antes de iniciar a reação, a solução foi purgada com argônio por 30 min, de modo a remover O₂ dissolvido na solução preparada.

Uma lâmpada Vialox NAV-T SY4 (400 W, Osram) foi colocada frontalmente à janela de vidro do fotoreator. De acordo com o fabricante, a fonte de luz possui muita similaridade espectral com a radiação solar natural (ver ANEXO E). A intensidade luminosa emitida por esta lâmpada na

região do visível e no ultravioleta foi medida utilizando-se um radiômetro Solar Light Co., modelo PMA 2100, utilizando detectores sensíveis à região do espectro UV ou visível. Os resultados encontram-se na TABELA 26. Esta lâmpada possui uma pequena percentagem de fótons com comprimento de onda menor que 400 nm, sendo que a maior parte dos fótons pertence à região do visível.

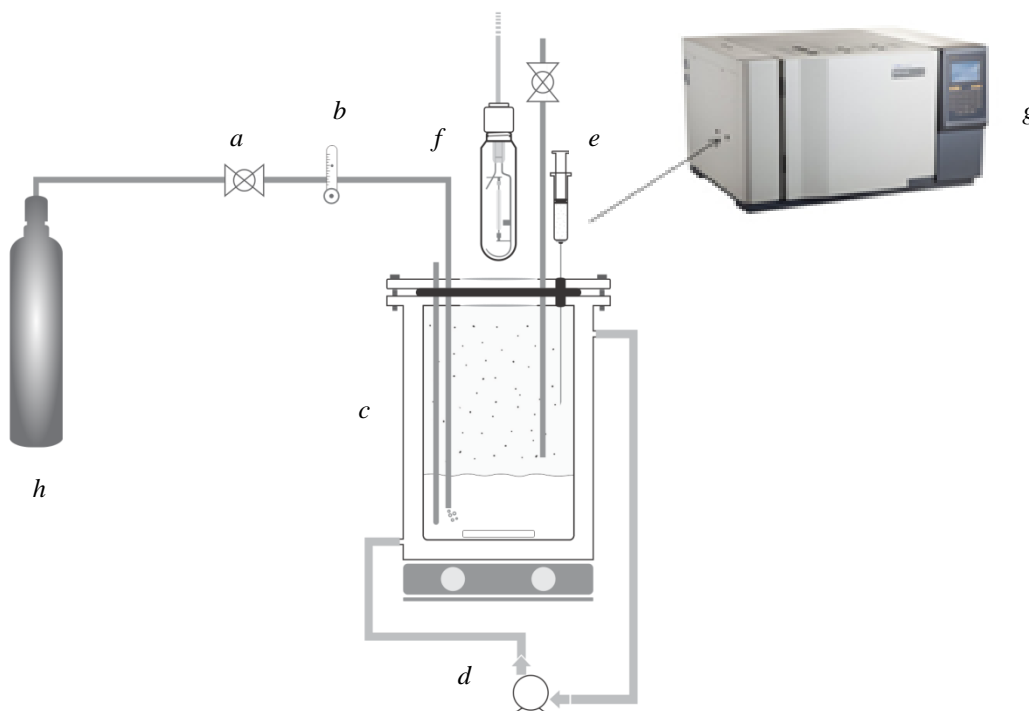


Figura 97: Esquema básico do arranjo experimental utilizado nos testes fotocatalíticos. (a) válvula de bloqueio, (b) rotâmetro, (c) reator encamisado em inox, (d) banho termostatizado com bomba de recirculação, (e) seringa, (f) fonte de irradiação, (g) cromatógrafo equipado com DCT, (h) cilindro de argônio

Tabela 26: Intensidade luminosa das lâmpadas utilizadas nos testes fotocatalíticos, obtidas antes e após a janela de vidro

	Na Superfície da Lâmpada	No Nível do Líquido
Intensidade luminosa no UV	0,41 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$	0,05 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$
Intensidade luminosa no visível	258,2 W/m^2	90,07 W/m^2
Percentagem de irradiação UV	0,0016%	0,0006%
Percentagem de irradiação visível	99,9984%	99,9994%

Após a purga com argônio, a lâmpada foi acionada e a evolução de hidrogênio monitorada. Alíquotas de gás do *headspace* do reator foram coletadas em intervalos de 30 min e injetadas, utilizando uma seringa de 500 μL GASTIGHT® da marca Hamilton, num CG modelo 9000 da

GCrom® equipado com detector de condutividade térmica (DCT). As condições cromatográficas estão resumidas na TABELA 27. Neste estudo, a quantificação de hidrogênio foi feita utilizando-se uma curva de calibração, cujos detalhes de construção estão dispostos no APÊNDICE A. Da mesma maneira, informações sobre a rotina de cálculos dos testes de geração de hidrogênio estão demonstradas no APÊNDICE B.

Tabela 27: Condições de análise do cromatógrafo para análise de hidrogênio

Parâmetro	Valor
Detector	Condutividade Térmica
Temp. injetor	150°C
Temp. detector	150°C
Temp. forno da coluna	35°C
Tipo de Injeção	<i>Splitless</i>
Volume Injetado	500 µL
Gás de arraste	Ar
Vazão	10 mL.min ⁻¹
Coluna	Porapak Q 80/100 <i>mesh</i>
Diâmetro da coluna	1/8" (3,17mm)
Comprimento da Coluna	5 m
Tempo de corrida	20 min
Corrente detector	110 mA

1.2 DEPENDÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE GLICEROL

A atividade fotocatalítica para geração de hidrogênio foi testada em função da concentração de glicerol. Para tal, repetiu-se o procedimento descrito no item 1.1, porém, fazendo-se variar a concentração de glicerol no meio reacional de 0 - 50% (v/v), ou seja, 0 - 6,85 mol.L⁻¹. Desde modo, foi possível correlacionar a velocidade de produção de H₂ com a concentração inicial de glicerol (C_0) e determinar graficamente os valores de constante de adsorção (K) e também a constante aparente de velocidade (k'), pela simples variação da concentração do glicerol no meio, como descrito no procedimento acima (LYUBINA et al., 2013).

1.3 DEPENDÊNCIA DO TEOR DE TiO₂

A atividade fotocatalítica para geração de hidrogênio foi testada em função do teor de TiO₂ impregnado na superfície da peneira molecular. Para tal, repetiu-se o procedimento descrito no

item 1.1, porém, utilizando-se catalisadores com teores de 0, 5, 10, 20 e 40% de TiO₂ em massa. Estas impregnações seguiram o procedimento descrito no capítulo II, item 1.1.3.

1.4 VARIAÇÃO DO pH INICIAL DA SOLUÇÃO

A quantidade de hidrogênio gerada foi testada em diferentes valores de pH. Além do pH 11, indicado no item 1.1 desta seção, o procedimento se repetiu com outros valores de pH (1,0, 3,0, 6,6 e 10,0). O ajuste de pH foi realizado antes de começar o teste, com NaOH ou HCl, e o pH foi medido novamente no término do ensaio fotocatalítico.

1.5 ESTABILIDADE TEMPORAL

As medidas seguiram a mesma rotina da produção fotocatalítica descrita na seção 1.1. No estudo da estabilidade temporal, uma amostra foi irradiada ininterruptamente, com retiradas de alíquotas de amostras a cada 30 min nos primeiros 90 min. Em seguida, a irradiação foi interrompida por 30 min e a solução foi purgada com argônio por 30 min, de modo a remover o hidrogênio remanescente. Em seguida, foi reiniciado o processo fotocatalítico, por mais 90 min, e todo o procedimento acima repetido. No total, foram efetuados 4 ciclos de teste, de modo a totalizar 540 min.

2 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS DE ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

Os testes fotocatalíticos foram realizados utilizando-se todos os materiais sintetizados, nas condições experimentais indicadas no procedimento descrito na seção 1.1. No entanto, os únicos materiais testados em que houve detecção de hidrogênio foram os de rutênio, portanto, apenas estes resultados serão mostrados aqui.

2.1 GERAÇÃO DE H₂ E MECANISMO PROPOSTO

Na FIGURA 98 são mostrados os primeiros resultados de geração de hidrogênio nos testes realizados utilizando os materiais de rutênio sintetizados. Neste gráfico, são comparados os fotocatalisadores nas duas razões atômicas Si/Ru e também o fotocatalisador comercial TiO₂ P25. Os resultados mostram que, após 5h de iluminação, a quantidade de hidrogênio gerada pelos materiais 20%TiO₂/Ru-MCM-41(100) e 20%TiO₂/Ru-MCM41(50) é superior àquela formada quando se utiliza TiO₂ P25. O material com melhor atividade foi 20% TiO₂/Ru-MCM-41(100), com formação de 220,6 $\mu\text{mol.g}_{\text{Ti}}^{-1}$ de hidrogênio, após cinco horas de teste (velocidade inicial de 46,3 $\mu\text{mol.g}_{\text{Ti}}^{-1}.\text{h}^{-1}$), contra 107,6 $\mu\text{mol.g}_{\text{Ti}}^{-1}$ de hidrogênio (velocidade inicial de 18,7 $\mu\text{mol.g}_{\text{Ti}}^{-1}.\text{h}^{-1}$), para o 20%TiO₂/Ru-MCM-41(50), e 9,4 $\mu\text{mol.g}_{\text{Ti}}^{-1}$ de hidrogênio (velocidade inicial de 0,99 $\mu\text{mol.g}_{\text{Ti}}^{-1}.\text{h}^{-1}$), para o TiO₂ P25. Os resultados para os materiais não impregnados com TiO₂, ou seja, Ru-MCM-41(100), Ru-MCM-41(50) e MCM-41 não são mostrados aqui, pois não foi detectado hidrogênio nas condições de teste utilizadas. O mesmo ocorreu com 20%TiO₂/MCM-41. Uma comparação da quantidade de hidrogênio gerada neste trabalho com outros descritos na literatura é de certa forma, uma tarefa complexa. Isto é devido a diferentes condições experimentais empregadas, tais como: intensidade e região espectral da fonte de irradiação, tipos e concentrações de reagentes de sacrifício e tipo e quantidade de catalisador por unidade de volume. A título de exemplo, Zhao et al. (2010) verificaram atividade fotocatalítica da MCM-48 com Ti incorporado na razão molar Si/Ti=200 e a geração de H₂ foi de 12,75 $\text{mmol.h}^{-1}.\text{g}_{\text{Ti}}^{-1}$. No entanto, os autores utilizaram 2 mg de material em 1,6 mL de água e 0,4 mL de metanol. Ainda, o comprimento de onda da fonte selecionado estava na faixa de 230 – 380 nm. Em comprimentos de ondas maiores que 420 nm, a quantidade de hidrogênio gerada pode variar de 4 $\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ até 1023,71 $\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$, por exemplo, dependendo das condições experimentais (ZOU et al, 2003; ZHU et al., 2016).

A primeira observação obtida com estes resultados é que a atividade fotocatalítica dos materiais sintetizados foi superior à do TiO_2 P25, chegando a ser aproximadamente 47 vezes maior, no caso da peneira molecular 20% $\text{TiO}_2/\text{Ru-MCM-41}(100)$. A segunda, é que a conjugação de rutênio com titânio elevou a atividade fotocatalítica dos materiais. Como foi mostrado, só houve atividade fotocatalítica nos materiais impregnados com TiO_2 em que, na síntese, foi inserido o heteroátomo. A terceira e última, num comparativo entre os dois materiais de rutênio, é que, de forma inesperada, a peneira com maior teor de rutênio apresentou menor atividade fotocatalítica.

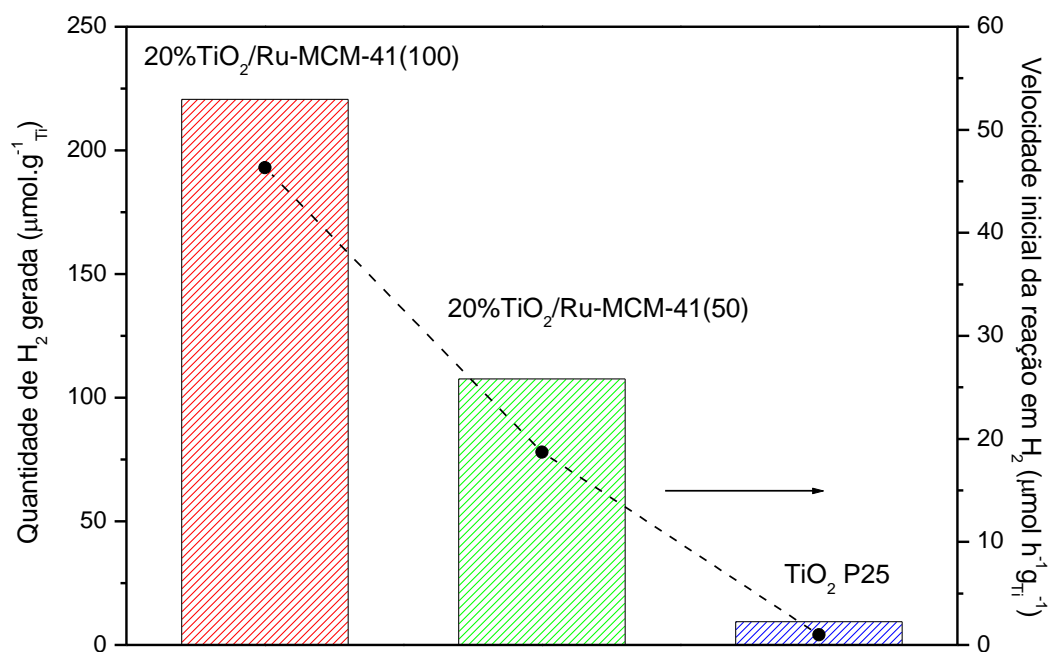


Figura 98: Dependência da quantidade de H_2 gerada com o teor de rutênio. Condições da reação: 200 mg de catalisador, $\text{pH}=11,0$, volume total 100 mL (30% em volume de glicerol), temperatura 23°C , 5 h, intensidade luminosa $270,8 \text{ W.m}^{-2}$

A análise da atividade fotocatalítica dos materiais passará, naturalmente, pela formação e heterojunção dos óxidos de Ru e Ti. Como evidenciado na caracterização, principalmente DRX, MEV e MET, RuO_2 foi formado nas paredes das peneiras moleculares e, conseqüentemente, entrou em contato com o TiO_2 posteriormente impregnado. De imediato, um provável mecanismo óbvio que explicaria a atividade do material passaria pela heterojunção de óxidos do tipo semiconductor-semiconductor (S-S). No entanto, o caso do acoplamento $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$, em muitos trabalhos de fotocatalise, é tratado como uma heterojunção do tipo semiconductor-metal (S-M), onde o óxido de

rutênio atua como co-catalisador (ISMAIL et al., 2011; UDDIN et al., 2015; NGUYEN-PHAN et al., 2016). Neste tipo de heterojunção, é possível criar uma separação de carga, chamada de barreira Schottky. Uma propriedade importante dos metais e semicondutores é o que se chama de Energia de Fermi (E_f). Nível de Fermi é o valor de energia máximo de ocupação de estados eletrônicos na temperatura de zero absoluto (0 K). No caso de um semicondutor, este nível depende do tipo de material e da dopagem, bem como da concentração do dopante. Na interface dos dois materiais, ocorre um fluxo de elétrons a partir de um material para o outro (do mais alto para o mais baixo nível de Fermi), para alinhar os níveis de energia de Fermi (E_f). O caso mais comum é a heterojunção baseada em semicondutores do tipo n e um metal, onde o caso ideal é quando a função trabalho do metal (ϕ_m) é mais elevada que a do semicondutor (ϕ_s) do tipo n (tal como TiO_2), e elétrons fluem a partir do semicondutor para o metal, para ajustar os níveis de energia de Fermi (FIGURA 99).

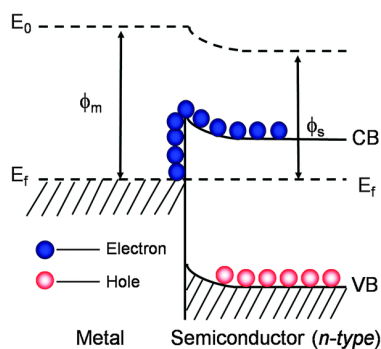


Figura 99: Formação da barreira Schottky no contato entre metal e semicondutor (WANG et al., 2014)

A região de depleção eletrônica formada na barreira Schottky resulta no fato de que o metal tem excesso de cargas negativas, e o semicondutor tem excesso de cargas positivas. Neste caso, esta barreira cria um campo elétrico interno, no equilíbrio térmico, na interface da heterojunção semicondutor-metal. Assim, a barreira Schottky pode servir como uma armadilha de elétrons e na prevenção eficiente da recombinação elétron-lacuna em fotocatalise, o que resulta muitas vezes em um desempenho reforçado do efeito fotocatalítico (WANG et al., 2014).

Alguns trabalhos fotocatalíticos envolvendo heterojunção $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$ são contraditórios na explicação do mecanismo de geração dos portadores de carga durante o processo de absorção de fótons com comprimentos de onda tanto no visível, como no ultravioleta. Ismail et al. (2011) estudaram o efeito de compósitos $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2$ na oxidação fotocatalítica de metanol. Os

pesquisadores verificaram que o TiO_2 sozinho foi incapaz de oxidar a molécula orgânica em comprimentos de onda maiores que 420 nm, ou apresentou baixa atividade em irradiação com $\lambda > 320$ nm. No entanto, a heterojunção com o óxido de rutênio aumentou a eficiência em mais de três vezes, quando comparada ao TiO_2 P25 comercial. O mecanismo, segundo os autores, passava por uma oxidação-redução cíclica de Ru^{4+} e Ru^{5+} . Em outro trabalho, Tian et al. (2016) estudaram a atividade da heterojunção TiO_2 - RuO_2 para a oxidação fotocatalítica de álcool benzílico, utilizando irradiação no visível e no ultravioleta. De maneira similar, o compósito teve melhor eficiência que o TiO_2 sozinho, quando se utilizou tanto irradiação ultravioleta como visível. No mecanismo proposto, os autores tratam os materiais como semicondutores numa heterojunção clássica. A energia de *bandgap* calculada foi 3,15 eV e 2,20 eV, para TiO_2 e RuO_2 , respectivamente. A atividade fotocatalítica foi tratada de forma diferenciada no visível e no ultravioleta (FIGURA 100).

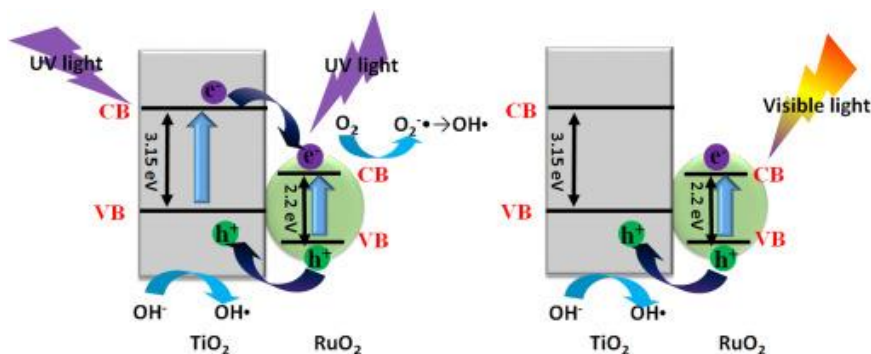


Figura 100: Ilustração esquemática da separação de cargas no compósito TiO_2 - RuO_2 sob irradiação UV e visível, segundo Tian et al. (2016)

Porém, nos dois casos, o incremento na atividade fotocatalítica foi atribuído à redução da recombinação dos pares elétron-lacuna, causada pela transferência destes portadores na interface dos materiais. Contrapondo este mecanismo, Uddin et al. (2013) fazem outra abordagem, tratando o RuO_2 como tendo características metálicas, como Pt, Au, Ag e outros. Em estudos de UPS/XPS (espectroscopia de fotoelétrons excitados por ultravioleta/raios X), calculou-se a função trabalho do TiO_2 e do RuO_2 como sendo 3,9 eV e 6,2 eV, respectivamente. A diferença entre os níveis de Fermi dos dois materiais, antes do contato, foi de aproximadamente 1,22 eV. Desta forma, logo após a formação do contato, elétrons são transferidos do TiO_2 para o RuO_2 , até que o equilíbrio termodinâmico seja estabelecido. Como consequência, os níveis de Fermi do semiconductor e do RuO_2 (funcionando como metal) na interface ficam iguais, o que resulta na formação de uma região

de depleção de elétrons no semicondutor. A região de depleção de elétrons formada nesta barreira Schottky gera um campo elétrico interno na interface das nanopartículas da heterojunção RuO₂/TiO₂ em estado de equilíbrio térmico. Sob irradiação de luz UV, um elétron da banda de valência do TiO₂ é excitado para a banda de condução, deixando uma lacuna na BV. O par elétron-lacuna fotogerado pode ser separado eficazmente pelo campo elétrico interno desenvolvido na interface RuO₂/TiO₂. Os elétrons gerados tendem a se mover para o lado positivo do campo elétrico interno, de modo que os elétrons são transferidos para o lado do semicondutor, onde podem iniciar reações de redução. Ao mesmo tempo, as lacunas fotogeradas migram para as partículas de RuO₂, onde promovem reações de oxidação.

Os resultados do presente trabalho, em que se utilizou luz solar simulada, requerem uma abordagem diferenciada do que foi apresentado nos mecanismos acima, propostos em estudos empregando exclusivamente radiação UV.

Quando foi testado o TiO₂ P25, houve pouca geração de hidrogênio, e a atividade só se eleva com a participação das peneiras moleculares contendo rutênio. Em princípio, não deveria haver atividade no dióxido de titânio puro, como discutido na revisão bibliográfica deste trabalho, pelo menos com a utilização de luz visível. No entanto, a atividade observada pode estar associada à pequena fração de luz ultravioleta emitida pela lâmpada utilizada (ver Metodologia). Este não chega a ser um ponto negativo, já que a luz solar também contém UV.

Ao que parece, o mecanismo de geração de hidrogênio nos materiais contendo TiO₂ e rutênio pode estar associado à emissão simultânea de radiação UV e visível pela fonte, com participação do RuO₂ como potencializador (*booster*) deste processo. Um mecanismo que pode explicar este fenômeno é chamado de ressonância plasmônica de superfície (do inglês, *surface plasmon resonance* - SPR). Esta ideia foi introduzida em fotocatalise, de forma pioneira, por Awazu e colaboradores, em 2008, para explicar o efeito potencializador da atividade fotocatalítica no visível do TiO₂ quando se utiliza nanopartículas de metais nobres (Ag, Pt, Au...) (AWAZU et al., 2008). Esta ressonância é uma consequência de um incremento local do campo eletromagnético, devido à resposta de ressonância dos elétrons do metal em comprimentos de onda específicos, que depende fortemente da morfologia e tamanho das nanopartículas, bem como da composição e propriedades dielétricas do meio circundante (WATANABE et al., 2006). Sabe-se que os elétrons livres do metal podem oscilar coletivamente, induzidos pela irradiação de luz.

Quando a frequência de oscilação do campo eletromagnético da radiação incidente é igual à frequência natural dos elétrons livres, observa-se o efeito SPR. A incidência de um campo elétrico homogêneo sobre a partícula metálica resulta no deslocamento dos elétrons desta partícula no sentido contrário ao campo elétrico da onda incidente. Este deslocamento das cargas promove a indução de um dipolo elétrico na partícula. O dipolo induzido promove o aparecimento de um campo elétrico restaurador na partícula, o qual tem a função de restaurar o equilíbrio dado pela distorção das cargas. Esta força restauradora e a indução do dipolo, quando acopladas, geram a ressonância plasmônica (WU et al., 2013). A FIGURA 101 ilustra o dipolo elétrico induzido e a força restauradora, criada devido à separação de cargas na partícula (JIANG et al., 2012). A transferência de elétrons fotoinduzida de um metal nobre para semicondutores é de interesse especial, porque este processo oferece uma forma mais eficaz de utilizar a luz solar, devido ao efeito SPR.

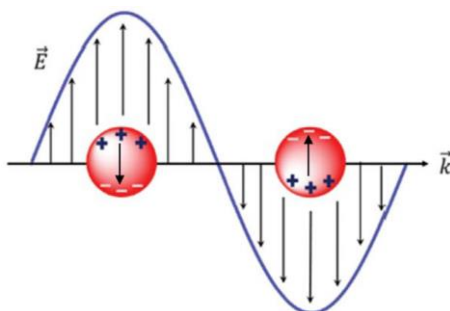


Figura 101: Origem de um dipolo elétrico induzido e efeito da força restauradora devido à separação de cargas nas nanopartículas metálicas (OLSON et al., 2015)

Um caminho proposto para a transferência de cargas na heterojunção $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$, envolvendo o efeito SPR, e um mecanismo plausível para a geração de hidrogênio utilizando luz solar simulada, como neste trabalho, estão representados na FIGURA 102.

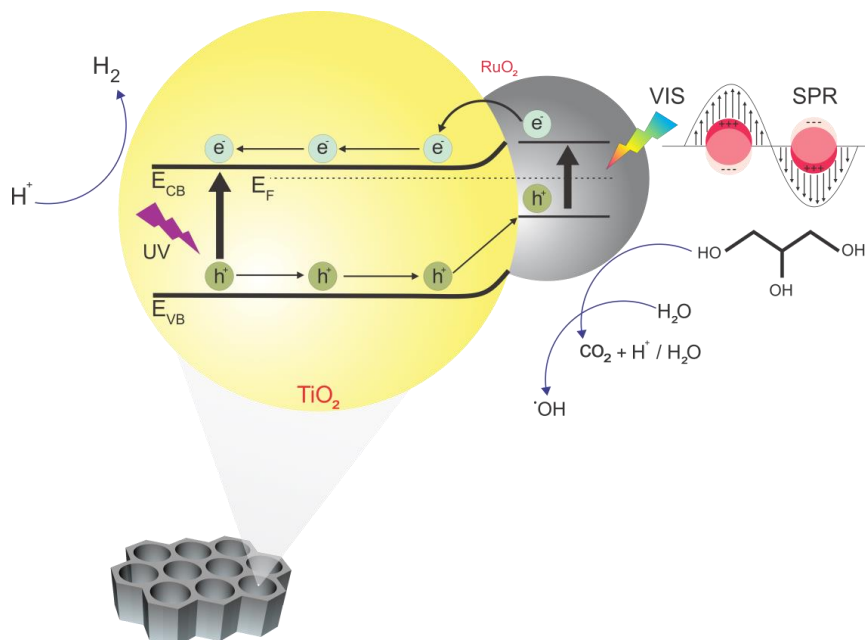


Figura 102: Mecanismo proposto para formação de pares elétron-lacuna no TiO_2 , com irradiação UV, e efeito potencializador da absorção e da separação de cargas pelo RuO_2 devido ao efeito SPR, no visível

Antes da iluminação, uma barreira Schottky é formada na interface do RuO_2 com o TiO_2 , devido à diferença da função trabalho. Logo, elétrons são transferidos do TiO_2 (menor valor de ϕ) para o RuO_2 (maior valor de ϕ), para equilibrar e formar um novo nível de Fermi. Sob luz visível, elétrons excitados no RuO_2 pelo efeito SPR (em comprimento de onda coerente com a frequência de oscilação dos elétrons) são transferidos para a banda de condução do TiO_2 . Estes elétrons podem então reduzir H^+ a H_2 . Simultaneamente, sob irradiação UV, os elétrons do TiO_2 são excitados para a banda de condução e lacunas são formadas na banda de valência. O aumento de elétrons na banda de condução do semiconductor, causado pelo efeito SPR, cria um forte campo elétrico local, acelera a criação e evita recombinação dos pares elétron-lacuna (JIANG et al., 2012; XU et al., 2015). Desta forma, o aumento da atividade fotocatalítica dos materiais de rutênio neste trabalho, em comparação com TiO_2 sozinho, se deveu à criação deste campo elétrico não homogêneo nas nanopartículas de RuO_2 , que favoreceu a formação de pares elétron-lacuna e o aumento na geração de hidrogênio (NGUYEN-PHAN et al., 2016). Como o glicerol foi adicionado ao sistema como reagente de sacrifício, durante o processo de *water splitting*, as lacunas geradas reagem com a molécula orgânica, realimentando o sistema fotocatalítico com elétrons.

