

## PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DA FOTÓLISE CATALÍTICA DA ÁGUA UTILIZANDO CATALISADORES DE TITÂNIO E METAL SUPPORTADOS EM MCM-41.

Rafael Manieri Pires Cardoso (PIBIC/CNPq/FA/Uem), Marcelino L. Gimenes  
(Orientador), e-mail: mlgimenes@uem.br

Universidade Estadual de Maringá/Centro de Ciência e Tecnologia /  
Departamento de Engenharia Química

**Engenharias II/Engenharia Química**

**Palavras-chave:** hidrogênio, fotocatalise, titânio

### Resumo

A fotólise catalítica da água para a produção de hidrogênio é um processo considerado muito promissor e especialmente interessante pelo seu potencial em combinar o uso de água e energia solar na produção de hidrogênio renovável. Apesar das vantagens da fotólise catalítica da água, a eficiência energética obtida ainda é baixa. Assim, faz-se necessário o desenvolvimento e o estudo de fotocatalisadores mais ativos. Neste sentido, a incorporação de agentes dopantes metálicos é uma estratégia muito eficaz para aumentar a atividade fotocatalítica. Assim, neste trabalho foram avaliados diferentes agentes dopantes metálicos (cobre, cobalto, prata e níquel) impregnados sobre um suporte mesoporoso (MCM-41) e com fase ativa ( $\text{TiO}_2$ ). A elevada atividade do catalisador  $\text{Cu-TiO}_2/\text{MCM41}$  é atribuída a baixa energia de *band gap*, disposição de Cu na superfície do catalisador e a elevada capacidade do metal em suprimir a recombinação elétron-lacuna.

### Introdução

A fotólise catalítica da água é considerada especialmente interessante pelo seu potencial em combinar o uso de água e energia solar na produção de hidrogênio renovável (RAVIKRISHNA *et al.*, 2010). A baixa eficiência da produção de hidrogênio obtida utilizando-se catalisadores de óxido de titânio deve-se a rápida recombinação elétron/lacuna no semicondutor; rápida reação reversa, levando a combinação dos produtos novamente em água (JING *et al.*, 2010). Neste contexto, o uso de metais nobres como agentes dopantes metálicos visa reduzir tais fenômenos. Neste processo, elétrons foto-excitados são transferidos a partir da banda de condução do óxido para as partículas de metais ou não metais, e as lacunas permanecem na superfície, ocorrendo assim, a separação eficiente do par elétron-lacuna. Se não ocorrer essa separação, os elétrons e lacunas formados que poderiam ser utilizados para a geração dos produtos de interesse, são perdidos

através de dissipação de energia improdutivo, prejudicando dessa forma, a atividade fotocatalítica do material. Assim, o objetivo deste trabalho foi a determinação do melhor agente dopante metálico (cobre, prata, níquel e cobalto) sobre o catalisador Ti/MCM41 frente a reação de fotólise catalítica da água.

## Materiais e métodos

Para a incorporação de  $\text{TiO}_2$  no suporte mesoporoso (MCM-41) foi utilizado o método de impregnação com refluxo do solvente e a adição de co-catalisadores sobre o suporte e fase ativa foi realizada utilizando a metodologia de impregnação úmida com excesso de solvente.

Os catalisadores sintetizados foram caracterizados por difração de raios X e espectroscopia fotoacústica. A reação de fotólise catalítica da água foi realizada em reator batelada de aço inox usando-se lâmpada UVC 18W. O catalisador foi disperso em solução de etanol em água deionizada. A produção de hidrogênio foi mensurada utilizando um cromatógrafo a gás com detector TCD.

## Resultados e Discussão

Para avaliar a estrutura dos catalisadores sintetizados, foram obtidos padrões de difração de raios X de MCM-41 pura e do catalisador com dióxido de titânio (figura 01 a).

