DESENVOLVIMENTO DE NOVOS CATALISADORES PARA GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO PELA FOTÓLISE DA ÁGUA

HELEN SANT' ANA DOS SANTOS RIBEIRO

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO

CAMPOS DOS GOYTACAZES

ABRIL-2013

DESENVOLVIMENTO DE NOVOS CATALISADORES PARA GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO PELA FOTÓLISE DA ÁGUA

HELEN SANT' ANA DOS SANTOS RIBEIRO

"Monografia apresentada ao Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para obtenção do título de Licenciatura em Química."

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Moura Stumbo

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO

CAMPOS DOS GOYTACAZES

ABRIL – 2013

DESENVOLVIMENTO DE NOVOS CATALISADORES PARA A GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO PELA FOTÓLISE DA ÁGUA

HELEN SANT' ANA DOS SANTOS RIBEIRO

"Monografia apresentada ao Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para obtenção do título de Licenciatura em Química."

Aprovada em abril de 2013

Comissão examinadora:

_____

Prof: Dr. Adolfo Horn Jr
LCQUI-CCT-UENF

_____

Prof: Dr. Luís César Passoni
LCQUI-CCT-UENF

_____

Prof: Dr. Alexandre Moura Stumbo
LCQUI-CCT-UENF
(Orientador)

Este trabalho foi desenvolvido no laboratório Catálise, no Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, sob orientação do Prof. Alexandre Moura Stumbo.

RIBEIRO, H. S. S. Desenvolvimento de Novos Catalisadores Para a Geração de Hidrogênio Pela Fotólise da Àgua. Campos dos Goytacazes, CCT-UENF, 2013.
Total de páginas: 81
Monografia: Licenciatura em Química. Palavras chave: Fotólise, Peneira Molecular e Hidrogênio.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO

CAMPOS DOS GOYTACAZES-RJ

ABRIL-2013

A minha querida avó Maria Dos Santos Ribeiro pelo apoio e carinho demonstrados durante todo o período de estudos.

Aos meus pais Helênio Dos Santos Ribeiro e Miriam Auxiliadora Ribeiro Sant Ana pelo carinho, orgulho e confiança demonstrados.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por me ter permitido chegar até aqui e por me ajudar a realizar o meu sonho.

Um agradecimento especial aos meus pais e aos meus familiares. Minha avó Marizete Sant`Ana , minha tia e madrinha Marta Luiza, ao meu primo Vinicius Bernardo ao meu tio e padrinho Edson Ribeiro.

Aos meus queridos irmãos Helênio Ribeiro e Helena Sant `Ana que eu tanto amo e que me apoiaram.

Ao meu namorado e amigo Vitor Freitas pela motivação e carinho.

Ao meu orientador prof. Dr. Alexandre Moura Stumbo que sempre teve paciência comigo me ajudando a crescer profissionalmente e pessoalmente. Pelos momentos no laboratório de catálise e que sem ele seria impossível à realização deste trabalho. Sou grata também pelo seu caráter e humildade que sempre guardarei na memória.

Agradeço a todas as companheiras de classe pelos bons momentos e pela troca de conhecimentos, sem os quais eu não teria conseguido; especialmente Queitilane Sales e Fernanda Hentz grandes amigas. Pelas amizades construídas na UENF durante todo o período da minha formação, Ìris Gray, Carolina Araújo, Nathália Florência e Gabriel Lacayo. Por todos aqueles que conviveram comigo de alguma maneira, Marcos, Bruno e Camila.

A minha grande amiga e companheira Karoline Campelo que esteve junto comigo do início ao final da graduação, sempre nos momentos mais difíceis e pelos momentos de estudos que compartilhamos.

A todos os professores do LCQUI do curso de licenciatura em química.

RESUMO

RIBEIRO, Helen Sant'Ana Dos Santos ; Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Abril de 2013; Desenvolvimento de Novos Catalisadores Para a Geração de Hidrogênio Pela Fotólise da Água; Prof Orientador Alexandre Moura Stumbo.

Visando um maior aproveitamento da energia solar, o presente trabalho propôs o uso de peneira molecular TiO_2/Mo-MCM-41, com teor de TiO_2 de 20% (p/p), para a produção de hidrogênio através da fotólise da água sob luz visível. Foram preparados catalisadores com razão Si/Mo de 50 e 100, por síntese hidrotérmica, e razão 50, por síntese em meio ácido.

A difração de raios X e a fisissorção de N_2 comprovaram a formação da peneira molecular mesoporosa, com área específica e porosidades elevadas. A síntese hidrotérmica produziu materiais com estrutura mais organizada que os da síntese ácida. Os resultados de raios X também indicaram a presença do TiO_2 anatásio, o mais ativo fotoquimicamente, em todas as amostras.

Os espectros de FTIR indicaram que o Mo foi incorporado na estrutura da peneira molecular. Os testes no UV-Visível demonstraram que a introdução do Mo, independente do teor e do método de síntese, aumentou a absorção no visível e no ultravioleta, indicando que estes materiais podem vir a atingir o objetivo principal deste trabalho, de desenvolver catalisadores que possam produzir hidrogênio a partir da luz solar.

O sistema montado para os testes de atividade catalítica não foi adequado para a reação que se desejava estudar. O principal parâmetro a ser modificado é a potência de irradiação, que provavelmente foi insuficiente para permitir a produção do hidrogênio.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Produção, uso e armazenamento de hidrogênio.....20

Figura 2: Infraestrutura do hidrogênio 22

Figura 3: Modelo de formação das bandas de valência e de condução nos semicondutores 31

Figura 4: Rotas de síntese possíveis para a formação de peneiras moleculares mesoporosas do tipo MCM-41. 1- mecanismo iniciado pelo arranjo de cristal líquido (LCT). 2- mecanismo iniciado pelo efeito cooperativo dos silicatos 34

Figura 5: Diagrama de potencial de energia para junção H_2/H_2O e O_2/H_2O relativo à posição de energia para o TiO_2 36

Figura 6: Metodologia para a síntese dos suportes Mo-MCM-41 síntese hidrotérmica45

Figura7: Processo de impregnação das amostras 47

Figura 8: Metodologia para a síntese do suporte Mo(50)-MCM-41 síntese ácida....48

Figura 9: Sistema montado para os testes de atividade catalítica na produção de H_2 por fotólise da água.....51

Figura 10: Sistema montado para os testes de atividade catalítica na produção de H_2 por fotólise da água com lâmpada UV-C.....52

Figura 11: Difratograma de raios X para a amostra Si-MCM-41 54

Figura 12: Difratograma de raios X para a amostra Mo(50)-MCM-41 e TiO_2/Mo(50)-MCM-41.....54

Figura 13: Difratograma de raios X para a amostra Mo(100)-MCM-41 e TiO_2/Mo(100)-MCM-41 55

Figura 14:Difratograma de raios X das amostras Mo(50)-MCM-41 e TiO_2/Mo(50)-MCM-41(síntese ácida) 55

Figura 15: Difratograma de raios X para a amostra TiO_2/Mo(50)-MCM-41 56

Figura16: Difratograma de raios X para a amostra TiO_2/Mo(100)-MCM-41 57

Figura 17: Difratograma de raios X para a amostra TiO_2/Mo(50)-MCM-41(síntese ácida) 57

Figura 18: Isoterma de adsorção-dessorção de N_2 da amostra Si-MCM-41.....59

Figura 19: Distribuição de diâmetro de poros da amostra Si-MCM-41.....59

Figura 20: Isoterma de adsorção-dessorção de N_2 da amostra com razão Si/Mo=50 da amostra (síntese hidrotérmica) 60

Figura 21: Distribuição de diâmetro de poros da amostra com razão Si/Mo=50 da amostra (síntese hidrotérmica) 60

Figura 22: Isoterma de adsorção-dessorção de N_2 da amostra com razão Si/Mo=100 da amostra (síntese hidrotérmica) 61

Figura 23: Distribuição de diâmetro de poros da amostra com razão Si/Mo=100 da amostra (síntese hidrotérmica) 61

Figura 24: Isoterma de adsorção-dessorção de N_2 da amostra com razão Si/Mo=50 da amostra (síntese ácida) 63

Figura 25: Distribuição de diâmetro da amostra com razão Si/Mo=50 (síntese ácida) 63

Figura 26: Isoterma de adsorção-dessorção de N_2 da amostra TiO_2/Mo(50)-MCM-41 (síntese hidrotérmica) 64

Figura 27: Distribuição de diâmetro da amostra TiO_2/Mo(50)-MCM-41 hidrotérmico65

Figura 28: Isoterma de adsorção-dessorção de N_2 da amostra TiO_2/Mo(100)-MCM-41 (síntese hidrotérmica) 65

Figura 29: Distribuição de diâmetro da amostra TiO_2/Mo(100)-MCM-41(síntese hidrotérmica) 66

Figura 30: Isoterma de adsorção-dessorção de N_2 da amostra TiO_2/Mo(50)-MCM-41 (síntese ácida) 66

Figura 31: Distribuição de diâmetro da amostra TiO_2/Mo(50)-MCM-41(síntese ácida)67

Figura 32: Espectros no infravermelho obtidos para as amostras: MCM-41 (---), Mo(50)-MCM-41 (---), Mo(100)-MCM-41 (---) e Mo(50)-MCM-41 síntese ácida (---). 70

Figura 33: Espectro na região do UV-Visível da amostra Si-MCM-41 72

Figura 34: Espectro na região do UV-Visível para a amostra Mo(50)-MCM-41 72

Figura 35: Espectro na região do UV-Visível para a amostra Mo-(100)-MCM-41 73

Figura 36: Espectro na região do UV-Visível para a amostra Mo(50)-MCM-41(síntese ácida) 73

Figura 37: Espectro na região do UV-Visível da amostra TiO_2/MCM-41 74

Figura 38: Espectro na região do UV-Visível da amostra TiO_2/Mo(50)-MCM-41...75

Figura 39: Espectro na região do UV-Visível da amostra TiO_2/Mo(100)-MCM-41...75

Figura 40: Espectro na região do UV-Visível da amostra TiO_2/Mo(50)-MCM-41(síntese ácida).....76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Comparação das tecnologias de reforma de combustível 25
Tabela 2: Taxa de produção de hidrogênio a partir de diferentes tipos de processos de bio-produção 28
Tabela 3: Resumo das tecnologias de produção de hidrogênio e matérias-primas .30
Tabela 4: Composição molar do meio reacional nas sínteses dos suportes 46
Tabela 5: Composição molar do meio reacional na síntese ácida.....48
Tabela 6: Caracterização textural dos suportes.....62
Tabela 7: Caracterização textural dos catalisadores 67
Tabela 8: Absorções no infravermelho característico da MCM-41 e Mo-MCM-41....69

LISTA DE ABREVIATURAS

λ_g - Comprimento de onda de absorção

ATR- Reforma autotérmica

BC- Banda de condução

BV- Banda de valência

BJH- Barret- Joyer-Halenda

BDDT- Brunauer, Deming, Deming e Teller

BET- Brunauer, Emmet e Teller

CTABr- Brometo de N-cetyl-N,N,N-trimetilamônio

CTACl- Cloreto de N-cetyl-N,N,N-trimetilamônio

DRX- Difratometria de Raios X

E_g - Energia de separação do *bandgap*

e^-_{BC} - Elétrons fotogerados

FTIR- Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

ħ- Constante de Planck

LCT- *Liquid Crystal Templating*

MCM-41- *Mobil´s Composition Matter -41*

MC41S- *Mobil 41 Synthesis*

MCM-48- *Mobil´s Composition Matter -48*

MCM-50- *Mobil´s Composition Matter -50*

POX- Oxidação parcial

TEOS- Tetraetilortossilicato

$Ti(Oip)_4$ -Isopropóxido de titânio

TMAOH- Hidróxido de tetrametilamônio

UV- Ultravioleta

Vis- Visível

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO **16**
2.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA **18**
2.1 O HIDROGÊNIO COMO COMBUSTÍVEL **18**
2.2 A ECONOMIA DO HIDROGÊNIO **19**
2.3 PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO **21**
2.3.1 Formas de produção de hidrogênio 23
2.4 ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE SEMICONDUTORES **30**
2.5 PENEIRAS MOLECULARES **33**
2.6 GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO POR FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA **35**
2.7 MÉTODO DE PREPARO DE PENEIRAS MOLECULARES COM METAL DE TRANSIÇÃO INCORPORADO EM SUA ESTRUTURA **41**
3.OBJETIVOS **44**
3.1 OBJETIVOS GERAL **44**
3.1.1 Objetivos específicos 44
4. MATERIAIS E MÉTODOS **45**
4.1 SÍNTESE DO SUPORTE **45**
4.2 IMPREGNAÇÃO DO TiO_2 ..... **46**
4.3 SÍNTESE DO SUPORTE EM MEIO ÁCIDO **47**
4.4 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO **49**
4.5 FISISSORÇÃO DE NITROGÊNIO **49**
4.6 DIFRAÇÃO DE RAIOS X **49**
4.7 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO UV-VISÍVEL **50**
4.8 TESTES CATALÍTICOS **50**
4.8.1 Teste catalítico com luz visível 50
4.8.2 Teste catalítico com etanol 51
4.8.3 Teste catalítico com luz ultravioleta 51
4.8.4 Testes catalíticos com luz ultravioleta e TiO_2 52
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO **53**
5.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X **53**
5.1.1 Difratogramas de raios X em baixos ângulos dos suportes e catalisadores 53
5.1.2 Difratogramas de raios X dos catalisadores em altos ângulos 56
5.2 FISSISORÇÃO DE NITROGÊNIO **58**

5.2.1 Isotermas dos suportes 59
5.2.2 Isotermas dos catalisadores sintetizados 64
5.3 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO 68
5.4 ESPECTRO DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO UV-VISÍVEL 71
5.4.1 Espectros dos suportes 71
5.4.2 Espectros dos catalisadores 74
5.5 TESTES CATALÍTICOS 76
5.5.1 Testes catalíticos com luz visível 76
5.5.2 Testes catalíticos com luz ultravioleta 77
6. CONCLUSÕES 78
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 79

1. INTRODUÇÃO

A produção de hidrogênio como combustível é uma alternativa na procura de fontes que forneçam energia limpa e compensem os altos preços do petróleo, diminuindo também as emissões de gases poluentes e gases de efeito estufa para a atmosfera. A procura por fontes alternativas de energia é um dos principais desafios ainda não resolvidos para a economia global e o clima do planeta. Essas fontes novas devem suprir a necessidade de energia, mas ainda dependem do desenvolvimento de tecnologias que as tornem viáveis. Nenhuma tecnologia isolada promete uma solução total. As células a combustível prometem benefícios consideráveis em termos da segurança do suprimento de energia e da limitação das emissões de CO_2, mas também precisam de desenvolvimentos tecnológicos significativos, redução de custo e políticas apropriadas para a sua incorporação no mercado. Os avanços recentes da tecnologia atraíram a atenção para o uso de hidrogênio e células a combustível como um substituto ou um complemento para combustíveis fósseis e motores de combustão interna, principalmente nos meios de transporte (IEA,2005).

Diferentes métodos de geração de hidrogênio considerados limpos têm sido estudados, como por exemplo, foto-fermentação, fermentação no escuro, produção a partir da biomassa, pirólise, reforma com plasma, reforma em fase aquosa e reforma da amônia. Mas somente três deles parecem ser maneiras simples de transformar energia solar em energia química armazenada no hidrogênio: a eletrólise fotovoltaica, a biofotólise e a fotocatálise. A eletrólise só constitui uma boa maneira de gerar hidrogênio se a eletricidade vier de fontes renováveis. A fotocatálise constitui a rota de maior potencial para a produção de hidrogênio através da água. Essas tecnologias são as mais promissoras e acredita-se que, se elas forem aperfeiçoadas, poderão gerar hidrogênio comercialmente (HOLLADAY et al.,2009).

A fotocatálise heterogênea tem sido muito estudada, após a descoberta de Fujishima e Honda, em 1972, que conseguiram gerar hidrogênio e oxigênio em uma célula fotoeletroquímica com água e irradiada com energia solar, onde o TiO_2 estava em suspensão. O TiO_2 , veio a ser muito estudado, devido ao seu baixo custo, alta estabilidade, insolubilidade em água e baixa toxidade(TESSINARI,2008).

Apesar de ser um método eficiente, a geração de hidrogênio empregando o TiO_2 precisa de luz UV artificial, e isso torna o processo fotocatalítico economicamente pouco viável para grandes instalações industriais. Nesse contexto, pesquisas estão

voltadas para o desenvolvimento de materiais com um maior aproveitamento da luz visível do espectro solar. Assim, a produção de hidrogênio seria feita de forma segura, com energia limpa, renovável e, principalmente, abundante, pois usaria a luz solar e a água.

O estudo de peneiras moleculares mesoporosas contendo metais de transição tem-se apresentado promissor na fotocatálise heterogênea aplicada à destruição de poluentes. O membro mais conhecido da família das peneiras moleculares M41S, sintetizadas pelos pesquisadores de Mobil, é a MCM-41, que apresenta um arranjo hexagonal de canais paralelos não interconectados, cujo diâmetro pode variar de 15 a 100 Å, e alta área específica (~ 1000 $m^2.g^{-1}$). Essas características indicam que esses materiais são ótimos candidatos para o uso em fotocatálise heterogênea, pois podem proporcionar uma boa dispersão de uma fase ativa que venha a ser depositada e permitir o acesso de moléculas volumosas a sítios ativos dentro dos poros. A incorporação de metais com um número de oxidação variável (Ti, Co, V, Cr, Cd) na rede cristalina 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).

O uso da MCM-41 modificada pela substituição isomórfica com metais de transição e impregnada com semicondutores representa uma alternativa com grande potencial para a geração de hidrogênio a partir da fotólise da água empregando a luz solar.

2.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O HIDROGÊNIO COMO COMBUSTÍVEL

Existe uma crescente demanda por energias que não usem os combustíveis fósseis, devido às emissões de CO_2, que permanece na atmosfera e contribui para o aumento do efeito estufa, e de outras substâncias poluentes, como CO, compostos orgânicos voláteis e óxidos de nitrogênio (NO_x). Além da necessidade ambiental de se desenvolver novas formas de produção de energia, há uma tentativa de diminuir a dependência de produzir combustível que venha de fontes não renováveis, como, por exemplo, o petróleo cujo preço do barril está aumentado e continuará a aumentar. Por isso, observa-se um aumento das pesquisas que buscam desenvolver fontes alternativas de combustível (HOLLADAY et al., 2009).

As várias alternativas estudadas são o uso de fontes energéticas renováveis, como energia eólica, hídrica e da biomassa. A fonte considerada ideal é o hidrogênio, principalmente por ele ser abundante no universo. Além disso, a sua oxidação através da combustão tem como único produto a água. Os únicos poluentes gerados na combustão do hidrogênio com o ar são os óxidos de nitrogênio (NO_x), devido à presença do N_2 no ar. Segundo Holladay et al. (2009), as principais fontes de produção de hidrogênio são a quebra da água, por eletrólise ou quebra fotoeletroquímica, e a biomassa. Como a biomassa é composta de uma variedade de substâncias, ela pode oferecer diferentes formas de produção de hidrogênio, de acordo com cada país e com as suas tecnologias e matérias-primas. O grande problema é que atualmente essas fontes alternativas produzem hidrogênio em pequena escala, e a produção em grande escala é por meio de fontes poluidoras, as de combustíveis fósseis.

A produção de hidrogênio através da eletrólise da água é um processo que consiste em decompor a molécula de água em H_2 e O_2 empregando corrente elétrica, mas esse método precisa de uma grande quantidade de energia para romper a ligação da molécula de água e, por isso, se gasta mais energia no processo de produção de hidrogênio do que a energia que pode ser liberada pelo uso posterior do hidrogênio produzido. Se o método para gerar a eletricidade vier de fontes renováveis, aí sim a eletrólise se torna uma maneira mais viável de produzir hidrogênio.

O hidrogênio nunca está livre no ambiente, mas sim associado a outros elementos, e por isso se gasta energia para a sua obtenção. Ele não é uma fonte de

energia primária, e sim uma fonte intermediária. Ele é então considerado como vetor energético, ou seja, uma moeda de troca. As tecnologias para a produção de hidrogênio precisam de alguma fonte de energia, como, por exemplo, calor, luz ou eletricidade.

A reforma de hidrocarbonetos é uma maneira de produzir hidrogênio a partir de matérias primas que já tenham o hidrogênio, como a gasolina, a amônia ou o metanol. Ela compreende três tecnologias: a reforma a vapor, a oxidação parcial (POX) e a reforma autotérmica (ATR). Também podemos produzir hidrogênio através de carboidratos, pela reforma em fase aquosa, e através da amônia, pela reforma da amônia (HOLLADAY, 2009).

Existem muitos estudos sobre como produzir o hidrogênio e o desenvolvimento de muitas tecnologias para a sua utilização como combustível. A alternativa mais promissora é o uso de fotocatálise empregando a energia solar para a decomposição da água, objeto de estudo deste trabalho.

2.2 A ECONOMIA DO HIDROGÊNIO

Como já foi dito, o hidrogênio tem um grande potencial para ser o combustível do futuro, pelo fato de ser muito atraente do ponto de vista ambiental e por gerar somente óxidos de nitrogênios como poluentes, ao contrário das fontes energéticas provenientes de combustíveis fósseis, que liberam dióxido de carbono no ambiente,como um poluente. Mesmo quando o método de produção de hidrogênio for barato (por exemplo, reforma a vapor do metano), o hidrogênio ainda é quatro vezes mais o custo da gasolina para a quantidade equivalente de energia. O principal desafio é encontrar rotas baratas e eficientes dentre as várias formas possíveis de produção de hidrogênio (CRABTREE et al., 2004).

Os custos do uso do hidrogênio como combustível estão relacionados à sua produção, armazenamento e distribuição, e assim dizemos que existe uma economia do hidrogênio. Ao contrário da eletricidade, que deve ser produzida e usada no mesmo ritmo, o hidrogênio pode ser estocado para uso posterior. O seu transporte como gás comprimido deve ser cuidadoso, devido à alta pressão dos cilindros de gás, o que pode acarretar algum acidente. O hidrogênio também pode ser armazenado em materiais nanoestruturados (CRABTREE et al., 2004).

O mundo vai precisar gerar novos processos para esta nova indústria. A geração, o armazenamento, o transporte, a recuperação e o uso do hidrogênio como

combustível não vão acontecer sem meios economicamente viáveis. A figura abaixo ilustra alguns meios de produção, armazenamento e uso do hidrogênio.