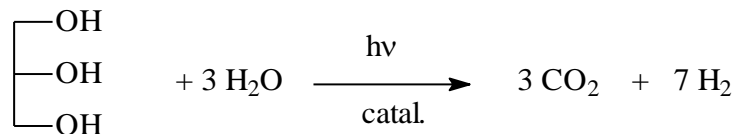
Outra questão merecedora de discussão é o fato de a peneira molecular com maior teor de rutênio apresentar atividade fotocatalítica menor (aproximadamente a metade) que a da peneira com menor teor do heteroátomo. Existem duas explicações para este fato. A primeira, e mais evidente, é o fato de a área específica ter diminuído aproximadamente 44% com o aumento do teor de Ru nas peneiras moleculares (de 841 para 555 m².g⁻¹). Logo, a atividade fotocatalítica pode ter diminuído com a menor disponibilidade de sítios ativos. A segunda explicação, muito relatada na literatura, é a existência de uma quantidade ótima de RuO₂ para prover uma melhor atividade fotocatalítica. Ismail et al. (2011) verificaram que a quantidade ideal de RuO₂, impregnado em TiO₂ para promover a foto-oxidação de metanol, foi de 0,5% em massa. Nguyen-Phan et al. (2016) concluíram que esta quantidade não pode ultrapassar 0,1% em massa, num procedimento para geração de hidrogênio através da fotólise da água, utilizando luz visível. Os estudos concluíram que uma quantidade excessiva de RuO₂ pode atuar como centro de recombinação elétron-lacuna (NGUYEN-PHAN et al., 2016; UDDIN et al., 2013; ISMAIL et al., 2011). Como foi relatado na análise elementar deste trabalho, a quantidade de Ru (teor total de rutênio; o RuO₂ não pode ser quantificado separadamente) nas amostras 20%TiO₂/Ru-MCM-41(100) e 20%TiO₂/Ru-MCM-41(50) foi 0,213 e 0,441% em massa, respectivamente, mostrando que o teor mais elevado de Ru pode ter diminuído a atividade fotocatalítica de 20%TiO₂/Ru-MCM-41(50) em relação a 20%TiO₂/Ru-MCM-41(100).

Foram realizados testes fotocatalíticos adicionais com os materiais de rutênio, substituindo-se o glicerol por mediadores redox, para verificação do mecanismo reacional. Neste caso, foi adicionada à mistura uma solução de KI, de modo a alcançar a concentração de 100 mmol/L, e a evolução de H₂ foi monitorada, conforme as condições do item 1.1 deste capítulo. No entanto, não houve formação de hidrogênio em níveis passíveis de detecção. Assim, pode-se inferir que o mecanismo reacional não se passa pelo Esquema Z, corroborando os argumentos expostos acima.

2.1.1 Estudo Cinético

Como abordado na revisão bibliográfica deste trabalho, no processo de reforma foto-induzida, as reações de fotólise da água e de oxidação fotocatalítica de compostos orgânicos são combinadas. O processo fotocatalítico em soluções aquosas de componentes da biomassa e seus derivados ocorre em condições anaeróbicas, o que resulta na oxidação a CO₂ do substrato orgânico

pelos oxidantes fotogerados, notoriamente radicais HO•. Simplificadamente, a reação de reforma foto-induzida para o glicerol fica como descrita no ESQUEMA 8.



Esquema 8: Reação de fotoreforma do glicerol

Num dos poucos trabalhos que investigaram a dependência do glicerol na atividade fotocatalítica, Fujita et al. (2016) empregaram D₂O em substituição a H₂O, numa mistura com glicerol. Os autores avaliaram a geração fotocatalítica de hidrogênio, utilizando NiO/TiO₂ e luz visível. A velocidade de reação para a formação de H₂ caiu 75% quando se utilizou D₂O. Este efeito isotópico mostrou que o glicerol pode ser uma fonte importante de hidrogênio. Assim, a reação, no referido trabalho, se processou também pela foto reforma, de modo que o glicerol atua como doador de elétrons e também contribui para a geração de H₂.

Kondarides et al. (2008) combinaram essas duas reações em uma célula fotocatalítica, utilizando Pt/TiO₂ como fotocatalisador, irradiado por luz ultravioleta. Os autores mostraram que, em geral, o hidrogênio pode ser produzido em um processo eficiente de reforma fotocatalítica dos componentes da biomassa e derivados, em condições ambientes. Conseguiram resultados interessantes de velocidade máxima de produção de hidrogênio de 28,5 μmol.h⁻¹, já nas primeiras 3 h de irradiação. Avaliaram ainda o efeito da concentração de glicerol e encontraram que, para o catalisador estudado, a maior produção foi quando o glicerol se encontrava em concentração de 1,0 mol.L⁻¹.

Neste trabalho, variou-se a concentração de glicerol de 0-50% (v/v), em testes com o fotocatalisador mais ativo [20% TiO₂/Ru-MCM-41(100)]. Os resultados estão na FIGURA 103 e mostram que, assim como observado por Fujita et al. (2016), a geração de hidrogênio apresentou forte dependência da concentração de glicerol. O H₂ não foi detectado na ausência de glicerol, e, à medida que a concentração deste soluto aumentou, a geração de hidrogênio foi incrementada até um valor limite, em torno de 220 μmol.h⁻¹.g_{Ti}⁻¹, para um teor de 30% em volume de glicerol. Acima deste teor, ou seja, 50% (v/v) de glicerol, observou-se uma diminuição do incremento da

quantidade de H₂ gerada, que pode ser associada à saturação dos sítios ativos do catalisador pelo glicerol (STRATAKI et al., 2007).

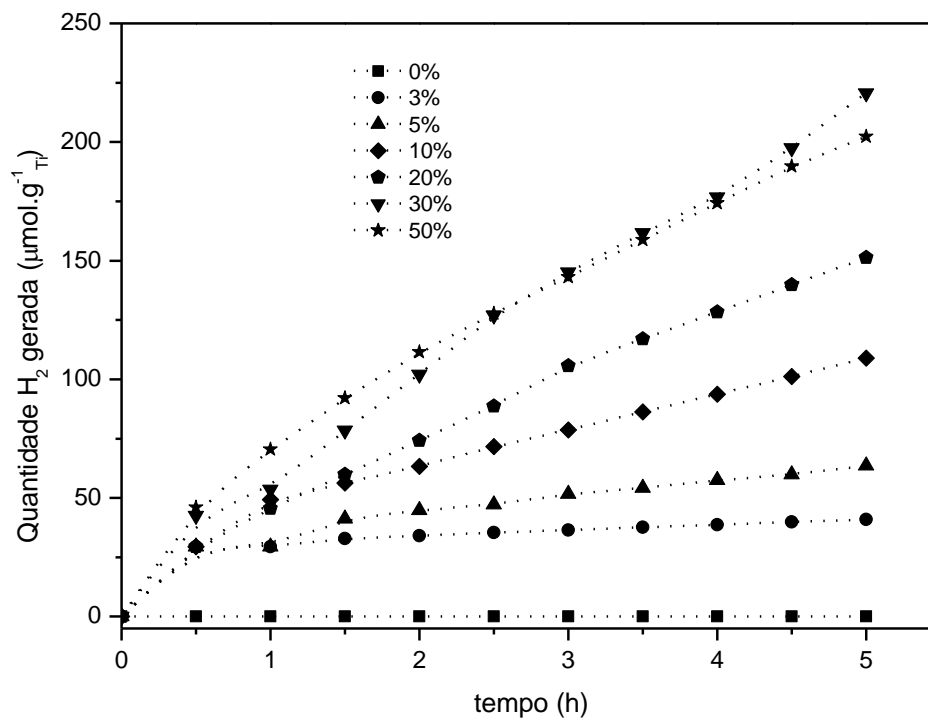


Figura 103: Dependência da quantidade de H₂ com a concentração inicial de glicerol. Condições da reação: 200 mg de 20% TiO₂/Ru-MCM-41(100), pH=11,0, volume total 100 mL, temperatura 23°C, 5 h, intensidade luminosa 270,8 W.m⁻²

Vários trabalhos sugerem que o mecanismo cinético de degradação de moléculas orgânicas utilizando semicondutores segue o modelo teórico de Langmuir-Hinshelwood (L-H). Este modelo considera um conjunto de reações ocorrendo na interface sólido-líquido e assume que: (1) no equilíbrio, o número de sítios de adsorção na superfície do sólido é fixo; (2) somente um substrato pode ligar-se a cada sítio ativo; (3) o calor de adsorção do substrato é idêntico para cada sítio e independe da fração da superfície coberta; (4) não há interação entre moléculas adsorvidas adjacentes; (5) a velocidade de adsorção do substrato é maior do que a velocidade de reação de algumas reações subsequentes; e (6) os sítios não são bloqueados irreversivelmente por produtos da reação. Com estas considerações, a fração da superfície coberta (θ) é função da concentração inicial do substrato C_0 (glicerol) e da constante de equilíbrio da adsorção (K):

$$\theta = \frac{KC_0}{1 + KC_0} \text{ (Eq.11)}$$

A velocidade da reação (considerando pseudo primeira ordem e adsorção de um componente), pelo modelo L-H, é dada por:

$$R_r = \frac{d[\text{glicerol}]}{dt} = kI^n \frac{KC_0}{1 + KC_0} \text{ (Eq.12)}$$

Onde k é a constante de velocidade da reação, K é a constante de equilíbrio da adsorção, I é a intensidade da luz irradiada, e n é o número de ordem da intensidade, que pode variar de 0 a 1. Como a intensidade de luz foi constante durante o experimento, a EQUAÇÃO 12 pode ser reescrita da seguinte forma:

$$R_r = \frac{d[\text{glicerol}]}{dt} = k' \frac{KC_0}{1 + KC_0} \text{ (Eq.13)}$$

A nova constante k' é intrínseca à molécula orgânica, e sua grandeza está relacionada com a velocidade da reação, dada pela intensidade luminosa (AL-SAYYED et al., 1991). K é a constante de equilíbrio de adsorção-dessorção de Langmuir. Através de sua magnitude é possível concluir se o mecanismo da reação depende de uma pré-adsorção, ou se a reação se passa no seio da solução, via radical hidroxila.

Conforme mostrado na FIGURA 104, a velocidade da reação observada para o fotocatalisador mais ativo [20%TiO₂/Ru-MCM-41(100)] aumenta linearmente até a concentração inicial de glicerol de 3 mol.L⁻¹. Acima deste teor, a velocidade de formação de H₂ tende a se estabilizar em torno de 0,011 μmol.s⁻¹.g_{Ti}⁻¹ (ou 40,3 μmol.h⁻¹.g_{Ti}⁻¹). Esta mudança na velocidade de formação de hidrogênio com a concentração de glicerol pode indicar que a adsorção de glicerol no catalisador obedece ao modelo de Langmuir, e que a quantidade de glicerol adsorvido determina a velocidade de produção fotocatalítica de H₂. Estas observações estão de acordo com as de outros autores (FUJITA et al., 2016; LYUBIBA et al., 2013).

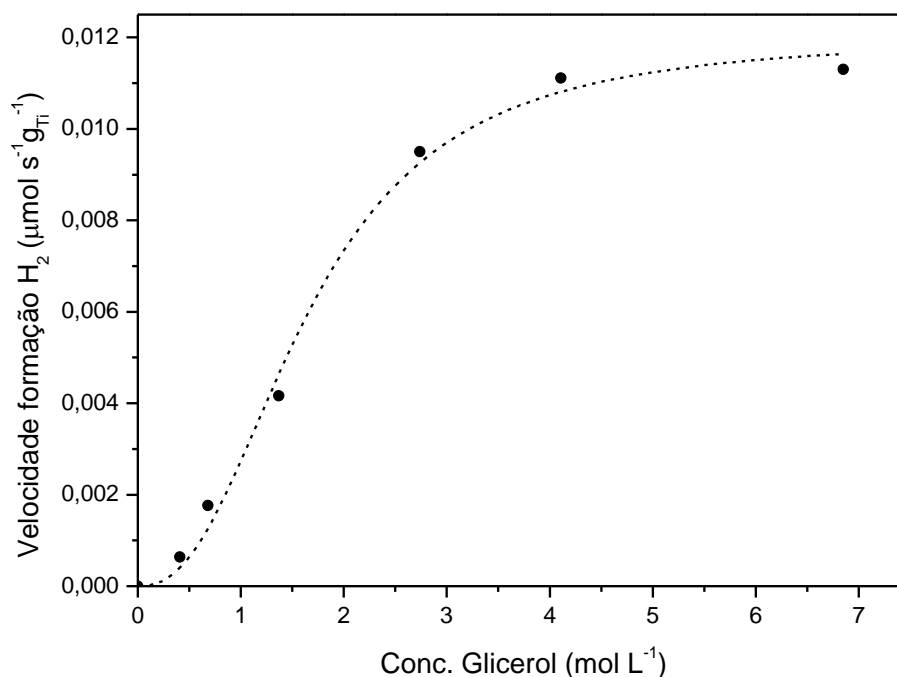


Figura 104: Ajuste dos dados para o modelo de Langmuir-Hinshelwood (L-H). Condições da reação: 200 mg de 20% TiO₂/Ru-MCM-41(100), pH=11,0, volume total 100 mL, temperatura 23°C, 5 h, intensidade luminosa 270,8 W.m⁻²

Como a velocidade de formação de hidrogênio é conhecida, a EQUAÇÃO 13 pode ser então rearranjada e reescrita da seguinte forma:

$$\frac{1}{R_T} = \frac{1}{k'} + \left(\frac{1}{k'K}\right) \frac{1}{C_0} \quad (\text{Eq.14})$$

A linearidade do gráfico de $1/R_T$ versus $1/C_0$ é uma indicação da validade do modelo L-H, onde $1/k'$ é o coeficiente linear e $1/k'K$ é o coeficiente angular. É possível, então, avaliar a influência na velocidade de produção de H₂ da concentração inicial de glicerol (C_0), e determinar graficamente os valores de constante de adsorção (K), e também a constante aparente de velocidade (k'), pela simples variação da concentração do glicerol no meio (LYUBINA et al., 2013).

Desta maneira, o gráfico de $1/R_T$ versus $1/C_0$, mostrado na FIGURA 105, forneceu uma constante de velocidade de primeira ordem, k' , de $1,67 \cdot 10^{-4} \text{ mol.gTi}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, e uma constante de equilíbrio de adsorção-dessorção (K) do glicerol de $7,17 \cdot 10^{-2} \text{ L.mol}^{-1}$.

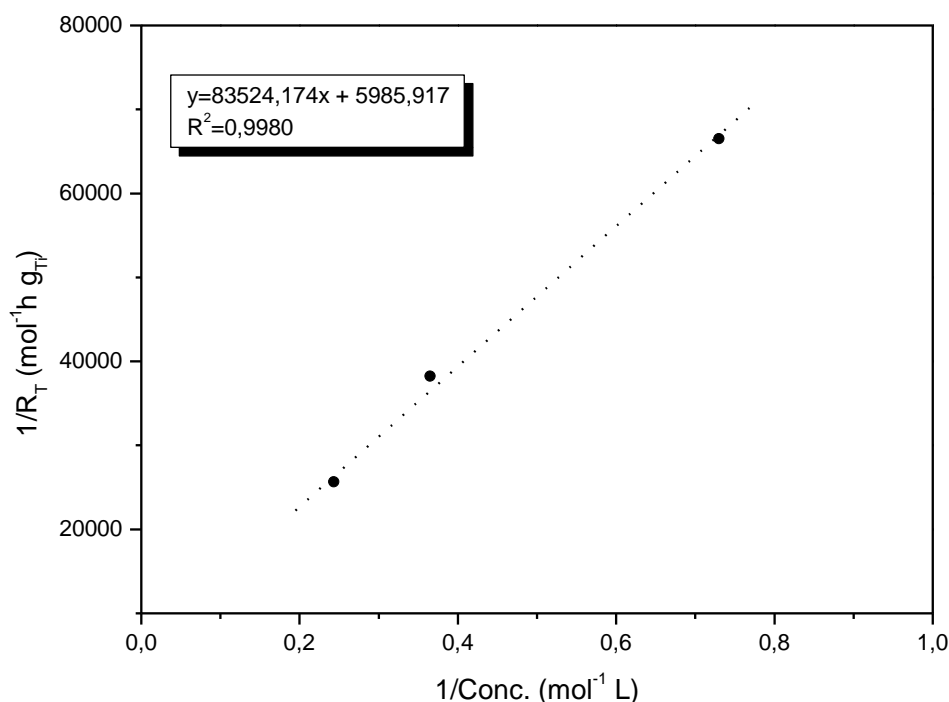


Figura 105: Linearização do modelo L-H para o cálculo dos parâmetros cinéticos. Condições da reação: 200 mg de 20%TiO₂/Ru-MCM-41(100), pH = 11,0, volume total 100 mL, temperatura 23°C, 5 h, intensidade luminosa 270,8 W.m⁻²

Com os resultados mostrados acima, pode-se inferir que a forte dependência da reação da concentração inicial de glicerol indicou que a foto reforma foi o caminho principal para a geração de hidrogênio. Mesmo assim, não é possível afirmar a partir de qual molécula o H₂ foi gerado, se do glicerol ou da água, podendo ser possível obter esta informação utilizando marcadores isotópicos, como D₂O, e monitorando a produção de D₂ (FUJITA et al., 2016).

2.1.2 Influência do teor de TiO₂ e eficiência *versus* rendimento quântico

A FIGURA 106 mostra a variação da velocidade de formação de H₂ com o teor de TiO₂ impregnado na amostra de Ru-MCM-41(100). Entre 0 e 5% (p/p) de TiO₂, não foi detectado hidrogênio, nas condições do experimento. A velocidade da reação passa de $9,23 \cdot 10^{-11}$ mol.s⁻¹ para $2,88 \cdot 10^{-10}$ mol.s⁻¹, quando o teor aumenta de 10% para 20% de TiO₂, respectivamente. Isso representou um aumento de aproximadamente 3,1 vezes na atividade fotocatalítica. Quando o teor de TiO₂ passou para 40%, a velocidade aumentou para $3,53 \cdot 10^{-10}$ mol.s⁻¹, um aumento de aproximadamente 1,2 vezes, quando comparada ao material com teor de 20% de TiO₂.

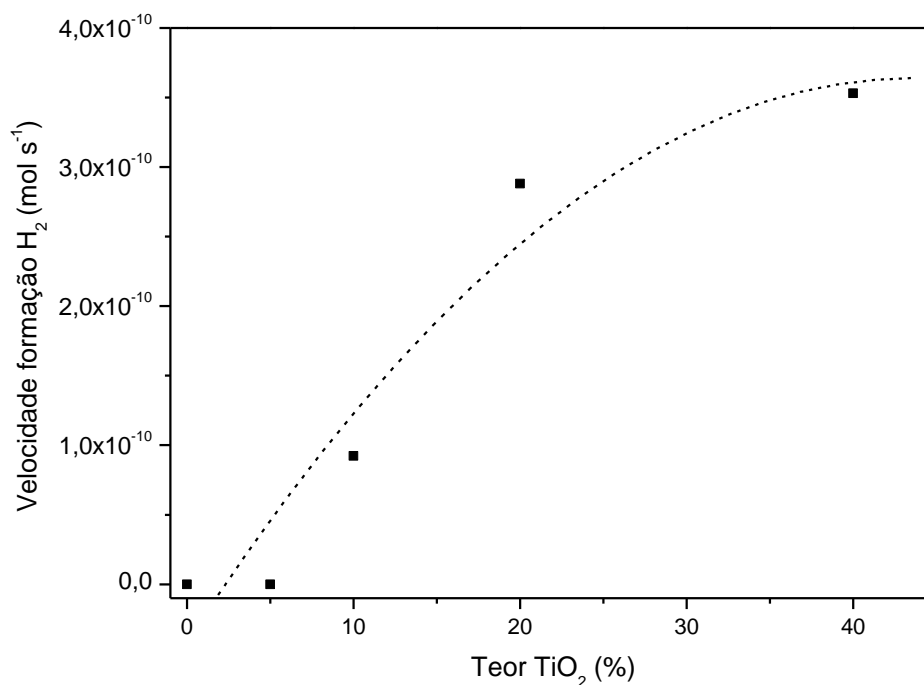


Figura 106: Influência do teor de TiO₂, na amostra Ru-MCM-41(100), na velocidade de formação de H₂. Condições da reação: 200 mg de catalisador, pH=11,0, volume total 100 mL (30% em volume de glicerol), temperatura 23°C, 5 h, intensidade luminosa 270,8 W.m⁻²

Estes dados indicam que o TiO₂ tem grande influência na geração do hidrogênio, haja vista que, segundo o mecanismo proposto neste trabalho, é na superfície deste óxido que ocorre a reação de redução de H⁺ em H₂. No entanto, esta influência é mais pronunciada para teores de TiO₂ entre 5-20%. Quando o teor passou para 40%, houve aumento na atividade, porém, com uma tendência de estabilização na velocidade da reação, conforme mostrado acima. Um dos motivos que explicam esta tendência é o aumento na recombinação elétron-lacuna, característico deste material, que não pôde ser suplantado pela presença do óxido de rutênio nas amostras (LEUNG, 2010). Outro fenômeno que pode explicar a tendência de estabilização da atividade fotocatalítica com o incremento de TiO₂ é o bloqueio dos sítios de RuO₂. Desta forma, este bloqueio poderia ter limitado a irradiação (principalmente visível) do óxido de rutênio e o início do efeito SPR, descrito anteriormente. A relação entre a quantidade de luz utilizada no processo e a quantidade de hidrogênio gerada durante a reação é geralmente expressa ou como rendimento quântico, ou como eficiência da reação.

O rendimento quântico, ϕ , de uma reação fotocatalítica é definido, segundo Mills e Hunte (1997), como sendo a razão entre a velocidade da reação e a velocidade de absorção de radiação

(EQUAÇÃO 15). Este parâmetro representa a quantidade de moléculas consumidas/produzidas por unidade de fótons absorvidos pelo sistema ao longo da reação, sendo a sua unidade dada em mol.einstein⁻¹.

$$\varphi = \frac{\text{Taxa reação}}{\text{Taxa absorção fótons}} \quad (\text{Eq. 15})$$

Muitos trabalhos definem o rendimento quântico aparente, do inglês *Apparent Quantum Yield (AQY)*, para comparação entre reações de fotólise da água (CHEN et al., 2010). Para medida deste parâmetro, em termos de evolução de hidrogênio, o cálculo é feito através da EQUAÇÃO 16:

$$\varphi(\text{AQY, \%}) = 2 \times \frac{\text{Moléculas de H}_2 \text{ geradas}}{\text{Número de fótons incidentes}} \cdot 100 \quad (\text{Eq. 16})$$

A determinação do rendimento quântico não é algo trivial, já que é necessário determinar o número de fótons monocromáticos absorvidos pelo sistema. A taxa de absorção de fótons é difícil de se medir, uma vez que os semicondutores irão absorver, espalhar e transmitir a luz. Além disso, a absorção de fótons depende da energia de *bandgap* do semiconductor, o que torna difícil a sua determinação.

Devido às dificuldades encontradas na determinação do rendimento quântico, a eficiência da reação fotocatalítica, η , foi definida por Mills e Hunte (1997) como sendo o número de moléculas consumidas/produzidas por unidade de fótons incidentes na janela de irradiação do reator fotocatalítico. Desta forma, tem-se a eficiência dada pela EQUAÇÃO 17.

$$\eta(\%) = \frac{\text{Saída de Energia como H}_2}{\text{Entrada de Energia luminosa}} \cdot 100 \quad (\text{Eq. 17})$$

É importante observar que, em uma reação fotocatalítica, tem-se que $\varphi > \eta$, uma vez que a radiação absorvida pelo semiconductor é sempre inferior à radiação incidente sobre o reator fotocatalítico.

Mais concretamente, a EQUAÇÃO 17 pode ser escrita como:

$$\eta(\%) = \frac{R_T \Delta G_{(H_2O)}^0}{I.S} \cdot 100 \quad (\text{Eq. 18})$$

Onde R_T [$\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$] é a velocidade de formação do H_2 , $\Delta G^0_{(\text{H}_2\text{O})}$ [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$] é a energia livre de Gibbs necessária para a decomposição da água, I [$\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$] é a densidade de luz incidente e S [cm^2] é área irradiada.

A eficiência da reação, para os materiais de rutênio, calculadas para a condição de pH = 11,0 e 30% de glicerol, está mostrada na TABELA 28. Os dados para os cálculos foram retirados das informações da fonte de irradiação e da área da janela de vidro do reator, conforme exposto na metodologia (item 1.1).

Tabela 28: Eficiência e rendimento quântico aparente (AQY) da reação para os materiais de rutênio

Material	Eficiência ($\eta\%$)*	Rendimento Quântico Aparente. ($\phi\text{AQY}\%$)**
20% $\text{TiO}_2/\text{Ru-MCM-41}(50)$	0,0059	0,0130
5% $\text{TiO}_2/\text{Ru-MCM-41}(100)$ ***	-	-
10% $\text{TiO}_2/\text{Ru-MCM-41}(100)$	0,0046	0,0083
20% $\text{TiO}_2/\text{Ru-MCM-41}(100)$	0,0144	0,0267
40% $\text{TiO}_2/\text{Ru-MCM-41}(100)$	0,0175	0,0339
TiO_2 (Degussa- P25)	0,0019	0,0057

(*) calculado pela EQUAÇÃO 18

(**) calculado pela EQUAÇÃO 16, considerando comprimentos de onda na faixa de 400-700 nm. Fator de correção: $1\text{W}\cdot\text{m}^{-2} = 4,59 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ (Environmental Growth Chambers, 2016)

(***) não foi possível determinar. Hidrogênio não detectado.

Como evidenciado na TABELA 28, a eficiência da reação e o rendimento quântico aparente dos materiais de rutênio testados foram superiores aos do TiO_2 P25 [cerca de 9 vezes maior para o material 40% $\text{TiO}_2/\text{Ru-MCM-41}(100)$]. A eficiência e o rendimento da reação parecem tender a se estabilizar com o aumento do teor de TiO_2 impregnado nas peneiras moleculares de Ru, quando comparado aos resultados dos materiais 40% $\text{TiO}_2/\text{Ru-MCM-41}(100)$ e 20% $\text{TiO}_2/\text{Ru-MCM-41}(100)$, tendência semelhante à observada na velocidade de formação de H_2 .

2.1.3 Influência do pH na geração de H_2

Um parâmetro importante na geração de H_2 nos testes fotocatalíticos é o pH do meio. Fatores como adsorção do reagente de sacrifício, concentração de íons H^+ e alteração na estrutura

do catalisador com o pH podem influenciar na quantidade de hidrogênio produzida (RAO et al., 2016; LEE et al., 2016). A FIGURA 107 mostra como a velocidade da reação variou com o pH inicial (1,0, 3,0, 6,6, 10,0 e 11,0) da solução. Para o ajuste do pH inicial, as soluções foram acidificadas ou alcalinizadas com HCl ou NaOH, respectivamente. O pH final foi medido, não tendo sido observadas grandes variações após os testes.

