



República Federativa do Brasil  
Ministério do Desenvolvimento, Indústria  
e do Comércio Exterior  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 10 2012 011856-4 A2



(22) Data de Depósito: 18/05/2012  
(43) Data da Publicação: 15/04/2014  
(RPI 2258)

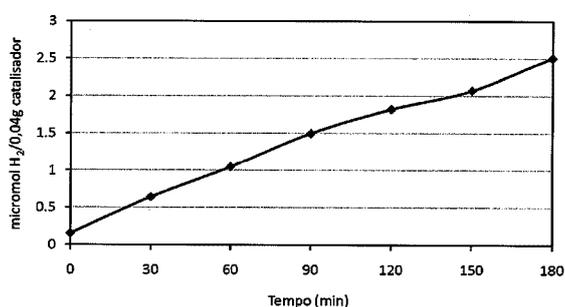
(51) Int.Cl.:  
B01J 23/06

(54) **Título:** USO DE NANOPARTÍCULAS DERIVADAS DE ORGANOCALCOGENETOSMETÁLICOS COMO CATALISADORES PARA OBTENÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DA FOTÓLISE DA ÁGUA

(73) **Titular(es):** Universidade Federal de Santa Maria

(72) **Inventor(es):** Bárbara Tirloni, Ernesto Schulz Lang, Jairton Dupont, Pedro Migowski da Silva

(57) **Resumo:** USOS DE NANOPARTIGULAS DERIVADAS DE ORGANOCALCOGENETOSMETÁLICOS COMO CATALISADORES PARA OBTENÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DA FOTÓLISE DA ÁGUA A presente invenção descreve um novo e inventivo uso para as nanopartículas derivadas de organocalcogenetosmetálicos que compreende a atuação destes como catalisadores na fotólise da água visando à obtenção de hidrogênio.



## **Relatório Descritivo de Patente de Invenção**

### USO DE NANOPARTÍCULAS DERIVADAS DE ORGANOCALCOGENETOSMETÁLICOS COMO CATALISADORES PARA OBTENÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DA FOTÓLISE DA ÁGUA

5

#### **Campo da Invenção**

A presente invenção descreve um novo e inventivo uso para as nanopartículas derivadas de organocalcogenetosmetálicos que compreende a atuação destes como catalisadores na fotólise da água visando à obtenção de hidrogênio. A presente invenção se situa no campo da Engenharia.

10

#### **Antecedentes da Invenção**

A fotólise é o processo de dissociação de moléculas orgânicas complexas por efeito da radiação electromagnética. A fotólise da água é dada pela seguinte equação química:  $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- + \text{O}_2$  e pode ser usada para a obtenção de hidrogênio, oxigênio ou energia elétrica.

15

A classe de materiais que envolvem a combinação de calcogênios e metais é bem conhecida por apresentar propriedades semicondutoras (A. P. Alivisatos et al., Ann. Rev. Biomed. Eng. vol 7 (2005) 55; R. Xie et al. In. P. Colloidal, J. Am. Chem. Soc., vol 129 (2007) 15432; M. W. DeGroot, N. J. Taylor, J. F. Corrigan, Inorg. Chem., vol 44 (2005) 5447). Os calcogenetos metálicos ou outras combinações de elementos que apresentam propriedades semicondutoras podem ser transformados em partículas menores como micro- ou nano partículas. Essas nano partículas são preparadas quimicamente (1-10 nm) e podem ser vistas como unidades que atuam de forma independente e com características totalmente diferenciadas dos materiais inorgânicos de origem. Nano partículas derivadas desses materiais apresentam um núcleo contendo o semicondutor e grupamentos orgânicos que funcionam como uma capa protetora. Tanto o núcleo inorgânico como os grupamentos que formam a capa protetora podem ser manipulados em relação ao tamanho e forma. Os

25

30

materiais semicondutores encapsulados nesses núcleos ao absorverem energia passam a apresentar propriedades relacionadas ao confinamento da energia e podem ser tratados como pontos quânticos (*quantum dots*). As variações nas propriedades dessas nano partículas estão relacionadas diretamente ao tamanho, forma e efeitos de colaborações interiores em seus orbitais HOMO e LUMO.

O estudo da atividade de nano partículas derivadas de organocalcogenetos metálicos (tamanho 1-10 nm e *band gap* em torno de 3 eV) levou a descoberta do uso destes materiais como catalisadores em processos para a geração de hidrogênio a partir da energia solar.

A presente invenção esta relacionada ao processo de uso dessas nano partículas derivadas de organocalcogenetos metálicos como foto catalisadores para geração de hidrogênio na presença de água. Os métodos industriais para a produção de hidrogênio estão essencialmente vinculados ao petróleo como matéria prima (95%). Outras metodologias como a eletrólise são utilizadas para a obtenção de hidrogênio de alta pureza, porém o custo é extremamente alto. A presente invenção apresentada consome somente energia luminosa (solar) e água. Os materiais utilizados no processo ou como catalisadores apresentam custo extremamente baixo.