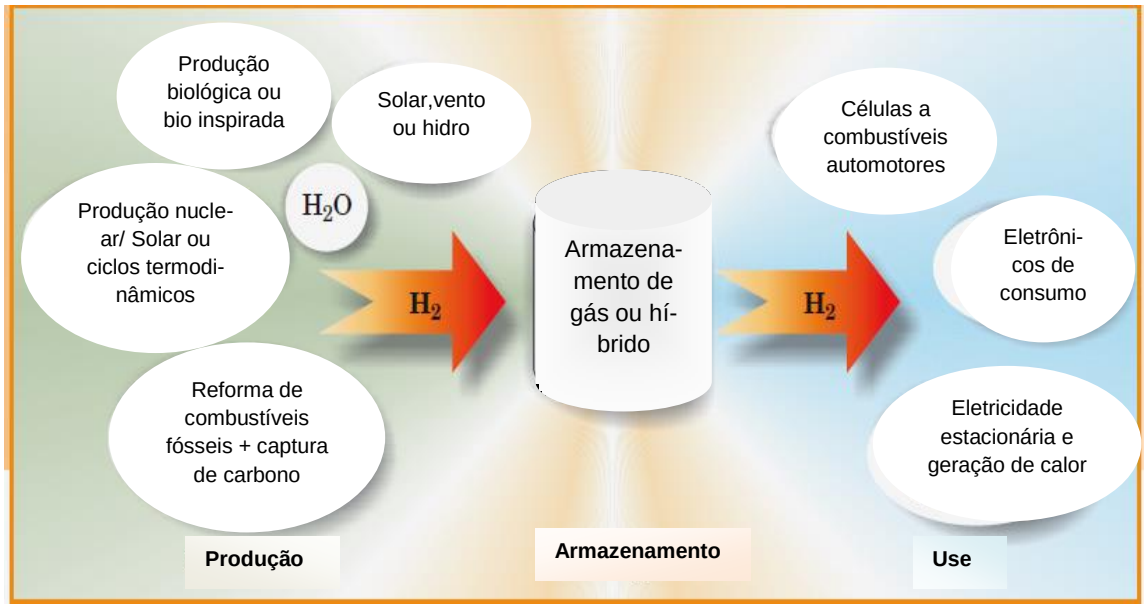

Figura1: Produção, uso e armazenamento de hidrogênio (CRABTREE et al., 2004).

Apesar de tantos desafios, já existem máquinas que operam com a queima de hidrogênio como carros e aviões. Motores a jato e máquinas de combustão interna podem ser facilmente modificados para funcionar com a queima de hidrogênio, ao invés de hidrocarbonetos, o que resulta em maior eficiência e evita as emissões de carbono (CRABTREE et al., 2004).

O mundo começou a fazer a sua reserva natural de hidrogênio há 3 bilhões de anos atrás, quando desenvolveu fotossíntese que converte água e CO_2 do ambiente e luz solar em hidrogênio e oxigênio. As plantas usam hidrogênio para produzir carboidratos no seu nível de folhas e caules, e emitem oxigênio para a atmosfera para os animais respirarem. Alguns organismos unicelulares, como por exemplo, algas e muitos micróbios que produzem hidrogênio eficientemente a temperatura ambiente por processos a nível molecular. Esses mecanismos naturais de produção envolvem estruturas de proteínas elaboradas que só recentemente foram parcialmente resolvidas. As plantas usam um catalisador baseado em manganês e oxigênio para quebrar a água eficientemente a temperatura ambiente, em um processo que libera prótons e elétrons. Da mesma maneira, a bactéria usa ferro e níquel para combinar prótons e elétrons em hidrogênio e quebram hidrogênio em prótons e elétrons. A esperança dos pesquisadores é compreender esse mecanismo de produção natural, pelo entendimento completo das estruturas molecular e funções e imitá-los

usando materiais artificiais em aplicações como anodos e catodos em células a combustível (CRABTREE et al., 2004).

A energia necessária para quebrar a molécula de água com o objetivo de gerar hidrogênio, não deve vim de fontes de combustíveis fósseis, como por exemplo, a produção de hidrogênio através do par elétron-lacuna de um semicondutor irradiado com luz solar, ou a energia elétrica que é gerada por um reator nuclear ou a energia de fontes renováveis, como as usinas hidrelétricas ou eólicas (CRABTREE et al., 2004)

A conversão de luz solar em hidrogênio pode ser alcançada primeiramente pela conversão da radiação solar em eletricidade em células fotovoltaicas, e depois pela eletrólise da água em células separadas (CRABTREE et al., 2004).

A maior parte dos fótons da luz solar estão na região do visível, em uma faixa de comprimentos de onda que requerem o uso de semicondutores com pequeno *band gap*, inferior a 1,7 eV, para uma absorção eficiente. Os óxidos semicondutores como o TiO_2 são quimicamente estáveis, mesmo se estiverem em ambientes aquosos, mas têm o band gap elevado e, por isso, necessitam de fótons de maior energia para a sua excitação. Esses óxidos semicondutores podem ser dopados com impurezas para reduzir a energia do *band gap*, melhorando o aproveitamento da irradiação solar (CRABTREE et al., 2004).

2.3 PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

A catálise vai desempenhar muitos papéis em vários aspectos da produção de hidrogênio. Apesar de a produção de hidrogênio através da fotólise da água ser uma forma mais sustentável do que a decomposição de metano, a reforma de dióxido de carbono e o biohidrogênio, ela ainda apresenta obstáculos técnicos que deixam essa técnica para o futuro. Estes obstáculos, que dificultam a aceitação do hidrogênio pelo mercado como uma das principais fontes de energia renovável, são a produção de hidrogênio em grandes quantidades a baixa pressão, com alta pureza e custo baixo (ARMOR, 2005). A figura 2 abaixo mostra a infraestrutura do hidrogênio.

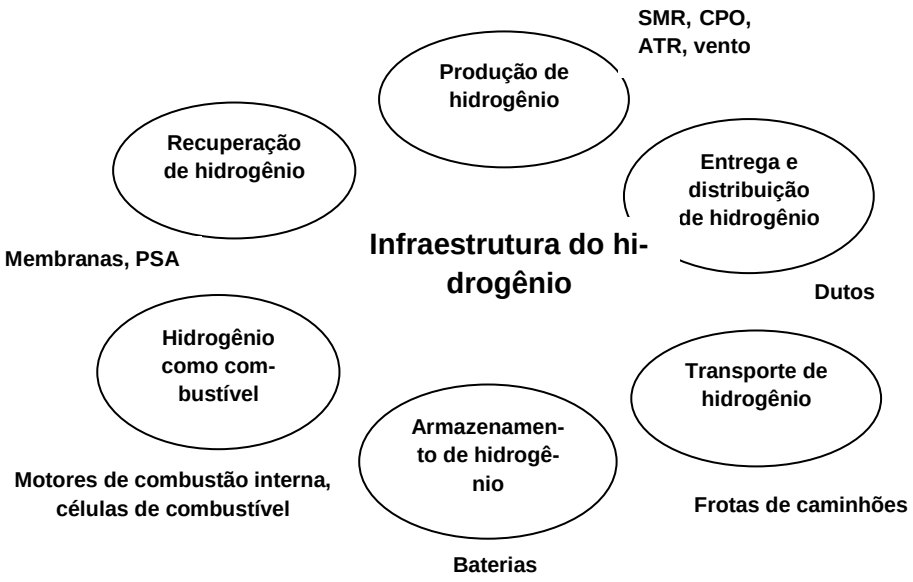

Figura 2: Infraestrutura do hidrogênio (Armor, 2005)

O hidrogênio pode ser produzido pelo metano e dióxido de carbono, levando à formação também de CO, o que seria uma reação atraente para dispor de grande quantidade de CO_2 coproduzido, mas muitas vezes há problemas técnicos, como a necessidade de separar as impurezas do CO_2 e o destino a ser dado ao CO resultante (ARMOR, 2005). A equação que representa a reação encontra-se abaixo:

$$CO_2 + CH_4 \rightarrow 2\ CO + 2\ H_2$$

A decomposição de CH_4 em C e H_2 também pode parecer uma boa opção, porém as grandes quantidades de subproduto, ou seja, 3 toneladas de C para cada tonelada de H_2 seriam obtidas, devido ao grande volume de H_2 necessário (ARMOR, 2005). A equação que representa a reação encontra-se abaixo:

$$CH_4 \rightarrow 2\ H_2 + C$$

A eletrólise, quando a eletricidade é barata, é um bom meio de produzir hidrogênio. Entretanto, o custo da eletricidade tende a aumentar com o tempo, e sendo assim, esta opção ficaria cada vez menos atraente para produzir hidrogênio em gran-

des quantidades, para suprir a demanda de uma economia emergente (ARMOR, 2005).

Existem também processos biológicos para a produção de hidrogênio, que não têm CO_2 como subproduto, como é o caso de certas algas, que usam a energia solar para a fotodecomposição da água, como já foi dito anteriormente, mas estas técnicas ainda são duvidosas para a sua aplicabilidade em larga escala (ARMOR, 2005).

As fontes renováveis, como o vento, marés, biomassa e hidrelétricas podem fornecer energia para suprir certas demandas locais, mas certamente não serão suficientes para suprir grandes demandas globais de produção de hidrogênio (ARMOR, 2005).

A produção fotocatalítica de hidrogênio, através da fotoeletrólise ou da fotodecomposição direta da água, está atraindo muita atenção, porque usa a água como matéria-prima e a luz solar como fonte de energia, sem gerar CO_2 como subproduto (ARMOR, 2005).

Hoje em dia, ainda não existe uma rota para uma grande produção de hidrogênio sem gerar CO_2 como subproduto. A economia do hidrogênio deve se desenvolver de forma sustentável e ambientalmente amigável (ARMOR, 2005).

Nesse contexto, entre as diversas possibilidades a médio e em longo prazo, a fotólise tem o maior potencial para atender a um grande volume de hidrogênio sem gerar dióxido de carbono. Um dos aspectos a serem trabalhados é o desenvolvimento de novos catalisadores para a fotodecomposição da água, com materiais que sejam ativos e de baixo custo.

1.3.1 Formas de produção de hidrogênio

Os processos de produção de hidrogênio podem ser através de fontes renováveis e de combustíveis fosséis, como é o caso do processamento de combustíveis. Uma das formas de processamento de combustíveis é através da reforma a vapor.

A reforma a vapor produz um gás composto primariamente de hidrogênio, CO e CO_2. A reforma a vapor é um processo endotérmico que requer hidrocarbonetos e uma fonte externa de calor, não precisa de oxigênio. Opera em temperaturas mais baixas do que a oxidação parcial (POX) e a reforma autotérmica (ATR), com uma

razão H_2/CO elevada (~3:1), o que é benéfico para a produção de hidrogênio. No entanto, tem a mais alta emissão dos três processos. A reação (1) abaixo resume o processo de reforma a vapor:

$C_mH_n + m\ H_2O \rightarrow m\ CO + (m + ½\ n)\ H_2$ (1) ΔH = depende do hidrocarboneto, endotérmica

A oxidação parcial (POX) converte hidrocarbonetos em hidrogênio usando oxigênio como agente oxidante. O aquecimento é devido a uma combustão controlada. A POX não precisa de catalisador para a operação e gera pouco metano, além de ser mais tolerante ao enxofre do que os outros processos. Esse processo ocorre a elevadas temperaturas, com formação de fuligem e uma razão de H_2/CO de 1:1 ou 2:1. A reação (2) abaixo resumo o processo de oxidação parcial:

$C_mH_n + ½\ m\ O_2 \rightarrow m\ CO + ½\ n\ H_2$ (2) ΔH = depende do hidrocarboneto, endotérmica

A reforma autotérmica (ATR) usa a oxidação parcial para fornecer calor, e usa a reforma a vapor para aumentar a produção de hidrogênio, resultando em um processo termicamente neutro. Ela precisa de oxigênio e ocorre a baixas pressões. Como o POX é exotérmico e a ATR usa a oxidação parcial, ela também não precisa de uma fonte externa de calor. A reação (3) abaixo resume o processo de reforma autotérmica:

$C_mH_n + ½\ m\ H_2O + ¼\ m\ O_2 \rightarrow m\ CO + (½\ m + ½\ n)\ H_2$ (3) ΔH = depende do hidrocarboneto, termicamente neutra

A Tabela 1 resume os três processos e mostra as suas vantagens e desvantagens.

Tabela 1: Comparação das tecnologias de reforma de combustível (adaptado de HOLLADAY et al., 2009)

Tecnologia	**Vantagens**	**Desvantagens**
Reforma a vapor	Mais usado na indústria Não precisa de oxigênio Temperatura mais baixa no processo Melhor razão H_2/CO para a produção de hidrogênio	Altas emissões atmosféricas
Reforma autotérmica	Menor temperatura do que o processo POX Pouca perda de hidrogênio como CH_4	Experiência comercial limitada Precisa de ar ou oxigênio
Oxidação parcial	Menor necessidade de dessulfurização Não precisa de catalisador Pouca perda de hidrogênio como CH_4	Baixa razão H_2/CO Elevadas temperaturas de processamento Formação de fuligem/Manuseio complexo

A pirólise também é uma forma de processamento que gera H_2. Na pirólise, um hidrocarboneto é decomposto em H_2 e C sem usar água ou oxigênio. Esse processo pode ser feito com qualquer material orgânico. Como não há água e ar presentes, não há produção de CO_x, reduzindo as emissões de CO_2 e CO. Algumas vantagens desse processo são a flexibilidade do combustível que pode ser usado, a simplicidade do método, a formação de carbono limpo como subproduto e redução da emissão de CO_2 e CO. A reação (4) abaixo resume o processo:

$C_mH_n \rightarrow m\,C + n/2\,H_2$ (4) ΔH = depende do hidrocarboneto

Além da pirólise, existe também a reforma com plasma. Nela, as reações são as mesmas da reforma convencional, contudo a energia e os radicais livres usados para esta reação vêm do plasma gerado por eletricidade ou calor. Quando a água ou o vapor é injetado com o combustível, radicais H, OH e O, além de elétrons, são formados, criando então condições para que as reações de oxidação e redução ocorram. Os defensores do plasma afirmam que ele supera muitas das limitações dos sistemas convencionais, tais como o custo e a deterioração do catalisador, a

resposta lenta e as limitações na produção de hidrogênio a partir de hidrocarbonetos pesados.

Outra maneira usada para produzir hidrogênio é a reforma em fase aquosa (APR). Ela está em desenvolvimento, para uso com hidrocarbonetos oxigenados ou carboidratos. Os reatores geralmente operam a pressões de 25-30 MPa e temperaturas de 220 a 270ºC. Os catalisadores com platina são os mais ativos do grupo VIII B. Apesar da menor atividade, os catalisadores de níquel têm sido usados, devido ao seu baixo custo. Nesses reatores não há necessidade de vaporizar a água e a matéria-prima, permitindo o uso de combustíveis que não podem ser vaporizados, como, por exemplo, a glicose.

O último método de produzir H_2 através de reforma de combustível é a reforma da amônia. A reforma da amônia tem sido proposta principalmente para uso com as células a combustível, para aplicações com equipamentos portáteis. A amônia é considerada um combustível de baixo custo, sendo produzida em larga escala, devido à sua utilização na produção de fertilizantes, e já conta com um extenso sistema de distribuição. A quebra da amônia é endotérmica, e é considerada como o inverso da reação de síntese. Na indústria, essa síntese ocorre a 500ºC e 250 atm. A amônia pura tem uma densidade de energia de 8,9 kWh/kg, maior do que a do metanol, que é de 6,2 kWh/kg. Os catalisadores típicos usados na síntese e no craqueamento da amônia incluem óxido de ferro, molibdênio, rutênio e níquel. O craqueamento se passa em temperaturas ao redor de 800-900 ºC, ao contrário da síntese, as baixas pressões são preferidas. A alta temperatura pode ser obtida pela queima de parte do hidrogênio produzido pelo craqueamento da amônia ou carregado pela queima de um segundo combustível, como propano ou butano. A reação (5) abaixo mostra o processo:

$$N_2\,(g) + 3\,H_2\,(g) \leftrightarrows 2\,NH_3\,(g) \quad (5) \quad \Delta H = -92{,}4\ kJ.mol^{-1}$$

Como dito anteriormente, o H_2 também pode ser produzido a partir da biomassa. A biomassa é o mais provável substituto orgânico do petróleo. Ela está disponível em uma vasta gama de fontes, como, por exemplo, resíduos animais, resíduos sólidos urbanos, resíduos da agricultura, plantas aquáticas, pequenas espécies de herbáceos e muito mais (HOLLADAY et al., 2009).

As tecnologias de produção do H_2 através da biomassa incluem: gaseificação, pirólise, conversão em combustíveis líquidos por extração supercrítica, liquefação, hidrólise, entre outros, seguidas em alguns casos de reforma, e produção biológica do hidrogênio (HOLLADAY et al., 2009).

A tecnologia de gaseificação da biomassa é uma variação da pirólise, sendo, portanto, baseada na oxidação parcial dos materiais em uma mistura de hidrogênio, metano, CO, CO_2 e N_2. Esse processo sofre de baixa eficiência térmica, pois a umidade contida na biomassa também precisa ser vaporizada. A gaseificação pode ser feita com ou sem catalisador. Há a necessidade de empregar técnicas de purificação do H_2 produzido.

Devido à crescente preocupação com o desenvolvimento sustentável, e para a minimização dos resíduos, pesquisas para a produção de H_2 biológico têm aumentado muito nos últimos anos. As tecnologias de produção de H_2 pela biomassa incluem: produção fotocatalítica de hidrogênio usando algas verdes ou cianobactérias (também conhecida como fotólise direta), fermentação no escuro durante a fase acidogênica da respiração anaeróbica e processos foto-fermentativos,. Alguns micro-organismos conhecidos estão sendo modificados para melhorar as suas características e alguns tipos de enzimas também estão sendo usadas nos processos biológicos (HOLLADAY et al., 2009).

A fotólise direta, também chamada de fotossíntese, usa a energia solar para converter CO_2 e H_2O em carboidratos e O_2. Em algas verdes e cianobactérias, o excesso de energia solar absorvida é direcionado para a produção de H_2 através da fotólise direta da água. Pesquisas têm tentado fazer com que as algas e bactérias produzam preferencialmente H_2, e carboidratos em quantidade suficiente somente para a sobrevivência desses organismos. A vantagem da fotólise direta é que sua principal matéria-prima é a água, que é barata e disponível em quase toda a parte. Este processo requer uma grande área para coletar luz suficiente. Um problema é que o microrganismo, ao mesmo tempo em que produz H_2, também produz O_2 e, a presença deste faz com que a produção de H_2 pare. Portanto, é um desafio separar os ciclos de produção de H_2 e O_2 e/ou alterar a relação fotossíntese e respiração (HOLLADAY et al., 2009).

A fermentação no escuro usa bactérias anaeróbicas, embora também use algumas algas. Para a fermentação, a biomassa usada deve ser biodegradável, estar disponível em grande quantidade, com baixo custo e um teor elevado de carboidra-

tos. Por exemplo, glicose e lactose são facilmente biodegradáveis, mas não são baratas. A glicose gera 12 moles de H_2/kg. O gás produzido a partir da biomassa contém CO_2, CH_4, CO e H_2S e por isso necessita de um processo de purificação do H_2. Esse processo de fermentação também produz ácido butírico, acético e outros ácidos orgânicos, o que constitui outro problema, além da necessidade de tratamento da água residual, o que aumenta o custo do processo (HOLLADAY et al., 2009).

Os processos ditos foto fermentativos produzem H_2 através de fotossíntese bacteriana, que emprega enzimas do tipo nitrogenase. Nesses processos, uma das vantagens é que o oxigênio não inibe a foto fermentação e que as bactérias podem ser usadas em uma grande variedade de condições; uma das desvantagens é a necessidade de uma grande quantidade de energia. Os organismos fotossintéticos não são coletores solares eficientes, coletando em média 100-200 W/m^2 (HOLLADAY et al., 2009).

A tabela 2 abaixo mostra a produção de hidrogênio a partir de diferentes processos de bio-produção.

Tabela 2: Taxa de produção de hidrogênio a partir de diferentes tipos de processos de bio-produção (adaptado de HOLLADAY et al., 2009)

Sistema de bio-produção de hidrogênio	**Taxa de produção de hidrogênio (mmol $H_2.h^{-1}$)**
Fotólise direta	0,07
Fotólise indireta	0,355
Foto-fermentação	0,16
Fermentação no escuro	8.2-121

Além dos métodos mencionados acima, de produção de hidrogênio a partir de processamento de combustíveis e biomassa, temos a produção a partir da água, que pode ser feita por três processos: a eletrólise, a foto eletrólise e a termólise.

A eletrólise é essencialmente a conversão de energia elétrica em energia química, na forma de hidrogênio, com o O_2 como subproduto. A eletrólise é a metodologia mais cara e mais usada em larga escala para produzir hidrogênio a partir da água. Se uma fonte de energia não renovável é usada para gerar a eletricidade

necessária para a eletrólise, esse processo resulta em grandes emissões de poluentes, maiores que as geradas na reforma de gás natural. No entanto, se na eletrólise a eletricidade vem de fontes renováveis, como, por exemplo, o sol, o vento e a água, aí sim a eletrólise é um bom método de produzir o hidrogênio (HOLLADAY *et al.*, 2009).

Entre as diversas formas de eletrólise, temos a eletrólise alcalina, a eletrólise com membrana de troca iônica (PEM) e as células eletrolíticas de óxido sólido (SOEC). Esta última é a forma mais eficiente de eletrólise.

A quebra termoquímica da água, também chamada de termólise, usa o calor para decompor a água em oxigênio e hidrogênio. A eficiência global do processo é de 50%. A água irá se decompor a 2500ºC, mas materiais que sejam estáveis nessa temperatura não estão facilmente disponíveis. Uma maneira de diminuir a temperatura é o uso de reagentes químicos. Existem mais de 300 processos de quebra da água referenciados na literatura. Todos esses processos reduziram significativamente a temperatura de operação de 2500ºC, mas tipicamente exigem pressões mais elevadas (HOLLADAY et al., 2009).

A produção de hidrogênio através da quebra da água com a luz do sol, que é o objeto de estudo deste trabalho, será explicada em seguida com mais detalhes.

Abaixo, está a Tabela 3, que resume a tecnologia usada para produzir o hidrogênio, a matéria prima e a eficiência de cada técnica.

Tabela 3: Resumo das tecnologias de produção de hidrogênio e matérias-primas (adaptado de HOLLADAY et al., 2009)

Tecnologia	Matéria-prima	Eficiência
Reforma a vapor	Hidrocarboneto	70-85% [a]
Oxidação parcial	Hidrocarboneto	60-75%[a]
Reforma autotérmica	Hidrocarboneto	60-75%[a]
Reforma de plasma	Hidrocarboneto	9-85%[b]
Reforma em fase aquosa	Carboidrato	35-55%[a]
Reforma da amônia	Amônia	NA
Gaseificação da biomassa	Biomassa	35-50%[a]
Fotólise	Luz solar e água	0,5%[c]
Fermentação no escuro	Biomassa	60-80%[d]
Foto fermentação	Biomassa e luz solar	0,1%[e]
Eletrólise alcalina	Àgua e eletricidade	50-60%[f]
Eletrolisador PME	Àgua e eletricidade	55-70% [g]

NA= não disponível

[a] eficiência térmica baseada em altos valores de aquecimento

[b] Baseada na equação $n= (n_{CO} + n_{H2})\Delta H_{H2}/n_{combustível}\Delta_{combustível} + P\ elec$

[c] Luz solar para hidrogênio via quebra da água e não inclui purificação de hidrogênio

[d] Porcentagem de hidrogênio de 4 mol por mol de glicose máximo teórico

[e] Luz solar para hidrogênio via materiais orgânicos e não inclui purificação de hidrogênio

[f] Baixo valor de aquecimento do hidrogênio produzido dividido por energia elétrica para célula eletrolítica

[g] Eficiência da eletrólise a alta temperatura é dependente da temperatura que opera a eletrólise e da eficiência da fonte térmica de energia.