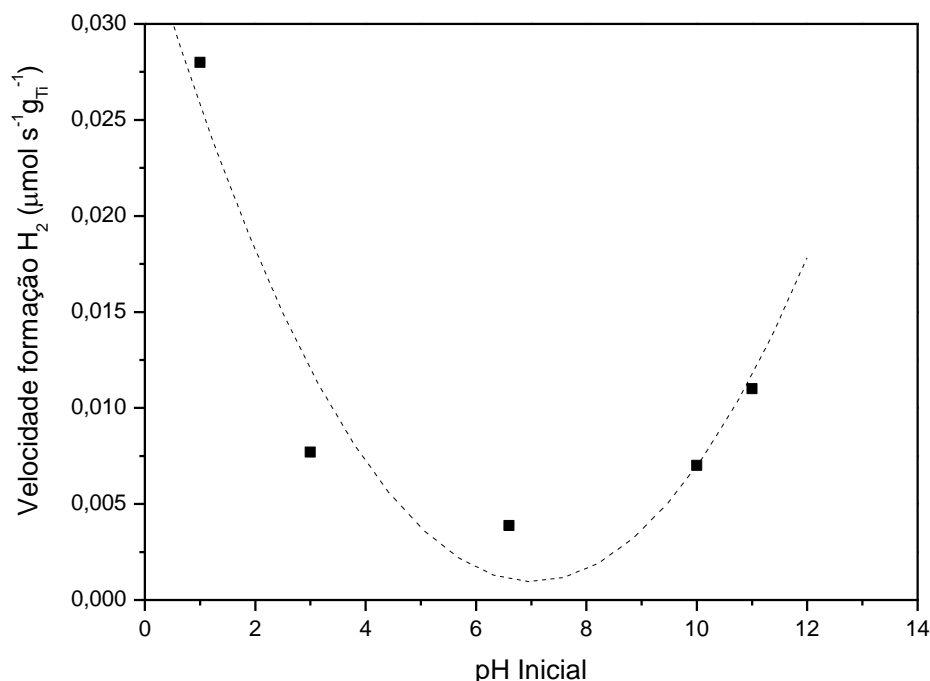


Figura 107: Influência do pH na velocidade de formação de H₂. Condições da reação: 200 mg da amostra 20% TiO₂/Ru-MCM-41(100), volume total 100 mL (30% em volume de glicerol), temperatura 23°C, 5 h, intensidade luminosa 270,8 W.m⁻²

O gráfico mostra que, ao contrário dos resultados comumente encontrados na literatura, onde em geral há um valor máximo de atividade fotocatalítica para um determinado pH, a geração de hidrogênio atinge valores máximos nos extremos de pH, e há uma faixa intermediária de pH onde a atividade é mínima (RAO et al., 2016; LEE et al., 2016). A interpretação dos efeitos de pH na eficiência da reação fotocatalítica é complexa, porque, além da carga da superfície do semicondutor, fatores como produção de radicais hidroxila e natureza do substrato podem interferir na velocidade (CLAUSEN e TAKASHIMA, 2007). Além dos fatores citados, vale ressaltar que os materiais testados contêm, pelo menos, três espécies diferentes que podem influenciar o pH_{pzc} (valor de pH em que a carga da superfície do material é zero): os silicatos na rede da MCM-41 e os óxidos TiO₂ e RuO₂ formados na superfície do material.

O efeito mais direto da variação do pH é a alteração na adsorção do glicerol ($pK_a=14,15$) ou do H^+ sobre a superfície, causando assim uma alteração na velocidade de reação (UDDIN et al., 2013; FUJITA et al., 2016; APPENDIX 2, 2012). Assim, há algumas considerações sobre a variação da atividade fotocatalítica do material 20%TiO₂/Ru-MCM-41(100) em diferentes valores de pH.

Em pH muito ácido, evidentemente, há uma maior disponibilidade de íons H^+ no meio e, por isso, a velocidade de formação de H₂ sobre o material em pH = 1 foi de 0,028 $\mu\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}\text{Ti}$, atingindo o maior valor entre os valores testados. Além disso, o glicerol, por ter grupamentos OH altamente polares, pode se adsorver mais facilmente, já que a superfície do material está positivamente carregada ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$) (FUJITA et al., 2016; UDDIN et al., 2013).

Em pH próximo a 3,5 (= pH_{pzc}), como discutido anteriormente, a carga da superfície do catalisador está próxima a zero e, por conseguinte, a quantidade de grupos hidroxilas na superfície, que podem promover a adsorção de moléculas de glicerol através de ligação de hidrogênio, é maximizada (FUJITA et al., 2016). Logo, embora a concentração de íons H^+ diminua, a adsorção de glicerol ainda é possível em valores de pH próximos do pH_{pzc} .

Em valores de pH próximos à neutralidade, a velocidade de formação de H₂ sobre o material atingiu um mínimo, provavelmente associado à diminuição de íons H^+ . Além disso, neste pH ($>\text{pH}_{\text{pzc}}$), como previamente discutido, a superfície do material está carregada negativamente, motivo pelo qual a adsorção do glicerol também pode ser diminuída.

Em pH alcalino, a atividade volta a aumentar, alcançando o valor de 0,011 $\mu\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}\text{Ti}$ de hidrogênio para o pH = 11,0. Nesta situação, a carga superficial é ainda mais negativa, logo, a adsorção de H^+ pode ser aumentada, devido à maior atração eletrostática. A dificuldade de adsorção de glicerol em meio alcalino explica por que a formação de hidrogênio é maior em pH ácido do que em pH básico. Foi também realizado um teste a pH = 13,0 (não mostrado no gráfico). A um nível tão elevado de alcalinidade, o material sofreu alterações visíveis, uma vez que a sua cor cinza claro tornou-se castanha, indicando a formação de hidróxidos de rutênio, promovendo a decomposição do fotocatalisador.

2.1.4 Testes de Estabilidade Temporal

Com o objetivo de verificar a estabilidade do material em períodos longos de exposição à luz, testes foram realizados com o catalisador 20%TiO₂/Ru-MCM-41(100), realizando-se coletas de amostras durante 27 h. A FIGURA 108 mostra o resultado da atividade em solução aquosa de glicerol a 30% (v/v) e pH=11.

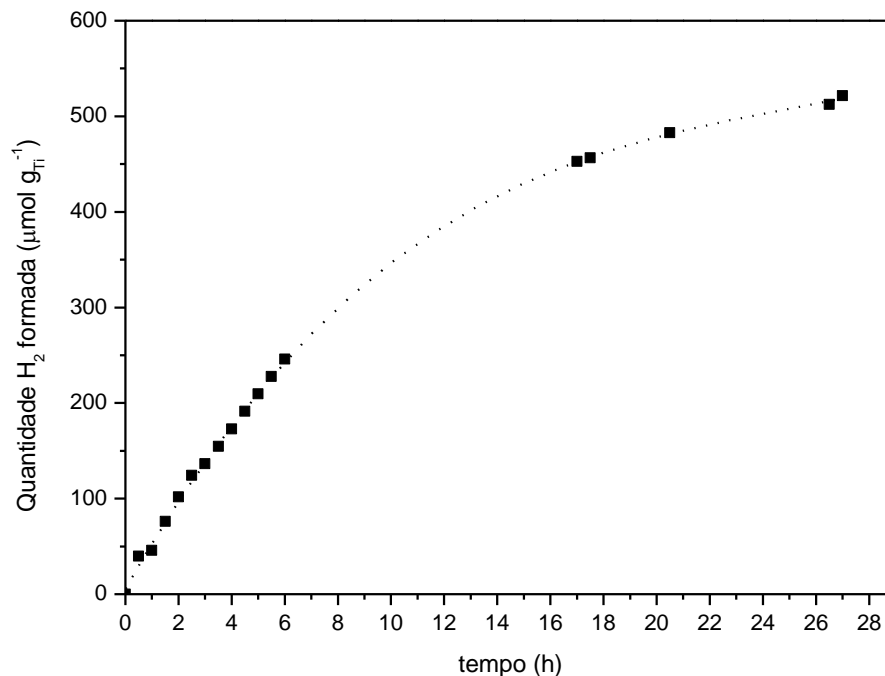


Figura 108: Geração de H₂ em teste com longo período de iluminação. Condições da reação: 200 mg da amostra 20%TiO₂/Ru-MCM-41(100), volume total 100 mL (30% em volume de glicerol), pH=11,0, temperatura 23°C, até 27 h, intensidade luminosa 270,8 W.m⁻²

Como se observa, até aproximadamente 6 h de teste, a atividade para a formação de hidrogênio cresceu de forma linear, havendo uma tendência de estabilização após cerca de 20 h de teste fotocatalítico.

Os testes de estabilidade foram realizados com o fotocatalisador 20%TiO₂/Ru-MCM-41(100) nos dois extremos da faixa de pH investigada, onde houve maior formação de H₂, como discutido no item 2.1.3, deste trabalho. Nestes testes, o procedimento era interrompido, desligando-se a fonte de irradiação após 1,5 h, e realizando-se em seguida uma purga com argônio, para eliminar o H₂ remanescente, antes de iniciar um novo ciclo de teste. Os resultados a pH=1,0 são mostrados na FIGURA 109.

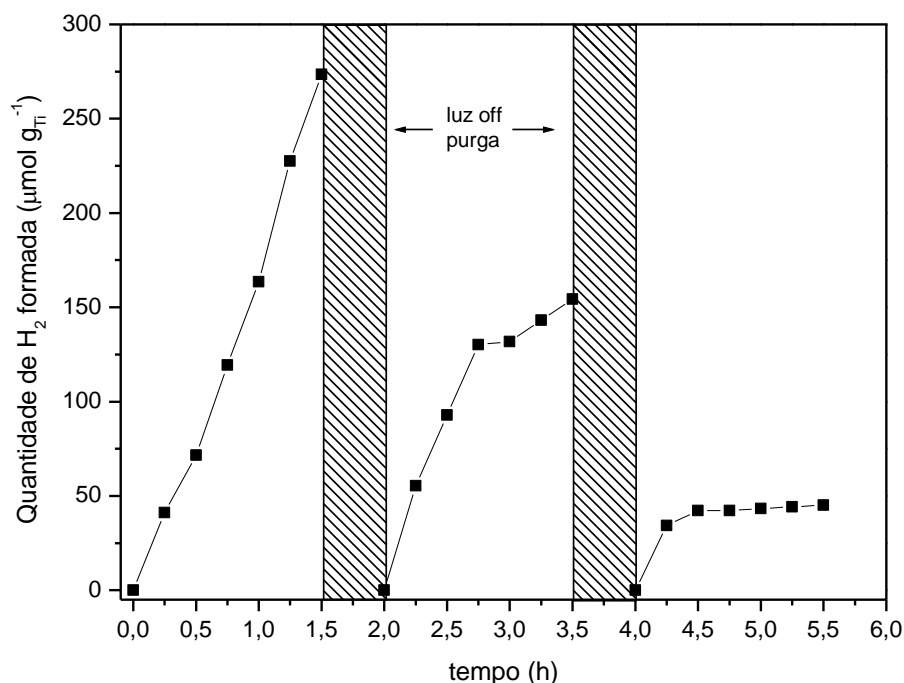


Figura 109: Teste de estabilidade do catalisador para formação de H₂ em pH=1,0. Condições da reação: 200 mg de amostra 20%TiO₂/Ru-MCM-41(100), volume total 100 mL (30% em volume de glicerol), temperatura 23°C, intensidade luminosa 270,8 W.m⁻²

Como já relatado neste trabalho, a geração inicial de hidrogênio foi máxima em pH=1,0, comparada com outros valores de pH testados. Apesar disso, o que se observa na FIGURA 109 é uma diminuição progressiva na geração de hidrogênio, após cada ciclo de teste.

A análise por ICP-OES do fotocatalisador, após o teste a pH=1,0, mostrou que houve uma perda por lixiviação de aproximadamente 70% do TiO₂ (o teor de 20,2% diminuiu para 6,2%, em massa) e 38% do rutênio (diminuição de 0,21% para 0,13%, em massa) no material 20%TiO₂/Ru-MCM-41(100). Como o procedimento de impregnação pós-síntese ocorreu pelo método sol gel, a agitação mecânica durante o teste fotocatalítico, associada à alta acidez do meio, podem ter favorecido a lixiviação da titânia na superfície da peneira molecular. De maneira similar, o óxido de rutênio da superfície e o rutênio fracamente ligado na estrutura da MCM-41 (principalmente ancorado por reação de esterificação, como discutido na técnica de FTIR) sofreram carreamento ou hidrólise da ligação, devido à combinação de alta acidez e agitação do meio.

Para tentar confirmar estas observações, fez-se a DRX do fotocatalisador 20%TiO₂/Ru-MCM-41(100) após os testes em pH 1,0 e 11,0, e comparou-se com o difratograma do mesmo material, porém obtido antes do teste. O resultado está mostrado na FIGURA 110:

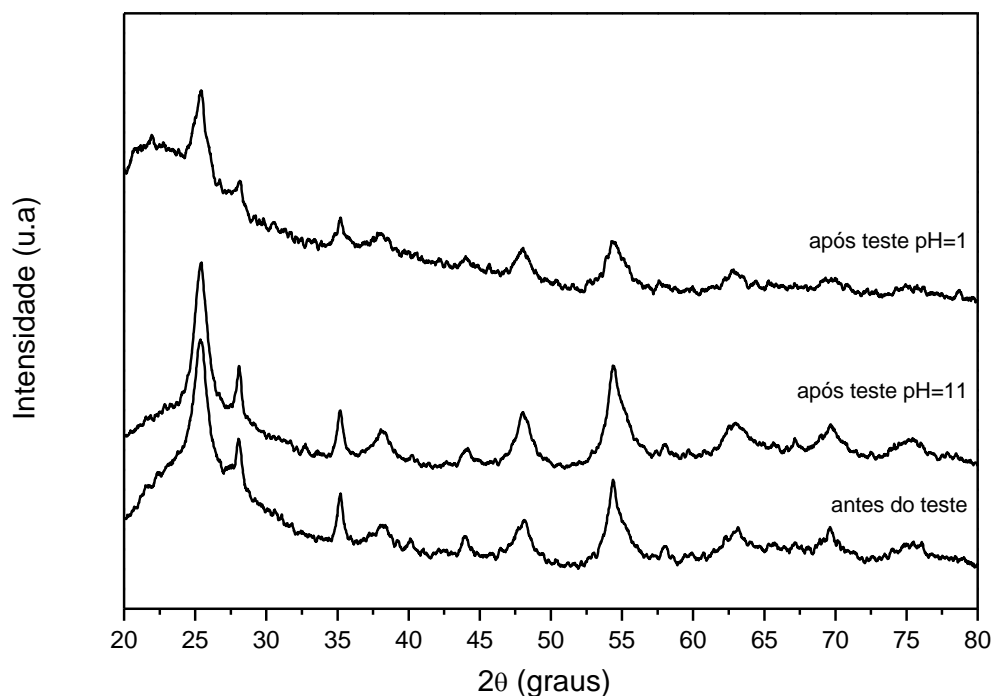


Figura 110: Difratogramas das peneiras moleculares 20%TiO₂/Ru-MCM-41(100) antes e após os testes fotocatalíticos em pH 1,0 e 11,0

Observa-se, no difratograma, uma diminuição considerável na intensidade das bandas referentes ao TiO₂ e RuO₂ no material 20%TiO₂/Ru-MCM-41(100), após o teste em pH = 1,0. Obviamente, a perda de material por lixiviação foi a principal causa deste fenômeno, que explica a crescente diminuição da geração de hidrogênio no decorrer dos ciclos do teste de estabilidade.

A intensidade destas mesmas bandas no fotocatalisador 20%TiO₂/Ru-MCM-41(100), após o teste em pH = 11,0, no entanto, permanece alta, demonstrando que, em meio básico, diminuiu a ocorrência da perda de titânio ou rutênio por lixiviação, ou quebra de ligações na MCM-41 por hidrólise. O mesmo teste de estabilidade, agora em pH = 11,0 está mostrado na FIGURA 111. Os resultados mostram boa repetição na geração de hidrogênio nos ciclos, indicando que, apesar de gerar uma quantidade de hidrogênio menor que no teste a pH = 1,0, o material mantém a integridade da fase ativa em um teste de longa duração, ou com repetições.

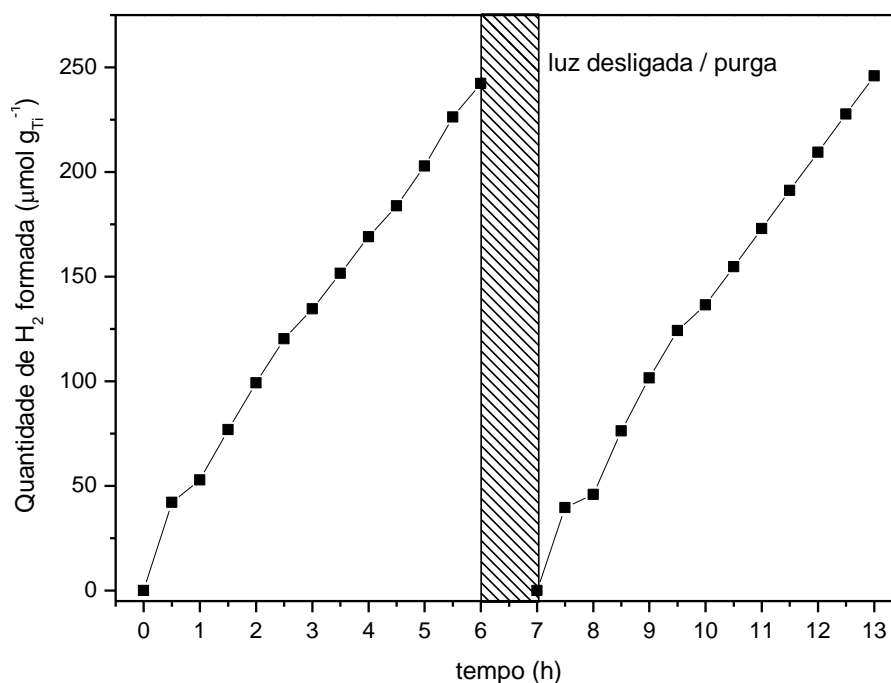


Figura 111: Teste de estabilidade do catalisador para formação de H₂ em pH = 11,0. Condições da reação: 200 mg de amostra 20%TiO₂/Ru-MCM-41(100), volume total 100 mL (30% em volume de glicerol), temperatura 23°C, intensidade luminosa 270,8 W.m⁻²

A análise elementar após o teste revelou que o teor de rutênio no fotocatalisador aumentou de 0,21% para 1,12%, enquanto que, para o TiO₂, o valor passou de 20,2% para 25,5% (em massa). Ao contrário do que ocorreu em pH=1,0, onde as condições favoreceram a perda de rutênio e titânio para a solução, em pH=11,0 houve uma concentração destas espécies na amostra. O aumento no teor destes metais no fotocatalisador após o teste se deve, provavelmente, à dissolução parcial dos silicatos na MCM-41, nestas condições de pH. Estudos mostram que, em pH acima de 9, a sílica amorfa se torna altamente solúvel, se transformando em (HO)₈SiO⁻, pela ação dos íons hidroxila do meio (ALEXANDER et al., 1954). Deste modo, a ocorrência de perda de parte dos silicatos na estrutura do material não afetou a atividade fotocatalítica, visto que a fase ativa (RuO₂/TiO₂) não é alterada pelas condições de pH da solução aquosa.

Após testes a pH = 1,0 e 11,0, a morfologia das amostras 20%TiO₂/Ru-MCM-41(100) foi analisada também por MEV e MET. As imagens são mostradas na FIGURA 112.

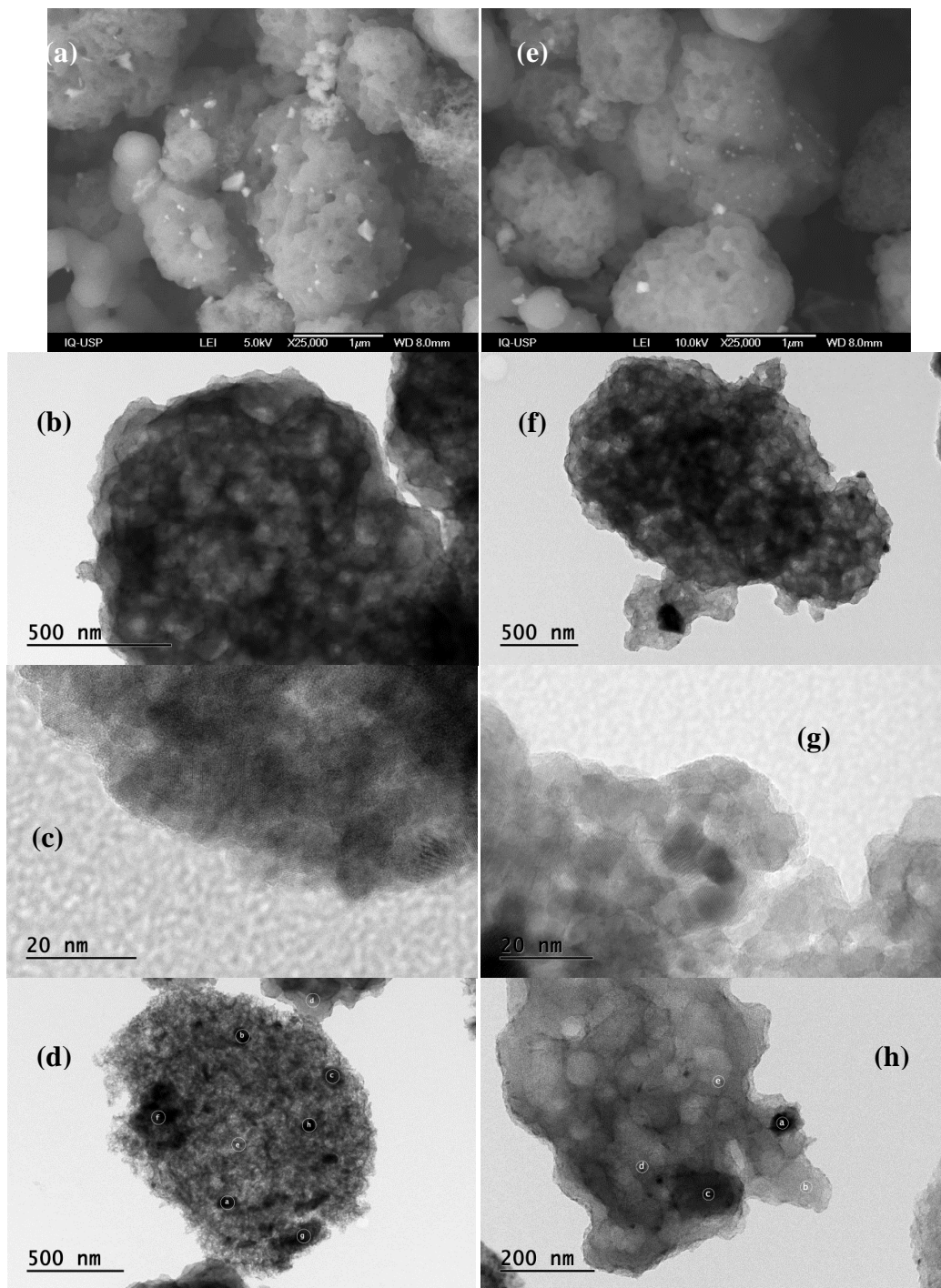
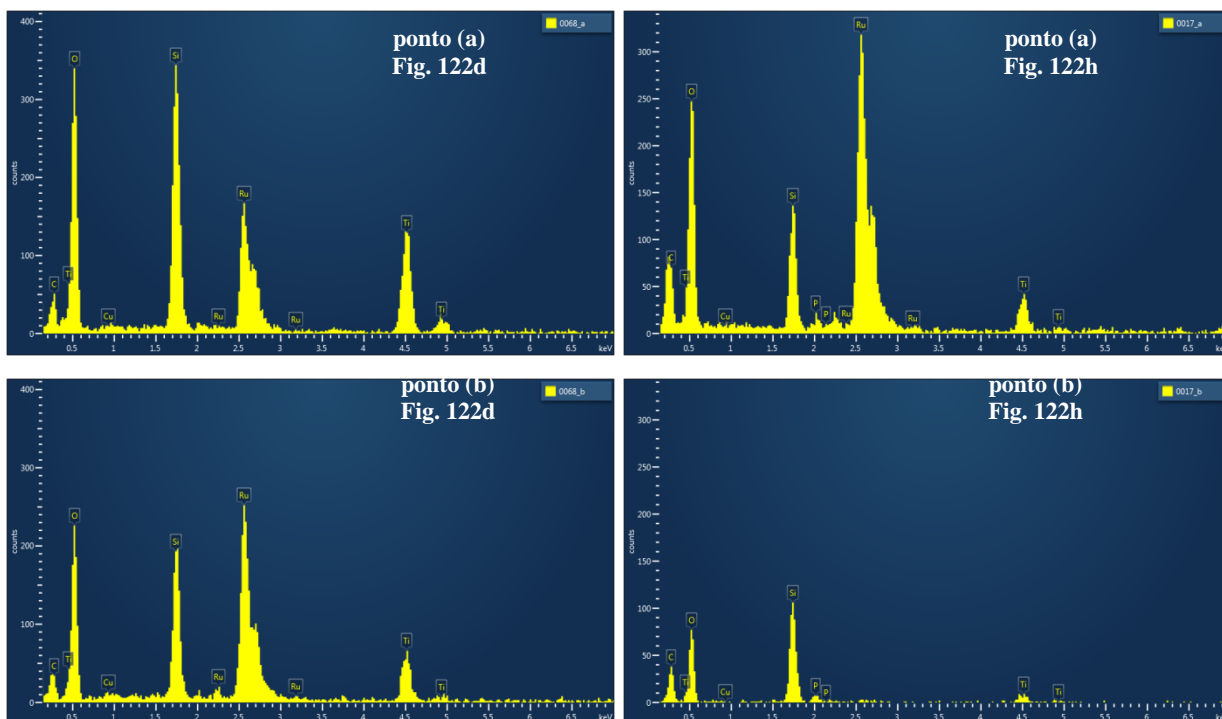


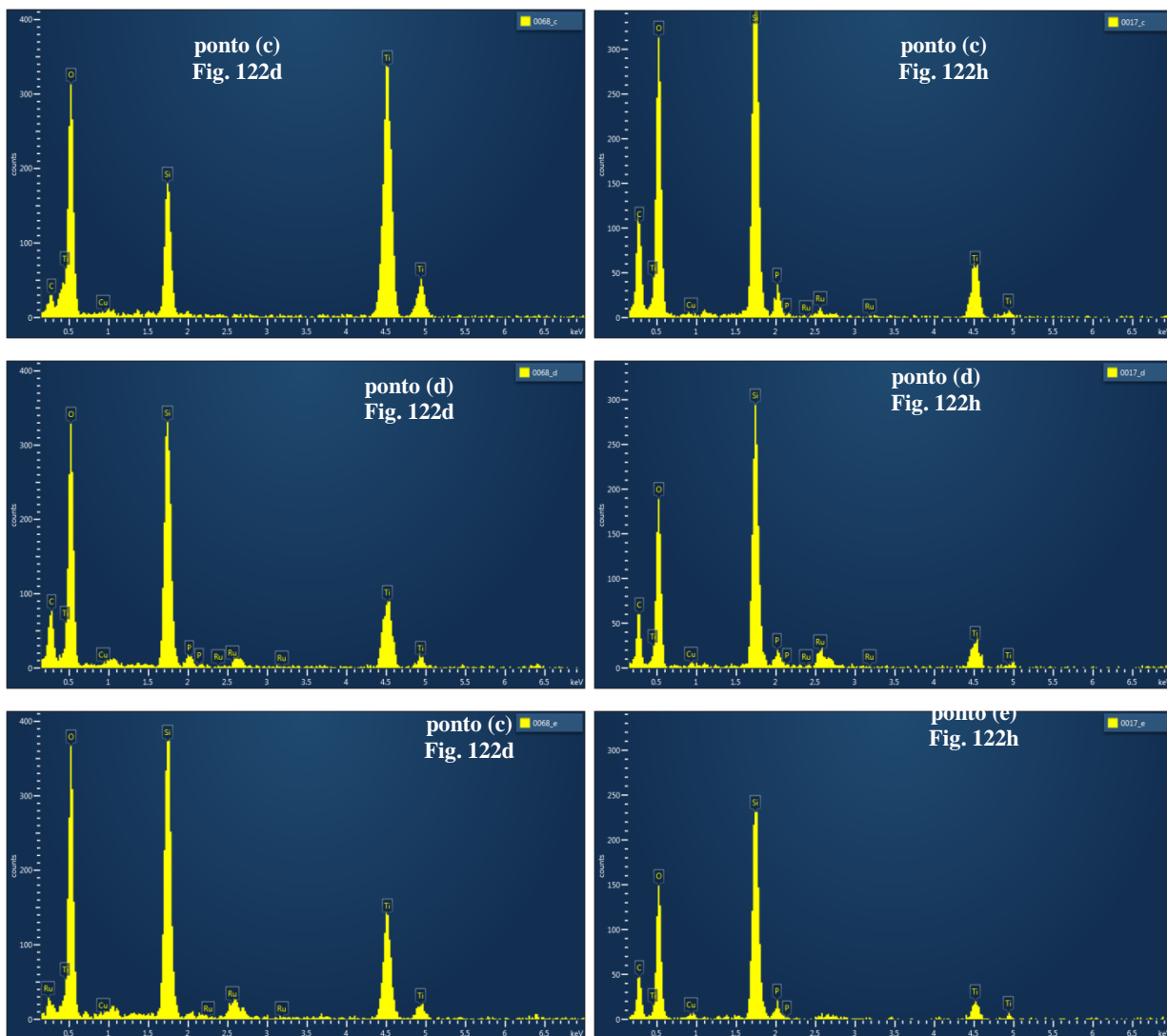
Figura 112: (a/e) Imagens de MEV e (b-d e f-h) MET da amostra 20% TiO₂/Ru-MCM-41(100) após testes fotocatalíticos a pH = 11,0 (coluna da esquerda) e pH = 1,0 (coluna da direita)

Pelas imagens de MEV, as amostras, morfologicamente, não diferem muito daquelas obtidas antes do teste, a não ser por uma aparente diminuição de óxido de rutênio na superfície (pontos mais claros), no teste a pH=1,0. Isto está de acordo com os resultados de DRX, visto que

o difratograma da amostra testada a pH=1,0 mostrou diminuição de cristalinidade, relacionada à lixiviação dos óxidos de titânio e rutênio na superfície.