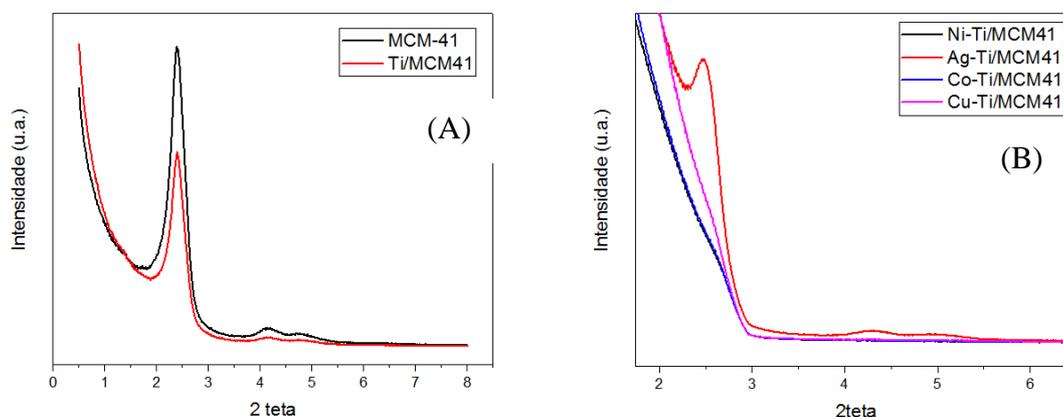


Figura 1 – Difratomogramas de DRX

A presença de sinais de difração característicos (planos [100], [110] e [200]) indica alto grau de ordenamento da estrutura. A semelhança entre os difratogramas de MCM-41 e a modificada após a incorporação de titânio (Ti/MCM41) revela que o processo de impregnação não promoveu qualquer modificação estrutural no suporte mesoporoso (Figura 1a). A adição de dopantes metálicos (Figura 1b) resultou no bloqueio dos poros do catalisador a ponto de não ser mais observado os picos característicos do suporte mesoporoso, com exceção do catalisador com prata (Ag-Ti/MCM41).

A adição de metais (Tabela 01) possibilitou a redução da energia de *band gap* para quase todos os catalisadores, quando comparados com Ti/MCM41, sendo esse efeito mais evidente no catalisador com cobre (Cu-Ti/MCM41).

Tabela 1- Energia de *band gap* dos catalisadores sintetizados

Amostra	Eg (eV)	$\lambda_{max}$
MCM-41	4,37	283,75
Ti/MCM41	3,18	389,94
Cu-Ti/MCM41	2,88	430,56
Ni-Ti/MCM41	3,14	394,90
Co-Ti/MCM41	3,11	398,71
Ag-Ti/MCM41	3,07	403,91

Inicialmente foram realizados quatro testes controles (Figura 2a): utilizando a peneira molecular (MCM-41) sem fase ativa iluminada com luz UV, um teste com catalisador e sem irradiação de luz UV (S/Luz), um teste sem catalisador e com irradiação UV (fotólise) e por fim, um teste com o catalisador Ti/MCM-41 com fase ativa e luz UV. Esses arranjos de testes reacionais foram escolhidos para demonstrar que, sem a fase ativa, não ocorre produção de hidrogênio (observado pela utilização de MCM-41- em rosa na Figura 2a). Da mesma maneira, para a produção de hidrogênio é necessário a presença de luz UV (S/Luz- em vermelho na Figura 2a) e a presença de catalisador (S/Cat – em azul na Figura 2a) para que a reação aconteça. Assim, observa-se que a produção de hidrogênio só é alcançada quando se utiliza o conjunto catalisador+luz UV+fase ativa titânio (em preto na Figura 2a).

Observando a Figura 2b, verifica-se que o uso de qualquer metal como agente dopante aumentou pronunciadamente a produção de hidrogênio. Estes agiram como aprisionador de elétrons (*trapping electrons*), reduzindo a probabilidade da recombinação elétron-lacuna (WANG *et al.*, 2015) e conseqüentemente, melhorou significativamente o rendimento do processo.