2.4 ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE SEMICONDUTORES

Estudos desenvolvidos com células fotoeletroquímicas com o objetivo de produzir energia química através de luz solar foram desenvolvidos na década de 70. Em 1972, Fujishama e Honda descreveram uma reação com a água usando o TiO_2 em suspensão irradiada em uma célula fotoeletroquímica, gerando hidrogênio e oxigênio. Desde então, vários estudos foram direcionados para entender o processo

fotocatalítico. Os processos fotocatalíticos usando materiais semicondutores envolvem conceitos sobre teorias de bandas em sólidos (TESSINARI, 2008).

Os materiais usados na fotocatálise heterogênea são semicondutores sólidos. Os átomos desses semicondutores constituem uma rede tridimensional infinita. As sobreposições vão além das vizinhanças, se estendendo por toda a rede tridimensional, o que acaba resultando em uma configuração de estados eletrônicos deslocalizados, muito próximos entre si, que formam bandas de estados eletrônicos permitido. Entre essas bandas há estados eletrônicos não permitidos, que são chamados de *gap* (TESSINARI, 2008).

A fotocatálise foca os seus estudos nas bandas que delimitam o *gap*, que são as bandas de valência e as bandas de condução. A banda de valência possui menor energia e a banda de condução possui maior energia. As duas bandas surgem da sobreposição dos níveis ocupados mais altos e dos níveis desocupados mais baixos (HOFFMAN et al.,1995).

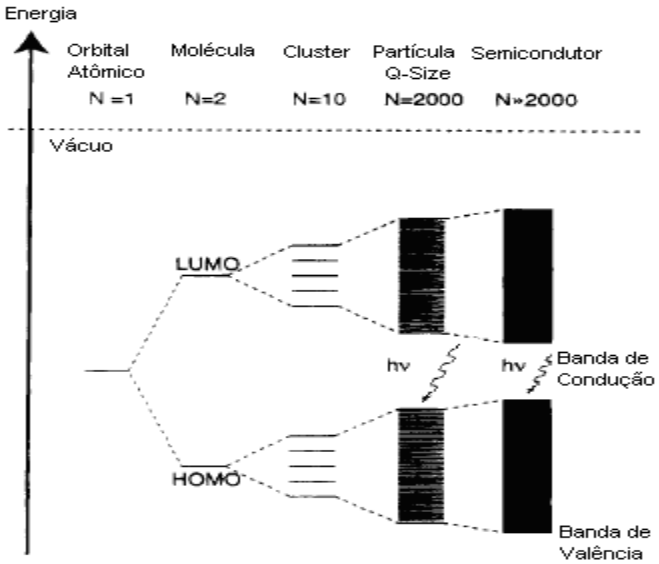

Figura 3: Modelo de formação das bandas de valência e de condução nos semicondutores (adaptado de HOFFMAN *et al*., 1995).

O tamanho do *gap* caracteriza os materiais como semicondutores, condutores ou isolantes, porque age como uma barreira para a mobilidade dos elétrons. Para os semicondutores, o gap é pequeno ao ponto de ser possível excitar os elétrons da banda de valência para a banda de condução usando uma fonte de energia externa.

Nesse trabalho, o objetivo é usar o semicondutor TiO_2 e a sua excitação através da energia solar como fonte externa.

O par chamado de elétron/lacuna (e^-/h^+) é gerado quando a luz atinge o semicondutor. Essa luz possui um comprimento de onda $\lambda_g = E_g/hc$, onde h é a constante de Planck e c é a velocidade da luz. A absorção dos fótons de energia maior do que o *gap* promove os elétrons da banda de valência para a banda de condução, e cada elétron promovido produz uma lacuna na banda de valência. Para os materiais semicondutores que são feitos por sólidos nano cristalinos, as cargas do par elétron/lacuna podem migrar para a superfície, gerando sítios oxidantes e redutores.

Os elétrons fotogerados na superfície podem ser capturados por um receptor de elétrons, como, por exemplo, o oxigênio; já as lacunas formadas na banda de valência podem ter potenciais muito positivos, ou seja, potenciais oxidantes na faixa de 0,5 V a 3,0 V, medidos contra um eletrodo de hidrogênio. O potencial é suficientemente positivo para gerar radicais hidroxilas a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor (LISENBIGLER et al., 1995).

Existem muitos semicondutores que podem agir como sensibilizantes em processos de oxidação e redução, usando a luz ultravioleta ou visível, devido a sua estrutura eletrônica. Entre os diversos semicondutores, o mais estudado é o TiO_2.
Reações na superfície do TiO_2:

$$TiO_2 + h\nu \rightarrow TiO_2\,(e^-_{BC} + h^+_{BV})$$
$$h^+ + H_2O_{ads} \rightarrow {}^{\cdot}OH + H^+$$
$$h^+ + OH^-_{superf.} \rightarrow {}^{\cdot}OH$$
$$TiO_2\,(e^- + h^+) \rightarrow TiO_2 + \text{energia}$$

O dióxido de titânio possui diversas vantagens, como boa estabilidade química em ampla escala de pH, não é tóxico, é barato, insolúvel em água, tem eficiência na destruição de compostos tóxicos e é fotoquimicamente estável (NOGUEIRA et al., 1997).

O TiO_2 é um semicondutor que pode ser encontrado em três formas alotrópicas: rutilo, anatásio e brookita. A forma mais usada é a de anatásio, devido a sua maior atividade fotocatalítica. A baixa fotoatividade do rutilo deve-se à maior taxa de recombinação do par elétron/lacuna, por causa da sua baixa capacidade de adsor-

ção de oxigênio, que captura os elétrons da banda de condução, impedindo a recombinação do par e^-/h^+ (MATTHEWS, 1991).

Apesar de todas as suas vantagens, ele não absorve luz no visível, precisando de luz ultravioleta em 388 nm para ultrapassar a energia do *gap* e formar os sítios redox. Devido à necessidade de uso da radiação ultravioleta, o processo fotocatalítico fica caro e limitado em larga aplicação, pois essa radiação precisa de uma fonte de energia para a sua geração artificial, daí a necessidade de desenvolver fotocatalisadores ativos na presença de luz visível, visando o aproveitamento da luz solar.

.Uma boa alternativa são as peneiras moleculares modificadas isomorficamente com metais de transição, objetivo de estudo deste trabalho, que têm se mostrado uma excelente alternativa para o uso de luz visível.

2.5 PENEIRAS MOLECULARES

As peneiras moleculares são divididas em microporosas, mesoporosas e macroporosas. Um exemplo deste tipo de material são as zeólitas, que são consideradas peneiras moleculares microporosas, devido ao diâmetro reduzido de seus poros, de até 20 Å, com dimensões homogêneas e uma estrutura bem organizada. As zeólitas podem ser formadas a partir de átomos de Si e Al ligados a átomos de O, formando uma estrutura cristalina (TO_4), onde o T pode ser o Si ou o Al (MASCARENHAS et al., 2001).

Devido à necessidade de desenvolver novos tipos de peneiras moleculares com poros maiores, para aplicações como o craqueamento do petróleo, que apresenta moléculas maiores e mais ramificadas, foram desenvolvidos vários tipos de peneiras moleculares (MASCARENHAS et al., 2001).

O sucesso no desenvolvimento de novos tipos de materiais foi alcançado em 1992 por pesquisadores da Mobil, que sintetizaram peneiras moleculares com poros de dimensões maiores, como era desejado. Essas peneiras ficaram conhecidas como M41S (Mobil 41 Synthesys) grupo composto pela MCM-41, MCM-48 e pelo sólido lamelar MCM-50 (KRESGE et al., 1992; BECK et al., 1992).

A MCM-41 é classificada como uma peneira molecular mesoporosa. Suas unidades TO_4 não apresentam um arranjo bem definido, e por isso não podemos chamar a estrutura de cristalina. Uma melhor visão pode ser observada na figura abaixo da MCM-41.

Como a MCM-41 foi a peneira molecular mais facilmente sintetizada pelos pesquisadores da Mobil, e devido à sua grande estabilidade, ela é muito estudada. Existem dois mecanismos de formação da MCM-41 propostos pelos pesquisadores. Eles podem ser vistos na figura abaixo (VARTULI et al., 1994).

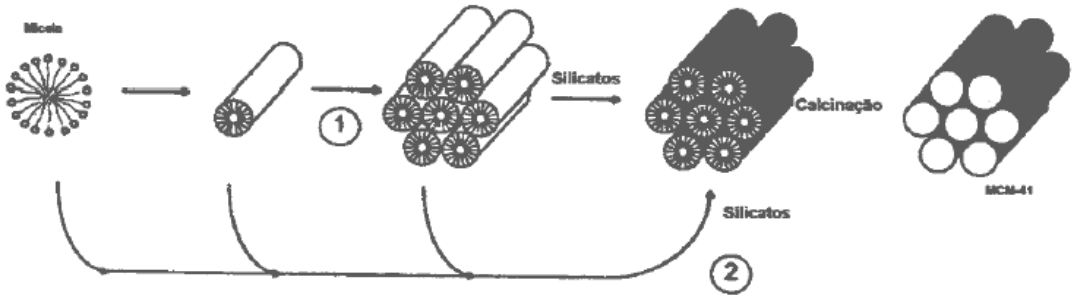

Figura 4: Rotas de síntese possíveis para a formação de peneiras moleculares mesoporosas do tipo MCM-41. 1- mecanismo iniciado pelo arranjo de cristal líquido (LCT). 2- mecanismo iniciado pelo efeito cooperativo dos silicatos.

O primeiro mecanismo de formação da MCM-41 é através da formação de micelas, a partir da organização de um agente surfactante em estruturas do tipo cristal líquido. Essas micelas vão se agrupar, formando um molde, que vai orientar a formação da peneira molecular hexagonal silicatada. No segundo mecanismo, chamado de mecanismo cooperativo, as espécies de silicato promovem a formação de fase de cristal líquido do surfactante e iniciam a formação da estrutura. (MARQUES, 2006).

A habilidade de produzir materiais mesoporosos com controle na composição e variação no tamanho dos poros abriu muitas oportunidades na catálise, principalmente pelo fato de ser possível associar certas propriedades químicas e poros grandes no mesmo material. No entanto, para a catálise, os materiais mesoporosos puramente silícicos não possuem sítios ativos que os tornem aptos para certas reações catalíticas ou fotocatalíticas. Contudo, a estrutura mesoporosa pode ser modificada pela adição de outros elementos que confiram propriedades catalíticas específicas ao sólido. Isto pode ser feito de várias maneiras. Primeiro, pela 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, processo denominado de incorporação, ou substituição, isomórfica (CORMA et al., 1994). Segundo, pelo

ancoramento do heteroátomo no material após a síntese. Por esta via, uma monocamada de sítios ativos é formada no material (JUNGES et al., 1995). Terceiro, pela deposição de metais na estrutura pelo método de impregnação (KLOESTRA, 1997)

A peneira molecular só será formada após a calcinação, pois somente assim haverá a remoção do agente direcionador e, com isso, a liberação dos canais hexagonais onde este se encontrava, formando então os poros da MCM-41. O tamanho do poro dessa peneira pode ser ajustado entre 15 a 100 Å de diâmetro (KRESGE et al., 1992).

Os diâmetros dos poros da MCM-41 são os maiores em relação a todos os tipos de peneiras sintetizadas até hoje, e por isso ela vem sendo muito estudada, principalmente em catálise heterogênea. Com esse diâmetro, ela pode dispersar fases ativas dentro dos seus canais, formando sítios ativos (DAVYDOV et al., 2001).

A peneira molecular Si-MCM-41 é usada para reações seletivas, pois os seus poros são uniformes, com uma estrutura hexagonal regular, e ela serve de suporte para a adsorção de substâncias em sua superficíe. A estrutura da MCM-41 pode ser modificada pela substituição isomórfica de metais de transição com mais de um estado de oxidação estável, formando sítios ativos a propícios para reações redox,. Para a reação de fotólise da água, testamos a modificação da MCM-41 com Mo.

2.6 GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO POR FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

Apesar do dióxido de titânio poder ser fotoexcitado por uma irradiação acima do seu *band gap*, a molécula de água não pode ser fotodecomposta sobre a superfície do dióxido de titânio. A figura abaixo ilustra a posição do potencial do dióxido de titânio relativo ao potencial eletroquímico dos pares redox H_2/H_2O e O_2/H_2O. De acordo com o diagrama, a fotólise da água é possível, mesmo assim o TiO_2 anatásio sozinho não consegue quebrar a molécula de água, pois torna-se inativo devido a um largo sobrepotencial para evolução de hidrogênio e oxigênio. Sato e White demonstraram que a evolução de hidrogênio em TiO_2 em solução aquosa não é devido à quebra da molécula de água via fotólise, e sim devido à oxidação fotoassistida nas vacâncias de oxigênio de TiO_2 reduzido.

O uso de reagentes de sacrifício é uma alternativa encontrada para remover um dos produtos da fotodecomposição, e assim deslocar o equilíbrio, de modo a aumentar a geração de hidrogênio. O reagente de sacrifício pode ser oxidado ou reduzido; ele é oxidado pelo produto da reação na lacuna (presumidamente O_2) e

reduzido pelo produto originário pelo elétron fotogerado (presumidamente H_2). Um exemplo de reagente de sacrifício é o metanol, que é adicionado a uma suspensão aquosa de dióxido de titânio; ele é oxidado a dióxido de carbono, enquanto que a produção de hidrogênio sustenta-se sob radiação ultravioleta (LINSEBIGLER et al., 1995).

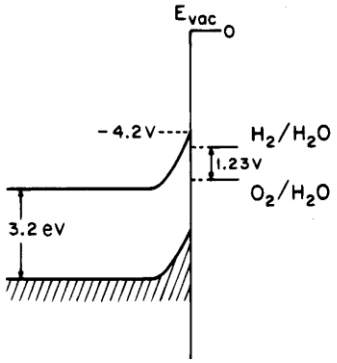

Figura 5: Diagrama de potencial de energia para junção H_2/H_2O e O_2/H_2O relativo à posição de energia para o TiO_2

O mecanismo da fotodecomposição da água no dióxido de titânio em detalhes ainda não é conhecido, ou mesmo as reações envolvendo a redução do sistema TiO_2-água. Um número razoável de pesquisadores tem divulgado a formação de muitas espécies de radicais através de medidas de RPE. Gonsalez-Elipe et al. relataram a geração das espécies radicais $HO_2^{\cdot}$, $O^{-\cdot}$ e O_2^{3-} por radiação de luz ultravioleta em TiO_2 hidratado. Anpo et al.(2003) observaram a formação de radicais $HO^{\cdot}$ a 77 K em anatásio hidratado, em condições de energia acima do seu *bandgap*. Radicais hidroxilas não são produtos primários deste processo e a sua existência é transiente devido à sua alta reatividade.

Na teoria, se o potencial de redução na banda de condução de um semicondutor for mais negativo do que a evolução de hidrogênio e se o potencial da banda de valência for mais negativo do que a evolução do oxigênio, o semicondutor possivelmente pode ser usado para decompor a água em hidrogênio e oxigênio. O processo da fotodecomposição no semicondutor é descrito abaixo:

$$\text{fotocatalisador} + 2h\nu \rightarrow 2e^- + 2h^+$$

$$H_2O \rightarrow OH^- + H^+$$

$$2\,e^- + 2\,H^+ \rightarrow H_2$$

$$2\,h^+ + 2\,OH^- \rightarrow 2\,H^+ + ½\,O_2 \text{ fotocatalisador}$$

A reação total é:

$$\text{fotocatalisador} + H_2O + 2\,h\nu \rightarrow H_2 + ½\,O_2 \text{ fotocatalisador (razão molar } H_2/O_2 = 2)$$

Obviamente, o potencial deve ser maior do que 1,23 eV para que a reação fotocatalítica ocorra, pois o potencial padrão E^0 da água é -1,23 eV a pH = 0,0.

Os estudos sobre fotocatálise da água mostram que este método, aplicado ao dióxido de titânio anatásio como fotocatalisador, dá baixos rendimentos de hidrogênio e requer iluminação principalmente ultravioleta. Outros trabalhos divulgaram que semicondutores diferentes, como sulfetos, perovskitas e muitas outras combinações de óxidos de metais de transição podem funcionar como fotocatalisadores eficientes.

O fotocatalisador mais eficiente testado até o momento foi o CdS, que operou na região da luz visível, porém ele sofre rápida fotocorrosão e, devido a razões ambientais, foi eliminado para esta aplicação. Zhand et al. (2008) tentaram modificar o CdS com Zn, e isso aumentou o *band gap* do CdS. Foram testadas várias composições deste catalisador, e o *band gap* era modificado de acordo com essas composições; isso levou a BC a tornar-se mais negativa e a BV a tornar-se mais positiva.

Outra modificação com esse mesmo catalisador, feita por Zhand et al. (2008), foi dopar esse material com Ni^{2+}. Esperou-se que o Ni^{2+} formasse um doador de elétrons em um nível acima da BV do $Cd_{(1-x)}Zn_xS$, diminuindo assim o *band gap* e aumentando a absorção da luz visível, mantendo a BC alta. Enfim, o fotocatalisador $Cd_{(1-x)}Zn_xS$ com a proporção $Cd_{0,1}Zn_{0,9}S$ foi o que apresentou melhor atividade na produção de hidrogênio, e foi observado que, quanto mais íons Ni^{2+} no $Cd_{0,1}Zn_{0,9}S$, maior era o *band gap* e menor foi a absorção de luz visível, ou seja, o excesso de íons Ni^{2+} pode diminuir a atividade fotocatalítica para gerar hidrogênio. Esse catalisador absorveu luz ao redor de 550 nm e a melhor atividade fotocatalítica foi observada pelo catalisador preparado pelo método hidrotérmico, ao invés do método de co-precipitação. O $Cd_{0,1}Zn_{0,9}S$ com 0,1 % p/p com Ni^{2+} até 0,5% p/p apresentou alta atividade, e a taxa inicial foi de 191,01 mmol em 420 nm.

O TiO_2 possui baixos rendimentos para a produção de hidrogênio, pois a taxa de recombinação do par elétron/lacuna é alta e isso acaba com o efeito fotocatalítico depois de um pequeno período de iluminação. Uma maneira estudada para aumentar a eficiência do TiO_2 é combiná-lo com outros materiais, para que ele absorva mais a energia solar e produza mais H_2, ou seja, métodos têm sido formulados para aumentar a absorção do TiO_2 na região do visível e, nesses métodos, esforços têm sido feitos para usar semicondutores com um pequeno *band gap*. Esses materiais são chamados de sensibilizadores. Exemplos de materiais denominados sensibilizadores são MoS_2, BiS_3 e CdSe, pois eles apresentam um *band gap* pequeno (JING et al., 2007).

De acordo com Patsoura et al.(2007) essa rápida recombinação do par elétron/lacuna do TiO_2 pode ser retardada com o uso não somente de compostos orgânicos, que servem como reagentes de sacrifício, e também com metais nobres depositados na superfície do fotocatalisador, aumentando a produção de hidrogênio.

Dois requisitos são necessários para que os sistemas fotocatalíticos heterogêneos funcionem com eficiência: a faixa de sensibilização dos semicondutores deve ser apropriada, de modo a usar o máximo de energia solar no visível, e o potencial da BC do material deve ser maior do que o do TiO_2, para permitir a transferência de elétrons a partir do TiO_2 sensibilizado para a redução da água, gerando H_2.

Jing et al.(2007) tentaram aumentar a absorção da luz visível pelo TiO_2 sensibilizando-o com WS_2. Para essa sensibilização, uma grande quantidade de WS_2 tem que ser incorporada ao TiO_2, para que possa transferir para este os seus elétrons e aumentar a sua absorção no visível. O TiO_2 mesoporoso foi o que apresentou maior atividade fotocatalítica e estabilidade. A Pt foi usada como co-catalisador e foi fotodepositada *in situ*. A sua deposição foi indispensável para uma produção eficiente de hidrogênio. Observou-se que, sem a Pt, a produção de H_2 diminuiu. Uma lâmpada de Hg com 300 W foi usada para a irradiação no ultravioleta e uma lâmpada de Xe foi usada para irradiação no visível. A absorção desse catalisador foi entre 400 nm e 600 nm, obtendo uma maior absorção em 500 nm. Para todas as amostras preparadas, quanto mais WS_2 foi incorporado no TiO_2, maior foi a absorção no visível.

Wang et al.(2003) desenvolveram um novo fotocatalisador do tipo espinélio de $BaCr_2O_4$ em solução aquosa de metanol para a produção de hidrogênio, sob radiação ultravioleta e visível, usando lâmpadas de Hg de 400 W e de Xe de 300 W. As duas radiações foram usadas para testar a eficácia do fotocatalisador, e comprovou-se que a atividade máxima foi alcançada com um comprimento de onda maior do que 540 nm. Sob a radiação ultravioleta, a taxa de produção de hidrogênio foi de 100 $mmol.h^{-1}.g^{-1}$ e, na região do visível, a quantidade de hidrogênio produzido aumentou com o tempo de irradiação.

Lunawat et al. (2008) estudaram a peneira molecular SBA-15. O CdS nanocristalino foi depositado na peneira molecular SBA-15, devido à sua propriedade hidrofóbica e sua estabilidade térmica e hidrotérmica, além dos seus poros cilíndricos de tamanhos largos. O catalisador era constituído de CdS/SBA-15, incorporado com Au e Pt. Foram testadas, com esse catalisador, algumas substâncias, como reagentes de sacrifício. Os catalisadores Pt/CdS/S, CdS/S e Au/CdS/S foram preparados com teores idênticos de CdS, 5%wt, e 1%wt de Au e Pt. A atividade fotocatalítica aumentou com a inclusão da platina, mas quase nenhuma atividade fotocatalítica foi observada com uma quantidade semelhante de ouro, além de uma pequena redução no rendimento de hidrogênio.

Ye et al.(2002) estudaram os metais Ta,Nb e V para que pudessem sintetizar uma nova série de fotocatalisadores para a quebra da água, $InMO_4$ (M= Nb, Ta e V). Estes fotocatalisadores podem gerar hidrogênio a partir de água pura, mas o uso de NiO como co-catalisador aumenta significativamente a atividade. A dopagem com Ni pode separar a água em H_2 e O_2 em uma proporção estequiométrica de 2:1 sob de luz visível. O fotocatalisador $InVO_4$ apresentou um band gap menor do que o $InNbO_4$ e o $InTaO_4$ e por isso mostrou ser uma melhor alternativa para produzir hidrogênio usando luz visível. O band gap do $InVO_4$ foi de aproximadamente 2,0 eV. Ele exibiu atividade fotocatalítica até 600 nm, com uma gama de comprimentos de onda muito mais ampla do que o $InNbO_4$ e $InTaO_4$. Esse catalisador foi testado usando lâmpada de Xe de 300 W como fonte de radiação visível. Outros catalisadores foram preparados pelo método de reação em estado sólido, com impregnação de 1% de NiO_x e 0,1% de Pt. A taxa de produção de hidrogênio com o catalisador 0,1%Pt/$InVO_4$ foi de 7 $mmol.h^{-1}$, já a do catalisador 1% NiO_x/$InVO_4$ foi de 5$mmol.h^{-1}$.