As imagens de MET, representadas pelas FIGURAS 112b e 122f, mostram que os poros (mesmo que irregulares) ainda permanecem, após os testes. Observa-se, nas FIGURAS 112c e 112g, a continuidade da existência de franjas nas bordas do material, devido à presença de óxidos de rutênio e titânio. A comprovação da continuidade da presença destes óxidos após os testes é mostrada nos espectros de EDS (FIGURA 113), obtidos pontualmente da amostra 20%TiO₂/Ru-MCM-41(100), a pH=11,0 (FIGURA 113d) e a pH=1,0 (FIGURA 113h). Conforme os espectros, o TiO₂ ainda se encontra bem disperso nos materiais, mesmo após os testes (ver também ANEXO H). De maneira similar aos espectros de EDS obtidos antes do teste, o RuO₂ remanescente se distribui de maneira não homogênea, para ambos valores de pH. No entanto, o RuO₂ ainda está em contato com o TiO₂, visto que, concomitante ao sinal de rutênio, aparece também o de titânio.





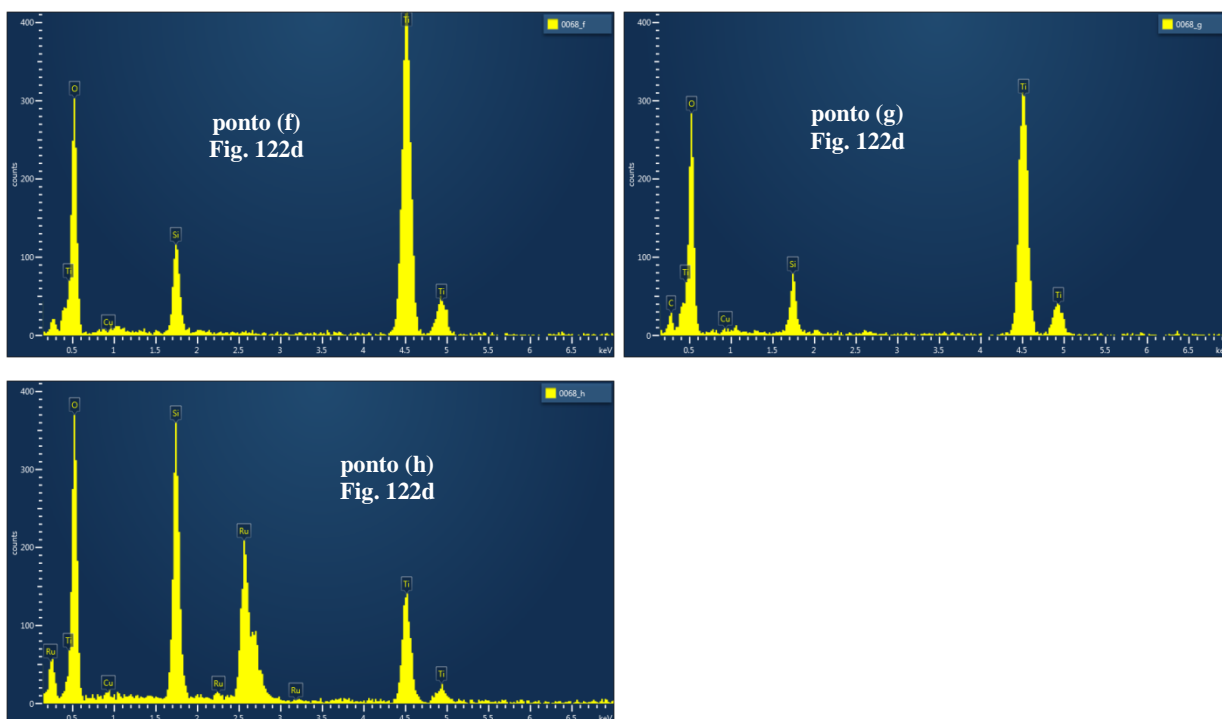


Figura 113: Espectros de EDS das imagens de MET das Figuras 122d e 122h

2.1.5 Testes com MCM-41 impregnada

Como demonstrado nas caracterizações dos materiais com rutênio, ficou evidente a formação do óxido nas paredes da sílica, em virtude de uma dificuldade de substituição isomórfica. As observações dos testes fotocatalíticos, bem como o mecanismo sugerido, revelam parecer fundamental a heterojunção $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ e dispersão destes óxidos na sílica para a atividade dos materiais. Com o objetivo de verificar esta hipótese e, de certa forma, simplificar a metodologia de síntese, a Si-MCM-41 preparada neste trabalho (com área específica de $1112 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, diâmetro de poro 29 \AA e volume de poro de $2,39 \text{ cm}^3/\text{g}$) foi utilizada como suporte para uma impregnação com rutênio e titânio, para obter teores destes metais próximos aos dos materiais $20\% \text{ TiO}_2/\text{Ru-MCM-41}(100)$ e $20\% \text{ TiO}_2/\text{Ru-MCM-41}(50)$. A impregnação de rutênio foi realizada adicionando, a uma suspensão de álcool isopropílico e Si-MCM-41, uma massa de cloreto de rutênio para resultar em teores de metal, em massa, próximos dos valores da TABELA 25. O material foi deixado agitar por 1 h e, em seguida, o solvente foi eliminado em rotaevaporador. O sólido recuperado foi colocado em estufa a 90°C por 24 h e, em seguida, calcinado ao ar a 450°C , por 4 h. Da mesma

maneira, conforme o item 1.1.3 do capítulo 2, os materiais resultantes foram impregnados para resultar num teor mássico de TiO_2 próximo a 20%. As amostras foram designadas por MCM-41-T1 e MCM-41-T2. Os resultados de análise elementar, por ICP-EOS, mostraram que, os materiais MCM-41-T1 e MCM-41-T2 apresentaram teor mássico de Ru de 0,57% e 0,13%, respectivamente. O teor de TiO_2 foi de 18,1% e 18,9%, respectivamente.

As isotermas de adsorção-dessorção de N_2 para as amostras MCM-41-T1 e MCM-41-T2 são mostradas nas FIGURAS 114 e 115 e revelam que, para ambas as amostras, o processo de impregnação e calcinação sucessiva diminui o nível de organização da estrutura mesoporosa, visto que os estágios de adsorção-dessorção de N_2 , característicos destes materiais, não são nítidos após estes procedimentos. A área específica, diâmetro de poro e volume de poro encontrado foi: $731 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 23 \AA e $1,57 \text{ cm}^3/\text{g}$, respectivamente para a amostra MCM-41-T1 e $681 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 23 \AA e $1,21 \text{ cm}^3/\text{g}$, respectivamente, para a amostra MCM-41-T2.

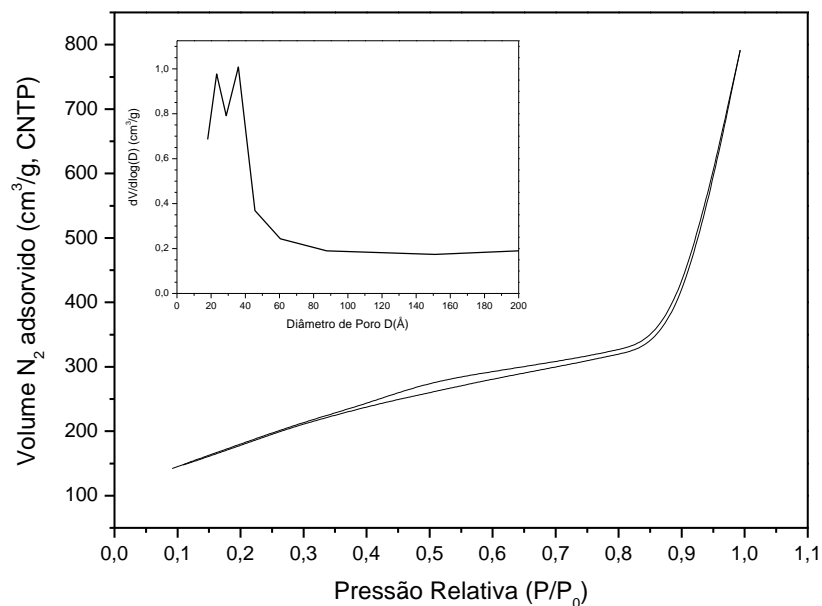


Figura 114: Isotherma de adsorção-dessorção de N_2 a 77 K e distribuição de tamanho de poro para MCM-41-T1 calcinada

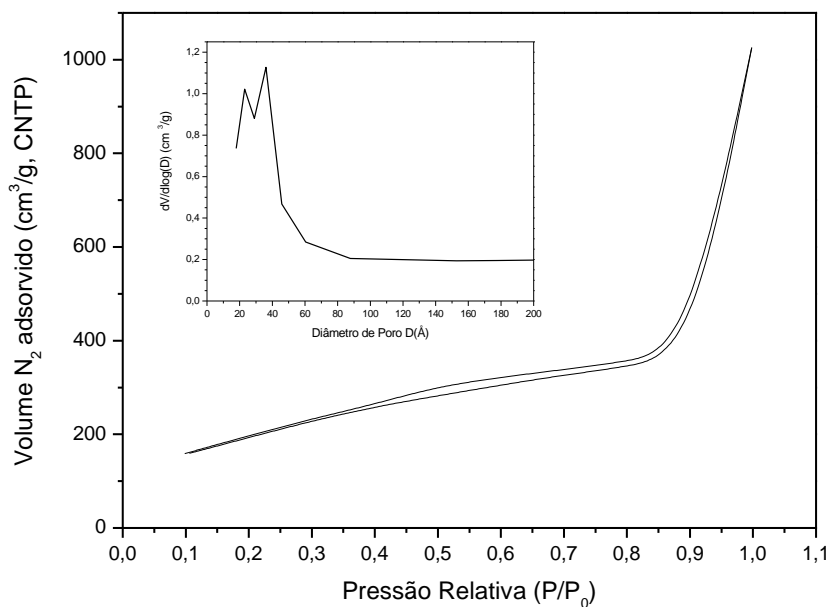


Figura 115: Isoterma de adsorção-dessorção de N_2 a 77 K e distribuição de tamanho de poro para MCM-41-T2 calcinada

A FIGURA 116 mostra os difratogramas obtidos no intervalo $80^\circ \geq 2\theta \geq 20^\circ$ para os materiais impregnados pela metodologia citada acima e também daqueles com rutênio adicionado no momento da síntese. Nas amostras MCM-41-T1 e MCM-41-T2 observa-se que, após impregnação e calcinação, ocorreu formação dos óxidos de titânio e rutênio, evidenciado pelos sinais causados por reflexões em planos cristalinos já discutidos ao longo deste texto. Destacam-se os picos próximos a $2\theta=28,1^\circ$ e $25,4^\circ$ relacionados a reflexões nos planos (1 1 0) e (1 0 1) do RuO_2 e TiO_2 , respectivamente. Com base nestes picos, em termos de cristalinidade dos óxidos formados, observa-se semelhança entre as amostras MCM-41-T1 com 20% $TiO_2/Ru-MCM-41(50)$. No entanto, num comparativo entre 20% $TiO_2/Ru-MCM-41(100)$ e MCM-41-T2, esta última amostra apresentou uma melhor cristalinidade no que se refere ao TiO_2 , devido a uma maior intensidade do pico próximo a $2\theta=25,4^\circ$ na amostra MCM-41-T2. Por outro lado, para MCM-41-T2, observa-se uma maior dispersão do RuO_2 em relação à 20% $TiO_2/Ru-MCM-41(100)$, devido a uma menor intensidade no pico próximo a $2\theta=28,1^\circ$.

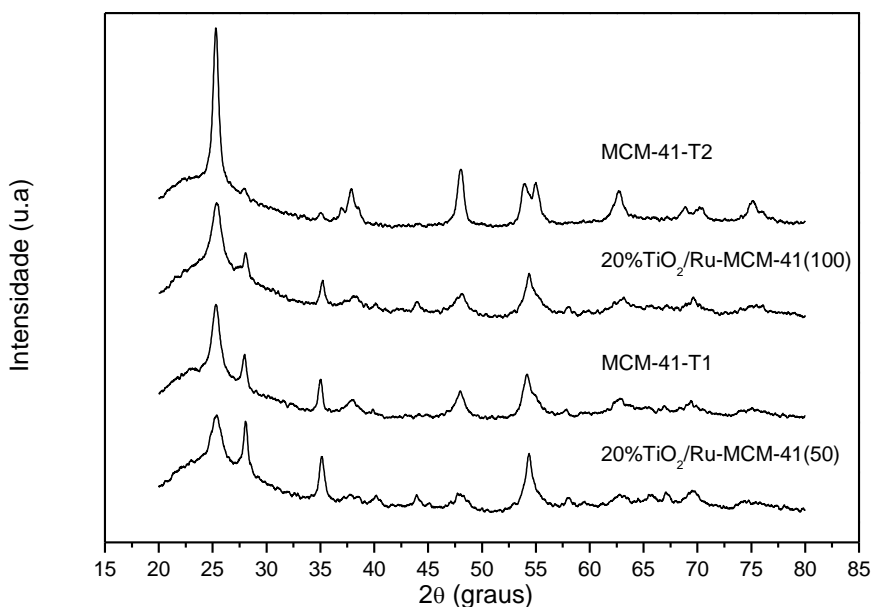


Figura 116: Difratomogramas das peneiras moleculares impregnadas com TiO₂ e RuO₂ (MCM-41-T1 e MCM-41-T2) em comparação com os materiais anteriormente sintetizados [20%TiO₂/Ru-MCM-41(50) e 20%TiO₂/Ru-MCM-41(100)]

Os testes fotocatalíticos seguiram o mesmo procedimento dos materiais 20%TiO₂/Ru-MCM-41(100) e 20%TiO₂/Ru-MCM-41(50) e o resultado se encontra na FIGURA 117.

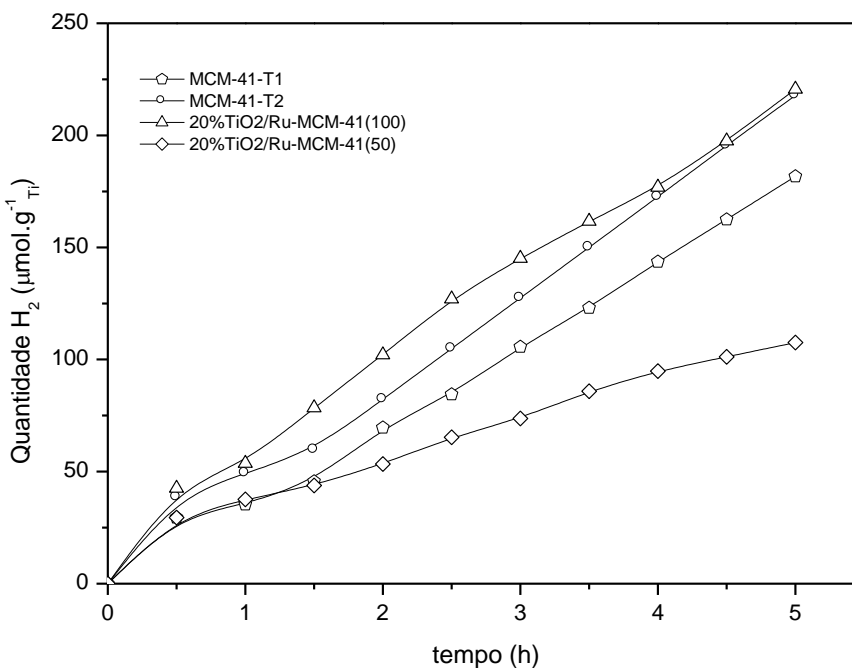


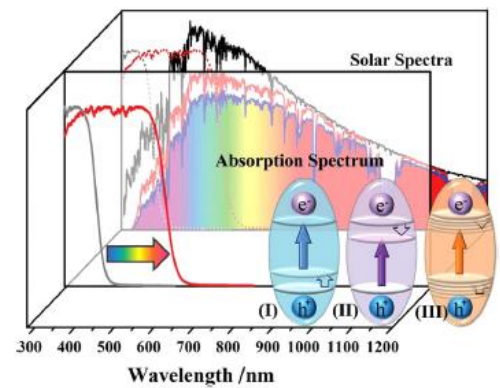
Figura 117: Dependência da quantidade de H₂ gerada com o tipo de síntese. Condições da reação: 200 mg de catalisador, pH = 11,0, volume total 100 mL (30% em volume de glicerol), temperatura 23°C, 5 h, intensidade luminosa 270,8 W.m⁻²

Em relação ao teor de rutênio, MCM-41-T1 se assemelha a 20%TiO₂/Ru-MCM-41(50) e MCM-41-T2 é similar a 20%TiO₂/Ru-MCM-41(100). Em termos de geração de hidrogênio, segundo o gráfico, a amostra MCM-41-T1 apresentou atividade 40,8% superior à amostra 20%TiO₂/Ru-MCM-41(50), porém, aproximadamente 18% inferior às amostras MCM-41-T2 e 20%TiO₂/Ru-MCM-41(100). Estes resultados indicam que um teor elevado de rutênio pode diminuir a atividade, devido ao incremento na velocidade de recombinação elétron-lacuna, conforme já discutido. No entanto, as características texturais nas quais os óxidos estão dispersos torna um fator relevante, visto que, no comparativo entre os dois materiais com maior teor de rutênio, MCM-41-T1 apresentou maiores valores de área específica, diâmetro de poro e volume de poro em relação a 20%TiO₂/Ru-MCM-41(50) (ver TABELA 22).

No comparativo entre MCM-41-T2 e 20%TiO₂/Ru-MCM-41(100), observou-se que a possível existência de rutênio incorporado na estrutura da MCM-41 por substituição isomórfica não foi um fator relevante para a atividade fotocatalítica, e sim a formação e dispersão de óxido de rutênio na superfície. Conforme foi observado, após 5 h de teste, houve geração de 217,8 μmol.g_{Ti}⁻¹ de hidrogênio para a amostra MCM-41-T2, enquanto que, para 20%TiO₂/Ru-MCM-41(100), a quantidade de hidrogênio foi 220,6 μmol.g_{Ti}⁻¹. Esse resultado reforça o mecanismo proposto neste trabalho, no qual a geração de hidrogênio é potencializada pela transferência de cargas na heterojunção RuO₂/TiO₂, envolvendo o efeito SPR.

IV CONSIDERAÇÕES FINAIS

Finalmente, as conclusões obtidas e sugestões para futuros trabalhos relacionados a este tema, anexos e apêndices são descritos nos parágrafos a seguir, bem como todas as referências bibliográficas citadas no trabalho.



1 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Baseado na proposta do trabalho que era a síntese, caracterização e testes fotocatalíticos com objetivo de gerar hidrogênio pela fotólise da água, devem-se ressaltar as conclusões obtidas durante estas fases.

A síntese envolveu a intenção de incorporar Cr, Ce, Mo, Nb, Zr e Ru na estrutura de MCM-41 e, as caracterizações indicaram uma dificuldade de incorporação de todos os metais na estrutura da MCM-41, evidenciados pelas análises de fisissorção de N₂, pela diminuição de área específica após a tentativa de substituição por DRX de baixo ângulo, pela baixa intensidade das reflexões nos planos (100), (110) e (200). Esta dificuldade foi relacionada, principalmente, com a diferença de raio entre o silício (na rede silicatada) e o heteroátomo.

Com exceção do Ru, as análises de DRX não revelaram formação de óxidos, ou *clusters* de óxidos metálicos, nas paredes da MCM-41. Para o caso dos materiais de rutênio, a dificuldade de incorporação se deveu, principalmente, às condições de síntese. Além da formação de óxido de rutênio, foi identificado rutênio metálico na superfície da peneira molecular. O tamanho médio de cristalito, para o RuO₂, ficou entre 14,7-16,8 nm.

Os cálculos experimentais de energia de *bandgap* mostraram que somente os materiais de cromo e rutênio apresentaram valores menores que 3 eV, ou seja, apresentaram sítios absorvedores de luz visível.

Análises de EPR das amostras calcinadas de cromo mostraram sinais $g_{par}=1,948$ e $g_{per}=1,977$, revelando a coexistência de Cr(V), possivelmente em coordenação piramidal quadrada, e Cr(VI) em coordenação tetraédrica.

Análises morfológicas, realizadas por MEV e MET, das amostras de rutênio mostraram que houve formação de material poroso, no entanto altamente desordenado, de poros com tamanhos diversos, formando canais aleatórios que podem se conectar ou não. Espectros de EDS revelaram formação e distribuição não homogênea de óxido de rutênio pelos canais do material. Os espectros de EDS das amostras de rutênio revelaram formação e boa distribuição de TiO₂ sobre a superfície da sílica após impregnação. Além disso, observou-se, pelo EDS, RuO₂ e TiO₂ em contato, fator importante para a atividade fotocatalítica.

A análise elementar para 20%TiO₂/Ru-MCM-41(100) e 20%TiO₂/Ru-MCM-41(50) mostrou valores de teor de Ru cerca de 7 vezes menores do que o esperado. Isto foi relacionado

com a dificuldade em realizar a substituição isomórfica nos materiais. O Ru ficou fracamente ligado à estrutura do silicato, ou nem chegou a fazer parte da mesma, sendo lixiviado durante a síntese ou a lavagem do material.

Os resultados mostram que o pH de carga zero para 20%TiO₂/Ru-MCM-41(100) e 20%TiO₂/Ru-MCM-41(50) foi 3,5 e 3,3, respectivamente. A carga na superfície dos materiais foi então correlacionada com diferentes valores de pH testados para a geração fotocatalítica de hidrogênio.

Um dos objetivos deste trabalho era a geração fotocatalítica de hidrogênio, com aproveitamento de luz solar. Os testes fotocatalíticos revelaram que os únicos materiais testados em que houve detecção de hidrogênio foram os de rutênio. A atividade fotocatalítica (utilizando luz solar simulada) dos materiais de rutênio sintetizados foi superior à do TiO₂ P25, chegando a ser aproximadamente 47 vezes maior, para o caso da peneira molecular 20%TiO₂/Ru-MCM-41(100). Esta atividade incrementada, para o caso destes materiais acima, foi explicada utilizando o mecanismo SPR, devido à emissão simultânea de radiação UV e visível pela fonte, com participação do RuO₂ como potencializador (*booster*) do processo.

A peneira molecular com maior teor de rutênio apresentou atividade fotocatalítica menor que a da peneira com menor teor do heteroátomo. As explicações sugeridas para este fato foram: diminuição da área específica em aproximadamente 44% e recombinação elétron-lacuna devido a uma quantidade excessiva de RuO₂.

Os testes fotocatalíticos revelaram que a formação de hidrogênio é fortemente influenciada pela concentração de glicerol, e para concentrações acima de 30% (v/v) o incremento na quantidade de hidrogênio gerada tornou-se desprezível.

Testes fotocatalíticos foram realizados variando o teor de TiO₂ e mantendo-se a quantidade de rutênio nas amostras. Os dados indicaram que o TiO₂ tem grande influência na geração do hidrogênio. No entanto, esta influência é mais pronunciada para teores de TiO₂ entre 5-20%. O incremento do teor de TiO₂ aumentou a recombinação elétron-lacuna e bloqueou os sítios de RuO₂, limitando a penetração de luz.

Testes com variação de pH do meio mostraram que a geração de hidrogênio atingiu valores máximos em pH=1,0 e 11,0. A pH ácido, além de maior disponibilidade de íons H⁺, a superfície do material estava carregada positivamente, facilitando a adsorção de glicerol, através dos grupos OH. No entanto, testes de estabilidade, a pH=1,0 mostraram diminuição progressiva na geração de

hidrogênio, após cada ciclo de teste. Análises por DRX e ICP-OES revelaram que a alta acidez do meio pode ter favorecido a lixiviação, com perda de 70% de titânia e 38% rutênio da superfície da peneira molecular após os testes.

A $\text{pH}=11$, a carga superficial estava negativa, fato que facilitou a adsorção de íons H^+ e pode ter dificultado a adsorção de glicerol, e, por isso, a geração de hidrogênio é menor que a $\text{pH}=1$. No entanto, a $\text{pH}=11$, os materiais se mostram mais estáveis para a geração de hidrogênio em função da permanência da cristalinidade e concentração dos óxidos ativos no material nestas condições.

Testes fotocatalíticos utilizando MCM-41 impregnada com RuO_2 e TiO_2 , ao invés da incorporação do Ru na estrutura da peneira molecular, mostraram que esta incorporação parece ser irrelevante para a geração fotocatalítica de hidrogênio, sendo, porém, fundamental a formação e dispersão destes óxidos na superfície. Esse resultado reforçou o mecanismo proposto neste trabalho, no qual a geração de hidrogênio é potencializada pela transferência de cargas na heterojunção $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$, envolvendo o efeito SPR.

Como conclusão geral, a utilização de peneiras moleculares substituídas por rutênio e impregnadas com TiO_2 podem ser uma alternativa no melhor aproveitamento de luz solar em estudos de geração de hidrogênio, via fotólise da água. A formação de hidrogênio, após cinco horas de teste, foi da ordem de grandeza de outros trabalhos semelhantes, apesar da dificuldade de comparação em função da aplicação de diferentes condições experimentais.

2 SUGESTÕES

O tema proposto foi pioneiro no grupo de pesquisa, e, obviamente, alguns desafios surgiram durante a execução do projeto, sendo alguns ainda não resolvidos, em função do tempo e de dificuldades operacionais.