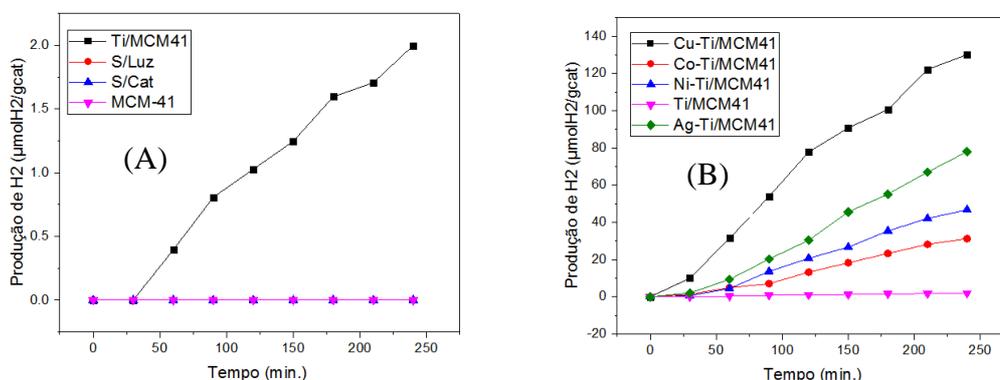


Figura 2 – Produção de hidrogênio a partir da fotólise catalítica da água (a) testes controle (b) com catalisadores.

O catalisador com cobre foi o que apresentou a menor energia de *band gap* dentre todos os catalisadores sintetizados, assim, melhor foi o aproveitamento da luz, maior foi a geração de pares elétrons/lacunas e, conseqüentemente, maior foi a atividade deste catalisador. A alta atividade de sistemas baseados em Cu-TiO<sub>2</sub> se deve também a presença de espécies reduzidas Cu<sub>2</sub>O e CuO juntamente com metal Cu puro nas reações de geração de hidrogênio. XU et al. (2010) verificaram uma elevada produção de H<sub>2</sub> devido a boa dispersão de cobre sobre a superfície do catalisador e ao estado químico do metal.

## Conclusões

Foi verificado que o emprego do catalisador Cu-Ti/MCM41 promoveu uma elevada produção de hidrogênio a partir da fotólise catalítica da água sob radiação ultravioleta com potência de 18 W. Foram considerados fatores determinantes da atividade do material a capacidade do metal de capturar elétrons, baixa energia de *band gap* e a presença de espécies reduzidas de Cu na superfície do catalisador.

## Agradecimentos

À Fundação Araucária pelo apoio financeiro.

## Referências

JING, D.; GUO, L.; ZHAO, L.; ZHANG, X.; LIU, H.; LI, M.; SHEN, S.; LIU, G.; HU, X.; ZHANG, X.; ZHANG, K.; MA, L.; GUO, P. Efficient solar hydrogen production by photocatalytic water splitting: From fundamental study to pilot demonstration. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 7087–7097, 2010.

RAVIKRISHNA, V. C.; DUBEY, N.; JOSHI, M. V.; LABHSETWAR, N. K.; JOSHI, P. N.; RAYALU, S. S. Influence of zeolitic structure on photoreduction property and hydrogen evolution reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 1911-1920, 2010.

WANG, J-J.; JING, Y. H.; OUYANG, T.; ZHANG, Q.; CHANG, C-T. Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> to energy products using Cu–TiO<sub>2</sub>/ZSM-5 and Co–TiO<sub>2</sub>/ZSM-5 under low energy irradiation. **Catalysis Communications**, v. 59, p. 69–72, 2015.

XU, S.; NG, J.; ZHANG, X.; BAI, H.; SUN, D. D. Fabrication and comparison of highly efficient Cu incorporated TiO<sub>2</sub> photocatalyst for hydrogen generation from water. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 5254-5261, 2010.