Shen et al.(2007) testaram fotocatalisadores do tipo Cr-MCM-41 e Cr-Ti-MCM-41 e ficou provado experimentalmente que a produção de H_2 diminui com a quantidade de Cr incorporado em ambos os catalisadores testados. As estruturas podem ter sido destruídas pelo aumento da quantidade de Cr incorporado, provocando o enfraquecimento da rede mesoporosa, o que diminuiu os sítios ativos fotocatalíticos e, consequentemente, a produção de hidrogênio. As áreas da Cr(x)-MCM-41 e Cr(x)-Ti-MCM-41 foram 979,2 m^2/g e 823,9 m^2/g. Observou-se uma diminuição contínua da área com a quantidade de Cr incorporada. Entre os dois catalisadores testados, o que apresentou maior atividade foi o Cr-Ti-MCM-41. As razões atômicas de Si/Cr usados no experimento foram 100, 50, 25 e 10. A taxa de atividade catalítica foi observada sob luz visível através de uma lâmpada de Xe de 350 W com um comprimento de onda menor do que 430 nm.

Patsoura et al.(2007) tentaram unir a produção de hidrogênio com a degradação fotocatalítica de poluentes orgânicos. Os compostos orgânicos funcionaram como reagentes de sacrifício. Os compostos usados foram metanol, etanol, ácido acético e formaldeído. Os melhores reagentes de sacrifício foram o etanol, primeiramente, e depois o metanol. O sistema catalítico foi composto de Pt/TiO_2 submetido a radiação ultravioleta e visível. A coprodução de CO_2, fruto da oxidação dos compostos orgânicos pelas lacunas fotogeradas, retardou a recombinação do par elétron/lacuna do TiO_2, o que ocasionou o aumento da produção de H_2 e O_2. A luz visível foi gerada por uma lâmpada de Xe de 300 W e a luz UV foi emitida por uma lâmpada de Hg de 500 W. As quantidades de CO_2 e H_2 dependeram da natureza do composto orgânico, temperatura e pH. Observou-se que, à medida que o reagente de sacrifício diminuía, a produção de hidrogênio também diminuía.

Uma outra proposta de produção fotocatalítica de hidrogênio a partir da água é o uso da água do mar, pois ela é a mais abundante na terra, e a água doce está em menor porcentagem, representando apenas 3% da água disponível para consumo humano, industrial e para a agricultura. Ji et al.(2007) tentaram usar a água do mar para produzir hidrogênio, empregando $La_2Ti_2O_7$ em suspensão sob luz UV, CdS/TiO_2 em suspensão com luz visível e Fe_2O_3 sob condições fotoeletroquímicas. O catalisador foi suspenso na água do mar através de agitação magnética. O Ni foi impregnado ao ponto úmido usando uma solução de nitrato de níquel. A lâmpada de Hg foi usada para emitir radiação no ultravioleta. Além dos testes realizados com

luz visível o sistema $NiO/Ni/La_2Ti_2O_7$ foi testado. O sistema Pt(1,0wt%)-CdS/TiO_2 tinha sulfeto e sulfito como reagentes de sacrifício. Outro fator também limitante foi a presença de íons na água do mar, como, por exemplo, Na^+, Mg^{2+}, Cl^- e SO_4^{2-}. Os íons Mg^{2+} foram os principais responsáveis pela redução de liberação de H_2. A produção de H_2 pela água do mar foi baixa.

Melo et al. (2011) sintetizaram fotocatalisadores híbridos de Pt-CdS-TiO_2., Os testes fotocatalíticos foram realizados em solução aquosa, usando glicerol como reagente de sacrifício. O glicerol foi escolhido como reagente de sacrifício para a produção de hidrogênio porque ele é um sub-produto do biodiesel. O sistema CdS/TiO_2 apresentou boa atividade na luz visível, pois o CdS e o TiO_2 aumentam a separação de cargas, com um consequente aumento da eficiência fotocatalítica. A produção máxima de hidrogênio foi de 107 mmol $gcat^{-1}.h^{-1}$, quando Pt/hex-CdS foi irradiado usando luz solar, seguido por Pt/CdS/TiO_2 que produziu 65 mmol $gcat^{-1}.h^{-1}$. O TiO_2 não aumentou a eficiência da hex-CdS, uma vez que a taxa de produção de H_2 permaneceu em 22 mmol $gcat^{-1}.h^{-1}$ para Pt/TiO_2/Hex-CdS.

Entre os diversos sistemas fotocatalíticos propostos para aumentar a eficiência do TiO_2 ou para produzir hidrogênio, a incorporação isomórfica de metais de transição em peneiras moleculares mesoporosas impregnadas com dióxido de titânio é uma das maiores tendências. A peneira molecular MCM-41 sozinha absorve luz no visível, a sua absorção é maior com a substituição isomórfica de Mo na rede da peneira molecular.

2.7 MÉTODO DE PREPARO DE PENEIRAS MOLECULARES COM METAL DE TRANSIÇÃO INCORPORADO EM SUA ESTRUTURA

Os catalisadores contendo Mo incorporado à estrutura de silicatos são muito usados em uma série de reações, como, por exemplo, hidrodessulfurização, hidrodesnitrogenação, hidrogenação, produção de hidrogênio, oxidação, etc.

A incorporação do molibdênio na estrutura de uma peneira molecular do tipo MCM-41 pode gerar atividade fotocatalítica e seletividade para várias reações.

A metodologia mais empregada na incorporação de molibdênio na rede da MCM-41 é o método hidrotérmico. O método emprega um agente direcionador, um agente mineralizante, uma fonte de silício e um solvente. A função do agente direci-

onador é orientar a formação da estrutura dos silicatos. Ele é comumente uma amina, ou sais quaternários de amônio. A função do agente mineralizante é ajudar na nucleação e no crescimento dos cristais. Geralmente são substâncias que tenham OH^- ou F^- na sua estrutura. O solvente geralmente é a água.

Na síntese hidrotérmica, mistura-se os reagentes comumente na seguinte ordem: precursor do metal, agente direcionador, agente mineralizante e fonte de silício. Esses reagentes são submetidos ao tratamento hidrotérmico em uma autoclave de aço inox revestido com Teflon, para formar o precursor da peneira molecular. Depois da autoclave, o gel obtido é filtrado e seco em estufa. Em seguida, o material é calcinado, para a remoção do agente direcionador.

As temperaturas da autoclave e da calcinação variam, porém a síntese hidrotérmica segue em geral esses passos, não alterando muito a metodologia empregada. Uma condição que varia de uma reação para a outra é a acidez do meio; algumas vezes esse método é empregado em meio ácido, e outras em meio básico.

Um dos primeiros trabalhos empregando a síntese hidrotérmica para a incorporação de metais de transição na estrutura da MCM-41 foi o de Zhang et al. (1996). Eles incorporaram V, Cr, Mo e Mn na rede da peneira, para a reação de hidroxilação catalítica do benzeno. A metodologia deles foi reproduzida nos anos seguintes para diversas reações.

Higashimoto et al. (2005) sintetizaram, caracterizaram e investigaram a reatividade fotocatalítica do Mo-MCM-41 e também estudaram o efeito do teor de Mo nas estruturas das espécies de óxido de molibdênio presentes. A reação de redução fotocatalítica de NO na presença de CO, para gerar N_2 e CO_2, foi testada com radiação ultravioleta. Foi observada a presença de molibdênio tetracoordenado e hexacoordenado, através da espectroscopia de refletância difusa na região do UV-visível. A espécie que obteve melhor atividade fotocatalítica foi a tetracoordenada. A forma do molibdênio dependia do teor deste heteroátomo na peneira; em baixos teores, o Mo estava tetracoordenado. Nessa síntese, o meio reacional era ácido, com pH= 0,5. Os diâmetros médios de poro observados aumentaram de 32,3 para 37,8 Å ,quando aumentava o teor de Mo na MCM-41. A área específica variou de 1086,5 a 945,4 $m^2.g^{-1}$, diminuindo com o teor de Mo na peneira.

Xie et al. (2008) modificaram a MCM-41 com Zr e Mo para reação de craqueamento catalítico do polipropileno em hidrocarbonetos líquidos. A Mo-MCM-41 exibiu baixa atividade catalítica, mas boa seletividade para produtos líquidos com alto número de carbonos. A adição de Zr à peneira contendo Mo diminui o grau de organização da estrutura,o que foi constatado pela difração de Raios X e pela diminuição da área específica e do volume de poros, mas formou sítios ácidos de Lewis fortes, melhorando a atividade catalítica.

3.OBJETIVOS

3.1 OBJETIVOS GERAL

Desenvolver novos catalisadores, constituídos de peneiras moleculares do tipo MCM-41, modificadas pela incorporação de metais de transição e impregnação com TiO_2, para geração de hidrogênio por meio da fotólise da água, empregando luz visível.

3.1.1 Objetivos específicos

- Preparar e caracterizar peneiras moleculares do tipo Mo-MCM-41, variando o teor de heteroátomo (razões atômicas Si/Mo de 50 e 100).
- Preparar e caracterizar catalisadores TiO_2/Mo-MCM-41 por impregnação, com teor de TiO_2 de 20% (p/p).
- Testar estes catalisadores na geração de hidrogênio a partir da fotólise da água (pura ou contendo etanol), empregando luz visível.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 SÍNTESE DO SUPORTE

Foram preparadas peneiras moleculares mesoporosas do tipo Mo-MCM-41. Estes suportes foram sintetizados variando-se a razão Si/Mo (valores de 50 e 100, além de uma amostra sem molibdênio, para comparação). A seguir se encontram os passos do procedimento de síntese do material, em forma de diagrama na figura 6.

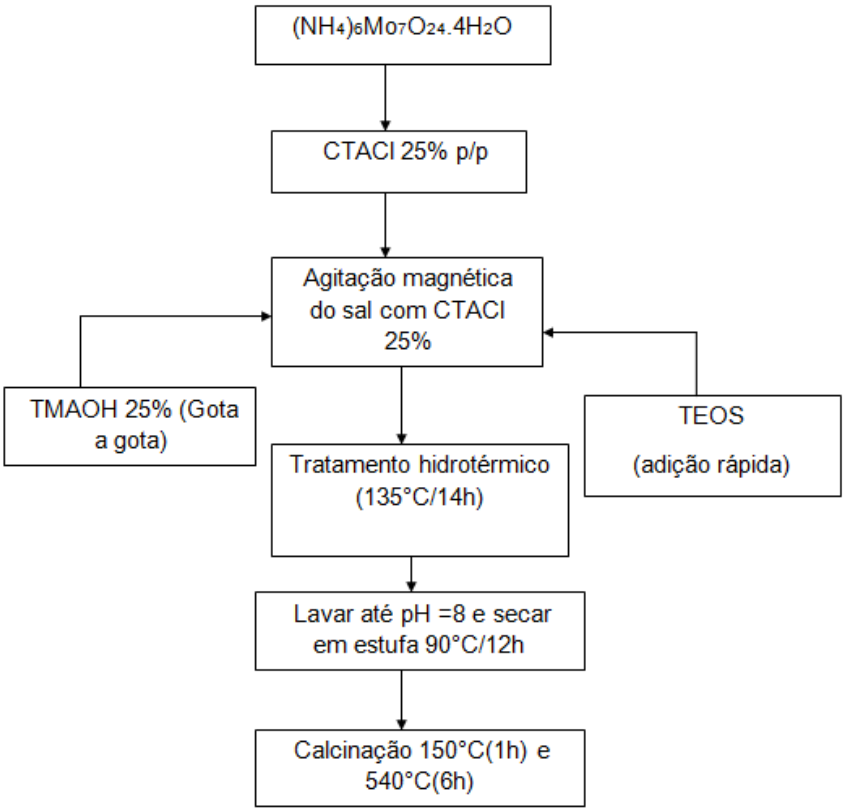

Figura 6: Metodologia para a síntese dos suportes Mo-MCM-41 da síntese hidrotérmica

O heptamolibdato de amônio ($(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$, Vetec) foi adicionado a uma solução aquosa de cloreto de N-cetil-N,N,N-trimetilamônio (CTACl, 25% p/p, Aldrich), sob agitação magnética. Após 30 min de mistura, uma solução aquosa de hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH, 25% p/p, Aldrich) foi adicionada gota a gota, sob agitação. Em seguida, o tetraetilortossilicato (TEOS, 99%, Aldrich) foi colocado para reagir com a mistura, por 1,5 h, sob agitação. Estes reagentes foram utilizados como fonte de molibdênio, agente direcionador, mineralizante e fonte de silício, res-

pectivamente. As razões molares dos componentes nas sínteses são mostradas na Tabela 4. As amostras com Mo foram designadas Mo(x)-MCM-41, onde o número entre parênteses indica a razão Si/Mo. A amostra sem Mo é denominada Si-MCM-41.

Tabela 4: Composição molar do meio reacional nas sínteses dos suportes

	SiO_2	CTACl	TMAOH	H_20	Mo
Si-MCM-41	1,0	0,40	0,26	25	0
Mo(50)MCM-41	1,0	0,40	0,26	25	0,02
Mo(100)-MCM-41	1,0	0,40	0,26	25	0,01

Os géis obtidos foram transferidos para autoclaves de aço recobertas internamente com Teflon e aquecidos a 135°C por 14 h, sob condições estáticas. Depois do tratamento hidrotérmico, os produtos resultantes foram filtrados sob vácuo e lavados com água destilada até o pH ficar inferior a 8, e colocados em estufa a 90°C, por 12 h, para secagem. O restante do agente direcionador foi removido por calcinação. A calcinação foi feita em forno mufla, em duas etapas. Inicialmente, as amostras foram aquecidas até 150°C, a uma taxa de 5°C.min^{-1}, sendo este patamar mantido por 1h; em seguida, a temperatura foi elevada, à mesma taxa, até 540°C, permanecendo assim por 6 h.

4.2 IMPREGNAÇÃO DO TiO_2

Os suportes sintetizados foram impregnados com 20% em massa de TiO_2, pela hidrólise do isopropóxido de titânio ($Ti(Oip)_4$), 97%, Aldrich), seguida de calcinação. A seguir se encontram os passos do procedimento de impregnação do material, em forma de diagrama na figura 7.

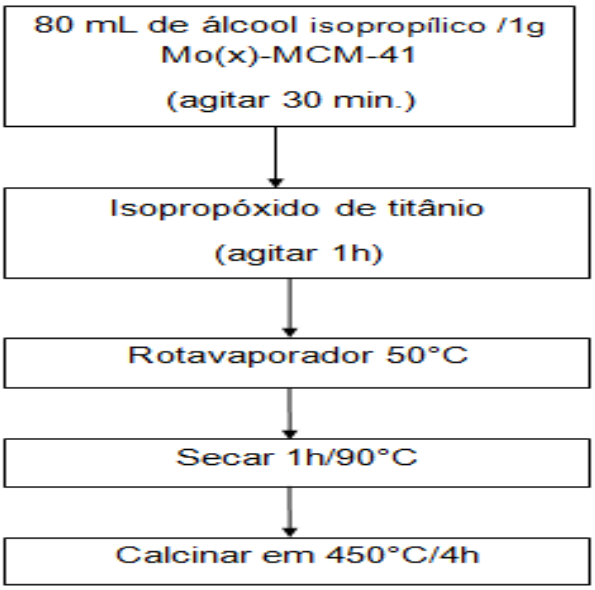

Figura 7: Processo de impregnação das amostras

Na impregnação, foram utilizados 80 mL de álcool isopropílico por grama de amostra, para a dispersão do material. A suspensão foi agitada por 30 min e, em seguida, foi adicionado o volume de isopropóxido necessário para alcançar o teor de TiO_2 desejado. A mistura foi deixada sob agitação por 1 h e depois o solvente foi eliminado em rota-evaporador, com aquecimento de 50°C. As amostras foram secas em estufa por 1h, a 90°C e, em seguida, calcinadas a 450°C em forno mufla, por 4 h.

4.3 SÍNTESE DO SUPORTE EM MEIO ÁCIDO

Para a preparação da amostra Mo(50)-MCM-41 em meio ácido, usamos tetraetilortossilicato (TEOS, 99%, Aldrich) como fonte de silício, heptamolibdato de amônio ($(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$, Vetec) como fonte de molibdênio, brometo de N-cetil-N,N,N-trimetilamônio (CTMABr, Vetec) como agente direcionador e água como solvente. As razões molares dos componentes do meio reacional são mostradas na Tabela 5. A seguir se encontram os passos do procedimento de síntese do material, em forma de diagrama na figura 8.

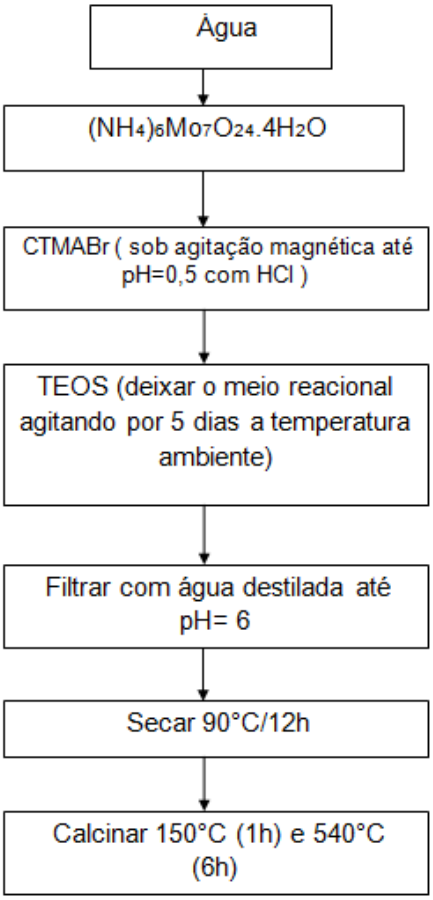

Figura 8: Metodologia para a síntese do suporte Mo(50)-MCM-41 da síntese ácida

Tabela 5: Composição molar do meio reacional na síntese ácida

	SiO_2	CTMABr	H_20	MoO_3
Mo(50)-MCM-41	1,0	0,20	160	0,02

Primeiramente adicionamos água, depois o heptamolibdato de amônio, e, em seguida, o CTMABr, sob agitação magnética constante, e ajustamos o pH para 0,5 com uma solução de ácido clorídrico (HCl, P.A., Vetec). Por último, adicionamos o TEOS. Deixamos o meio reacional agitando por 5 dias, a temperatura ambiente. Os produtos foram recuperados por filtração e lavados várias vezes com água destilada, até o pH chegar a cerca de 6, e secos a 90°C por 12h, em estufa. A calcinação foi feita em forno mufla, em duas etapas. Inicialmente, as amostras foram aquecidas

até 150°C, a uma taxa de 5°C.min^{-1}, sendo este patamar mantido por 1h; em seguida, a temperatura foi elevada à mesma taxa até 540°C, permanecendo assim por 6 h. A impregnação do material com TiO_2 foi feita da mesma maneira que para as outras amostras.

4.4 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

As análises de Espectroscopia de absorção na região do infravermelho foram realizadas em um espectrômetro de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) modelo IRAffinity-1, da Shimadzu, com um acessório de DRS modelo 8000. O espectro de absorção das amostras de MCM-41 foi obtido na região do infravermelho médio de 400-4000 cm^{-1}. Para a análise, as amostras foram misturadas com KBr, um agente dispersante.

4.5 FISISSORÇÃO DE NITROGÊNIO

A fisissorção de N_2 foi realizada empregando um equipamento Quantachrome Autosorb 1C. As amostras foram pré-tratadas sob vácuo, a 300°C, por 1 h. Em seguida, as isotermas de adsorção/dessorção foram obtidas na temperatura do nitrogênio líquido (77 K), utilizando N_2 como adsorvato. Os valores das áreas específicas foram determinados pelo modelo de Brunauer, Emmett e Teller (BET), com os dados obtidos em pressões relativas entre 0,05 e 0,30, e a distribuição de diâmetro dos poros foi determinada pela equação de Barret-Joyner-Halenda (BJH), no ramo da dessorção, ambos através do software Autosorb for Windows, versão 1.24.

4.6 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os difratogramas de raios X foram obtidos com um difratômetro Shimadzu, modelo XRD 7000, com radiação Kα de Cu (λ=1,5405 Å), com tensão de 35 kV e corrente de 35 mA, monocromatizada com filtro de Ni. A varredura foi realizada com passo de 0,02°, numa taxa de 12 s por passo (0,1°.min^{-1}). Nos suportes, os difratogramas foram obtidos em ângulos (2θ) entre 1,5° e 10°. Nas amostras impregnadas com TiO_2 também foi analisada a região entre 20° e 80°, com velocidade de varredura de 1,5°.min^{-1}.

4.7 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO UV-VISÍVEL

As análises de espectroscopia de absorção na região no ultravioleta e visível foram realizadas em um espectrômetro de marca Shimadzu, modelo UV-8000. Para a obtenção do espectro de absorção entre 250 e 1000 cm^{-1}, foram preparadas suspensões dos sólidos em Nujol (Mantecorp). O espectro do Nujol puro foi usado como referência.

4.8 TESTES CATALÍTICOS

4.8.1 Teste catalítico com luz visível

O primeiro teste foi realizado com 100 mL de água destilada e 0,3 g de catalisador TiO_2/Mo(50)-MCM-41. A lâmpada usada para produzir a radiação no visível foi uma Osmar Duluxstar, com potência de 11 W. O reator era do tipo semi-batelada, com agitação magnética. A lâmpada ficava mergulhada diretamente no meio reacional. Um gás de arraste (N_2, White Martins, 4.8 FID), cuja vazão (15,8 $mL.min^{-1}$) era controlada por uma válvula agulha e medida por um rotâmetro, era borbulhado no meio reacional, levando quaisquer produtos gasosos formados até uma válvula de amostragem do tipo pistão, conectada a um cromatógrafo a gás.

Para a identificação e quantificação dos produtos obtidos foi usado um cromatógrafo da marca Intecrom, modelo Geração 8000, equipado com um detector de condutividade térmica e uma coluna empacotada HAYSEP, código 62856, de 1/8” de diâmetro e 4 m de comprimento, mantida à temperatura constante de 60°C. A temperatura do injetor e do detector era de 110°C.

Figura 9: Sistema montado para os testes de atividade catalítica na produção de H_2 por fotólise da água

4.8.2 Teste catalítico com etanol

O segundo teste foi realizado adicionando-se 50 mL de etanol ao meio reacional do teste anterior. As demais condições foram as mesmas descritas na seção anterior.

4.8.3 Teste catalítico com luz ultravioleta

Um terceiro teste catalítico foi realizado substituindo-se a lâmpada de luz visível por uma capaz de produzir radiação ultravioleta, de marca Taschiba, com potência de 26 W. As demais condições foram as mesmas empregadas nos testes anteriores.

Figura10: Sistema montado para os testes de atividade catalítica na produção de H_2 por fotólise da água com lâmpada UV-C

4.8.4 Testes catalíticos com luz ultravioleta e TiO_2

O quarto teste catalítico foi feito substituindo-se o catalisador à base de peneira molecular modificada por 0,5 g de TiO_2 comercial (P25, Degussa). As demais condições foram as mesmas empregadas no primeiro teste.