Os materiais, principalmente os de rutênio, poderiam ser investigados quanto às propriedades eletrônicas. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X ou por ultravioleta poderiam auxiliar no cálculo da função trabalho e nível de Fermi dos óxidos. Além disso, confirmar informações sobre estado de oxidação dos metais.

Espectroscopia de fotoluminescência dos materiais de rutênio poderia auxiliar na confirmação do mecanismo SPR, proposto para geração fotocatalítica de hidrogênio.

Os testes fotocatalíticos, para todos os materiais, podem ser realizados em outras condições experimentais, tais como: diferentes reagentes de sacrifício e mediadores redox.

Em relação à fase gasosa resultante dos testes, quantificar a produção do O₂ obtido na reação fotocatalítica, para verificar a estequiometria da reação de decomposição da água. Ainda, identificar e quantificar subprodutos da reação em tempo real por CG-MS e correlacionar com o mecanismo proposto. Da mesma forma, os subprodutos formados na fase aquosa poderiam ser mais claramente identificados e quantificados por CG-MS.

3 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABE, R., 2010, *Recent progress on photocatalytic and photoelectrochemical water splitting under visible light irradiation*. J. Photochem. Photobiol.C. v.11, p. 179-209.

ABE, R.; HARA, K.; SAYAMA, K.; DOMEN, K.; ARAKAWA, H., 2000, *Steady hydrogen evolution from water on Eosin-Y-fixed TiO₂ photocatalyst using a silane coupling reagent under visible light irradiation*. J. Photochem. Photobiol., A. v.137, p.63.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Boletim mensal do biodiesel**. Rio de Janeiro, abr. 2016. 13 p. disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=81532&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&1468960060980>>. acesso em: 15 maio 2016.

ALBA, M. D.; LUAN, Z.H.; KLINOWSKI, J.; 1996, *Titanosilicate Mesoporous Molecular Sieve MCM-41: Synthesis and characterization*. J. Phys. Chem. A. v.100 (6), p. 2178-2182.

ALEXANDER, G.B.; HESTON, W.M.; ILER, R.K., 1954, *The Solubility of Amorphous Silica in Water*. J. Phys. Chem., v. 58 (6), p. 453–455.

AL-SAYYED, G.; D'OLIVEIRA, J-C.; PICHAT, P., 1991, *Semiconductor-sensitized photodegradation of 4-chlorophenol in water*. J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. v. 58(1), p.99–114.

ANPO, M.; TAKEUCHI, M., 2003, *The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation*. J. Catal. v. 216, p. 505-516.

APPENDIX 2, 2012, Dissociation constants (pK_a) of common sugars and alcohols. Disponível em <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9781118147009.app2/pdf>>. Acesso em: 20 de janeiro de 2017.

AWATE, S.V.; et al., 2005, *Synthesis, characterization and photo catalytic degradation of aqueous eosin over Cr containing Ti/MCM-41 and SiO₂-TiO₂ catalysts using visible light*. J. Mol. Catal. A: Chem. v. 226, p. 149–154.

AWAZU, K.; FUJIMAKI, M.; ROCKSTUHS, C.; TOMINAGA, J.; MURAKAMI, H.; OHKI, Y.; YOSHODA, N.; WATANABE, T., 2008, *A plasmonic photocatalyst consisting of Silver nanoparticles embedded in Titanium dioxide*. J. Am. Chem. Soc 130: (5) 1676–1680.

AZEVEDO, L.C., 2007, *Estudo de compostos carbonílicos e os respectivos ácidos hidroxialquil-sulfônicos em vinho*. Tese de doutorado, PPGQ-UFBA, Salvador, BA, Brasil.

BABU, V.J; KUMAR, M.K; NAIR, A.S; KHENG, T.L, ALLAKHVERDIEV, S.I; RAMAKRISHNA, S., 2002, *Visible light photocatalytic water splitting for hydrogen production from N-TiO₂ rice grain shape delectrospun nanostructures*. Int. J. Hydrogen Energy.v.37, p. 8897-904.

- BAK, T.; NOWOTNY, J.; REKAS, M.; SORRELL, C.C., 2002, *Photo-electrochemical hydrogen generation from water using solar energy*. Materials-related aspects. Int. J. Hydrogen Energy.v.27, p. 991-1022.
- BAKER, D. R.; KAMAT, P.V., 2009, *Photosensitization of TiO₂ Nanostructures with CdS Quantum Dots: Particulate versus Tubular Support Architectures*. Adv. Funct. Mater.v.19(5) p. 805-811.
- BAMWENDA, G.R; TSUBOTA, S.; NAKAMURA, T.; HARUTA, M., 1995, *Photoassisted hydrogen production from a Water ethanol solution: a comparison of activities of Au-TiO₂ and Pt-TiO₂*. J. PhotochemPhotobiol A: Chem. v. 89(2), p. 177-89.
- BANG, S.; LEE, S.; PARK, T.; KO, Y.; SHIN, S.; YIM, S. Y.; SEO, H.; JEON, H.; 2012, *Dual optical functionality of local surface plasmon resonance for RuO₂ nanoparticle–ZnO nanorod hybrids grown by atomic layer deposition*. J Mater Chem 22: 14141–14148.
- BARD, A.J., 1979, *Photoelectrochemistry and heterogeneous photocatalysis at semiconductors*. J. Photochem. v.10, p. 59.
- BASUMATARY, A. K.; KUMAR, V. R.; GHOSHAL, A. K.; PUGAZHENTHI, G.; 2015, *Synthesis and characterization of MCM-41-ceramic composite membrane for the separation of chromic acid from aqueous solution*. Journal of Membrane Science.v. 475, p.521-532.
- BECK, J. S.; VARTULI, J. C.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E.; KRESGE, C. T.; SCHMITT, K. D.; CHU, C. T. W.; OLSON, D. H; SHEPPARD, E. W.; MCCULLEN, S. B.; HIGGINS, J.B.; SCHLENKER, J. L., 1992, *A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates*. J. Am. Chem. Soc. v. 114, p. 10834.
- BIZ, S.; OCCELLI, M.L., 1998, *Synthesis and characterization of mesostructured materials*. Catal. Rev. Sci. Eng.v.40 (3), p. 329-407.
- BLASCO, T.; CORMA, A.; NAVARO, M.T.; PARIENTE, J.P., 1995, *Synthesis, Characterization, and Catalytic Activity of Ti-MCM-41 Structures*. J. Catal. v. 156, p. 65-74.
- BLONDEEL, J.; HARRIMAN, A.; POTER, G.; URWIN, D.; KIWI, J; 1983, *Design, Preparation and Characterization of Ruthenium Dioxide/Titanium Dioxide Catalytic Surfaces Active in Photooxidation of Water*. J. Phys. Chem.; 87, p. 2629-2636.
- BRASIL. Empresa de Pesquisa Energética. Balanço Energético Nacional 2015 – Ano base 2014: Relatório Síntese. Rio de Janeiro: EPE, 2015. 62 p. Disponível em: <<http://www.epe.gov.br>> Acessado em: 19/08/2015.
- BRAYNER, R.;BOZON-VERDURAZ, F.; 2003, *Niobium pentoxide prepared by soft chemical routes: morphology, structure, defects and quantum size effect*. Phys. Chem. Chem. Phys. v.5,p. 1457-1466.
- BUHEL, G.; UNGER, K. K.; MATSUMOTO, A., 1998, *A novel pathway for synthesis of submicrometer-size solid core/mesoporous shell silica spheres*.Adv. Mater. v. 10 (13), p. 1036.

CAMBLOR, M.A.; CORMA, A.; MARTINEZ, A.; 1992, *Synthesis of a titanium silicoaluminate Isomorphous to Zeolite-Beta and its Application as a Catalyst for the Selective Oxidation of Large Organic-Molecules*. Chem. Commun. v. 8, p. 589-590.

CARBALLO, J. M. G.; FINOCCHIO, E.; GÁRCIA, S.; ROJAS, S.; OJEDA, M.; CUSCA, G.; FIERRO, J. L. G., 2011, *Support effects on the structure and performance of ruthenium catalysts for the Fischer-Tropsch synthesis*. Catal. Sci. Tecnol. v. 1, p. 1013-1023.

CEDEÑO, L.; HERNANDEZ, D.; KLIMOVA, T.; RAMIREZ, J., 2003, *Synthesis of Nb containing mesoporous silica molecular sieves. Analysis of its potential use in HDS catalysts*. Applied Catalysis A.v.241, p. 39-50.

CHAKRABARTI, S.; DAS, D.; GANGULI, D.; CHAUDHURI, S., 2003, *Tailoring of room temperature excitonic luminescence in sol-gel zinc oxide-silica nanocomposite films*. Thin Solid Films.v.441.p. 228-237.

CHAPUS, T.; et al., 1994, *Synthesis and Characterization of a Chromium Silicalite-1*. Zeolites.v.14 (5), p. 349-355.

CHATTERJEE, S.; SARKAR, S.; BHATTACHARYA., 1994, *Photodegradation of phenol by visible-light in the presence of colloidal Fe₂O₃*. J. Photochem. Photobiol.A . v. 81 (3), p. 199-203.

CHAUDHARI, K.; BAL, R.; SRINIVAS, D.; CHANDWADKAR, A.J.; SIVASANKER, S.; 2001, *Redox Behavior and selective oxidation properties of mesoporous titano- and zirconosilicate MCM-41 molecular sieves*. Microporous Mesoporous Mater.v.5, p. 209-218.

CHEN, X.; SHEN, S.; GUO, L.; MAO, S.S., 2010, *Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation*. Chem. Ver. v.110, p. 6503-6570.

CHEN, Q., SUO, C., ZHANG,S., WANG, Y., 2013, *Effect of PdS on Photocatalytic Hydrogen Evolution of Nanostructured CdS under Visible Light Irradiation*. Int. J. Photoenergy. v. 2013, p. 1-5.

CLAUSEN, D.N.; TAKASHIMA, K., 2007, *Efeitos dos parâmetros operacionais na foto degradação do azo corante directred 23, na interface dióxido de titânio/água*. Quim Nova v. 30(8), p. 1896-1899.

CORMA, A.; NAVARRO, M.T.; PARIENTE, J.P., 1994, *Synthesis of an Ultralarge Pore Titanium Silicate Isomorphous to MCM-41 and its Application as a Catalyst for Selective Oxidation of Hydrocarbons*. J. Chem. Soc., Chem. Commun, v. 21, p. 147-148.

CORONADO, J. M.; MAIRA, A. J.; MARTÍNEZ-ARIA, A.; CONESA, J. C.; SORIA, J., 2002, *EPR study of the radicals formed upon UV irradiation of ceria-based photocatalysts*. J. Photochem. Photobiol.,A, v.150, p.213-221.

COX, P.A., 1987, *The Electronic Structure and Chemistry of Solid*. 15thed; Oxford Univ. Press, Oxford

- CUI, W.; XU, C.; ZHANG, S.; FENG, L.; LÜ, S.; QIU, F., 2005, *Hydrogen evolution by photocatalysis of methanol vapor over Ti-beta*. J. Photochem. Photobiol., A. v.175, p. 89-93
- DAHL, M.; LIU, Y; YIN, Y., 2014, *Composite Titanium Dioxide Nanomaterials*. Chem. Rev. v. 114, p. 9853-9889.
- DAI, Q.; HE, N.Y.; WENG, K.P., 1999, *Enhanced Photocatalytic Activity of Titanium Dioxide Supported On Hexagonal Mesoporous Silica At Lower Coverage*. J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem. v. 35 (1-2), p. 11-21.
- DAS, T. K.; CHAUDHARI, K.; NANDANAN, E.; CHANDWADKAR, A. J.; SUDALAI, A.; RAVINDRANATHAN, T.; SIVASANKER, S., 1997, *Cr-MCM-41-Catalyzed Selective Oxidation of Alkylarenes with TBHP*. Tetrahedron Lett. v. 38(20), p. 3631-3634.
- DASKALAKI, V.M; KONARIDES, D.I., 2009, *Efficient production of hydrogen by photo-induced reforming of glycerol at ambient conditions*. Catal.Today.v.144, p. 75-80.
- DAVIS, E.M.; SALDARRIAGA, C.; MONTES, C.; GARCEST, J.; CROWALR, C.A., 1998, *Molecular-sieve with 18-membered rings*. Nature v. 331 (6158), p. 698 - 699.
- DAVIS, M.E.; MONTES, C.; GARCÉS, J., 1989, *Synthesis of VPI-5.Zeolite Synthesis, Occelli, H.; Robson, H. Ed. American Chemical Society, Los Angeles, 291*.
- DAVYDOV, L.; REDDY, E. P.; FRANCE P.; SMIRNIOTIS, P. G., 2001, *Transition-Metal-Substituted Titania-Loaded MCM-41 as Photocatalysts for the Degradation of Aqueous Organics in Visible Light*. J. Catal. v. 203, p.157-167.
- DHOLAM, R., PATEL, N. ADAMI, M. MIOTELLO, A., 2009, *Hydrogen production by photocatalytic water-splitting using Cr- or Fe-doped TiO₂ composite thin films photocatalyst*. Int. J.Hydrogen Energy. v.34, p. 5337 – 5346.
- DINCER, I., ACAR, C., 2015, *Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability*. Int. J.Hydrogen Energy. v. 40(34), p.11094-11111.
- DNPM. Departamento Nacional de Produção Mineral; 2011, Nióbio. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriaDocumento/%20SumarioMineral2008/niobio.pdf>>Acesso: 24 jan. 2015.
- DU, Q.; LU,G., 2014, *The roles of various Ni species over SnO₂ in enhancing the photocatalytic properties for hydrogen generation under visible light irradiation*. Appl. Surf. Sci. v.305, p. 235–241.
- DUTTA, P.K.; VAIDYALINGAM, A.S., 2003, *Zeolite-supported ruthenium oxide catalysts for photochemical reduction of water to hydrogen*. Microporous Mesoporous Mater. v.62. p.107–120.
- ELLIS, A.B.; et al., 1993, *General Chemistry, A Materials Science Companion*; Ed.; American Chemical Society, Washington DC.

- ELLIS, A.B.; KAISER, S.W.; BOLTS, J.M.; WRIGHTON, M.S., 1977, *Study of n-type semiconducting cadmium chalcogenide-based photoelectrochemical cells employing polychalcogenide electrolytes*. J. Am. Chem. Soc. v.99.p. 2839.
- ENVIRONMENTAL GROWTH CHAMBERS. 2016, Lighting radiation conversion. Disponível em <http://www.egc.com/useful_info_lighting.php> Acesso: October 03, 2016.
- ERBS, W.; DESILVESTRO, J.; BORGARELLO, E.; GRÄTZEL, M., 1984, *Visible-light-induced O₂ generation from aqueous dispersions of WO₃*. J. Phys. Chem. v.88, p. 4001.
- ESTERMANN, M.; MCCUSKER, L. B.; BAERLOCHER, C.; MERROUCHE, A.; KESSLER, H., 1991, *A Synthetic Gallophosphate Molecular-Sieve With a 20-Tetrahedral-Atom Pore Opening*. Nature. v. 352, p. 320.
- EVANS, R.J.; BLAKE, D., 2008, *Renewable hydrogen production*. Int. J. Hydrogen Energy. v.32, p. 379-407.
- FRAME, F.A.; OSTERLOH, F.E., 2010, *CdSe-MoS₂: a quantum size-confined photocatalyst for hydrogen evolution from water under visible light*, J. Phys. Chem., C 114.
- FU, X.; LONG, J.; WANG, X.; LEUNG, D. Y. C.; DING, Z.; WU, L.; ZHANG, Z.; LI, Z., 2008, *Photocatalytic reforming of biomass: a systematic study of hydrogen evolution from glucose solution*. Int. J. Hydrogen energy, v.33, p. 6484.
- FUJII, H.; OHTAKI, M.; EGUCHI, K., 1998, *Synthesis and photocatalytic activity of lamellar titanium oxide formed by surfactant bilayer templating*. J. Am. Chem. Soc, v. 120 (27). p. 6832-6833.
- FUJISHIMA, A.; HONDA, K., 1972, *Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode*. Nature. v. 238, p.37.
- FUJITA, S.; KAWAMORI, H.; HONDA, D.; YOSHIDA, H.; ARAI, M., 2016, *Photocatalytic hydrogen production from aqueous glycerol solution using NiO/TiO₂ catalysts: Effects of preparation and reaction conditions*. Appl. Catal., B. v. 181. p. 818-824.
- GALINSKA, D, A.; WALENDZIEWSKI, J., 2005, *Photocatalytic Water Splitting over Pt-TiO₂ in the Presence of Sacrificial Reagents*. Energy & Fuels. v. 19. p.1143-1147.
- GALLO, J. M. R.; PULINO, I. S.; SCHUCHARDT, U., 2004, *Cyclooctene epoxidation using Nb-MCM-41 and Ti-MCM-41 synthesized at room temperature*. Applied Catalysis A. v. 266. p. 223-227.
- GONTIER, S.; TUEL, A., 1995, *Synthesis and Characterization of Ti-containing Mesoporous Silicas*. Zeolites. v. 15, p. 601-610.
- GONZÁLEZ, V.; O.A.; REYES, H. J. A.; MONTESINOS CASTELLANOS, A.; CHEN, L.F.; WANG, J.A., 2013, *Cerium incorporating into MCM-41 mesoporous materials for CO Oxidation*. Mater.Chem. Phys. v.139.p.125-133.

- GONZALEZ-ELIPE, A.; MUNUERA, G.; SORIA, J., 1979, *Photo-adsorption and photo-desorption of oxygen on highly hydroxylated TiO₂ surfaces. Part 2.—Study of radical intermediates by electron paramagnetic resonance*. J. Chem. Soc., v.103, p.4685.
- GREENWOOD, N.N.; EARNSHAW, A., 1993, *Chemistry of the elements*.Oxford: Pergamon. Press: Great Britain.
- GREGG, S.J.; SING, K. S. W., 1992, *Adsorption, Surface and Porosity*. 2^a Ed., Academic Press, London.
- GRUN, M, LAUER, I, UNGER, K.K., 1997, *The synthesis of micrometer- and submicrometer-size spheres of ordered mesoporous oxide MCM-41*. Adv Mater. v. 9 (3), p. 254.
- HARA, K.; SAYAMA, K.; ARAKAWA, H., 1999, *Photocatalytic hydrogen and oxygen formation over SiO₂-supported RuS₂ in the presence of sacrificial donor and acceptor*. Appl. Catal., A. v.189. p. 127–137.
- HERNÁNDEZ-ALONSO, M. D.; HUNGRLA, A. B.; MARTÍNEZ-ARIAS, A.; FERNÁNDEZ-GARCIA, M.; CORONADO, J. M.; CONESA, J. C.; SORIA, J., 2004, *EPR study of the photoassisted formation of radicals on CeO₂ nanoparticles employed for toluene photooxidation*.Appl. Catal., B, v. 50,p. 167-175.
- HIGASHI, M.; ABE, R.; TAKATA, T.; DOMEN, K.,2009, *Photocatalytic Overall Water Splitting under Visible Light Using ATaO₂N (A) Ca, Sr, Ba) and WO₃ in a IO₃⁻/I Shuttle Redox Mediated System*.Chem. Mater. v. 21, p.1543–1549.
- HIGASHIMOTO, S.; HU, Y.; TSUMURA, R.; IINO, K.; MATSUOKA, M.; YAMASHITA, H.; SHUL, Y.G.; CHE, M.; ANPO, M., 2005, *Synthesis, characterization and photocatalytic reactivities of Mo-MCM-41 mesoporous molecular sieves: Effect of the Mo content on the local structures of Mo-oxides*. J. Catal.v. 235, p. 272-278.
- HINNEMANN, B.; MOSES, P.G.; BONDE, J.; JORGENSEN, K.P.; NIELSEN, J.H.; HORCH, S.; CHORKENDORFF, I.; NORSKOV, J.K., 2005, *Biornimetic hydrogen evolution: MoS₂ nanoparticles as catalyst for hydrogen evolution*, J. Am. Chem. Soc., 127
- HOFFMANN, M.R.; MARTIN, S.T.; CHOI, W.Y.; BAHNEMANN, D.W., 1995, *Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis*. Chem. Rev. v. 95, p. 69-96.
- HOFFMANN, R., 1998, *Solids and Surfaces*, Ed.; VCH Publishers.
- HONG, E.; KIM, D.; KIM J.H., 2014, *Heterostructured metal sulfide (ZnS–CuS–CdS) photocatalyst for high electron utilization in hydrogen production from solar water splitting*.J. Ind. Eng. Chem. v.20, p. 3869-3874.
- HU, K.; HU, X.; XU, Y.; SUN, J., 2010, *Synthesis of nano-MoS₂/TiO₂ composite and its catalytic degradation effect on methyl orange*, J. Mater. Sci.,v.45, p. 2640–2648.

HU, Q.; HUANG, J.; LI, G.; CHEN, J.; ZHANG, Z.; DENG, Z.; JIANG, Y.; GUO, W.; CAO, Y., 2016, *Effective water splitting using CuO_x/TiO₂ composite films: Role of Cu species and content in hydrogen generation*. Appl. Surf. Sci. v.369. p. 201-206.

HYO, S. J.; PERMANA, A. D.; KIM, J.; MINA, B. K.; 2013, *Water splitting for hydrogen production using a high surface area RuO₂ electro catalyst synthesized in supercritical water*. International Journal of Hydrogen Energy. 38, p. 6092-6096.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY; 2005, In: *Prospects for Hydrogen and Fuel Cells*, Paris, France. 2005. Disponível em <<https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/hydrogen.pdf>> Acesso: Junho 2016.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY; 2008, In: *World Energy Outlook 2008*, Paris, France. 2008. Disponível em <<http://www.worldenergyoutlook.org/media/weowebiste/2008-1994/weo2008.pdf>> Acesso: Junho 2016.

ISMAIL, A. A.; ROBBEN, L.; BAHNERMANN, D. W., 2011, *Study of the efficiency of UV and visible-light photocatalytic oxidation of methanol on mesoporous RuO₂-TiO₂ nanocomposites*. ChemPhysChem 12: 982 - 991.

IWASE, A; KATO, H; KUDO, A., 2006, *Nanosized Au particles as an efficient cocatalyst for photocatalytic overall water splitting*. Catal. Let. v.108, p. 7-10.

JAE, J.; ZHENG, W., KARIM, A. M.; GUO, W.; LOBO, R.F.; VLACHOS, D. G., 2014 *The Role of Ru and RuO₂ in the Catalytic Transfer Hydrogenation of 5-hydroxymethylfurfural for the Production of 2,5-Dimethylfuran*. ChemCatChem 6: 848 - 856.

JANG, J., S.; LI, W.; HYUK S.; LEE, J. S. 2006, *Fabrication of CdS/TiO₂ nano-bulk composite photocatalysts for hydrogen production from aqueous H₂S solution under visible light*. Chem. Phys. Letters. v. 425. p. 278-282.

JANG, J.S.; KIM, H. G.; BORSE, P.H.; LEE, J.S., 2007, *Simultaneous hydrogen production and decomposition of H₂S dissolved in alkaline water over CdS-TiO₂ composite photocatalysts under visible light irradiation*. Int. J. Hydrogen Energy. v.32, p.4786 - 4791.

JARAMILLO, T.F.; JORGENSEN, K.P.; BONDE, J.; NIELSEN, J.H.; HORCH, S.; CHORKENDORFF, I., 2007, *Identification of active edge sites for electrochemical H₂ evolution from MoS₂ nanocatalysts*, Science, 317.

JIANG, J.; LI, H.; ZHANG, L., 2012, *New Insight into Daylight Photocatalysis of AgBr@Ag: Synergistic Effect between semiconductor Photocatalysis and Plasmonic Photocatalysis*. Chem-Eur. J 18: 6360 - 6369.

JUNGES, U.; et al., 1995, *MCM-41 as Support for small Platinum Particles: A catalyst for Low-Temperature Carbon Monoxide Oxidation*. J. Chem. Soc., Chem. Commun. p. 2283.

- KATO, S.; HIRANO, Y.; IWATA, M.; SANO, T.; TAKEUCHI, K.; MATSUZAWA, S., 2005, *Photocatalytic Degradation of Gaseous Sulfur Compounds by Silver-Deposited Titanium Dioxide*. Appl. Catal., B. v. 57, p. 109-115.
- KHAIRUTDINOV, R. F., 1997, *Physical chemistry of nanocrystalline semiconductors* Colloidal J. v. 59, p. 535-548.
- KHORASANI-MOTLAGH, M.; NOROOZIFAR, M.; YOUSEFI, M., 2011, *A simple new method to synthesize nanocrystalline ruthenium dioxide in the presence of octanoic acid as organic surfactant*. Int. J. Nanosci. Nanotechnol. v. 7(4). p. 167-172.
- KILBOURN, B. T., 1993, *A Lanthanide Lanthology*, Molycorp, Inc., White Plains: New York.
- KONDARIDES, D. I.; DASKALAKI, V. M.; PATSOURA, A.; VERYKIOS, X. E., 2008, *Hydrogen production by photo-induced reforming of biomass components and derivatives at ambient conditions*. Catal.Lett.v.26. p.122.
- KRESGE, C.T.; LEONOWICZ, M. E.; ROTH, W.J.; VARTULI, J.C.; BECK, J.S., 1992, *Ordered mesoporous molecular-sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism*. Nature, v. 359.
- KUBACKA, A.; FERNÁNDEZ-GARCÍA, M.; COLÓN, G., 2012, *Advanced nanoarchitectures for solar photocatalytic applications*. Chem. Rev. 112, 1555-1614.
- LAHA, S. C.; MUKHERJEE, P.; SAINKAR, S.R.; KUMAR, R., 2002, *Cerium Containing MCM-41-Type Mesoporous Materials and their Acidic and Redox Catalytic Properties*. J. Catal.v.207.p. 213-223.
- LAN, Z.; ZHANG, G.; WANG, X., 2016, *A facile synthesis of Br-modified g-C₃N₄ semiconductors for photoredox water splitting*. Appl. Catal., B. v.192.p.116-125.
- LEE, G-J.; ANANDAN, M S.; MASTEN, S.J.; WU, J.J., 2016, *Photocatalytic hydrogen evolution from water splitting using Cu doped ZnS microspheres under visible light irradiation*. Renewable Energy. v.89. p. 18-26.
- LEE, J.D.; 1999, *Química inorgânica não tão concisa*. São Paulo: Edgard Blücher.
- LEE, S.G.; LEE SW, LEE HI., 2001, *Photocatalytic production of hydrogen from aqueous solution containing CN as a hole scavenger*. ApplCatal A: Gen. v.207(1-2), p.173-81.
- LEUNG, D.Y.; FU, X, WANG, C., NI, M., LEUNG, M.K.; WANG, X.; FU, X., 2010, *Hydrogen Production over Titania Based Photocatalysts*. ChemSusChem. v. 3.p. 681- 694.
- LEWIS, N.S.; ROSENBLUTH, M.L., 1989, *Photocatalysis, Fundamentals and Applications*; N. Serpone, E. Pelizzetti, cap.3 e 4, Eds.; John Wiley, New York.

- LI, C.; XI, Z.; FANG, F.; XING, M.; ZHANG, J., 2015, *Enhanced photocatalytic hydrogen evolution activity of CuInS₂ loaded TiO₂ under solar light irradiation*. J. Solid State Chem. v. 226, p.94-100.
- LI, M.; ZHANG, L.; FAN, X.; WU, M.; DU, Y.; WANG, M.; KONG, Q.; ZHANG, L.; SHI, J., 2016, *Dual synergetic effects in MoS₂/pyridine-modified g-C₃N₄ composite for highly active and stable photocatalytic hydrogen evolution under visible light*. Appl. Catal., B. v.190.p.36-43.
- LI, Y. X.; LU, G.X.; LI, S.B., 2003, *Photocatalytic production of hydrogen in single component and mixture systems of electron donors and monitoring adsorption of donors by in situ infrared spectroscopy*. Chemosphere.v.52(5). p. 843–50.
- LI, Y.; ZHANG, K.; PENG, S.; LU, G.; LI, S., 2012, *Photocatalytic hydrogen generation in the presence of ethanolamines over Pt/ZnIn₂S₄ under visible light irradiation*. J. Mol. Catal. A: Chem. v.363– 364, p.354 - 361.
- LIN, H-Y.; CHANG, Y-S., 2010, *Photocatalytic water splitting for hydrogen production on Au/KTiNbO₅*. Int. J. Hydrogen Energy. v. 35. p. 8463 - 8471.
- LINSEBIGLER, A. L.; LU, G.; YATES, J.T.J., 1995, *Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results*. Chem. Rev.v. 95, p. 735-758.
- LIU, R.; YOSHIDA, H.; FUJITA, S.; ARAI, M., 2014, *Photocatalytic hydrogen production from glycerol and water with NiO_x/TiO₂ catalysts*. Appl. Catal., B. v. 144, p. 41- 45.
- LIU, S.-H.; PAUL WANG H., 2002, *Photocatalytic generation of hydrogen on Zr-MCM-41*. Int. J. Hydrogen Energy. v. 27. p. 859 - 862.
- LIU, Z.; SHEN, S.; GUO, L.; 2012, *Study on photocatalytic performance for hydrogen evolution over CdS/M-MCM-41 (M =Zr, Ti) composite photocatalysts under visible light illumination*. Int. J. Hydrogen Energy. v. 37, p. 816-821.
- LO, C-C.; HUANG, C-W.; LIAO, C-H.; WU, J., 2010, *Novel twin reactor for separate evolution of hydrogen and oxygen in photocatalytic water splitting*. Int. J. Hydrogen Energy.v. 35. p. 1523 - 1529.
- LONG, L.; YU, X.; WU, L.; LI, J.; LI, X., 2014, *Nano CdS confined within titanate nanotubes for efficient photocatalytic hydrogen production under visible light illumination* Nanotechnology. v. 25. p. 1-6.
- LOPES, O.F.; MENDONÇA, V.R.; SILVA, F.B.F.; PARIS, E.C.; RIBEIRO, C., 2015, *Niobium oxides: an overview of the synthesis of Nb₂O₅ and its application in heterogeneous photocatalysis*. Quím.Nova.v.38 (1).p.106-117.
- LYUBINA, T. P.; MARKOVSKAYA, D.V.; KOZLOVA, E. A.; PARMON, V. N., 2013, *Photocatalytic hydrogen evolution from aqueous solutions of glycerol under visible light irradiation*. Int. J. Hydrogen Energy.v.38. p. 14172-14179.

- MAEDA, K., 2011, *Photocatalytic water splitting using semiconductor particles: History and recent developments* J. Photochem. Photobiol., C v.12, p.237– 268.
- MAEDA, K; DOMEN, K., 2007, *New Non-Oxide Photocatalysts Designed for Overall Water Splitting under Visible Light*. J. Phys. Chem. C. v.111, p.7851-7861.
- MARQUES, F.C.; CANELA, M.C.; STUMBO, A.M., 2008, *Use of TiO₂/Cr-MCM-41 molecular sieve irradiated with visible light for the degradation of thiophene in the gas phase*. Catal.Today.v. 133-135. p. 594-599.
- MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C., 2005, *Terras raras: aplicações industriais e biológicas*. Quim. Nova, v.28, p. 111-117.
- MARTINS, T.S.; HEWER, T. L. R.; FREIRE, R.S., 2007, *Cerium: catalytic properties, technological and environmental applications*. Quím. Nova. v.30 (8).
- MATSUMURA, M.; SAHO, Y. H. TSUBOMURA, 1983, *Photocatalytic hydrogen production from solutions of sulfite using platinized cadmium sulfide powder*. J .Phys. Chem. v.87, p.3807.
- MATTHEWS, R.W., 1990, *Purification of Water with near-UV Illuminated-Suspensions of Titanium dioxide*. Water Res., v. 24, p. 653-660.
- MATTHEWS, R.W., 1991, *Environment: photochemical and photocatalytic process. Degradation of organic Compounds*. In: Photochemical conversion and storage of solar energy. Kluwer Academic Publishers Netherlands, p. 427-449.
- MILLS, A. HUNTE, S. L., 1997, *An overview of semiconductor photocatalysis*. Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry, 108, nº1, p. 1-35.
- MOELLER, T., 1975, *The Chemistry of the Lanthanides*, Pergamon Texts in Comprehensive Inorganic Chemistry; Pergamon Press: New York, vol. 26.
- MOU, Z.; YIN, S.; ZHU, M.; DU, Y.; WANG, X.; YANG, P.; ZHENG, J.; LU, C., 2013, *RuO₂/TiSi₂/graphene composite for enhanced photocatalytic hydrogen generation under visible light irradiation*. Phys. Chem. Chem. Phys. v.15. p. 2793.
- MOURÃO, H. A. J. L.; DE MENDONÇA, V. R.; MARLAGUTTI, A. R.; RIBEIRO, C.; 2009, *Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica*. Quim. Nova v. 32, p. 2181-2190.
- NADA, A.A.; BARAKAT, M.H; HAMED, H.A.; MOHAMED, N.R; VEZIROGLU, T.N., 2005, *Studies on the photocatalytic hydrogen production using suspended modified TiO₂ photocatalysts*. Int. J. Hydrogen Energy., v. 30(7). p. 87–691.
- NAVARRO, M. T.; CORMA A., PARIENTE J. P., 1995, *Synthesis of an Ultralarge Pore Titanium Silicate Isomorphous to MCM-41 and its Application as a Catalyst for Selective Oxidation of Hydrocarbons*. J. Chem. Soc., Chem. Commun. v.147, p.148.

NGUYEN-PHAN, T. D.; LUO, S.; VOVCHOK, D.; LLORCA, J.; GRACIANI, J.; SANZ, J. F.; SALLIS, S.; XU, W.; BAI, J.; PIPER, L. F. J.; POLYANSKY, D. E.; FUJITA, E.; SENANAYAKE, S. D.; STACCHIOLA, D. J.; RODRIGUEZ, J.A., 2016, *Visible light-driven H₂ production over highly dispersed Ruthenia on rutile TiO₂ nanorods*. ACS Catal 6: 407–417.

NI, M.; LEUNG, M. K. H.; LEUNG, D. Y. C.; SUMATHY, K., 2007, *A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production*. Renewable Sustainable Energy Rev., 11, n. 3, p. 401–425.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F., 1998, *A Fotocatálise Heterogênea e sua Aplicação Ambiental*. Quím.Nova v. 21(1), p. 69-72.

NORWAK, I.; ZIOLEK, M., 1999, *Niobium Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis*. Chem. Rev., v.99, p. 3603 - 3624.

NOWOTNY, J.; SORRELL, C.C.; SHEPPARD, L. R.; BAK, T., 2005, *Solar-hydrogen: Environmentally safe fuel for the future*. Int. J. Hydrogen Energy. v.30, p. 521 - 544.

OHMORI, T.; MAMETSUKA, H.; SUZUKI, E., 2000, *Photocatalytic hydrogen evolution on InP suspension with inorganic sacrificial reducing agent*. Int. J. Hydrogen Energy. v.25. p. 953-955.

OLSON, J.; DOMINGUEZ-MEDINA, S.; HOGGARD, A.; WANG, L. Y.; CHANG, W. S.; LINK, S., 2015, *Optical characterization of single plasmonic nanoparticles*. Chem. Soc. Rev. v.44, p. 40 - 57.

PAL, B.; SHARON, M., 1998, *Photocatalytic degradation of salicylic acid by colloidal Fe₂O₃ particles*. J. Chem. Technol. Biotechnol. v.73 (3), p. 269 - 273.

PARK, S.H.; SONG, B.Y.; LEE, T.G., 2008, *Effects of surfactant/silica and silica/cerium ratios on the characteristics of mesoporous Ce-MCM-4*. J. Ind. Eng. Chem. v.14.p.261–264.

PATAKE, V.D.; LOKHANDE, C.D., 2008, *Chemical synthesis of nano-porous ruthenium oxide (RuO₂)z thin films for supercapacitor application*. Applied Surface Science. v. 254. p.2820–2824.

PATSOURA, A.; KONDARIDES, D. I.; VERYKIOS, X. E., 2007, *Photocatalytic degradation of organic pollutants with simultaneous production of hydrogen*. Catal. Today, 124, n. 3-4, p. 94–102.

PÉREZ-LARIOS, A.; LOPEZ, R.; HERNÁNDEZ-GORDILLO, A.; TZOMPANTZI, F.; GÓMEZ, R.; TORRES-GUERRA, L.M., 2012, *Improved hydrogen production from water splitting using TiO₂-ZnO mixed oxides photocataysts*. Fuel.V.100. p. 139-143.

PLATINUM Today. *Iridium&rutheniumcharts*. Disponível em <<http://www.platinum.matthey.com/about-pgm/image-gallery>> Acesso: 14 de out. 2016.

- PRADO, A. G. S.; BOLZON, L. B.; PEDROSO, C. P.; MOURA, A. O.; COSTA, L. L.; 2008, *Nb₂O₅ as efficient and recyclable photocatalyst for indigo carmine degradation*. Appl. Catal. B: Environ, v.82, p. 219-224.
- PUCHE, R. S.; CARO, P., 1998, *Rare Earths - Cursos de Verano de El Escorial*, Editorial Complutense: Madrid.
- RANA, R. K.; VISWANATHAN, B., 1998, *Mo incorporation in MCM-41 type zeolite*. Catal.Lett.v.52. p. 25-29.
- RAO, H.; YU, W-Q.; ZHENG, W-Q.; BONIN, J.; FAN, Y-T.; HOU, H-W., 2016, *Highly efficient photocatalytic hydrogen evolution from nickel quinolinethiolate complexes under visible light irradiation*. J. Power Sources.v.324. p.253-260.
- REBER, J.F.; MEIER, M., 1986, *Photochemical hydrogen-production with platinized suspensions of cadmium-sulfide and cadmium zinc-sulfide modified by silver sulfide*. J. Phys. Chem. v.90, p.824.
- ROBBINS, A., 2016, *How to understand the results of the climate change summit: Conference of Parties21 (COP21) Paris 2015*. J Public Health Pol. v.37(2), p. 129–132.
- RODRIGUES, S.; UMA, S.; MARTYANOV, I.N.; KLABUNDE, K.J., 2004, *Visible light induced photocatalytic activity for degradation of acetaldehyde using transition metal incorporated Al-MCM-41 (aluminum doped silica zeolitic material)*. J. Photochem. Photobiol., A. v. 165, p. 51-58.
- ROGER, A.; et al., 1998, *Heterogeneous Catalysts for Liquid-Phase Oxidations: Philosophers' Stones or Trojan Horses?* Acc. Chem. Res. v. 31, p. 485-493.
- ROUQUEROL, D.; AVNIR, D.; FAIRBRIDGE, C. W.; EVERETT, D. H.; HAYNES, J. H.; PERNICONE, N.; RAMSAY, J. D. F.; SING, K. S. W.; UNGER K. K., 1994, *Recommendations for the characterization of Porous Solids*. Pure Appl. Chem. v.66, p.1739.
- SAKATA, T.; HASHIMOTO, K.; KAWAI, T., 1984, *Catalytic Properties of Ruthenium Oxide on N-type Semiconductors under Illumination*. J.Phys. Chem., 88, 5214–5221.
- SAKTHIVEL A.; SELVAM P., 2002, *Mesoporous (Cr)MCM-41: A Mild and Efficient Heterogeneous Catalyst for Selective Oxidation of Cyclohexane*. J. Catal. v. 211, p. 134–143.
- SAKTHIVEL, A.; BADAMALI, SK.; SELVAM, P., 2002, *Catalytic oxidation of alkylaromatics over mesoporous (Cr)MCM-41*.Catal.Lett. v. 80 (1-2), p. 73-76.
- SANTAMARIA-GONZÁLEZ, J., 2000, *Catalytic behaviour of chromium supported mesoporous MCM-41 silica in the oxidative dehydrogenation of propane*. Catal.Lett. v. 64, p. 209-214.
- SATO, J.; SAITO, N.; NISHIYAMA, H.; INOUE, Y., 2001, *New Photocatalyst Group for Water Decomposition of RuO₂-Loaded p-Block Metal (In, Sn, and Sb) Oxides with d¹⁰ Configuration*. J. Phys. Chem. B, v. 105(26), p. 2061-2063.

SATO, S.; WHITE, J.M., 1980, *Photodecomposition of water over Pt/TiO₂ catalyts*. Chem. Phys. Lett. v.72, p.83-86.

SAYAMA, K; MUKASA, K.; ABE, R.; ABE, Y.; ARAKAWA, H., 2002, *A new photocatalytic water splitting system under visible light irradiation mimicking a Z-scheme mechanism in photosynthesis*. J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. v. 148, p.71–77.

SAYAN, S.; NGUYEN, N. V.; EHRSTEIN, J. T.; GARFUNKEL, E.; CROFT, M.; XINYUAN Z., DAVID VANDERBILT, I. LEVIN, E. P. GUSEV HYOUINGSUB KIM P. J. McINTYRE., 2005, *Structural, electronic, and dielectric properties of ultrathin zirconia films on silicon*. Appl. Phys. Lett. v.86, p. 152902.

SAYARI, A., 1996, *Periodic Mesoporous Materials: Synthesis, Characterization and Potencial Applications*. Stud. Surf.Sci. Catal. v. 102, p.1-46.

SCAIFE, D.E., 1980, *Oxide semiconductors in photoelectrochemical conversion of solar energy*. Solar Energy v. 25, p.41.

SCHWARZ, S.; CORBIN, D. R.; VEGA, A. J., 1996, In *Materials Research Society Symposium Proceedings*; Lobo, R. F., Beck, J. S., Suib, S. L., Corbin, D. R., Davis, M. E., Iton, L. E., Zones, S. I., Eds.; Materials Research Society: Pittsburgh, PA; Vol. 431, p 137.

SERPONE, N.; LAWLESS, D.; DISDIER, J.; HERRMANN, J. M., 1994, *Spectroscopic, photoconductivity, and photocatalytic studies of TiO₂ colloids - naked and with the lattice doped with Cr³⁺, Fe³⁺, and V⁵⁺ cations*. Langmuir., v.10 (3), p. 643 - 652.

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

SILVA, P.P.; GUERRA, W.; 2010, *Platina*. Química Nova na Escola.v. 32, p. 129-128.

SING, K.S.W.; EVERETT, D.H.; HAUL, R., 1985, *Reporting Physisorption Data for Gas Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface-Area and Porosity (Recommendations 1984)*. Pure Appl. Chem. v. 57 (4), p. 603-619.

SMART, L.; MOORE, Y. E. A., 1995, *Química del estado Sólido: Una introducción*; Ed.; Wesley, Iberoamericana, Wilmington, USA.

SMITH, B.; SHANTHA, M. S., 2007, *Membrane reactor based hydrogen separation from biomass gas - a review of technical advancements and prospects*. Int. J. Chemical Reactor Engineering, v. 5, p. 1–10.

SOUZA, A. E.; SILVA, L. A., 2016, *Energy recovery from tannery sludge wastewaters through photocatalytic hydrogen production*. Journal of Environmental Chemical Engineering 4, 2114–2120.

SPELTINI, A.; STURINI, M.; MARASCHI, F.; DONDI, D.; FISOGNI, G.; ANNOVAZZI, E.; PROFUMO, A.; BUTTAFAVA, A., 2015, *Evaluation of UV-A and solar light photocatalytic hydrogen gas evolution from olive mill wastewater*. Int. J. Hydrogen Energy. v. 40. p. 4303-4310.

SPELTINI, A.; STURINI, M.; MARASCHI, F.; PROFUMO, A.; BUTTAFAVA, A.; ALBINI, A., 2014, *Swine sewage as sacrificial biomass for photocatalytic hydrogen gas production: Explorative study*. Int. J. Hydrogen Energy. v. 39, 11433.

STORCK, S.; BRETINGER, H.; MAIER, W. F.; 1998, *Characterization of micro- and mesoporous solids by physisorption methods and pore-size analysis*. Appl. Catal., A. v. 174, p. 137-46.

STRATAKI, N.; BEKIARI, V.; KONDARIDES, D. I.; LIANOS, P., 2007, *Hydrogen production by photocatalytic alcohol reforming employing highly efficient nanocrystalline titanium films*. Appl. Catal., B, 77, n. 1-2, p. 184-189.

SZABADVARY, F., 1988, *Em Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*; GSCHNEIDNER, Jr., K. A.; EYRING, L., eds.; Elsevier: Amsterdam, vol. 11.

TANABE, K., 1990, *Application of niobium oxides as catalysts*. Catal. Today, v.8, p.1-11.

TANAKA, T.; NPJIMA, H.; YOSHIDA, H.; NAKAGOWA, H.; FUNABIKI, T.; YOSHIDA, S., 1993, *Preparation of highly dispersed niobium oxide on silica by equilibrium adsorption method*. Catal. Today, v. 16, p. 297 - 307.

TAUC, J. In: Tauc J, editor. *Amorphous and liquid semiconductors*. NY: Plenum; 1974. p. 159-220.

TIAN, J.; HUA, X. WEI, N.; ZHOU, Y.; XU, X.; CUI, H.; LIU, H., 2016, *RuO₂/TiO₂ nanobelt hetero structures with enhanced photocatalytic activity and gas-phase selective oxidation of benzyl alcohol*. Solar Energy Materials & Solar Cells 151, 7-13.

TUGLUOGLUA, N.; BARIS, B.; GÜREL, H.; KARADENIZ, S.; YÜKSEL, O.F., 2014, *Investigation of optical band gap and device parameters of rubrene thin film prepared using spin coating technique*. J. Alloys Compd. v. 582. p. 696-702.

UDDIN, M. T.; BABOT, O.; THOMAS, L.; OLIVIER, C.; REDAELLI, M.; ARIENZO, M. D.; MORAZZONI, F.; JAEGERMANN, W.; ROCKSTROH, N.; JUNGE, H.; TOUPANCE, T.; 2015, *New Insights into the Photocatalytic Properties of RuO₂/TiO₂ Mesoporous Heterostructures for Hydrogen Production and Organic Pollutant Photodecomposition*. J. Phys. Chem. C. v. 119. p. 7006-7015.

UDDIN, M.T.; NICOLAS, Y.; OLIVIER, C.; TOUPANCE, T.; MÜLLER, M.M.; KLEEBE, H. J.; RACHUT, K.; ZIEGLER, J.; KLEIN, A.; JAEGERMANN, W., 2013, *Preparation of RuO₂/TiO₂ mesoporous heterostructures and rationalization of their enhanced photocatalytic properties by band alignment investigations*. J. Phys. Chem. C. 117: 22098-22110.

VALERIO, O.; HORVATH, T.; POND, C.; MISRA, M.; MOHANTY, A., 2015, *Improved*

utilization of crude glycerol from biodiesel industries: synthesis and characterization of sustainable biobased polyesters. Industrial Crops and Products, v. 70, p. 141-147.

VILLA, K.; DOMENECH, X.; GARCÍA-PÉREZ, U. M.; PERAL, J., 2016, *Photocatalytic Hydrogen Production Under Visible Light by Using a CdS/WO₃ Composite.* Catal Lett. v. 146, p. 100-108.

VUURMAN, M. A.; WACHS, I. E.; STUFKENS D. J., 1993, *Characterization of Chromium-Oxide Supported On Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂, and SiO₂ Under Dehydrated Conditions.* J. Mol. Catal. A: Chem. v. 80 (2), p. 209-227.

WANG, D.; ZOU, Z.; YE, J., 2005, *Photocatalytic H₂ evolution over a new visible-light-driven photocatalyst In₁₂NiCr₂Ti₁₀O₄₂.* Chem. Phys. Letters. v. 411, p. 285–290.

WANG, H.; ZHANG, L.; CHEN, Z.; HU, J.; LI, S.; WANG, Z.; LIU, J.; WANG, X., 2014, *Semiconductor heterojunction photocatalysts: design, construction, and photocatalytic performances.* Chem. Soc. Rev. 43: 5234–5244

WANG, J.; UMA, S.; KLABUNDE, K.J., 2004, *Visible light photocatalytic activities of transition metal oxide/silica aerogels.* Microporous Mesoporous Mater. v. 75, p. 143-147.

WANG, X. X.; LEFEBVRE, F.; PATARIN, J.; BASSET, J-M., 2001, *Synthesis and characterization of zirconium containing mesoporous silicas I. Hydrothermal synthesis of Zr-MCM-41-type materials.* Microporous Mesoporous Mater. v. 42, p.269-276.

WATANABE, K.; MENZEL, D.; NILIUS, N.; FREUND, H.J., 2006, *Photochemistry on metal nanoparticles.* Chem. Rev. 106: 4301–4320

WECKHUUSEN, B. M.; SCHOONHEYDT, R.A., 1994, *Chemistry and spectroscopy of chromium in zeolites.* Stud. Surf. Sci. Catal. v. 84, p. 965-972.

WILLIAMS, R., 1960, *Becquerel photovoltaic effect in binary compounds.* J. Chem. Phys. v.32.p.1505.

WU, F.; HU, X.; FAN, J.; LIU, E.; SUN, T.; KANG, L.; HOU, W.; ZHU, C.; LIU, H., 2013, *Photocatalytic Activity of Ag/TiO₂ Nanotube arrays enhanced by surface plasmon resonance and application in hydrogen evolution by water splitting.* Plasmonics, 8:501–508.

WU, N-L.; LEE, M-S., 2004, *Enhanced TiO₂ photocatalysis by Cu in hydrogen production from aqueous methanol solution.* Int. J. Hydrogen Energy.v.29.p.1601 – 1605.

XIANG, Q.; YU, J.; JERONIEC, M., 2011, *Preparation and Enhanced Visible-Light Photocatalytic H₂-Production Activity of Graphene/C₃N₄ Composites.*J. Phys. Chem. C 2011, 115, 7355–7363

XING, Z.; LI, Z.; WU, X.; WANG, G.; ZHOU, W., 2016, *In-situ S-doped porous anatase TiO₂ nanopillars for high-efficient visible-light photocatalytic hydrogen evolution.* Int. J. Hydrogen Energy. v. 41. p. 1535-1541.

XU, D.; YANG, S.; JIN, Y.; CHEN, M.; FAN, W.; LUO, B.; SHI, W., 2015, *Ag-decorated ATaO₃ (A = K, Na) nanocube plasmonic photocatalysts with enhanced photocatalytic water-splitting properties*. Langmuir, 31, 9694–9699

XU, J.; CAO, X., 2015, *Characterization and mechanism of MoS₂/CdS composite photocatalyst used for hydrogen production from water splitting under visible light*. Chemical Engineering Journal. v. 260, p. 642–648.

XUAN, J.; LEUNG, M. K. H.; LEUNG, D. Y. C.; NI, M., 2009, *A review of biomass-derived fuel processors for fuel cell systems*. Renew. Sust. Energy Rev., v.13, p.1301.

YAMASHITA, H.; ANPO, M., 2003, *Local structures and photocatalytic reactivities of the titanium oxide and chromium oxide species incorporated within micro- and mesoporous zeolite materials: XAFS and photoluminescence studies*. Curr.Opin.Solid State Mater. Sci. v. 7, p. 471-481.

YAN, J.; WU, H.; CHEN, H.; ZHANG, Y.; ZHANG, F.; LIU, S.F., 2016, *Fabrication of TiO₂/C₃N₄ heterostructure for enhanced photocatalytic Z-scheme overall water splitting* Appl. Catal., B. v.191. p.130–137.

YANAGISAWA, T.; SHIMIZU, T.; KURODA, K.; KATO, C., 1990, *The Preparation of Alkyltrimethylammonium-Kanemite Complexes and their Conversion to Microporous Materials*. Bull. Chem. Soc. Japan.v.63, p. 988.

YAO, W.; CHEN, Y.; MIN, L.; FANG, H.; YAN, Z.; WANG, H.; WANG, J., 2006, *Liquid oxidation of cyclohexane to cyclohexanol over cerium-doped MCM-41*. J. Mol. Catal. A: Chem. v. 246, p.162–166.

YAOJUN, Z.; YANPEI, W.; ZHENHUA, W.; YARU, H., 2009, *Preparation of CdS/TiO₂NTs Nanocomposite and Its Activity of Photocatalytic Hydrogen Production*. Rare Metal Materials and Engineering.v.38(9).p. 1514–1517.

YE, J.; ZOU, Z.; OSHIKIRI, M.; MATSUSHITA, A.; SHIMODA, M.; IMAI, M. SHISHIDO, T.; 2002, *A novel hydrogen-evolving photocatalyst InVO₄ active under visible light irradiation*. Chem. Phys. Letters.v. 356. p. 221–226.

YE, J; ARAKAWAA, H., 2003, *Photocatalytic water splitting into H₂ and/or O₂ under UV and visible light irradiation with a semiconductor photocatalyst*. Int. J. Hydrogen Energy.v.28. p. 663 – 669.

YERGA, R. M. N., GALVAN, M. C. A., DEL VALLE, F., DE LA MANO, J. A. V. & FIERRO, J. L. G., 2009, *Water Splitting on Semiconductor Catalysts under Visible Light Irradiation*. Chem. Sus. Chem.2, 471-485.

YUAN, Y. P.; RUAN, L. W.; BARBER, J.; LOO, S. C. J.; XUE, C.; 2014, *Hetero-nanostructured suspended photocatalysts for solar-to-fuel conversion*. Energy Environ. Sci. 7, 3934-3951.

- ZALAS, M. E LANIECKI, M., 2005, *Photocatalytic hydrogen generation over lanthanides-doped titania*. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, v. 89, p. 287–296.
- ZENG, P.; ZHANG, X.; ZHANG, X.; CHAI, B.; PENG, T., 2011, *Efficient photocatalytic hydrogen production over Ni@C/TiO₂ nanocomposite under visible light irradiation*. *Chem. Phys. Letters*. v. 503, p. 262–265.
- ZHANG, Y.; YUWONO, A.H.; LI, J.; WANG, J., 2008, *Highly dispersed gold nanoparticles assembled in mesoporous titania films of cubic configuration*. *Microporous Mesoporous Mater.*v.110. p. 242–249.
- ZHANG, Z.; CAO, S-W.; LIAO, Y.; XUE, C., 2015, *Selective photocatalytic decomposition of formic acid over AuPd nanoparticle-decorated TiO₂ nanofibers toward high-yield hydrogen production*. *Appl. Catal., B*. v.162. p. 204–209.
- ZHAO, D.; BUDHI, S.; RODRIGUEZ, A.; KOODALI, R.T., 2010, *Rapid and facile synthesis of Ti-MCM-48 mesoporous material and the photocatalytic performance for hydrogen evolution*. *Int. J. Hydrogen Energy*.v. 35. p. 5276 – 5283.
- ZHAO, Y.; LIU, J.; ZHOU, Y.; ZHANG, Z.; XU, Y.; NARAMOTO, H.; YAMAMOT, S., 2003, *Preparation of MoO₃ nanostructures and their optical properties*. *J.Phys.: Condens. Matter*. v. 15. p. 547-552.
- ZHENG, H. Q.; YONG, H.; OU-YANG, T; TING FAN, Y.; HOU, H. W., 2013, *A new photosensitive coordination compound [RuL(bpy)₂](PF₆)₂ and its application in photocatalytic H₂ production under the irradiation of visible light*. *Int. J. Hydrogen Energy*.v.38., p.12938-12945.
- ZHU, Z.; CHANG, Z.; KEVAN, L., 1999, *Synthesis and Characterization of Mesoporous Chromium-Containing Silica Tube Molecular Sieves CrMCM-41*. *J. Phys. Chem. B*. v. 103, p. 2680-2688.
- ZHU, Z.; KAO, C-T.; TANG, B-H.; CHANG, W-C.; WU, R-J., 2016, *Efficient hydrogen production by photocatalytic water-splitting using Pt-doped TiO₂ hollow spheres under visible light*. *Ceram.Int*. v.42.p.6749–6754.
- ZHU, Z.; WASOWICZ, T.; KEVAN, L., 1997, *Electron Spin Resonance and Electron Spin Echo Modulation Spectroscopic Studies of Chromium Ion Location and Adsorbate Interactions in Calcined CrAPSO-1*. *J. Phys. Chem. B*.v.101. p.10763-10768.
- ZIOLEK, M., 2003, *Niobium-Containing Catalysts—The State of the Art*. *Catal. Today*, v.78, p. 47-64.
- ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F., 1998, *Mecanismo de Fotodegradação de Compostos Orgânicos Catalisada por TiO₂*. *Quim.Nova*.v. 21(3), p. 319-325.
- ZOU, Z.; YE, J.; SAYAMA, K.; ARAKAWA, H., 2001, *Direct splitting of water under visible light irradiation with an oxide semiconductor photocatalyst*. *Nature*.v. 414.