Um quinto teste catalítico foi realizado com 0,25 g de TiO_2 comercial (P25, Degussa) e 100 mL de água destilada. A lâmpada usada para produzir a radiação ultravioleta (UV-C) foi uma lâmpada fluorescente tubular germicida T58WGER-G13 de 8 W de potência. Como esta lâmpada não podia entrar em contato direto com o meio reacional, o reator foi adaptado, introduzindo-se em seu centro um poço tubular de quartzo, material transparente à radiação ultravioleta.

Esse teste foi repetido reduzindo-se à metade a vazão do gás de arraste.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os raios X constituem uma radiação eletromagnética de comprimento de onda curto, produzida pela aceleração ou desaceleração de elétrons de alta energia, ou mesmo pelas transições de elétrons dos orbitais internos dos átomos.

Na difração de raios X, a interação da radiação com os elétrons da matéria resulta em um espalhamento da radiação. Quando os raios X são espalhados pelos planos de um cristal, ocorre a interferência entre os raios espalhados. Essa interferência pode ser destrutiva ou construtiva, por causa de as distâncias entre os centros espalhadores serem da mesma ordem de grandeza que o comprimento de onda da radiação incidente.

Um método muito empregado para a análise de raios X é o uso de materias em pó (SETTLE, 1997), pois são difíceis de preparar a partir de monocristais. O método consiste em uniformizar a amostra, de modo a torná-la um pó fino e homogêneo; assim, quando esse pó é colocado na porta-amostra do equipamento, um grande número de cristalitos é orientado em todas as direções possíveis. Deste modo, quando o feixe de raios X incidir no material, um número significante de partículas vai estar orientado de modo que a condição de Bragg para a reflexão de cada possível distância interplanar seja obedecida. Exatamente o que foi feito no procedimento para a análise das amostras de MCM-41 e Mo-MCM-41.

Os difratogramas de raios X da MCM-41 apresentam de modo geral um padrão típico de 4 bandas, sendo uma mais intensa, correspondendo aos planos com índice de Miller de (100) a ângulos muito baixos (com 2θ entre 1° e 2°) e três bandas mais fracas a ângulos maiores, correspondendo aos planos com índice de Miller de (110), (200) e (210) (MARQUES,2005).

A figura 11 mostra o difratograma padrão da MCM-41 para comparação com os difratogramas obtidos dos suportes.

5.1.1 Difratogramas de raios X em baixos ângulos dos suportes e catalisadores

Nas figuras x e y são apresentados os difratogramas dos suportes e catalisadores na região de 2θ entre 1,5º e 10º referentes às reflexões típicas da MCM-41. Em todas as amostras observa-se a presença da banda principal, que corresponde ao plano (100), indicando a formação da estrutura mesoporosa da MCM-41. As bandas secundárias também estão presentes, embora não estejam bem resolvidas, apresentando-se como uma única banda pouco intensa e larga, ou como um ombro na banda principal.

A incorporação do molibdênio na MCM-41 provoca distorções na estrutura, devido à diferença de comprimento entre as novas ligações Mo-O formadas e as ligações Si-O originalmente presentes. Estas distorções diminuem o grau de organi-

zação da estrutura, o que provoca a diminuição de intensidade e o alargamento das bandas de difração. Quanto maior a quantidade de Mo incorporado, maior essa distorção. Este efeito é, pelo menos em parte, responsável pelo fato de as bandas secundárias não se encontrarem bem resolvidas.

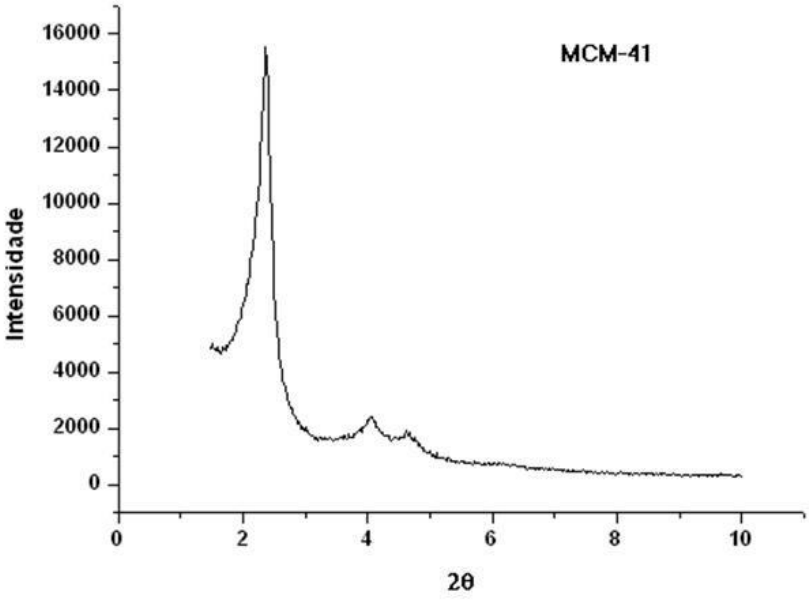

Figura 11: Difratograma de raios X da Si-MCM-41

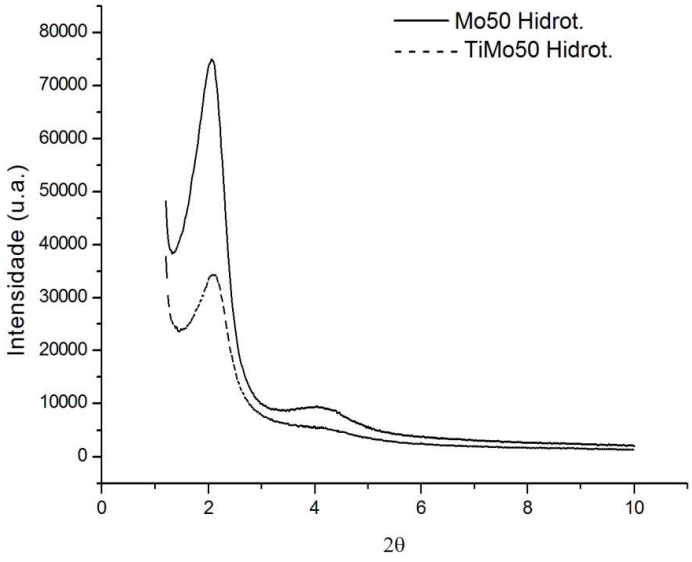

Figura 12: Difratograma de raios X das amostras Mo(50)-MCM-41 e TiO_2/Mo(50)-MCM-41

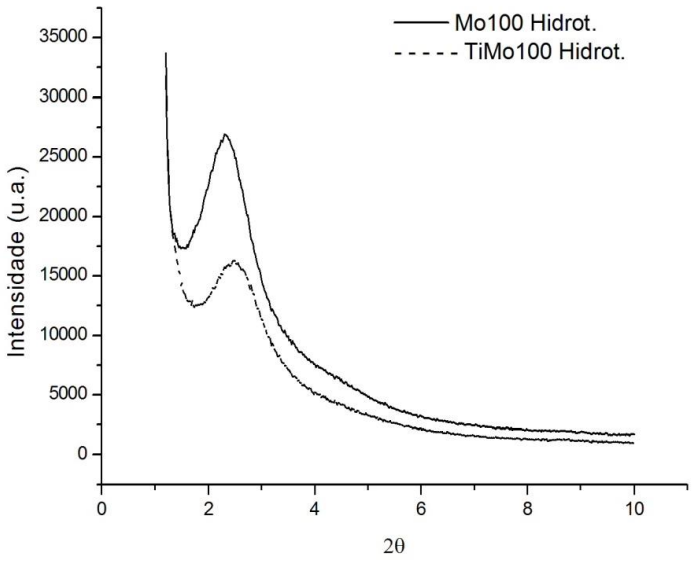

Figura 13: Difratograma de raios X das amostras Mo(100)-MCM-41 e TiO_2/Mo(100)-MCM-41

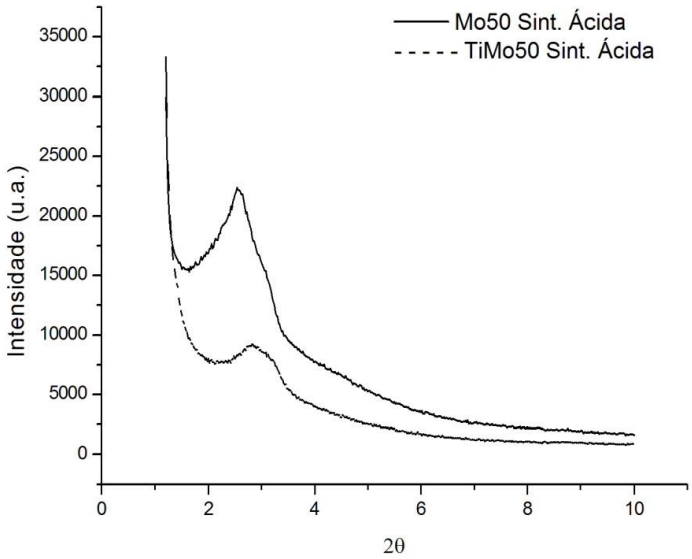

Figura 14: Difratograma de raios X das amostras Mo(50)-MCM-41 (síntese ácida) e TiO_2/Mo(50)-MCM-41 (síntese ácida)

Os suportes sintetizados pelo método hidrotérmico apresentaram uma estrutura melhor organizada do que o sintetizado pelo método ácido, pois este último exibe bandas de difração menos intensas e mais largas. O suporte Mo(50)-MCM-41 é o melhor organizado de todos, pois seu pico principal é o mais intenso e suas bandas secundárias, embora se apresentem como uma única banda larga, estão bem resolvidas em relação à principal.

Em todas as amostras, depois da impregnação com TiO_2, observamos uma diminuição da intensidade de todas as bandas, tanto da principal, quanto das secundárias. Este efeito sugere que o procedimento de impregnação com TiO_2 pode ter destruído parte da estrutura dos suportes sintetizados.

5.1.2 Difratogramas de raios X dos catalisadores em altos ângulos

As figuras de 15 a 17 mostram os difratogramas dos catalisadores na região de 2θ entre 20º e 80º, correspondente às reflexões típicas das diversas formas de TiO_2.

Os padrões de difração característicos da fase anatásio são: 2θ = 25,45°, 38,0°, 48,20°, 55,20° e 62,80°, atribuídas às reflexões (101), (004), (200), (211) e (204), respectivamente. O pico mais intenso, geralmente usado para identificar a fase anatásio, é o primeiro destes. Já os padrões de difração característicos da fase rutilo são: 2θ = 27,55°, 36,2° e 54,1°, atribuídos às reflexões (110), (101) e (211), respectivamente (MARQUES, 2005).

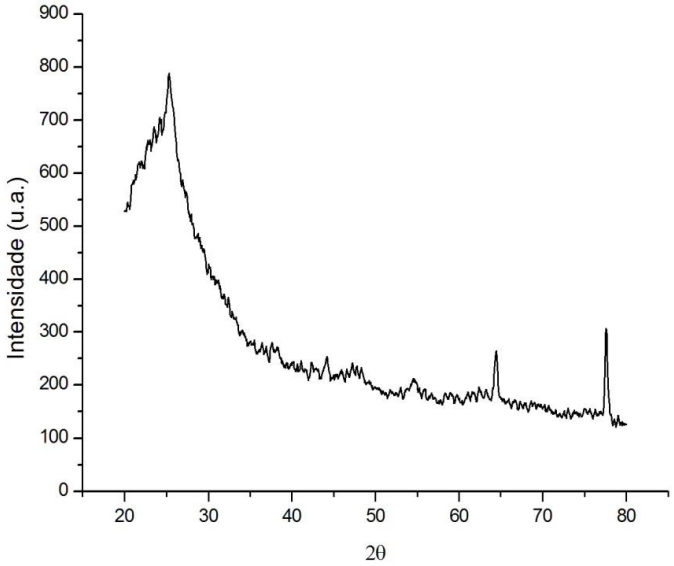

Figura 15: Difratograma de raios X para a amostra TiO_2/Mo(50)-MCM-41

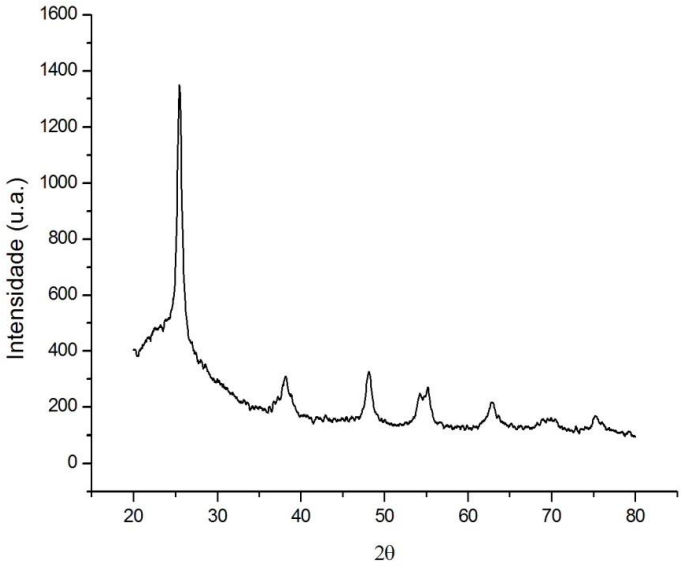

Figura 16: Difratograma de raios X para a amostra TiO_2/Mo(100)-MCM-41

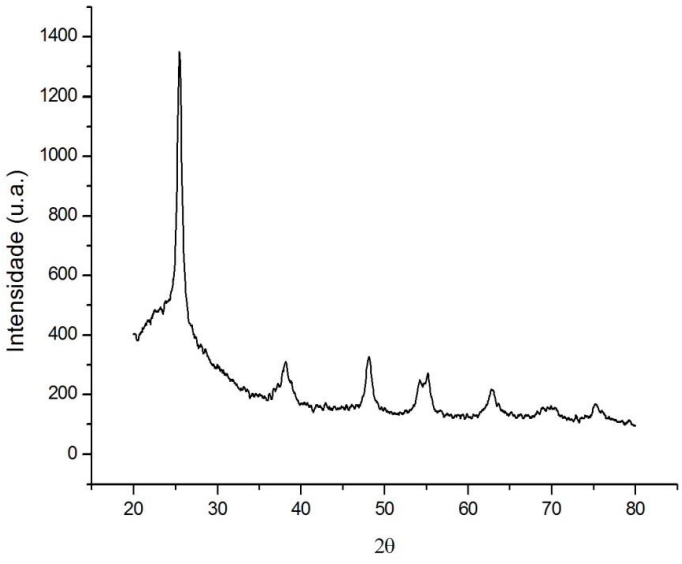

Figura 17: Difratograma de raios X para a amostra TiO_2/Mo(50)-MCM-41 (síntese ácida)

De acordo com o difratograma da figura 15, referente à amostra TiO_2/Mo(50)-MCM-41, observamos a formação do TiO_2 anatásio, evidenciada pela reflexão (101), em 2θ ~25,5°. Também temos a presença do TiO_2 rutilo, evidenciada pela reflexão (211), em 2θ ~55,20°.

Nos difratogramas das figuras 16 e 17, referentes às amostras TiO_2/Mo(100)-MCM-41 e TiO_2/Mo(50)-MCM-41 (síntese ácida), observamos a formação de TiO_2 anatásio, evidenciada pelas reflexões (101), (004), (200) e (211), em 2θ~25,25°, 38,0°, 48,20° e 55,20°. O TiO_2 rutilo também está presente, devido à reflexão (211), em 2θ ~54,1° (MARQUES,2005).

O catalisador TiO_2/Mo(50)-MCM-41 apresentou um difratograma com bandas bem mais largas e mal resolvidas, ao contrário das demais amostras. Este efeito pode ter sido provocado por uma maior dispersão do semicondutor, levando à formação de cristalitos de TiO_2 muito pequenos, uma vez que o suporte Mo(50)-MCM-41 é aparentemente o de estrutura melhor formada.

5.2 FISSISORÇÃO DE NITROGÊNIO

A adsorção é um fenômeno onde as moléculas de um fluido se concentram espontaneamente sobre uma superfície sólida. O fenômeno de adsorção é a base para medir as propriedades superficiais de vários materiais, como por exemplo, a área específica, o volume de poros e distribuição de diâmetros de poros. Segundo a IUPAC, a maioria dos sólidos obedece a um de seis tipos de isotermas de adsorção, mas quatro destes tipos são comumente encontrados em caracterização de catalisadores (EVERET et al., 1988). Um dos métodos mais empregados para se obter a área total da superfície de sólidos porosos foi proposto por Brunauer, Emmet e Teller (BET) (BRUNAUER, 1945; BRUNAUER et al., 1938). Com esse método matemático, conseguimos determinar a massa de um gás necessária para recobrir com uma monocamada a superfície de um sólido, a temperatura constante; geralmente emprega-se o nitrogênio, a 77 K. Alternativamente, outros gases também podem ser adsorvidos no lugar do nitrogênio, como kriptônio, argônio ou hélio. Nesse trabalho, o método usado para a determinação da área total superficial foi o BET, a partir dos dados da adsorção do nitrogênio na faixa de pressões relativas (P/P_0, razão entre a pressão absoluta, P, e a pressão de vapor, P_0, do adsorvato) entre 0,05 e 0,3.

Um método que é bastante usado para a determinação da distribuição e volume de poros consiste no modelo que foi proposto por Barret, Joyner e Halenda (BJH) (BARRET et al., 1953). Esse método foi o adotado nesse trabalho para medir o volume total de poros e a distribuição de diâmetros de poros do material mesoporoso.

5.2.1 Isotermas dos suportes

As figuras 18 a 25 apresentam as isotermas de adsorção-dessorção e as distribuições de diâmetros de poros obtidas para os suportes e para a Si-MCM-41. A tabela 6 mostra os resultados de área específica, volume de poros e diâmetro médio de poros, calculados a partir destes dados.

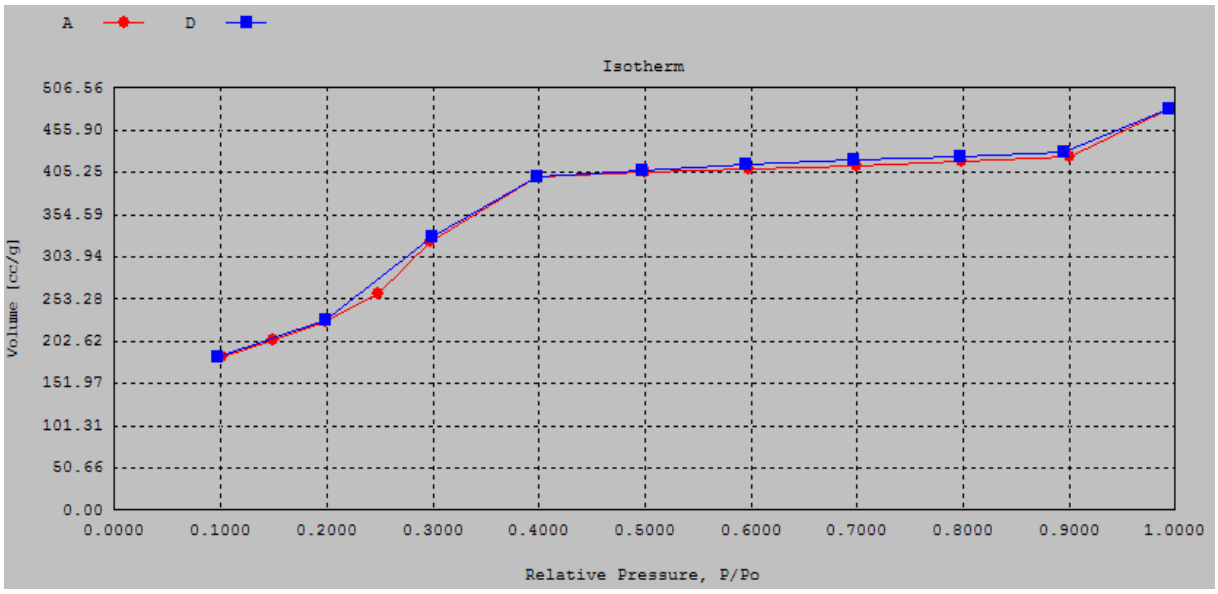

Figura 18: Isoterma de adsorção-dessorção de N_2 da amostra Si-MCM-41

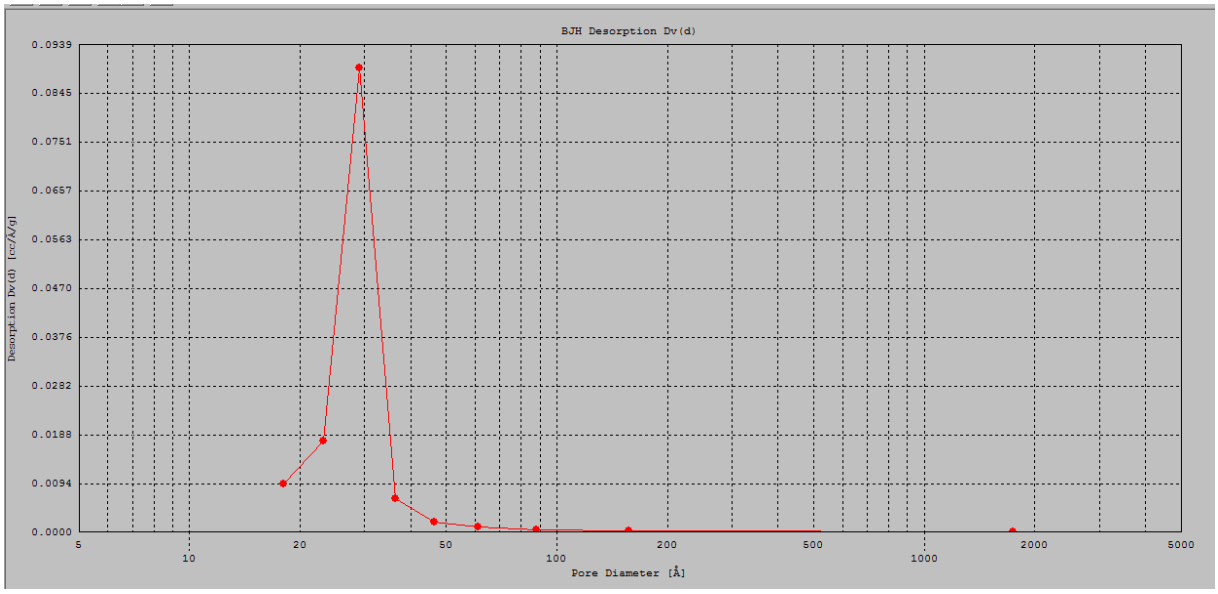

Figura 19: Distribuição de diâmetro de poros da amostra Si-MCM-41

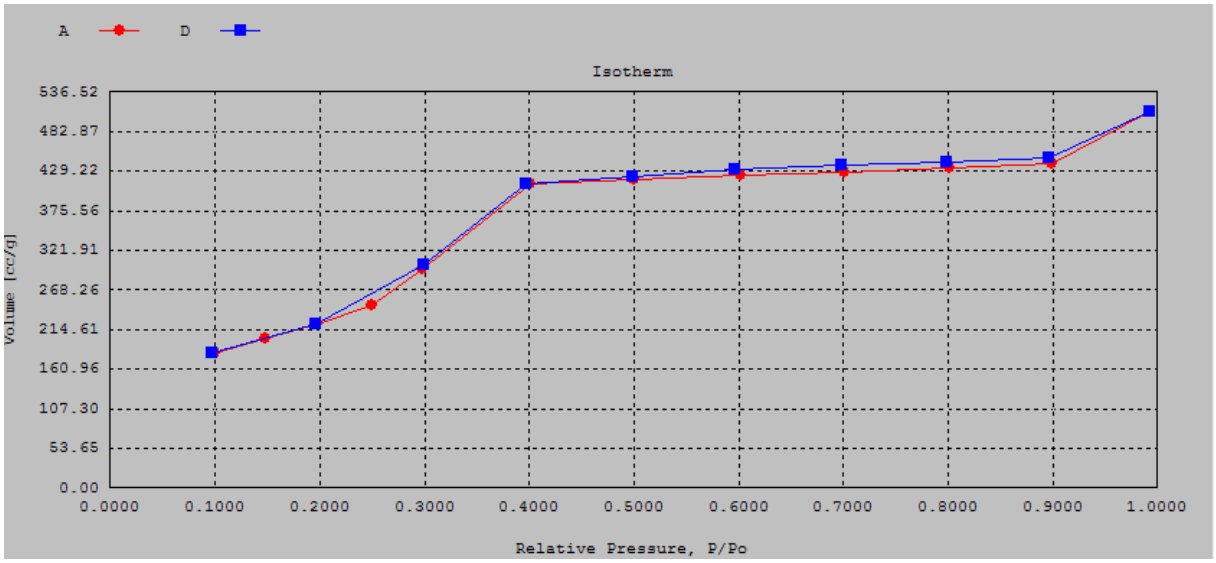

Figura 20: Isoterma de adsorção-dessorção de N_2 da amostra com razão Si/Mo=50 (síntese hidrotérmica)