ANEXOS

ANEXO A - Isotermas de adsorção-dessorção

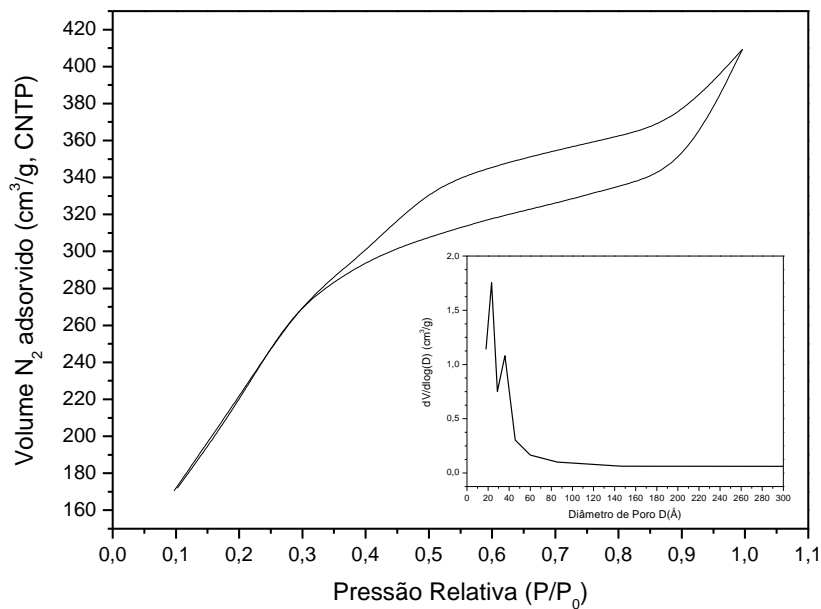


Figura 118: Isoterma de adsorção-dessorção de N_2 a 77 K e distribuição de poros para 20% $TiO_2/Cr-MCM-41(100)$ calcinada

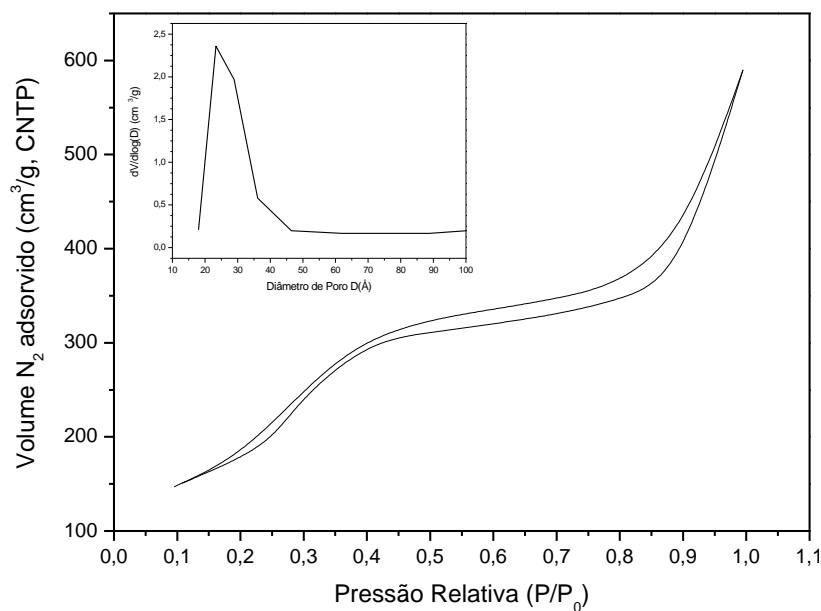


Figura 119: Isoterma de adsorção-dessorção de N_2 a 77 K e distribuição de poros para 20% $TiO_2/Cr-MCM-41(50)$ calcinada

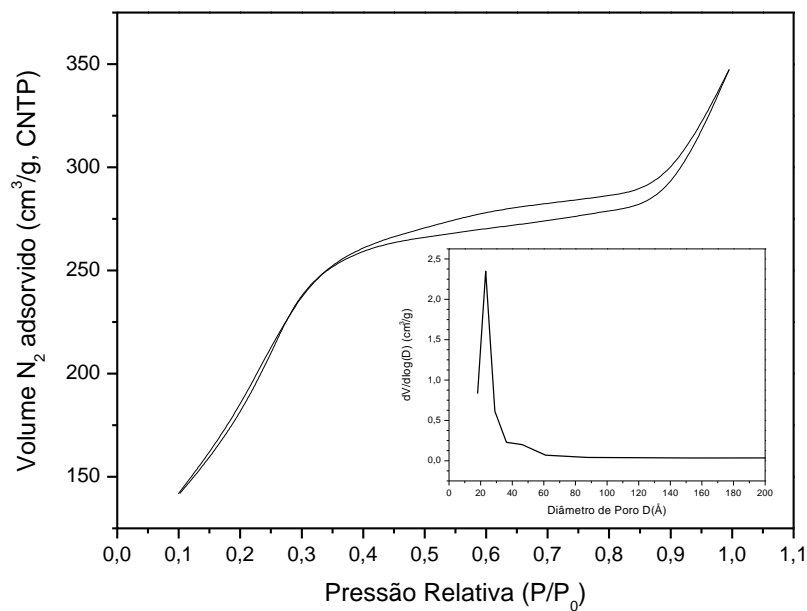


Figura 120: Isotherma de adsorção-dessorção de N₂ a 77 K e distribuição de poros para 20% TiO₂/Ce-MCM-41(100) calcinada

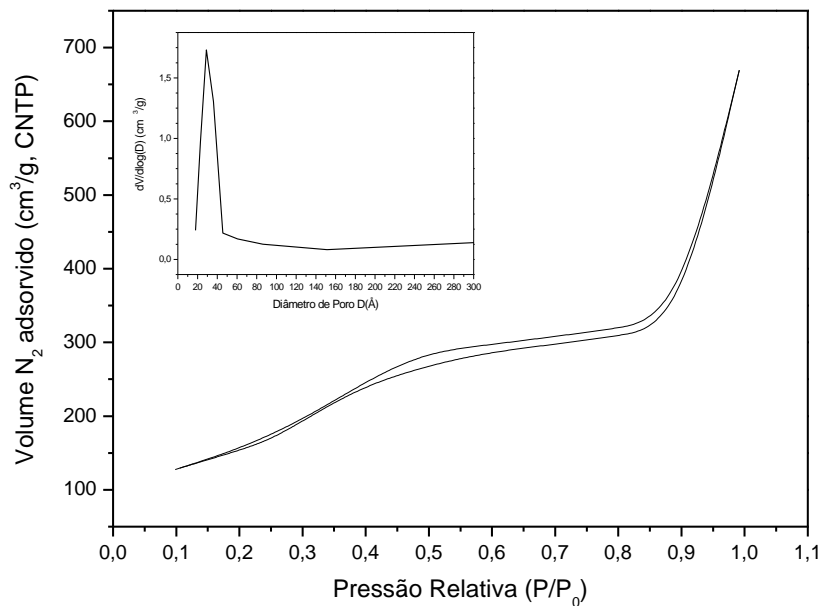


Figura 121: Isotherma de adsorção-dessorção de N₂ a 77 K e distribuição de poros para 20% TiO₂/Ce-MCM-41(50) calcinada

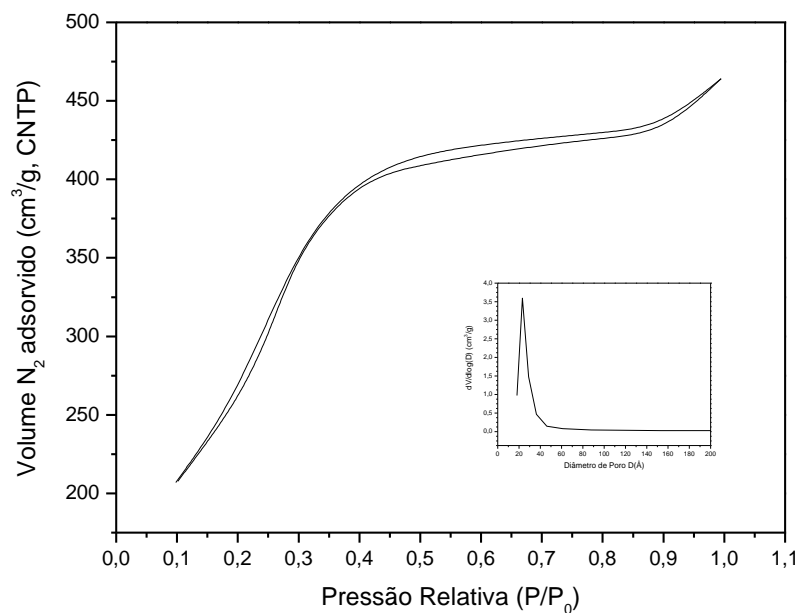


Figura 122: Isotherma de adsorção-dessorção de N₂ a 77 K e distribuição de poros para 20%TiO₂/Mo-MCM-41(100) calcinada

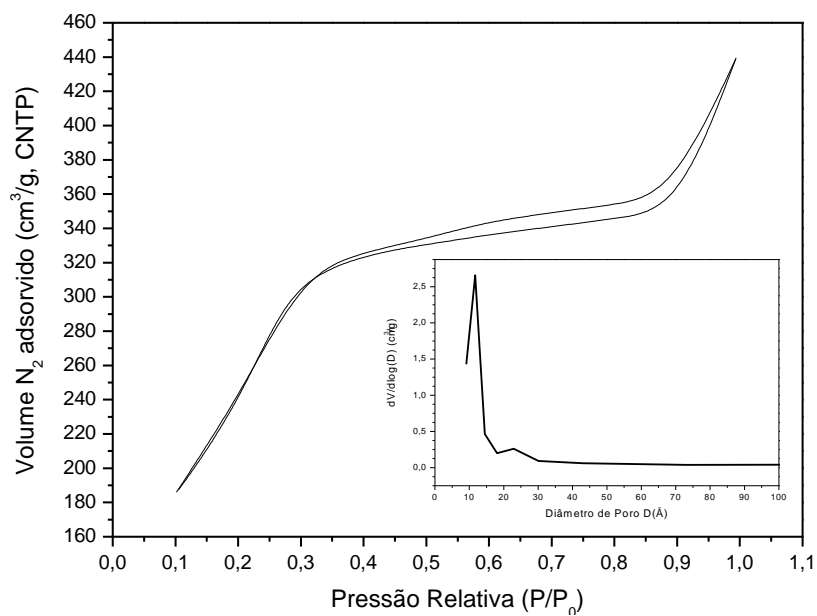


Figura 123: Isotherma de adsorção-dessorção de N₂ a 77 K e distribuição de poros para 20%TiO₂/Mo-MCM-41(50) calcinada

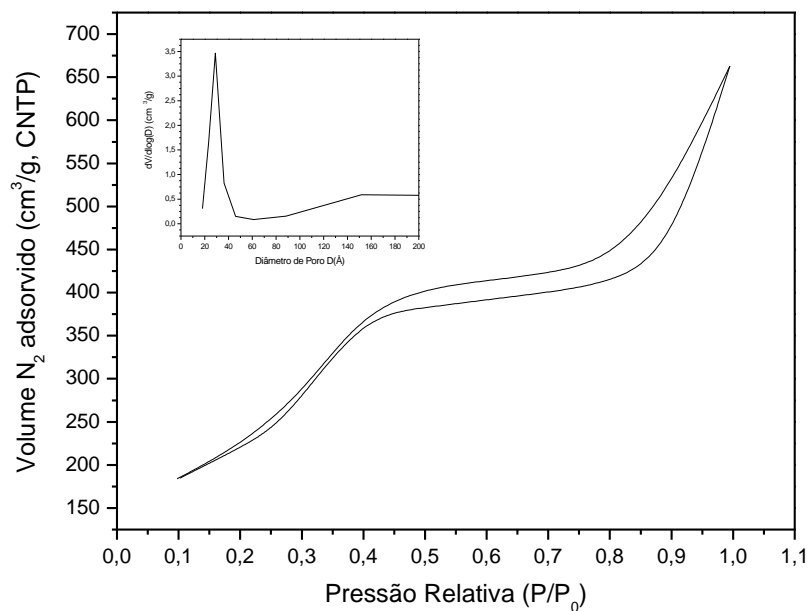


Figura 124: Isotherma de adsorção-dessorção de N_2 a 77 K e distribuição de poros para 20% $TiO_2/Nb-MCM-41(100)$ calcinada

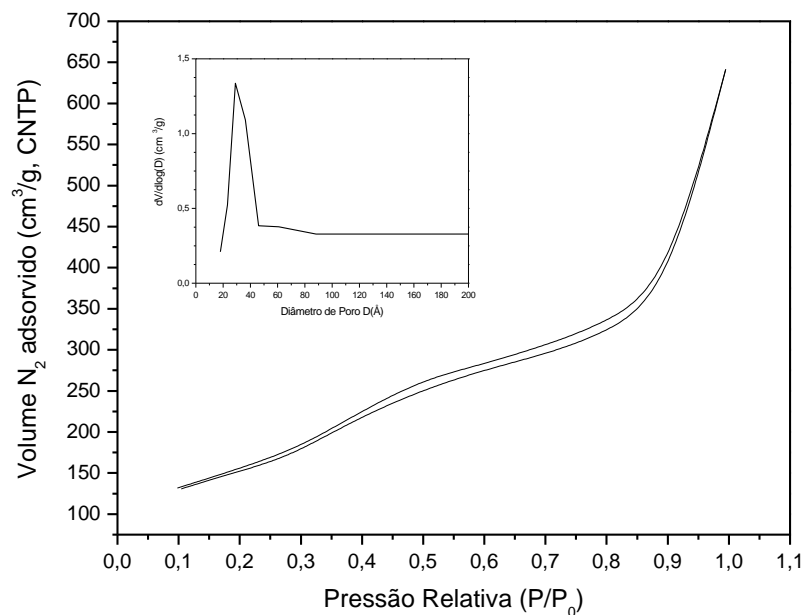


Figura 125: Isotherma de adsorção-dessorção de N_2 a 77 K e distribuição de poros para 20% $TiO_2/Nb-MCM-41(50)$ calcinada

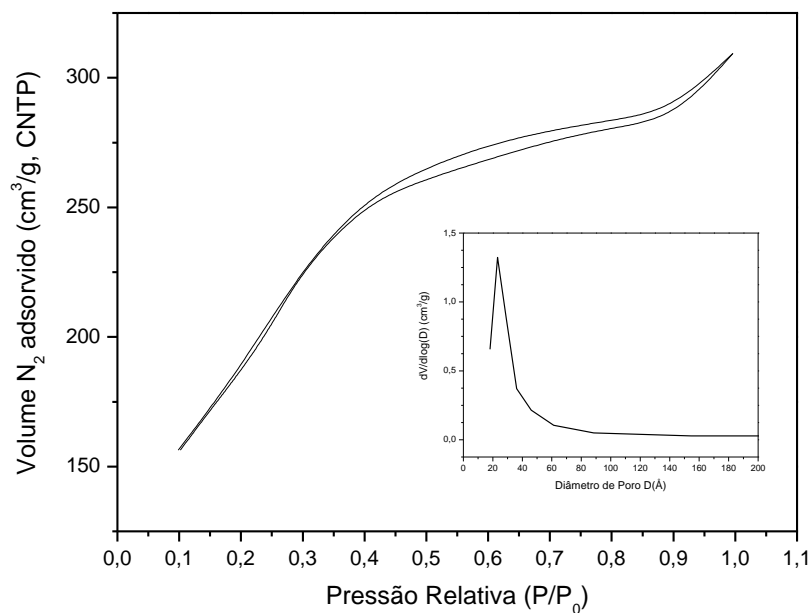


Figura 126: Isotherma de adsorção-dessorção de N_2 a 77 K e distribuição de poros para 20% $TiO_2/Zr-MCM-41(100)$ calcinada

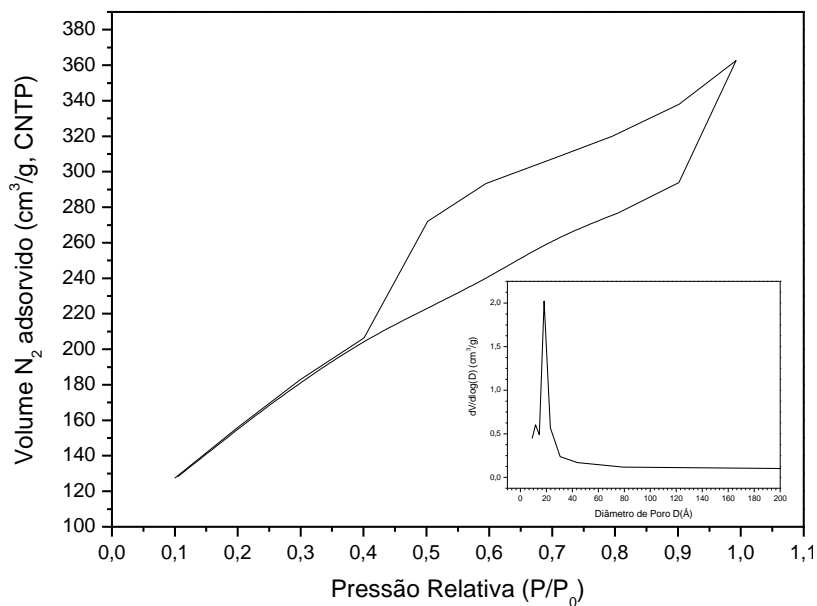


Figura 127: Isotherma de adsorção-dessorção de N_2 a 77 K e distribuição de poros para 20% $TiO_2/Zr-MCM-41(50)$ calcinada

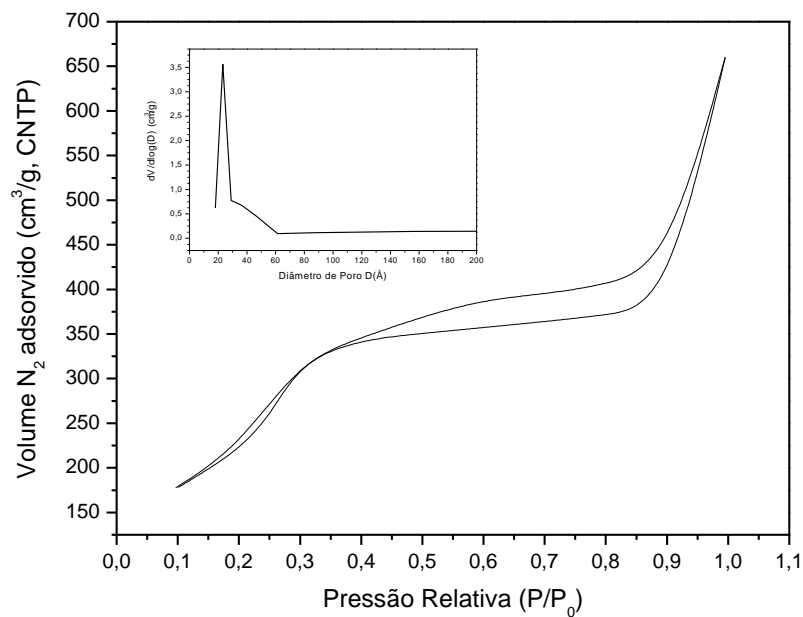


Figura 128: Isotherma de adsorção-dessorção de N_2 a 77 K e distribuição de poros para 20% $TiO_2/Ru-MCM-41(100)$ calcinada

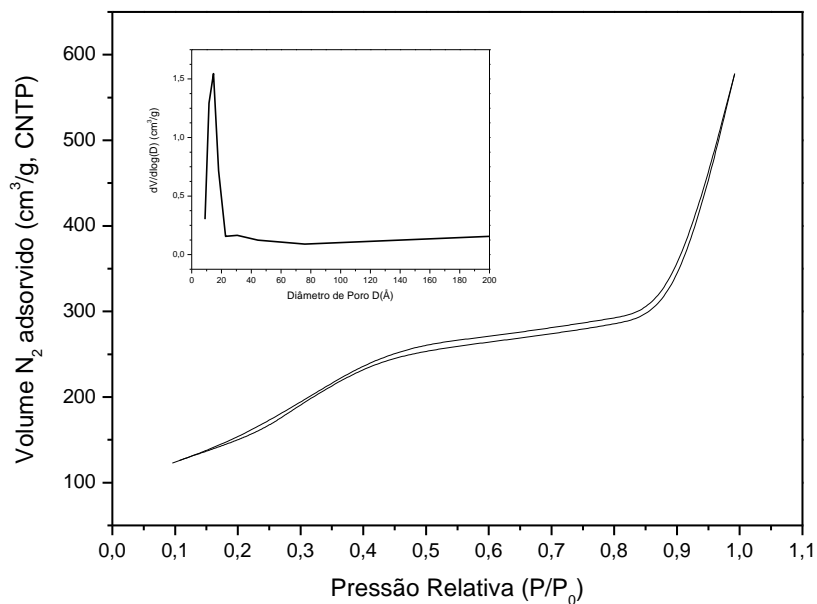


Figura 129: Isotherma de adsorção-dessorção de N_2 a 77 K e distribuição de poros para 20% $TiO_2/Ru-MCM-41(50)$ calcinada

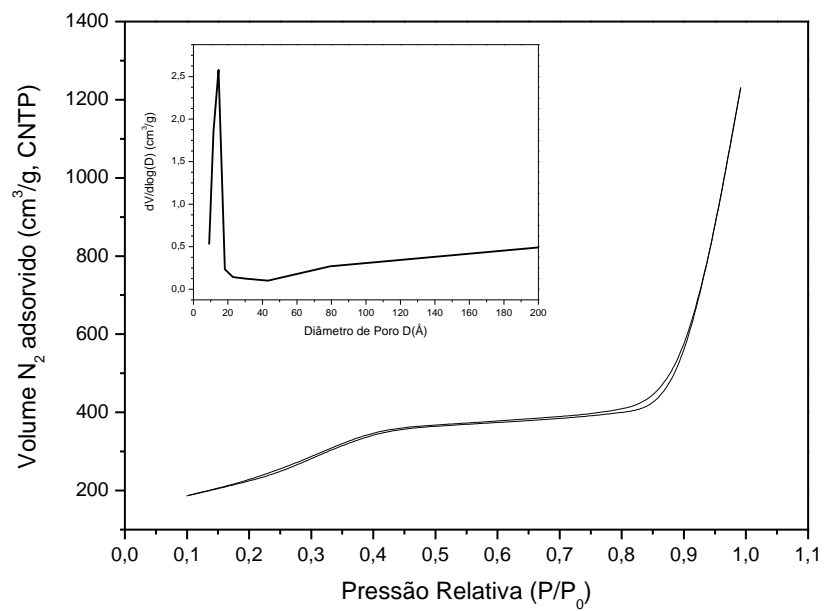


Figura 130: Isotherma de adsorção-dessorção de N_2 a 77 K e distribuição de poros para 20% $TiO_2/MCM-41$ calcinada

ANEXO B - Uso da imagem de MET para cálculo da distância interplanar

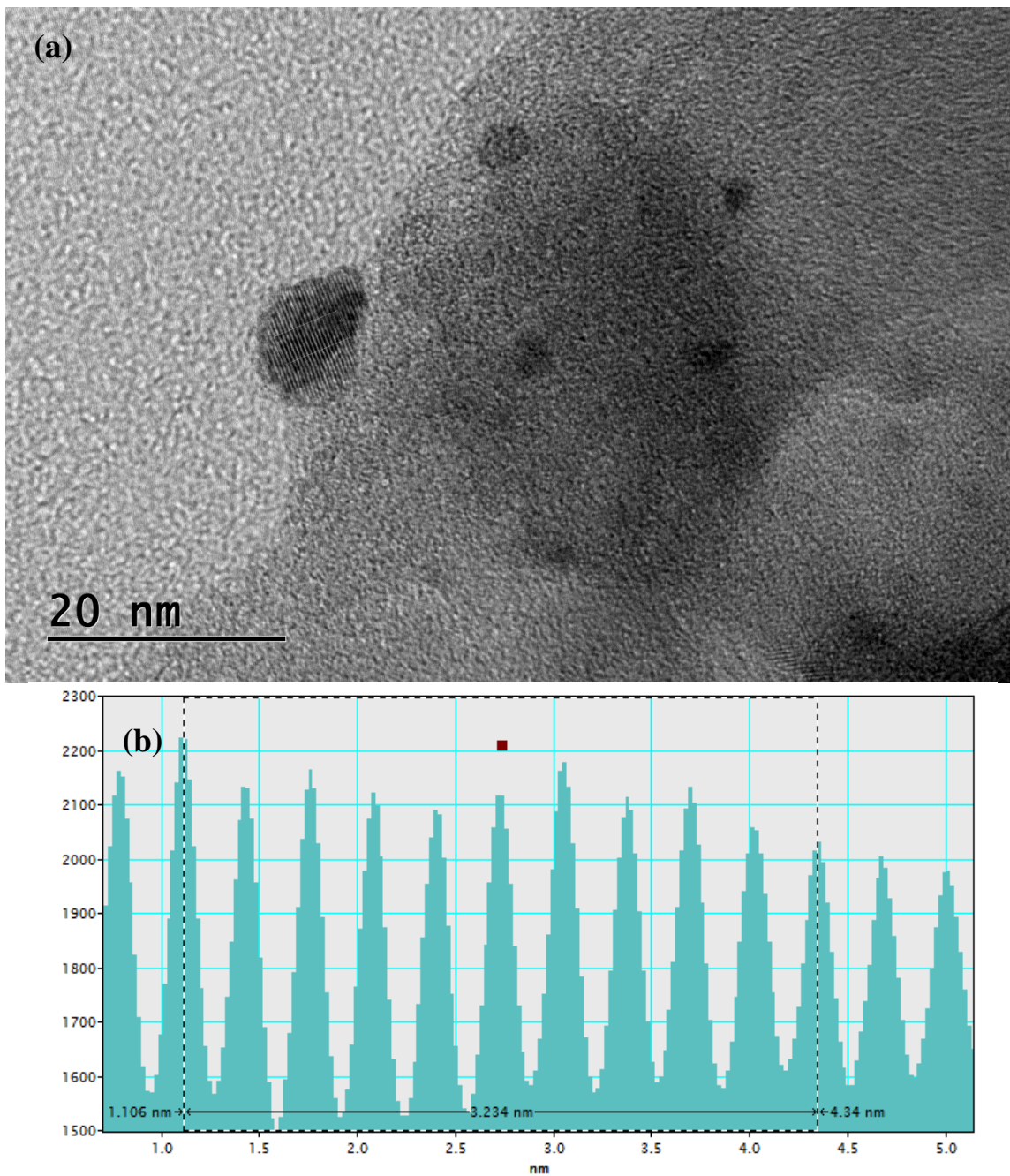


Figura 131: (a) Imagem MET do fotocatalisador com rutênio e titânio. Destaque para a franja com o óxido de rutênio. (b) figura com a distribuição das distâncias interplanares do óxido de rutênio destacadas na imagem (a)

ANEXO C - Aparato Experimental

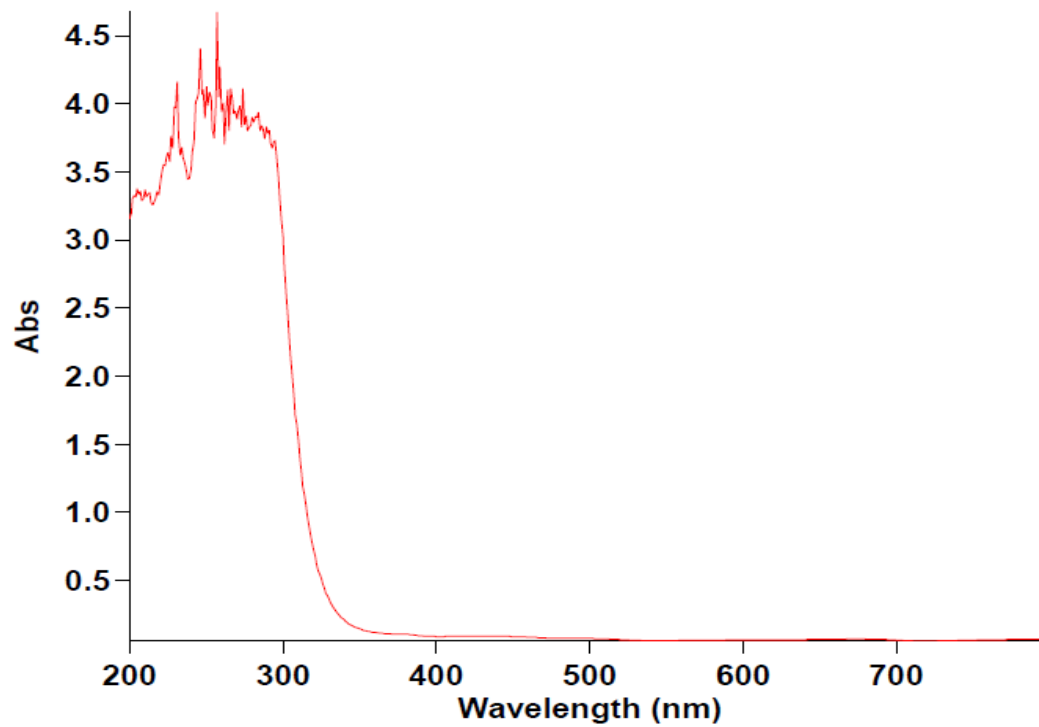


Figura 132: Foto da bancada onde está montado o experimento para geração de hidrogênio a partir da fotodecomposição da água



Figura 133: Destaque para o reator de aço inox utilizado nos testes fotocatalíticos

ANEXO D—Espectro de absorção da janela de vidro

**Figura 134:** Espectro de absorção na região UV-Vis da janela de vidro borossilicato

ANEXO E - Dados da Fonte de Irradiação

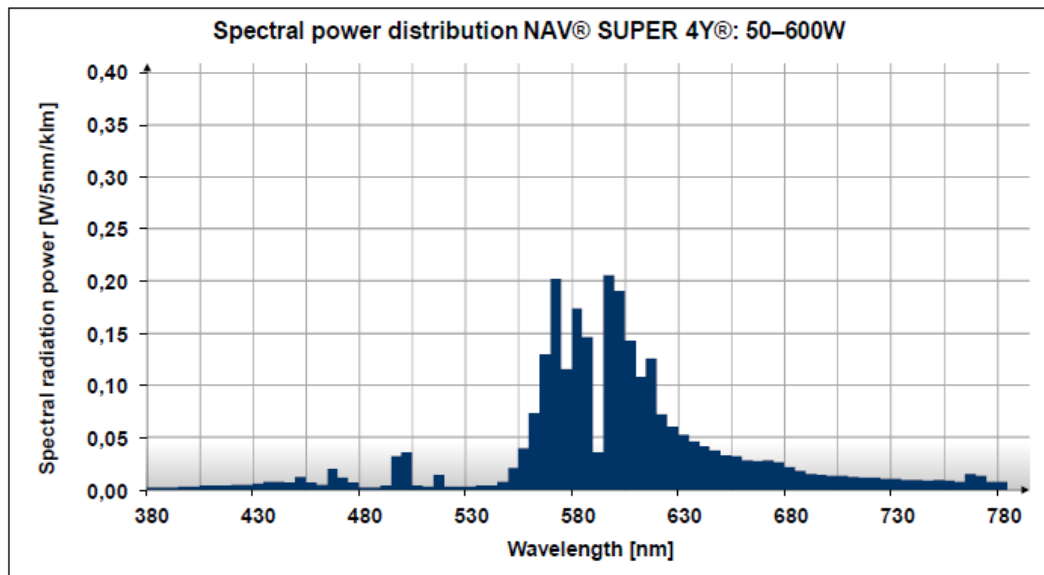


Figura 135: Distribuição espectral da lâmpada NAV® Super 4Y® de 400 W da Osram. Dados fornecidos pelo fabricante

ANEXO F -Área de cromatogramas resultantes de testes fotocatalíticos

Tabela 29: Dados brutos, de área do cromatograma, de testes com variação da concentração de glicerol utilizando-se 20% TiO₂/Ru-MCM-41(100)

(mol.L ⁻¹) %	Concentração Glicerol						
	0	0,41	0,68	1,37	2,74	4,11	6,85
	0%	3%	5%	10%	20%	30%	50%
Tempo (h)	Área (u.a)	Área (u.a)	Área (u.a)	Área (u.a)	Área (u.a)	Área (u.a)	Área (u.a)
0	0	0	0	0	0	0	0
0,5	0	0	0	0	0	2178	2762
1	0	0	0	3290	2678	4028	6831
1,5	0	557	1950	4462	5059	8156	10900
2	0	775	2552	5634	7440	12089	13742
2,5	0	993	2937	7020	9848	16234	16332
3	0	1151	3686	8192	12682	19256	18922
3,5	0	1349	4109	9428	14557	22009	21512
4	0	1537	4657	10664	16461	24535	24102
4,5	0	1725	5057	11900	18365	27977	26692
5	0	1913	5679	13136	20269	31817	28772

Tabela 30: Dados brutos, de área do cromatograma, dos testes com variação do teor de TiO₂ em suportes de Ru-MCM-41(100)

Tempo (h)	5% TiO ₂	10% TiO ₂	20% TiO ₂	40% TiO ₂
0	0	0	0	0
0,5	0	0	2178	2689
1	0	0	4028	6040
1,5	0	0	8156	10844
2	0	994	12089	17937
2,5	0	2228	16234	25030
3	0	2896	19256	32123
3,5	0	3986	22009	40451
4	0	4795	24535	48303
4,5	0	5674	27977	53859
5	0	6553	31817	60137

Tabela 31: Dados brutos, de área do cromatograma, dos testes com variação do pH em testes com a amostra 20% TiO₂/Ru-MCM-41(100)

Tempo (h)	pH=1	pH=3	pH=6,6	pH=10	pH=11
0	0	0	0	0	0
0,5	3256	0	0	0	2178
1	8894	1180	1856	990	4028
1,5	14415	2007	2477	1850	8156
2	22048	4055	3997	3590	12089
2,5	30283	6265	5482	5850	16234
3	38767	8406	6552	8020	19256
3,5	47251	10397	7792	9994	22009
4	55735	12388	8512	11800	24535
4,5	64219	15582	9578	14990	27977
5	72703	18695	10558	18134	31817

Tabela 32: Dados brutos, de área do cromatograma, dos testes com materiais do tipo de x% TiO₂/Ru-MCM-41(y)

	20% TiO ₂ /Ru-MCM-41 (100)	20% TiO ₂ /Ru-MCM-41 (50)	Ru-MCM-41 (50)	Ru-MCM-41 (100)	20% TiO ₂ /MCM-41	TiO ₂	Fotólise
Tempo (h)	Área (u.a)						
0	0	0	0	0	0	0	0
0,5	2178	0	0	0	0	0	0
1	4028	1354	0	0	0	0	0
1,5	8156	2380	0	0	0	0	0
2	12089	3984	0	0	0	0	0
2,5	16234	5967	0	0	0	792	0
3	19256	7365	0	0	0	1000	0
3,5	22009	9386	0	0	0	1494	0
4	24535	10878	0	0	0	1993	0
4,5	27977	11940	0	0	0	2370	0
5	31817	13002	0	0	0	2923	0

ANEXO G -Espectros FTIR de amostra pós teste e de amostra de referência

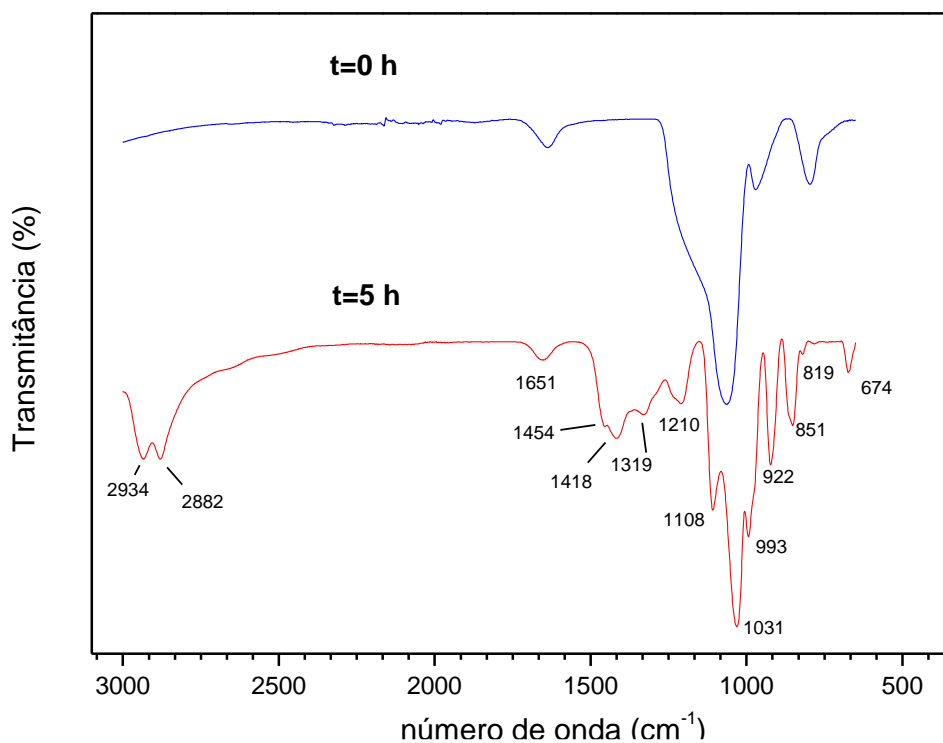
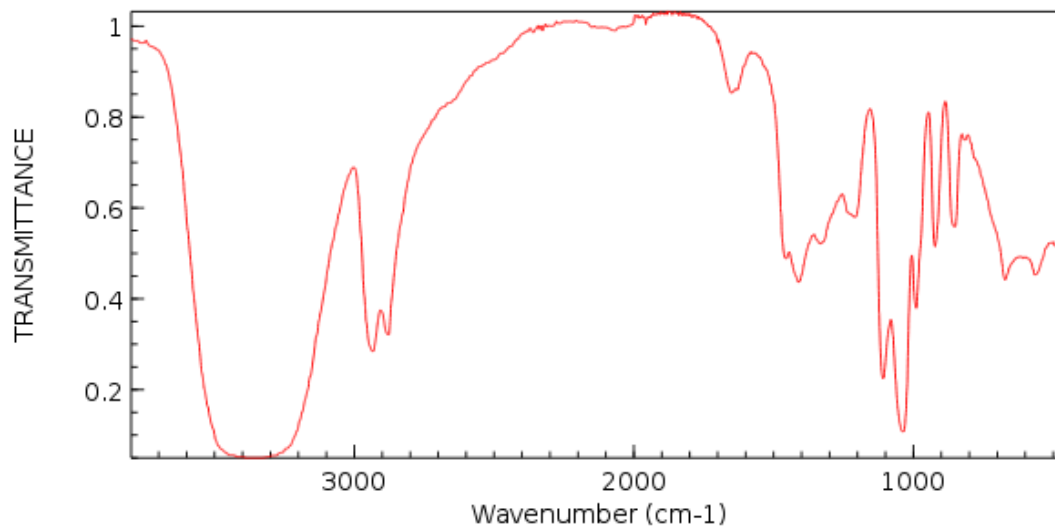


Figura 136: Espectro na região do infravermelho para a amostra 20%TiO₂/Ru-MCM-41(100) antes e após o teste fotocatalítico. Condições da reação: massa = 200 mg, pH = 11,0, glicerol a 30% (v/v), volume total 100 mL, temperatura 23°C, 5h



NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)

Figura 137: Espectro na região do infravermelho para uma amostra padrão de glicerol

ANEXO H - Imagem TEM da amostra pós-teste

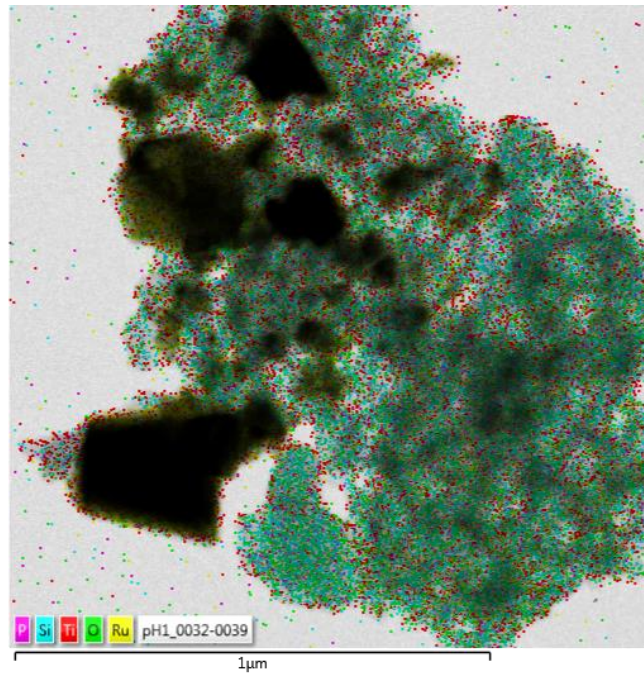


Figura 138: Imagem STEM (*scanning transmission electron microscopy*) da amostra 20%TiO₂/Ru-MCM-41(100) após o teste em pH=1,0. Destaque para o mapeamento EDS dos metais, mostrados por cores

ANEXO I – Cromatograma

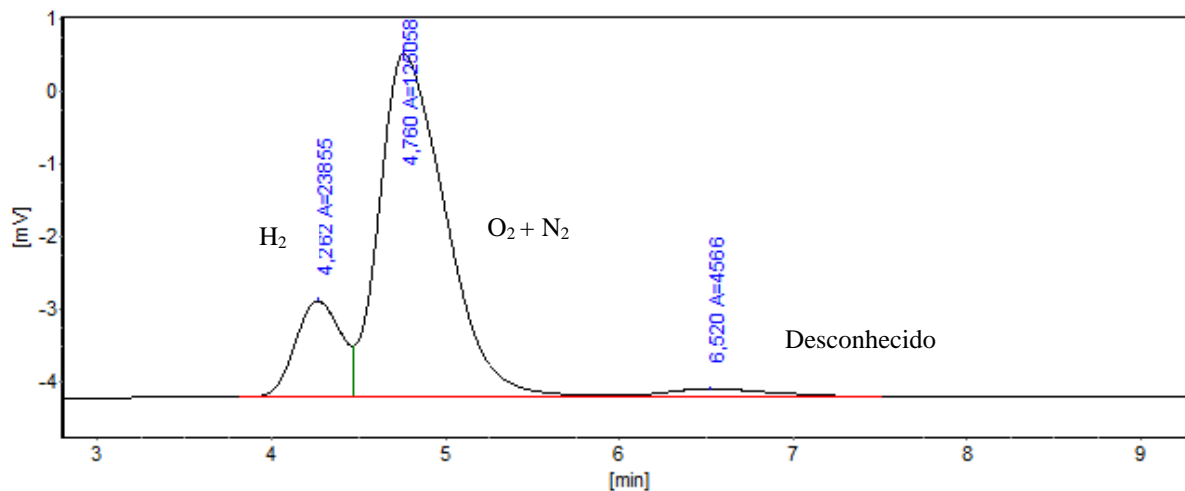


Figura 139: Cromatograma obtido durante o teste fotocatalítico utilizando amostras de rutênio

ANEXO H - Publicação de parte da tese em revista científica

Quim. Nova, Vol. XY, No. 00, 1-11, 200_

<http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170015>

**ESTRATÉGIAS E MATERIAIS UTILIZADOS EM FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA PARA GERAÇÃO DE
HIDROGÊNIO ATRAVÉS DA FOTÓLISE DA ÁGUA**

Fabielle C. Marques^a, Alexandre M. Stumbo^b e Maria C. Canela^{b,*#}

^aInstituto Federal do Espírito Santo, Rodovia BR 482, Cachoeiro x Alegre - Km 6,5, Morro Grande, 29311-970 Cachoeiro de Itapemirim – ES, Brasil

^bLaboratório de Ciências Químicas, Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Av. Alberto Lamego, 2000, 28013-602 Campos dos Goytacazes – RJ, Brasil

Recebido em 05/07/2016; aceito em 24/11/2016; publicado na web em 10/02/2017

STRATEGIES AND MATERIALS USED IN HETEROGENEOUS PHOTOCATALYSIS APPLIED TO HYDROGEN GENERATION THROUGH WATER PHOTOLYSIS. Among the various technologies for the production of hydrogen fuel, heterogeneous photocatalysis is one of the most promising, especially with the use of semiconductors, notably TiO₂. However, the use of TiO₂ is limited by hindrances for the photolysis of water, such as wide bandgap, a less negative conduction band reduction potential as compared to that of hydrogen evolution and the high electron/hole recombination rate. Deactivation of the semiconductor can be avoided by the addition of electron-rich compounds (sacrificial reagents) which react irreversibly with the hole, leading to a higher quantum efficiency. Another strategy is the Z scheme. In this system, two different photocatalysts (or photosystems) are combined using a suitable redox mediator. Furthermore, the *bandgap* can be adjusted by doping with transition metal oxides, with control of metal oxide valence band using p-orbitals of an anion, or s-orbitals of p-block metal ions, or by spectral sensitization. In view of these questions, the purpose of this review article is to describe and discuss recent studies that use a variety of materials for the photocatalytic generation of hydrogen.

Keywords: hydrogen; photocatalysis; water splitting; Z scheme.

APÊNDICES

APÊNDICE A - Construção da curva de calibração

A curva de calibração, ou curva analítica, foi construída mediante utilização de uma mistura padrão de hidrogênio em nitrogênio, na concentração de 3,039% (mol/mol), da White Martins. Utilizou-se o reator dos testes fotocatalíticos, porém vazio, com objetivo de misturar o padrão com um diluente, neste caso argônio. Os fluxos de mistura padrão e de argônio, cujas vazões foram controladas com dois rotâmetros, se misturaram dentro do reator vazio. Utilizando uma seringa de 500 μL GASTIGHT® da marca Hamilton, retiraram-se alíquotas pelo septo do reator, de volumes entre 50-250 μL . As injeções foram assim realizadas no cromatógrafo, nas mesmas condições de análise, obtendo-se as áreas correspondentes do pico do hidrogênio, conforme a TABELA 33 abaixo:

Tabela 33: Dados utilizados para construção da curva de calibração

Vazão Rotâmetro Argônio (mL/s)	Vazão Rotâmetro H ₂ (mL/s)	Volume Injetado (mL)	mol total injetado ^a	mol final (μmol)	Área Média (u.a)
4,4488	0,4491	0,05	2,046E-06	0,00570	12150
4,4488	0,4491	0,1	4,092E-06	0,01140	32909
4,4488	0,4491	0,15	6,138E-06	0,01711	52324
4,4488	0,4491	0,2	8,185E-06	0,02281	72394
4,4488	0,4491	0,25	1,023E-05	0,02851	84800

^a calculado utilizando: $pV=nRT$, $R=0,082 \text{ atm.L.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, $p=1\text{atm}$, $T=298 \text{ K}$ e considerando a diluição da mistura padrão de H₂ 3,039% (mol/mol)

A curva analítica, bem como a equação de regressão linear calculada utilizando-se o Excel®(Microsoft), fica assim:

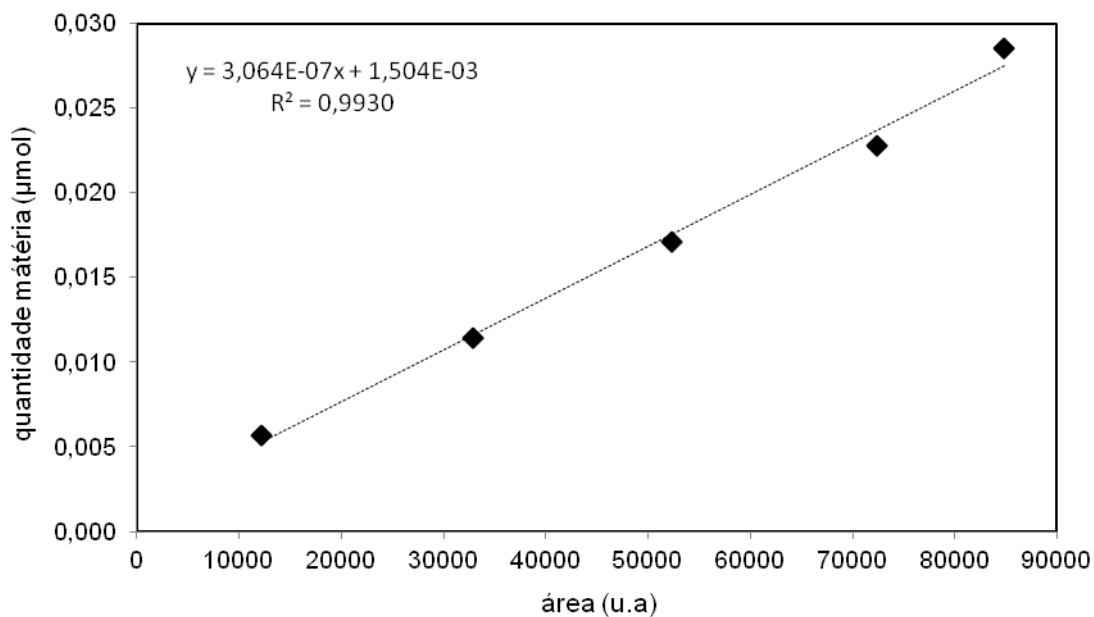


Figura 140: Curva de calibração para o hidrogênio, utilizando uma mistura padrão e injeções de volumes variados no cromatógrafo equipado com DCT

APÊNDICE B - Rotina de cálculos dos testes de geração de Hidrogênio

A quantidade de H₂ produzida na reação foi calculada a partir dos seguintes dados da TABELA 34:

Tabela 34: Dados utilizados para os cálculos de geração de hidrogênio

Parâmetro	Valor
Massa Fotocatalisador	200 mg
Volume de solução (V _s)	100 mL
Volume do Reator (V _r)	335 mL
Volume do <i>Headspace</i> (V _h =V _s -V _r)	235 mL
Volume Injetado (V _i)	500 μL

Após a injeção de uma alíquota no CG, a quantidade de H₂ injetada (H_{2i}), é função da área do pico do hidrogênio no cromatograma e é dada pela EQUAÇÃO 19, obtida pela regressão linear do gráfico representado na FIGURA 140:

$$H_{2i}(\mu\text{mol}) = 3,064 \cdot 10^{-7} \cdot (\text{Área}) + 1,504 \cdot 10^{-3} \quad \text{Eq. 19}$$

Então, para determinar a quantidade de H₂ total produzido (H_{2t}) foi levado em consideração o volume do reator e o volume ocupado pelo gás hidrogênio, conforme a EQUAÇÃO 20 abaixo:

$$H_{2t} = \frac{H_{2i}}{V_i} \cdot V_h \quad \text{Eq. 20}$$

A partir do resultado da quantidade de H₂ total produzido (H_{2t}), pode-se determinar a quantidade de H₂ produzida por massa de fotocatalisador usado na reação ou por massa de fase ativa, obtida pelos resultados da análise química. A velocidade de reação para um reator batelada pode ser escrita na forma:

$$R_T = \frac{\Delta Q}{\Delta t} \quad \text{Eq. 21}$$

De modo que a velocidade de reação, em relação à produção de hidrogênio foi obtida pelo coeficiente angular a partir das curvas de produção de H₂ como mostrado no gráfico abaixo, tendo como exemplo a tabela do ANEXO F:

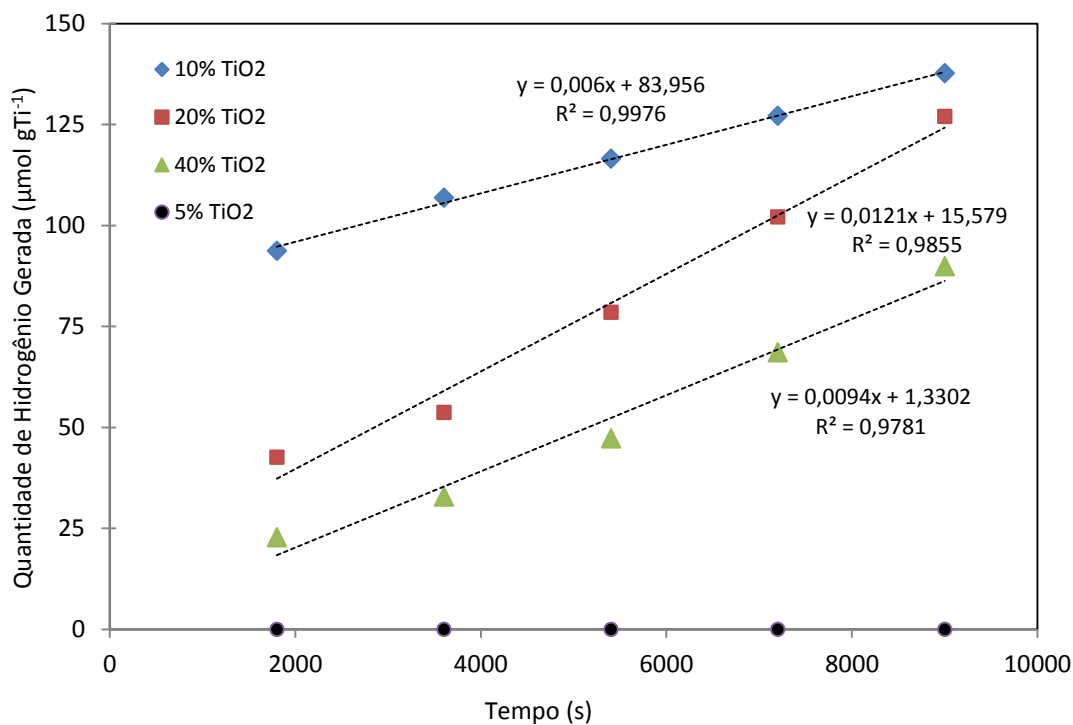


Figura 141: Exemplo de cálculo de velocidade de reação, por regressão linear, através da utilização do programa EXCEL®

A massa de fase ativa, neste caso a massa de titânio na amostra (m_{Ti}), pode ser calculada, considerando que a massa de material utilizada nos testes foi de 200 mg, e o teor de TiO₂ teórico impregnado (%TiO₂). O cálculo pode ser feito através de:

$$m_{Ti} = 0,1199 \cdot \%TiO_2 \text{ Eq. 22}$$