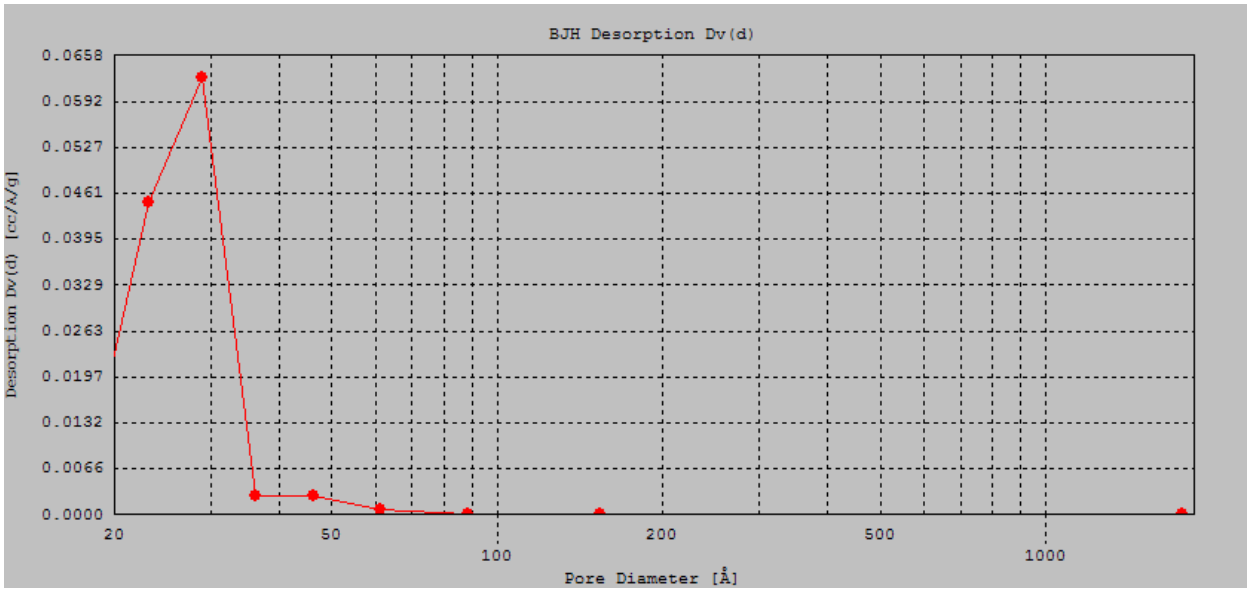

Figura 21: Distribuição de diâmetro de poros da amostra com razão Si/Mo=50 (síntese hidrotérmica)

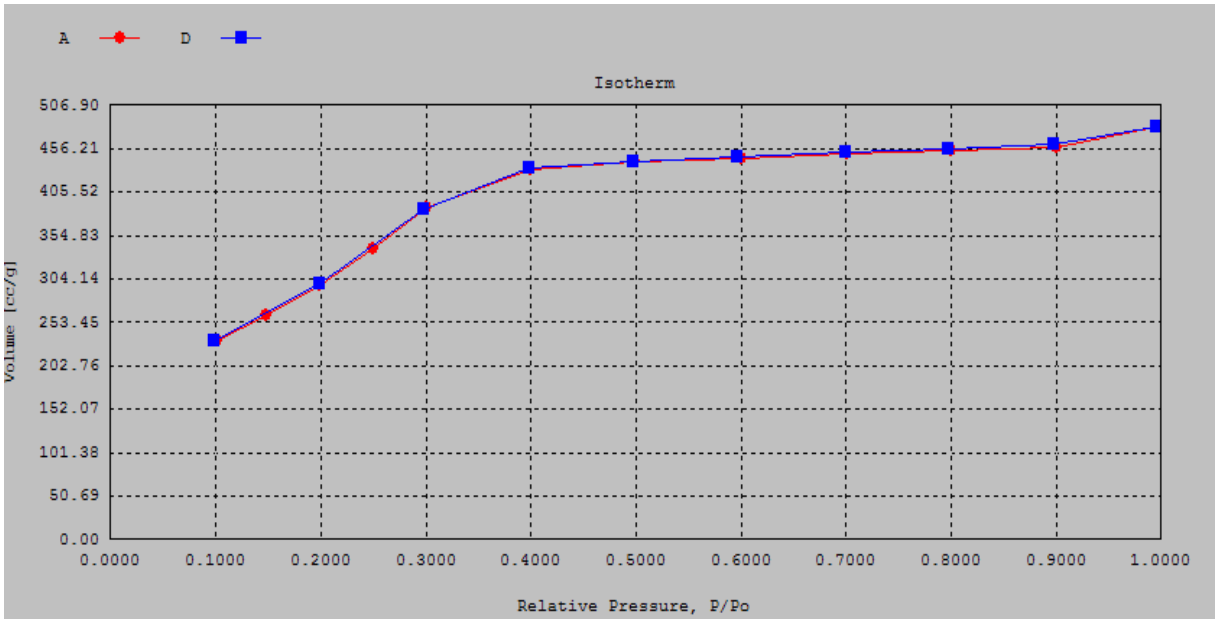

Figura 22: Isoterma de adsorção-dessorção de N_2 da amostra com razão Si/Mo=100 (síntese hidrotérmica)

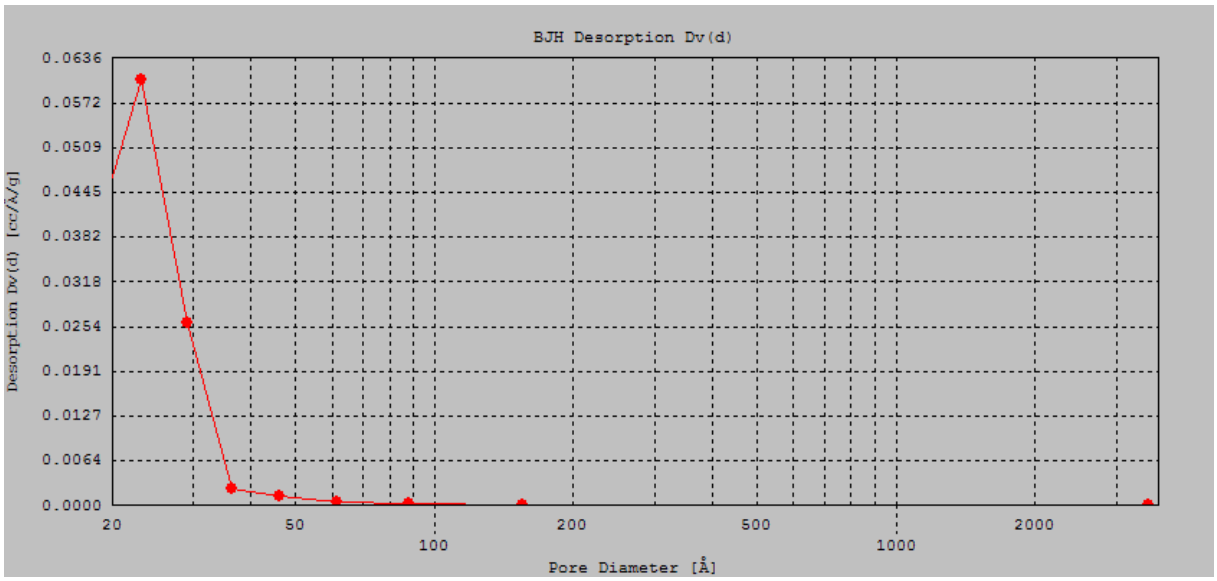

Figura 23: Distribuição de diâmetro de poros da amostra com razão Si/Mo=100 (síntese hidrotérmica)

As isotermas obtidas com as amostras de razão Si/Mo de 50 e 100 e da Si-MCM-41, preparadas por síntese hidrotérmica, são do tipo IV, típicas de materiais mesoporosos, onde ocorre o processo de adsorção em monocamada a baixas pressões, seguida de adsorção em multicamadas, com o aparecimento de um ponto de inflexão a partir de pressões relativas intermediárias (P/P_0 na faixa de 0.25-0,50), associado à condensação capilar nos mesoporos. Neste ponto, a quantidade de gás adsorvido aumenta abruptamente, com uma pequena variação de pressão, devido à condensação das moléculas do adsorvato abaixo de sua pressão de vapor. O adsorvato no estado líquido preenche os mesoporos até o ponto em que a inclinação da curva diminui, formando um patamar quase horizontal (BRANTON et al., 1996).

Tabela 6: Caracterização textural dos suportes

	Área Específica ($m^2.g^{-1}$)	**Vol. Poros ($cm^3.g^{-1}$)**	**Diâmetro Médio Poros (Å)**
Si-MCM-41	1003	1,37	29
Mo(50)-MCM-41	859	0,86	29
Mo(100)-MCM-41	1309	0,77	23
Mo(50)-MCM-41 (síntese ácida)	1001	0,41	18

A figura 21, referente à amostra Mo(50)-MCM-41, mostra uma distribuição de diâmetro de poros monomodal, com o máximo na região de mesoporos e diâmetro médio em torno de 29 Å, indicando a obtenção de uma estrutura regular, como já sugerido pelos resultados de DRX.

A figura 23, referente à amostra Mo(100)-MCM-41 mostra uma distribuição de diâmetro de poros que também é monomodal, predominantemente na faixa de mesoporos, com um diâmetro médio em torno de 23 Å, mas que apresenta parte da porosidade na região dos microporos, sugerindo uma estrutura não tão bem formada quanto no caso anterior, como indicado pelos resultados de DRX.

As áreas específicas e os volumes de poros destas amostras são elevados, indicando que ambas são potencialmente bons suportes para catalisadores, pois permitiriam uma alta dispersão de uma fase ativa.

Em ambas as amostras, a ausência quase total de histerese na isoterma, ou seja, os ramos de adsorção e dessorção são praticamente idênticos, é uma indicação adicional da formação de mesoporos cilíndricos, paralelos e não interconectados, de diâmetros similares.

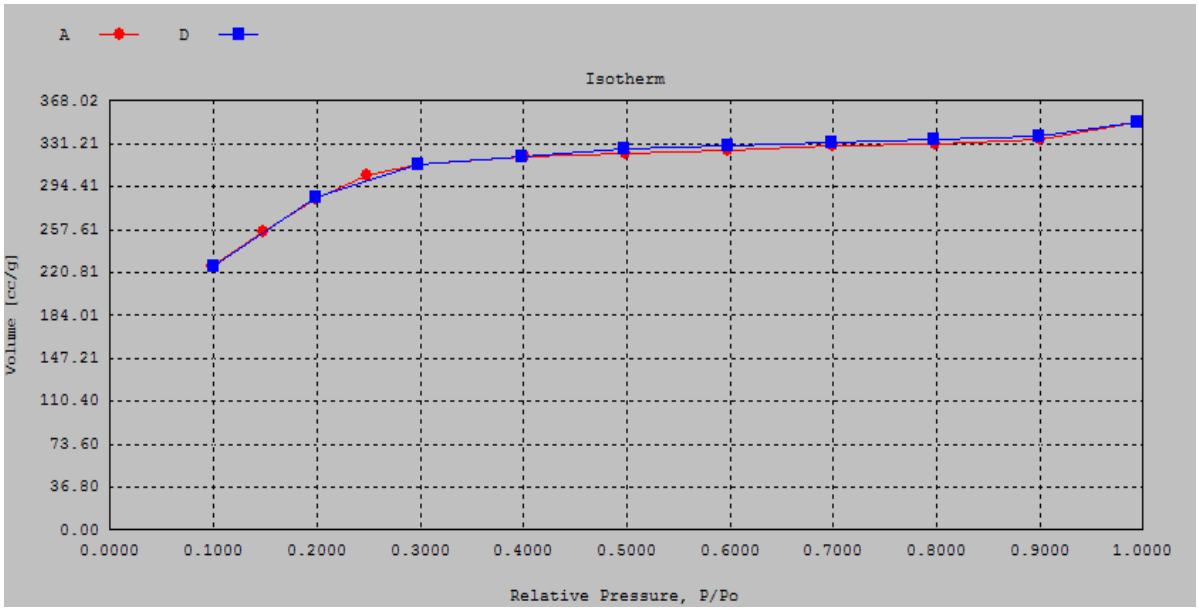

Figura 24: Isoterma de adsorção-dessorção de N_2 da amostra com razão Si/Mo=50 (síntese ácida)

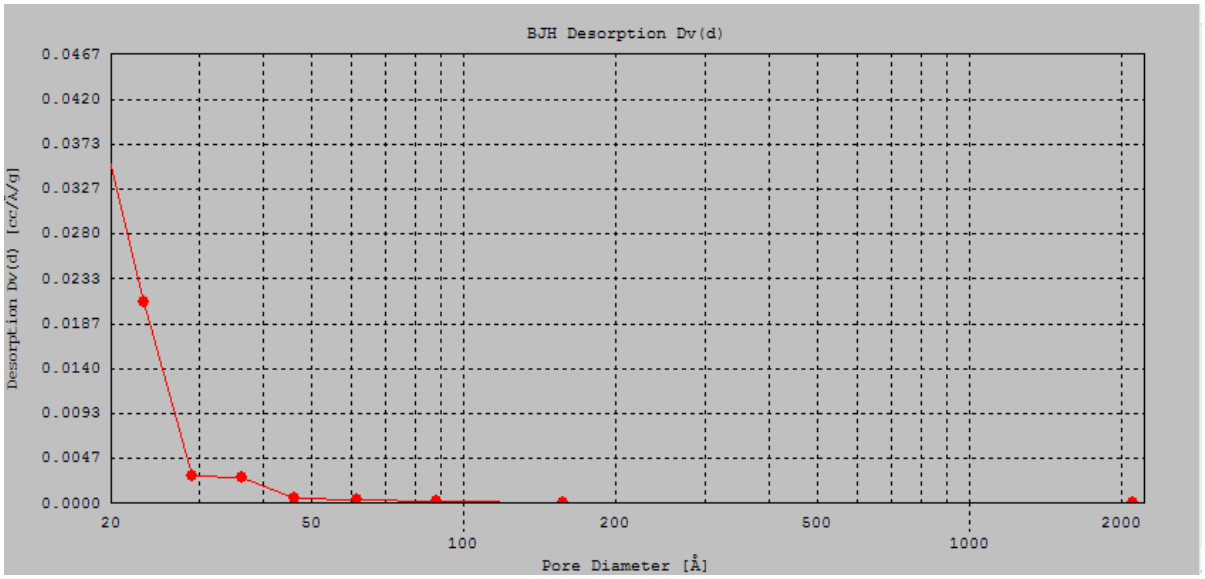

Figura 25: Distribuição de diâmetro de poros da amostra com razão Si/Mo=50 (síntese ácida)

As figuras 24 e 25 ilustram os resultados obtidos com a amostra Mo(50)-MCM-41 (síntese ácida). A isoterma é do tipo IV, mas o ponto de inflexão não é tão nítido e o volume adsorvido entre o início da condensação capilar e o patamar de

adsorção é menor que nos casos anteriores, indicando uma estrutura mesoporosa não tão bem formada, o que está de acordo com os resultados de DRX. A distribuição de diâmetros de poros sugere que parte significativa da porosidade encontra-se na região de microporos, sendo o diâmetro médio menor do que 20 Å.

5.2.2 Isotermas dos catalisadores sintetizados

As figuras 26 a 31 apresentam as isotermas de adsorção-dessorção e as distribuições de diâmetros de poros obtidas para os catalisadores preparados pela impregnação com TiO_2. A tabela 7 mostra os resultados de área específica, volume de poros e diâmetro médio de poros, calculados a partir destes dados.

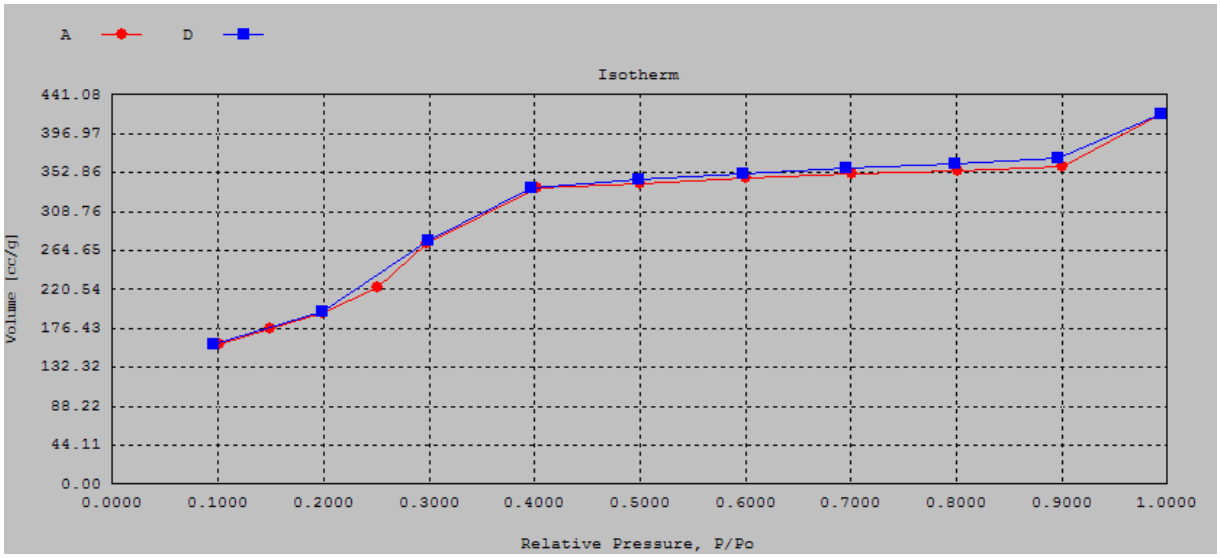

Figura 26: Isoterma de adsorção-dessorção da amostra TiO_2/Mo(50)MCM-41 hidrotérmico

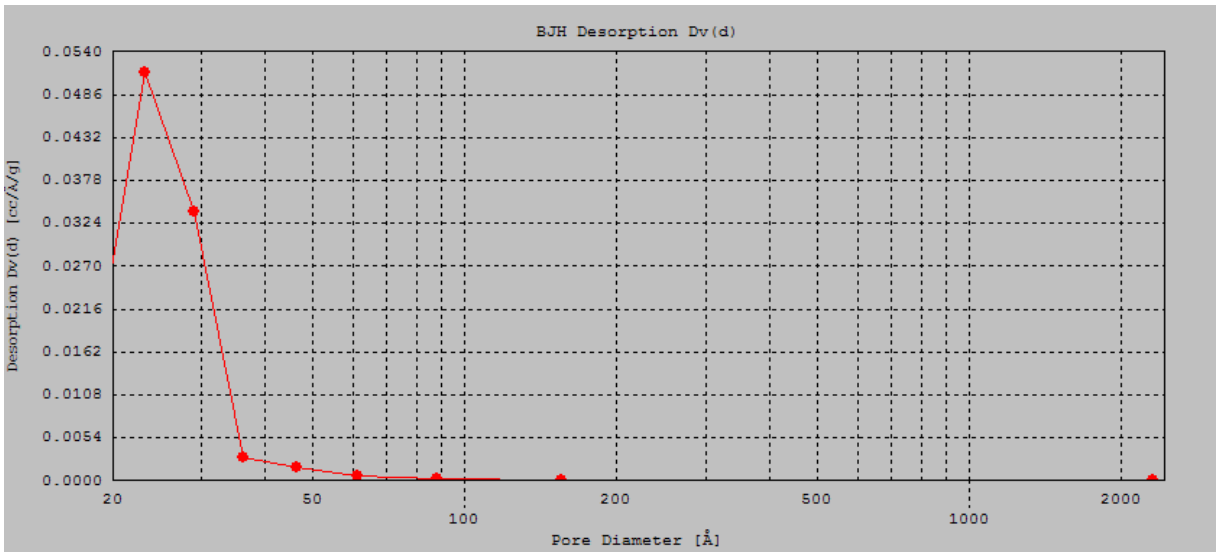

Figura 27: Distribuição de diâmetro de poros da amostra TiO_2/Mo(50)MCM-41 hidrotérmico

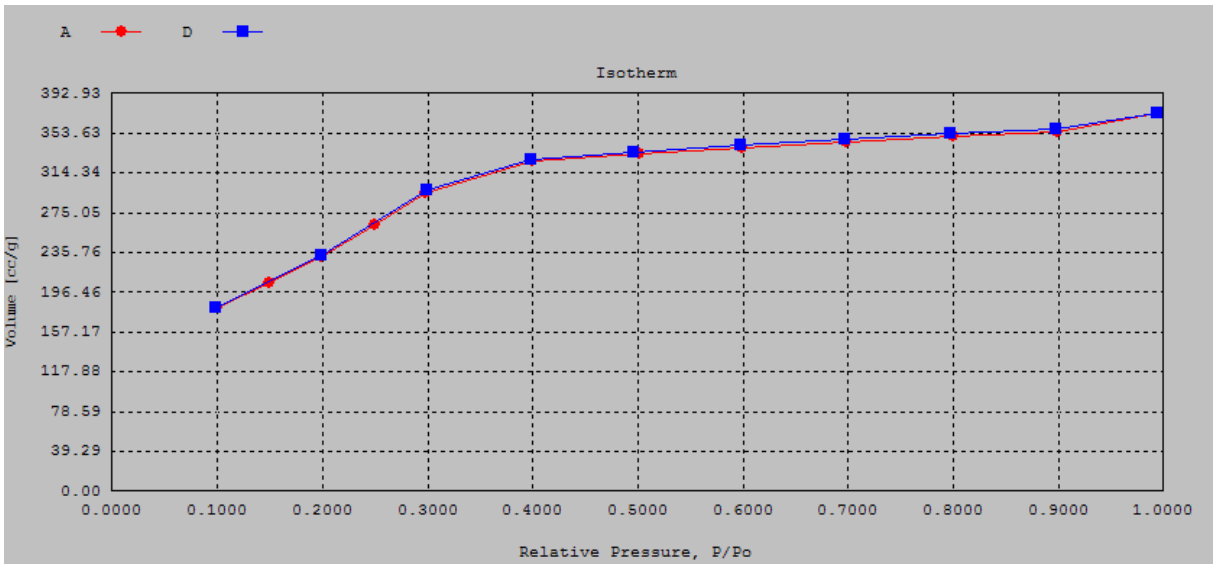

Figura 28: Isoterma de adsorção-dessorção da amostra TiO_2/Mo(100)-MCM-41 síntese hidrotérmica

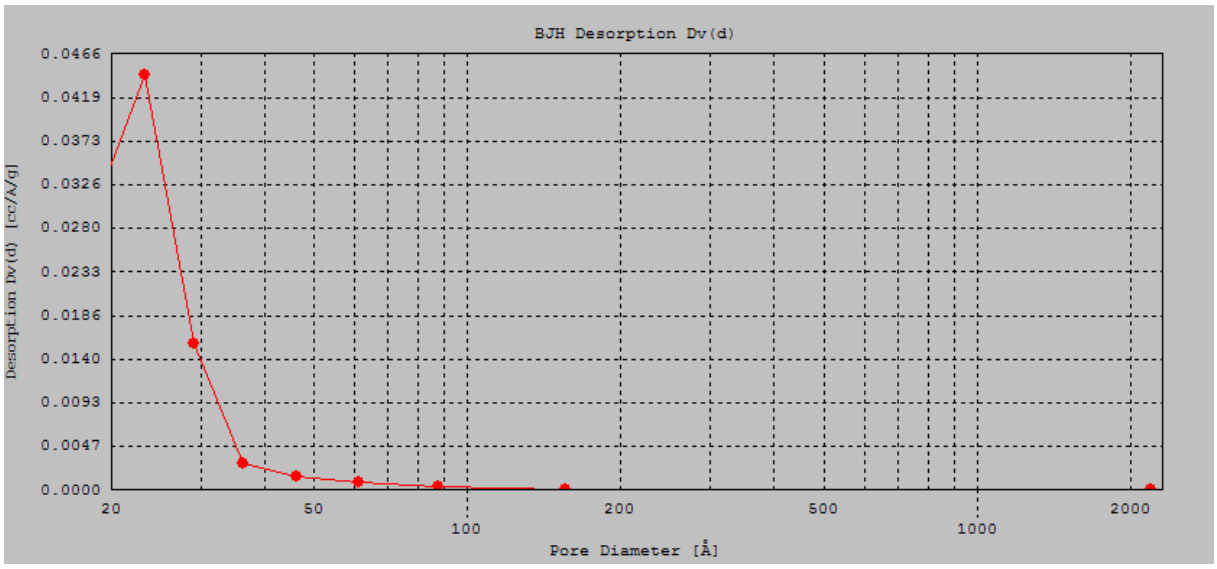

Figura 29: Distribuição de diâmetro de poros da amostra TiO_2/Mo(100)-MCM-41 síntese hidrotérmica

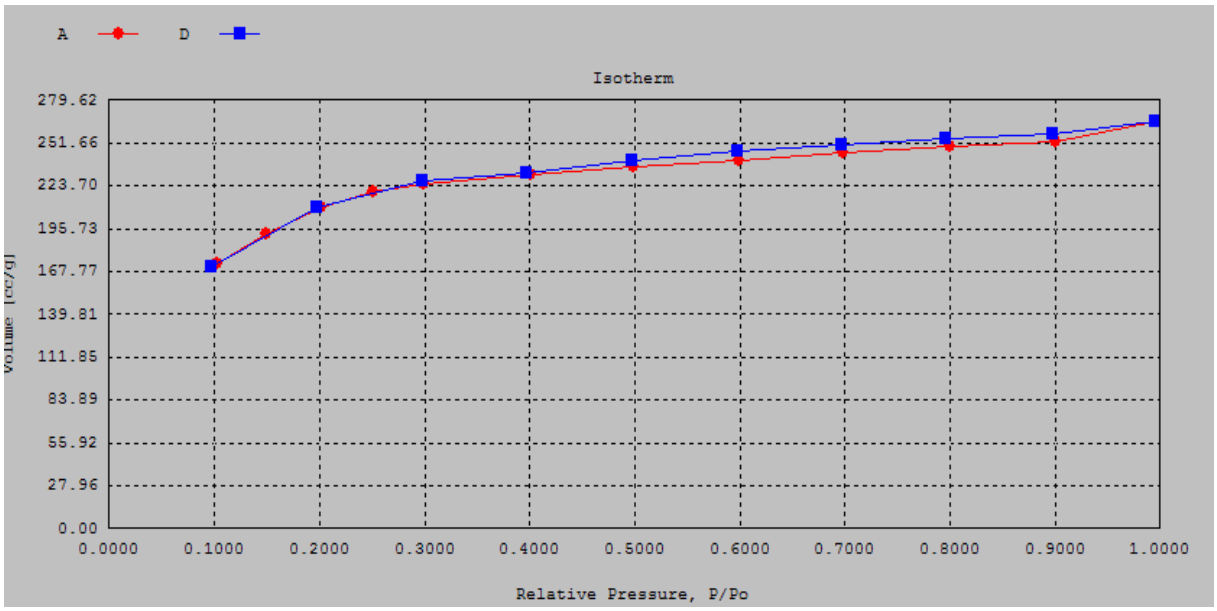

Figura 30: Isoterma de adsorção-dessorção da amostra TiO_2/Mo(50)-MCM-41 (síntese ácida)

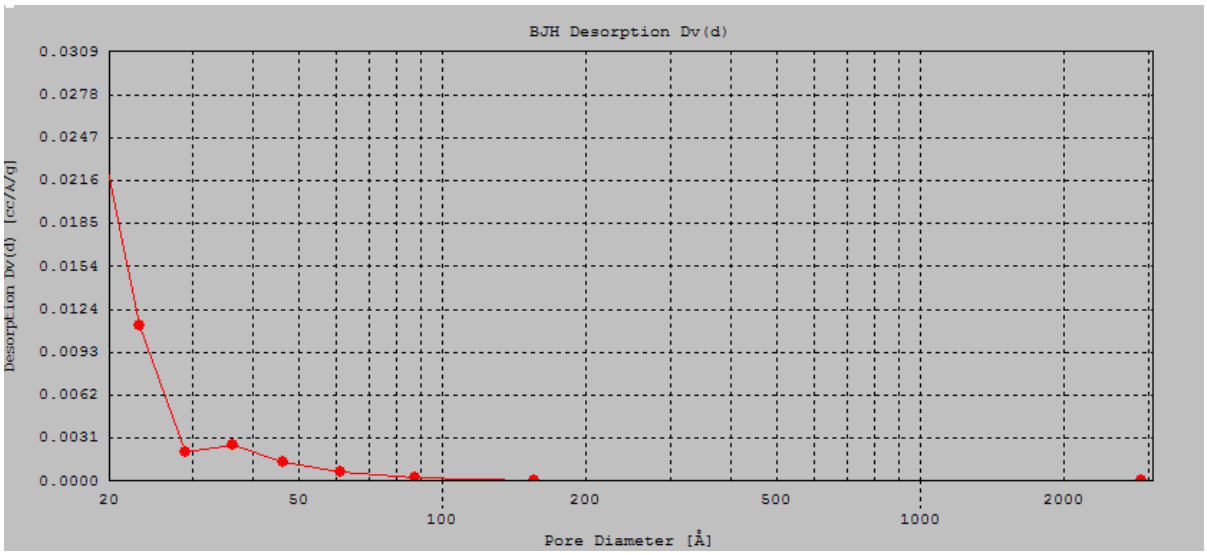

Figura 31: Distribuição de diâmetro de poros da amostra TiO_2/Mo(50)-MCM-41 (síntese ácida)

Depois da impregnação dos suportes, observamos que o padrão de isoterma permaneceu o mesmo, do tipo IV. Em todas as isotermas dos catalisadores sintetizados, observamos que o ponto de inflexão é bem menos marcado e que o volume de nitrogênio adsorvido é menor. As distribuições de diâmetros de poros não sofreram alterações significativas com a introdução do TiO_2.

Tabela 7: Caracterização textural dos catalisadores

	Área específica ($m^2.g^{-1}$)	**Vol. Poros ($cm^3.g^{-1}$)**	**Diâmetro Médio Poros (Å)**
TiO_2/Mo(50)-MCM-41	745	0,70	23
TiO_2/Mo(100)-MCM-41	992	0,58	23
TiO_2/Mo(50)-MCM-41 (síntese ácida)	789	0,30	18

Comparando os valores da tabela 7 com os da tabela 6 (dados dos suportes), podemos observar que, com a impregnação, houve uma diminuição da área específica e do volume de poros. Os valores da tabela 6 correspondem à peneira molecular pura, enquanto que, após a impregnação, a peneira molecular representa apenas

80% da massa total da amostra, sendo que os 20% restantes correspondem ao TiO_2 impregnado, material que pouco contribui para a área específica e o volume de poros totais. Uma redução de aproximadamente 20% destas propriedades já era, portanto, esperada, simplesmente pelo processo de impregnação. A redução observada foi efetivamente desta ordem de grandeza, indicando que problemas como bloqueio mecânico dos poros ou colapso parcial da estrutura da MCM-41 pela impregnação não ocorreram em grau significativo, ao contrário do sugerido pela diminuição observada da intensidade das bandas na difração de raios X.

5.3 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

A espectroscopia na região do infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) vem sendo usada por pesquisadores que trabalham com materiais porosos para avaliar a formação dos materiais, já que ela pode fornecer informações sobre o tipo de estrutura, o tipo de metal incorporado, a remoção do agente direcionador e a natureza dos grupos estruturais superficiais.

Os espectros da MCM-41 calcinada e não calcinada apresentam bandas em torno de 400-1400 cm^{-1} que são características das vibrações da rede (KOH et al., 1997; FLANIGEN et al., 1971).

Na região de 1000 a 1300 cm^{-1} temos o estiramento assimétrico Si-O-Si. A banda em torno de 800 cm^{-1} é referente ao estiramento assimétrico da ligação Si-O-Si na rede, enquanto que a deformação do modo de vibração da ligação O-Si-O é em torno de 450 cm^{-1} (ALBA et al., 1996).

A banda na faixa de 962 cm^{-1} é devido ao grande número de grupos silanóis na estrutura, ficando mais intensa quando há metais incorporados. De acordo com Camblor e colaboradores (1993), esta banda deve ser atribuída ao estiramento da ligação Si-OH e Si-OM (M = metal).

A presença do agente direcionador, brometo de cetiltrimetilamônio, é indicada pelas bandas na região de 2850-2920 cm^{-1}, no espectro de amostras não calcinadas (MONTES et al., 1998). Nos materiais calcinados, estas bandas desaparecem, indicando que o direcionador foi completamente removido.

Na tabela 8 se encontra um resumo das principais absorções da MCM-41 e da MCM-41 modificada isomorficamente com o molibdênio. A figura 32 mostra os espectros obtidos com as peneiras moleculares.

Tabela 8: Absorções no infravermelho características da MCM-41 e Mo-MCM-41

Amostra	**Nº de onda (cm^{-1})**	**Atribuições**	**Referência**
MCM-41	400-1400	Vibrações caracte-rísticas da rede	KOH et al., (1997) e FLANIGEN et al., (1971)
MCM-41	1000-1300	Estiramento assi-métrico da ligação Si-O-Si	ALBA et al., (1996)
MCM-41	800	Estiramento simé-trico da ligação Si-O-Si	ALBA et al., (1996)
MCM-41	450	Deformação da ligação O-Si-O	ALBA et al., (1996)
MCM-41	962	Grupos silanóis Si-OH e Si-OM (M=metal)	CAMBLOR et al., (1993)
CTMABr	2850-2920	Estiramento C-H	MONTES et al., (1998)
CTMABr	1490-1480	Estiramento C-H	MONTES et al., (1998)
Espécies de oxomolibdatos	927	Estiramento da ligação Mo-O-Si	THANABODEEKIJ et al., (2007)
Espécies de oxomolibdatos	970	Estiramento do grupo terminal M=O	THANABODEEKIJ et al., (2007)
Espécies de oxomolibdatos	994	Estiramento do grupo terminal MoO_3	THANABODEEKIJ et al., (2007)
Qualquer precur-sor de molibdê-nio	931	Estiramento da ligação Mo-O-Si	MOREY et al., (2000)

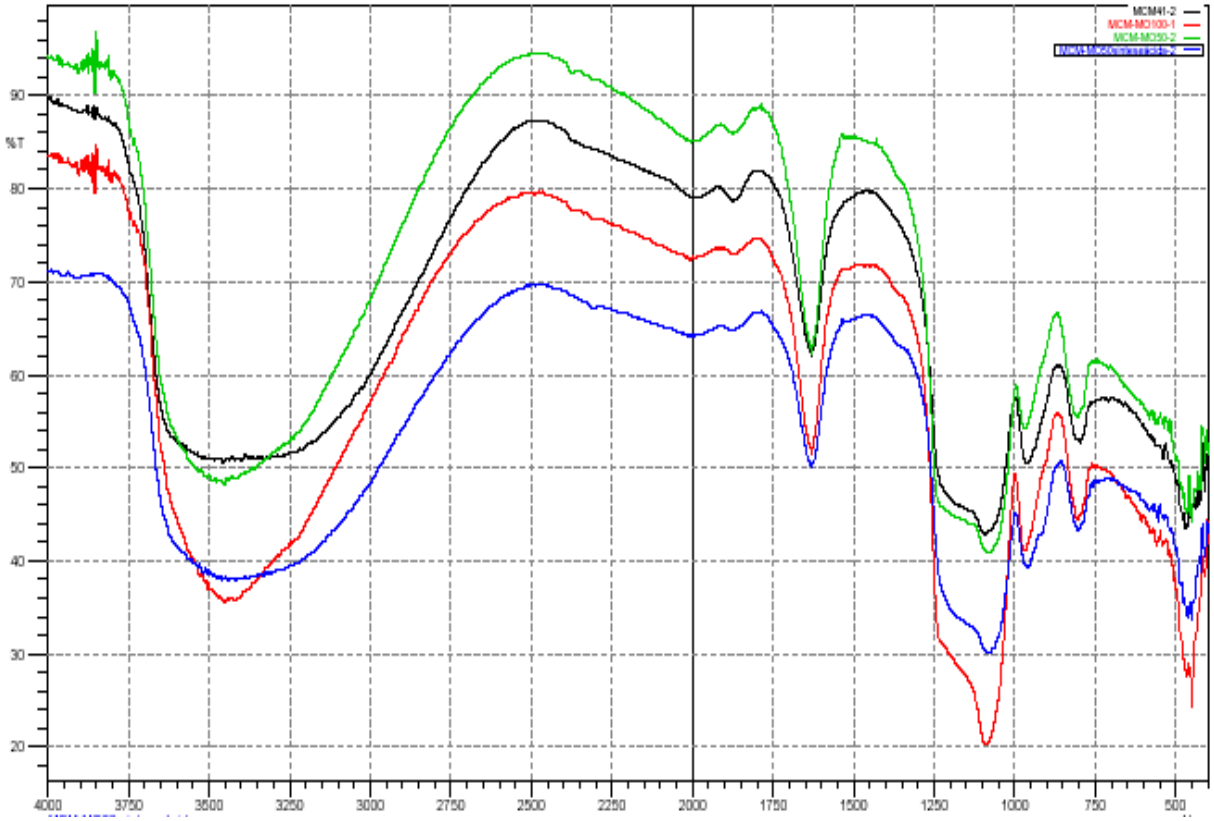

Figura 32: Espectros no infravermelho obtidos para as amostras:MCM-41 (---), Mo(50)-MCM-41 (---), Mo(100)-MCM-41(---) e Mo(50)-MCM-41 síntese ácida(---).

De acordo com os espectros obtidos da figura 32 e com a tabela 8, podemos observar, em todas as amostras, as bandas características da peneira molecular MCM-41 a deformação O-Si-O em 450 cm^{-1} e os picos entre 400-1400 cm^{-1}. Todos os picos obtidos estão de acordo com os dados da literatura. A ausência de bandas em 1490-1480 cm^{-1} e 2850-2920 cm^{-1} confirma a remoção do agente direcionador, também para todas as amostras sintetizadas.

Em todos os espectros, observamos a presença da banda em 962 cm^{-1}, que pode ser atribuída tanto à presença de grupos Si-OH como de Si-OMo; logo, esta banda, sozinha, não é capaz de assegurar a presença de molibdênio incorporado na rede da MCM-41.

A banda na região de 927 a 931 cm^{-1}, que corresponde ao estiramento da ligação Mo-O-Si, é observada em todas as amostras, na forma de um ombro na banda a 962 cm^{-1}, representando uma evidência mais direta da incorporação do Mo na estrutura da peneira molecular. Ela está mais visível na amostra Mo(50)-MCM-41 (síntese ácida) do que nas outras duas amostras, obtidas por síntese hidrotérmica.

Uma indicação indireta da incorporação do Mo é dada pela comparação entre as razões das intensidades (em transmitância) da banda em 1090 cm^{-1} (referente ao

estiramento assimétrico de ligações Si-O-Si) e da banda em 962 cm^{-1} (referente a grupamentos Si-OH, mas também sensível à presença de Mo, na forma de grupos Si-OMo). Observa-se que estas razões são mais elevadas nas amostras de maior teor de molibdênio (Si/Mo = 50), como seria de se esperar com a presença de um maior teor de Mo na estrutura da peneira molecular, que faz a transmitância diminuir em 962 cm^{-1}.

5.4 ESPECTRO DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO UV-VISÍVEL

A espectroscopia na região do ultravioleta e visível foi realizada com o objetivo de verificar se os suportes e catalisadores sintetizados são capazes de absorver luz visível, condição indispensável para alcançar o objetivo principal deste trabalho, que é desenvolver catalisadores que sejam capazes de produzir hidrogênio a partir de luz solar. A faixa do ultravioleta é abaixo de 400 nm e a do visível acima de 400 nm, até 800 nm.

5.4.1 Espectros dos suportes

Na figura 33 podemos observar o espectro de uma MCM-41 sem heteroátomo incorporado, denominada Si-MCM-41. Nota-se que esta peneira molecular absorve tanto na região do visível quanto na do ultravioleta.

Nas figuras 34 a 36 são mostrados os espectros dos suportes com diferentes teores de molibdênio, preparados por síntese hidrotérmica ou em meio ácido. Em todos os casos observa-se absorções no visível e no ultravioleta, sem diferenças notáveis, independente do teor de Mo ou do método de síntese.

Comparando-se os espectros das amostras contendo molibdênio com o da Si-MCM-41, observa-se um aumento na absorção, principalmente na faixa de 250 a 300 nm, provavelmente devido à transferência de carga de O^{2-} para Mo^{6+} (HIGASHIMOTO et al., 2005).

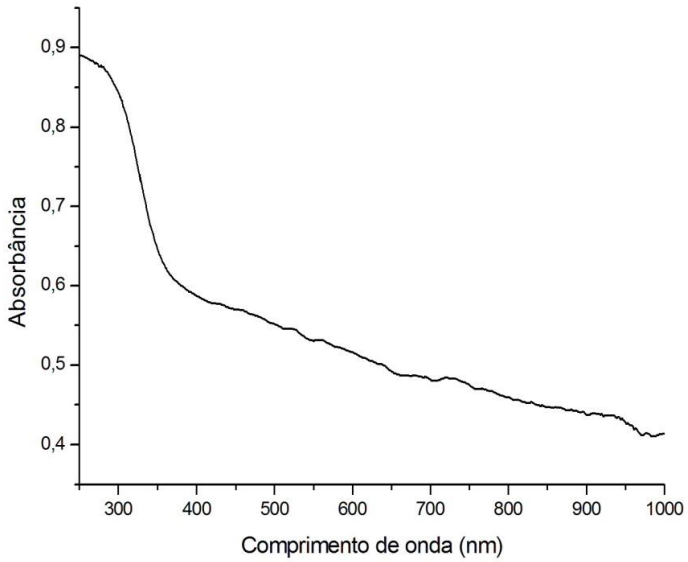

Figura 33: Espectro na região do UV-Visível da amostra Si-MCM-41

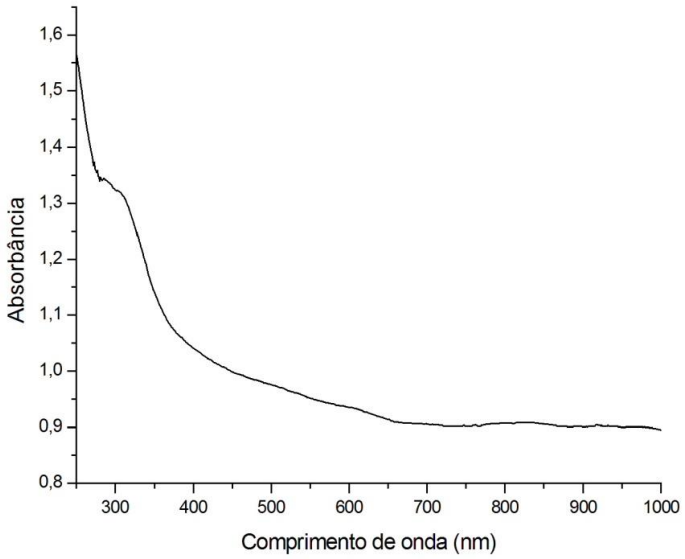

Figura 34: Espectro na região do UV-Visível para a amostra Mo(50)-MCM-41

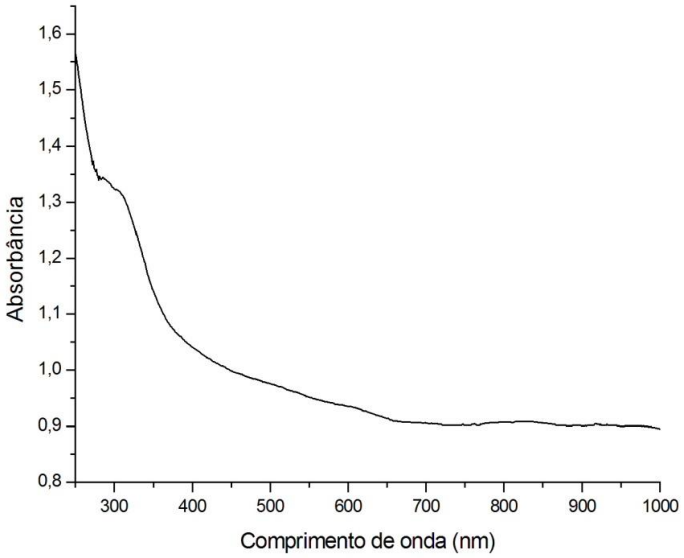

Figura 35: Espectro na região do UV-Visível para a amostra Mo(100)-MCM-41

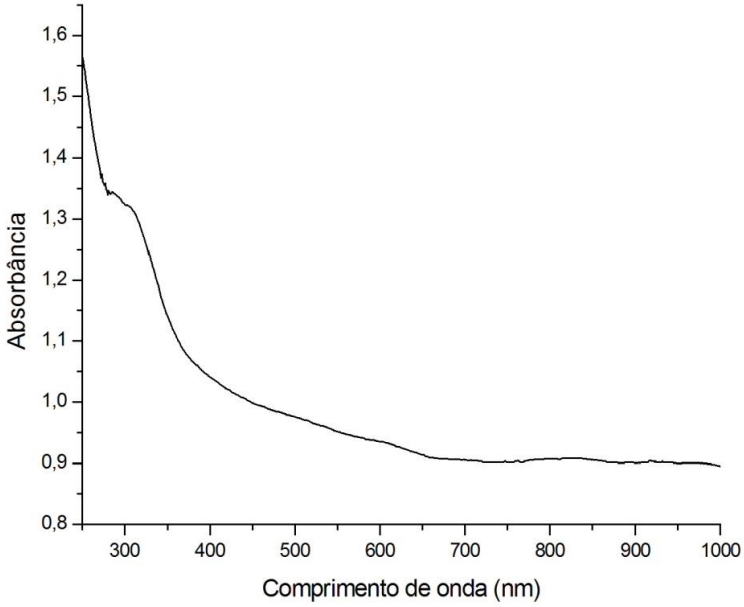

Figura 36: Espectro na região do UV-Visível para a amostra Mo(50)-MCM-41 (síntese ácida)

5.4.2 Espectros dos catalisadores

Os espectros mostrados nas figuras 37 a 40 representam a diferença entre os espectros das referidas amostras e o da peneira molecular Si-MCM-41. Esta subtração foi realizada para colocar em evidência as absorções relativas ao efeito da incorporação do molibdênio na estrutura e da presença do dióxido de titânio.

Na figura 37 observamos o espectro de uma amostra preparada depositando-se TiO_2 na superfície da Si-MCM-41. No ultravioleta observou-se algum aumento na absorção, mas, no visível, não houve praticamente absorção adicional. Com esse resultado, fica claro que o TiO_2 sozinho não é eficiente para se trabalhar na faixa do visível.

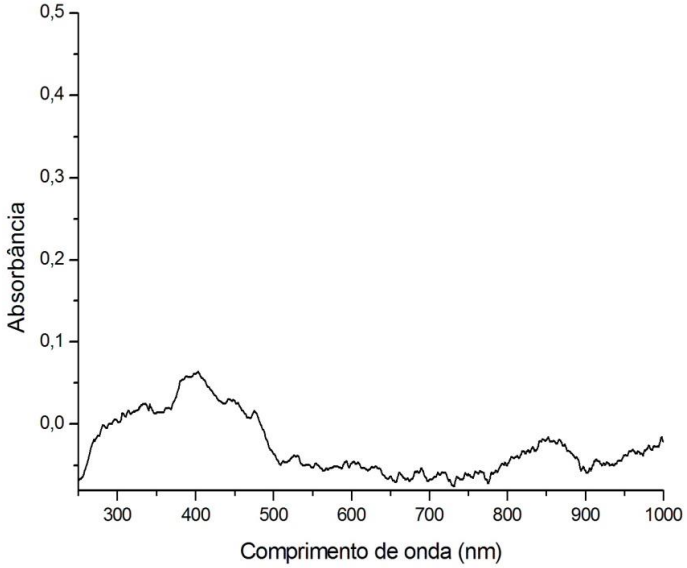

Figura 37: Espectro na região do UV-Visível da amostra TiO_2/MCM-41

As figuras 38 e 39 mostram os resultados dos catalisadores preparados a partir dos suportes obtidos por síntese hidrotérmica. Em ambas as amostras, fica claro que a incorporação do molibdênio aumentou a capacidade da peneira molecular em absorver na região do visível. Este efeito parece ser um pouco mais pronunciado no catalisador com razão Si/Mo = 100. Também foi observado, em ambos os casos, um aumento da absorção na região do ultravioleta.

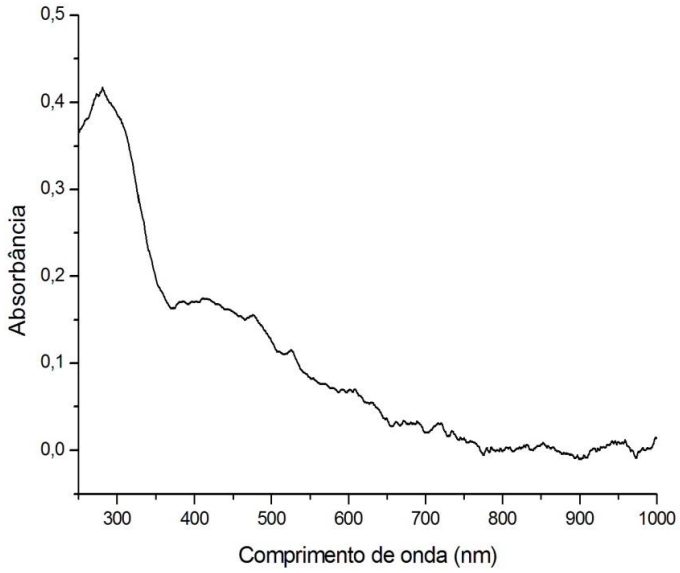

Figura 38: Espectro na região do UV-Visível da amostra TiO_2/Mo(50)-MCM-41

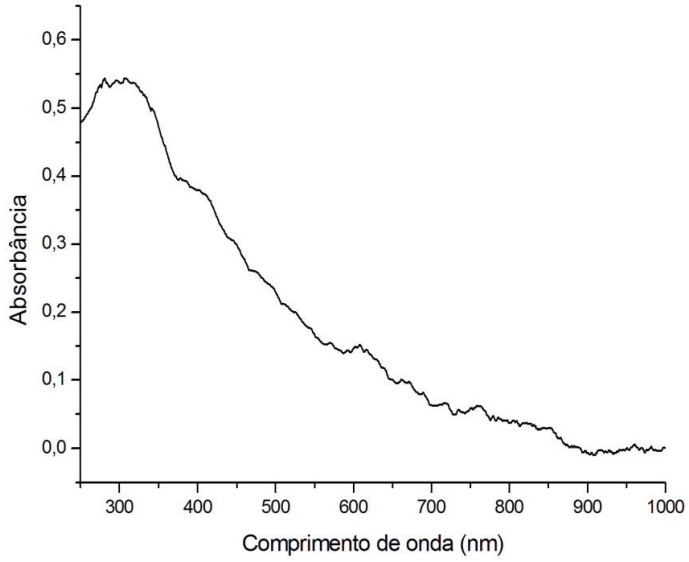

Figura 39: Espectro na região do UV-Visível da amostra TiO_2/Mo(100)-MCM-41

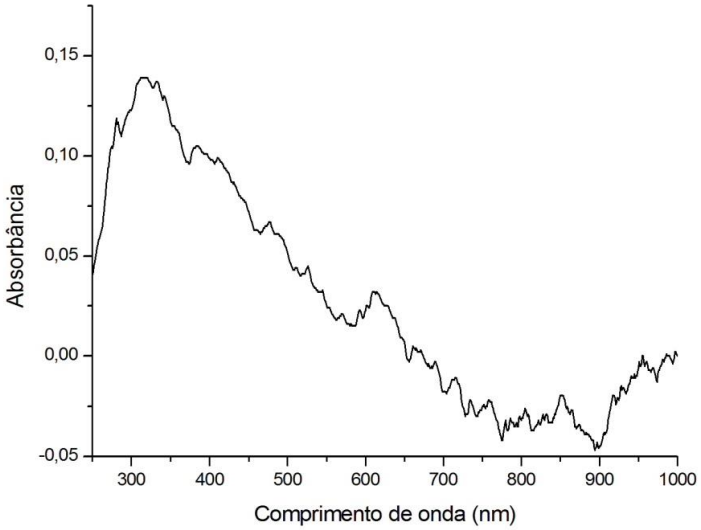

Figura 40: Espectro na região do UV-Visível da amostra TiO_2/Mo(50)-MCM-41 (síntese ácida)

Na figura 40, observa-se o resultado do catalisador preparado como suporte sintetizado em meio ácido. Nota-se que houve aumento da absorção, no visível e no ultravioleta, porém em menor grau do que o alcançado com as amostras preparadas por síntese hidrotérmica. Este resultado pode ser explicado pela estrutura menos organizada desta peneira molecular, quanto comparada com as de síntese hidrotérmica, como evidenciado pelas técnicas de DRX e fisissorção de N_2.

De modo geral, os suportes preparados com diferentes teores de molibdênio, independente da síntese adotada, absorveram no visível e no ultravioleta. A incorporação do molibdênio na estrutura da Si-MCM-41 aumentou a absorção dos suportes e dos catalisadores, tanto na região do visível quanto na do ultravioleta. Assim, demonstrou-se que estes materiais são potencialmente capazes de alcançar o objetivo deste trabalho, de desenvolver catalisadores que possam produzir hidrogênio a partir da luz solar.

5.5 TESTES CATALÍTICOS

5.5.1 Testes catalíticos com luz visível

O catalisador selecionado para os testes preliminares foi o TiO_2/Mo(50)-MCM-41 pois, segundo as técnicas de caracterização, era o de estrutura mais organizada, além de ser capaz de absorver radiação no visível. Não foi detectada a produção de hidrogênio.

No segundo teste, o etanol foi usado como agente de sacrifício, visando aumentar a produção de hidrogênio, pois é uma alternativa para remover um dos produtos da fotodecomposição, e assim deslocar o equilíbrio da reação. Esse sistema também não foi capaz de gerar hidrogênio.

A não geração de hidrogênio pode ser resultado de uma incapacidade intrínseca do catalisador testado de catalisar a reação desejada (absorção insuficiente de radiação, incapacidade de ativar o TiO_2 ou teor insuficiente de TiO_2, por exemplo), mas também poderia ser resultado de problemas no projeto do sistema reacional (potência insuficiente de irradiação ou limite de detecção do cromatógrafo, por exemplo). Para começar a investigar estas hipóteses, decidiu-se inicialmente repetir os testes substituindo a luz visível por radiação ultravioleta, que é capaz de ativar diretamente o TiO_2.

5.5.2 Testes catalíticos com luz ultravioleta

O terceiro teste, empregando TiO_2/Mo(50)-MCM-41 e água (primeiro pura, depois com etanol), foi feito com luz ultravioleta (lâmpada de “luz negra”, 26 W, 320-400 nm), e também não produziu hidrogênio.

Em função deste resultado negativo, novo teste foi realizado, nas mesmas condições, mas empregando TiO_2 comercial (P25, Degussa) puro, para identificar se o problema estava no catalisador, ou no projeto do sistema reacional. Novamente, não foi detectada a produção de hidrogênio, indicando que algum aspecto da concepção do sistema reacional deveria ser o responsável pelo problema. O primeiro a ser testado, foi a fonte de radiação.

Novo teste foi feito com uma outra lâmpada ultravioleta, com radiação de energia mais alta (UV-C, 253,7 nm) e TiO_2 P25. Também não foi observada a produção de hidrogênio. Novos testes deverão ser feitos para buscar uma fonte de radiação adequada. O principal parâmetro a ser testado a seguir é a potência de irradiação. Foi adquirida e está sendo montada uma lâmpada de vapor de mercúrio, que produz luz visível e ultravioleta, de 250 W.

Ainda com o mesmo sistema, diminui-se a vazão do gás de arraste pela metade, para verificar se algum hidrogênio porventura produzido estava diluído demais para ser detectado pelo cromatógrafo. Ainda assim, não foi observada a produção de hidrogênio. Será preciso realizar uma série de testes, diluindo progressivamente uma corrente de mistura H_2/N_2, para determinar qual é o limite de detecção do sistema utilizado para as análises dos produtos da reação.

6. CONCLUSÕES

Os resultados de caracterização textural dos suportes e catalisadores sintetizados demonstraram que o método adotado para a síntese da peneira molecular modificada isomorficamente foi adequado. A difração de raios X e a fisissorção de N_2 comprovaram a formação da estrutura desejada, com área específica e porosidade elevadas, apropriadas para um catalisador. A síntese hidrotérmica produziu materiais com estrutura mais organizada que os da síntese ácida. Os resultados de raios X também indicaram a presença do TiO_2 anatásio, o mais ativo fotoquimicamente, em todas as amostras.

Os espectros de FTIR produziram evidências indiretas de que o Mo foi efetivamente incorporado na estrutura da peneira molecular. Os testes no UV-Visível demonstraram que a introdução do Mo, independente do teor e do método de síntese, aumentou a absorção no visível e no ultravioleta, indicando que estes materiais são potencialmente capazes de alcançar o objetivo deste trabalho, de desenvolver catalisadores que possam produzir hidrogênio a partir da luz solar.

Devido à não produção de hidrogênio, mesmo com o TiO_2 comercial, por ambas as radiações, ultravioleta e a visível, conclui-se que o sistema montado para os testes de atividade catalítica não era adequado para a reação que se desejava estudar. O principal parâmetro a ser modificado é a potência de irradiação. Uma alternativa de lâmpada a ser testada é a de vapor de mercúrio, de 250 W, que apresenta uma potência muito maior do que as já usadas, e emite as duas radiações, ultravioleta e visível. A proposta é remontar o reator, colocando esta lâmpada em um poço de vidro borossilicato, que permite somente a passagem de luz visível, quando o objetivo for testar o catalisador nesta condição, ou usar um poço de quartzo, quando o objetivo for testar o catalisador com luz ultravioleta.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARMOR, J.N., *Catalysis and the hydrogen economy*. **Catalysis Letters.** v. 101, p. 131-135, 2005.

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

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. *A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates*. **J. Am. Chem. Soc.** V.114, p.1083.1992

BRUNAUER.S.;EMMETT,P.H.;TELLER,E.*Adsorption of gases in multimolecular layers*, **Journal American Chemistry Society**, v.60,p.309-315,1938.

BARRETT, .E.P.; JOYNER, L.G.; HALENDA, P.P. *The determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances.I Computations from Nitrogen Isotherms*. **Journal American Chemistry Society**, v.73, p.373-380, 1953.

BRANTON,P.J.;SING,K.S.W.;KANEMO.K.;INAGAKI,S.;FUKUSHIMA,Y.Physisorption of nitrogen by mesoporous modified. **Langmuir**,v.12,p.599-600,1996.

CRABTREE, G.W., BUCHANAN, M.V., *The hydrogen economy*. **Physics Today.** v.57, p.39-44, 2004.

CAMBLOR, M.A.; CORMA, A.; PÉREZ-PARIENTE, J., *Infrared Spectroscopic Investigation of Titanium in Zeolites. A New Assignment of the 960 cm^{-1} Band.* **J.Chem.Soc., Chem. Commun., v. 6, p. 557-559** 1993.

DAVYDOV, L.; REDDY, E.P.; FRANCE P., SMIRNIOTIS, P.G. *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, 2001.

EVERETT,D.H.Pore systems and their characteristics Studies in Surface Science and Catalysis, v.39, p.1-21,1988.

FLANIGEN,E.M.;KHATAMI,H.;SZYMANSKI,H.A.,Adv,Chem.Ser.101,(1971),p.201.

GONZALEZ-ELIPE, A.R.; MUNUERA, G.; SORIA, J. **React. Kinect. Catal. Let.** v.18 (3-4), p. 367-370, 2005.

HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W.Y.; BAHNEMANN, D.W. *Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis.* **Chem. Rev.** v. 95, p. 69-96.1995.

HOLLADAY, J.D, HU, J., KING, D.L., WANG, Y. *An overview of hydrogen production technologies*. **Catalysis Today**. v.129, pg. 244-246, 2009.

HIGASHIMOTO, S., HU, Y., TSUMURA, R., IINO, K., MATSUOKA, M., YAMASHITA, H., SHUL, Y.G., CHE, M., ANPO, M. *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, pg. 272-278, 2005.

IEA, International Energy Agency In: PROSPECTS FOR HYDROGEN AND FUEL CELLS, Paris, França. 2005.

JING, D., GUO, L. *WS_2 sensitized mesoporous TiO_2 for efficient photocatalytic hydrogen production from water under visible light irradiation*. **Catalysis Communications.** v.8, p.795-799, 2007.

JI, S.M, JUN, H., JANG, J.S., SON, H.C., BORSE, P.H., LEE, J.S. *Photocatalytic hydrogen production from natural seawater*. **J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.** v. 189, p.141-144, 2007.

JIN, Z., ZHANG, X., LI, Y., LI, S., LU, G. *5.1% Apparent quantum efficiency for stable hydrogen generation over eosin-sensitized CuO/TiO_2.* **Catalysis Communications**. v.8, p.1267-1273, 2006.

JING, D., GUO, L. *WS_2 sensitized mesoporous TiO_2 for efficient photocatalytic hydrogen production from water under visible light irradiation*. **Catalysis Communications.** v.8, p.795-799, 2006.

KRESGE, C.T., LEONOWICZ, M.E; ROTH, W.J., VARTULI, J.C.; BECK, J.S. *Ordered mesoporous molecular-sieves synyhesized by a liquid-crystal template mechanism*. **Nature**, v.359 (6397), p.710-712, 1992.

KOH,C.A.;NOONEY.R;TAHIR,S.**Catal Lett.**47,p.199,1997.

LUNAWAT, P.S., KUMAR, R., GRUPTA, N.M. *Structure Sensitivity of Nanostructured CdS/SBA-15 containing Au and Pt co-catalysts for the photocatalytic splitting of water*. **Catalysis Letters.** v.121, p.226-233, 2008.

LISEBIGLER,A.L.; LU,G.; YATES,J.T.J. *Photocatalysis on TiO_2 Surfaces: Principles Mechanisms, and, Selected Results.* ***Chem*.Rev.** v.95, p.735-758,1995.

MARQUES.F.C Dissertação de Mestrado: Utilização da Peneira Molecular TiO_2/Cr-MCM-41 Irradiada por Luz visível no Estudo da Degradação do Tiofeno em Fase Gasosa.UENF p.59-62,2005.

MONTES,A.;COSENZA,E.;GIANNETTO,G;URQUIETA,E.,MELO,R.A.DE;Gnep,N.S and Guisnet.M., **Stud.Surf.Sci.Catl**.117,1998.

MARQUES, F.C., CANELA, M.C., STUMBO, A.M., Utilização da peneira molecular TiO_2/Cr-MCM-41 irradiada por luz visível na degradação do tiofeno em fase gasosa. XX SICAT- Simpósio Ibero-Americano de Catálise, p. 1-2, 2006.

MATTHEWS, R.W. *Environment: photochemical and photocatalytic process. Degradation of organic Compounds*. In: Photechemical conversion and storage of solar energy. Kluwer Academic Publishers Netherlands, p. 427-449. 1991

MASCAREHAS, A.J.S; OLIVEIRA, E.C. PASTORE, H. *Peneiras moleculares: selecionando as moléculas por seu tamanho.* **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**. P.25-33, 2001.

MELO, M.O, SILVA, L.A. *Visible light-induced hydrogen production from glycerol aqueous solution on hybrid Pt-CdS-TiO_2 photocatalysts*. **J. Phys. Chem. P A.**v.226., pg.36-41, 2011.

MOREY,M.S.; BRYAN,J.D., SCHWARZ,S., STUCKY,G.D. *PoreSurface Functionalization of MCM-48 Mesoporous Silica with Tungsten and MolybdenumMetal Centers: Perspectives on Catalytic Peroxide Activation.* **Chem. Mater** .v.12, p. 3435-3444, 2000.

NOGUEIRA,R.;F.P; JARDIM,W.F. *Heterogeneous Photocatalysis and its Evironmental Applications*. **Quim.Nova**.v.21(1), p.69-72., 1997.

PATSOURA, A., KONDARIDES, D.I., VERYKIOS, X.E. *Photocatalytic degradation of organic polluants with simultaneous production of hydrogen*. **Catalysis Today.** v.124, p.94-102, 2007.

TESSINARI, R.T Trabalho de conclusão de curso: Utilização de Peneiras Moleculares do Tipo TiO2/ME-MCM-41 Irradiadas Por Luz Visível E Ultra-violeta No Estudo Da Degradação De H2S E Análises De Metais Lixiviados. UENF p.18-21,2008.

SHEN, S., GUO, L. *Hydrothermal synthesis, Characterization, and photocatalytic performances of Cr incorporated, and Cr and Ti co-icorporated MCM-41 as visible light photocatalysts for water splitting*. **Catalysis Today.** V.129, p. 414-420 , 2007.

SETTLE,F. Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry. **Prentice Hall: USA**, p.995,1997.

THANABODEEKIJ, N., GULARI, E., WONGKASEMJIT, S. *Highly dispersed Mo-MCM-41 produced from siatrane and molybdenum glycolate precursors and its peroxidation activity.* **Powder Technology.** V 173, p.211-216, 2007.

VARTULI, J.C., SCHMITT, K.D. KRESGE, C.T., ROTH, W.J., LEONOWICZ, M.E., MCCULLEN, S.B., HELLRING, S.D., BECK, J.S., SCHLENKER, J.L., OLSON, D.H., SHEPPARD, E.W. *Effect of surfactant silica molar ratios on the formation of mesoporous molecular sieves – inorganic mimicry of surfactant liquid-crystal phase and mechanistic implications.* **Chem. Mater.***,* v.6 (12), p.2317-2326, 1994.

WANG, D., ZOU, Z., YE, J. *A new spinel-type photocatalyst $BaCr_2O_4$ for H_2 evolution under UV and Visible light irradiation*. **Chemical Physics Letters.** V.373, p. 191-196 , 2003.

YE,J., ZOU, Z., OSHIKIRI, M., MATSUSHITA , A., SHIMODA, M., IMAI, M., SHISHIDO, T. *A novel hydrogen-envolving photocatalayst $InVO_4$ active under visible light irradiation*. **Chemical Physics Letters**. V356, p. 221-226, 2002.

XIE, C., LIU, F., YU, S., XIE, F., LI, L., ZHANG, S., YANG, J.*Catalytic cracking of polypropylene into liquid hydrocarbons over Zr and Mo modified MCM-41 mesoporous molecular sieve.* **Catalysis Communications.** V.10, pg. 79-82, 2008.

ZHANG, X., JING, D., LIU, M., GUO, L*. Efficient photocatalytic H_2 production under visible light irradiation over Ni doped $Cd_{1-x}Zn_xS$ microsphere photocatalysts*. **Catalysis Communications.** v.9, pg.1720-1724, 2008.

ZHANG, W., WANG, J., TANEV, P.T., PINNAVAIA, T.J. *Catalytic hydroxylation of benzene over transition-metal substituted hexagonal mesoporous silicas.* **Chem.Commun.**, pg. 979-980, 1996.