A busca na literatura científica e patentária apontou alguns documentos relevantes para a presente invenção, os quais serão descritos a seguir.

O documento US 973825 descreve um processo de separação de radiação solar em radiação de onda curta dirigido a uma célula solar e radiação de onda longa dirigido para aquecer a água por eletrólise a alta temperatura. A presente invenção difere deste documento por apresentar o uso de nano partículas derivadas de organocalcogenetos metálicos para a fotólise da água visando a produção de hidrogênio.

O documento US 0,188,433 A1 descreve um método de produção de hidrogênio a partir da decomposição da água usando um reator de alta temperatura de aerossol solar que inclui óxidos específicos de metais semicondutores. A presente invenção difere dessa por ser processada em

reator de janela de quartzo, e não reator de aerossol e por usar nano partículas derivadas de organocalcogenetos metálicos ao invés de óxidos de metais.

O documento WO 00/78450 A1 descreve um método de preparo de foto catalisadores de CdS e seu uso na produção de hidrogênio por fotólise da água. O método de preparo de CdS compreende a fórmula geral  $m(a)/Cd[M(b)]S$ . O grupamento m da fórmula compreende um elemento de metal dopado e funciona como um receptor de elétrons, podendo ser selecionado do grupo Ni,Pt,Pd,Fe, Ru, Co ou um composto oxidado desses metais. M é um promotor selecionado do grupo V,Cr,Al,P,As,Sb e Pb e b representa, em fração molar, a relação  $M/(M+Cd)$ . A presente invenção difere deste documento por usar nanopartículas derivadas de organocalcogenetos metálicos como fotocatalisador e não calcogenetos metálicos, CdS.

Do que se depreende da literatura pesquisada, não foram encontrados documentos antecipando ou sugerindo os ensinamentos da presente invenção, de forma que a solução aqui proposta possui novidade e atividade inventiva frente ao estado da técnica.

### **Sumário da Invenção**

Em um aspecto, a presente invenção proporciona o uso de nanopartículas derivadas de organocalcogenetos metálicos como fotocatalisadores para geração de hidrogênio na presença de água. A principal vantagem da presente invenção é que esta consome somente energia luminosa (solar) e água. Os materiais utilizados no processo ou como catalisadores apresentam custo extremamente baixo, de forma que é economicamente vantajosa frente aos existentes no estado da técnica.

É, portanto, um objeto da presente invenção o uso de nanopartículas derivadas de organocalcogenetos metálicos na produção de hidrogênio a partir da hidrólise da água.

Em uma realização preferencial, as nanopartículas derivadas de organocalcogenetos metálicos compreende os seguintes foto catalisadores:



5 É um objeto adicional da presente invenção o uso de nanopartículas derivadas de organocalcogenetos metálicos na fotólise da água.

É um objeto adicional da presente invenção o uso de nanopartículas derivadas de organocalcogenetos metálicos na produção de hidrogênio.

Estes e outros objetos da invenção serão imediatamente valorizados  
10 pelos versados na arte e pelas empresas com interesses no segmento, e serão descritos em detalhes suficientes para sua reprodução na descrição a seguir.

### **Breve Descrição das Figuras**

**Figura 1.** Evolução de  $H_2$  ( $\mu\text{mol}$ ) obtido com 0,04 g de catalisador  
15 ( $C_{78}H_{74}Hg_8I_2N_2O_2Se_{13}$ ).

**Figura 2.** Evolução de  $H_2$  (mol  $H_2$ /mol catalisador) o composto  $C_{78}H_{74}Hg_8I_2N_2O_2Se_{13}$  como catalisador .

**Figura 3.** Evolução de  $H_2$  ( $\mu\text{mol}$ ) obtido com 0,05 g de catalisador  
( $C_{50}H_{50}Hg_4I_4N_6O_2Se_4$ ).

20 **Figura 4.** Evolução de  $H_2$  produzida (mol  $H_2$ /mol catalisador) utilizando o composto  $C_{50}H_{50}Hg_4I_4N_6O_2Se_4$  como catalisador.

**Figura 5.** Evolução de  $H_2$  ( $\mu\text{mol}$ ) obtido com 0,05 g de catalisador  
( $C_{74}H_{61}Hg_8Br_5N_4Se_{10}$ ).

**Figura 6.** Evolução de  $H_2$  (mol  $H_2$ /mol catalisador) utilizando o composto  
25  $C_{74}H_{61}Hg_8Br_5N_4Se_{10}$  como catalisador.

**Figura 7.** Evolução de  $H_2$  ( $\mu\text{mol}$ ) obtido com 0,04 g de catalisador  
( $C_{60}H_{46}Hg_4I_2N_4Se_6$ ).

**Figura 8.** Evolução de  $H_2$  (mol  $H_2$ /mol catalisador) utilizando o composto  
 $C_{60}H_{46}Hg_4I_2N_4Se_6$  como catalisador.

30

### **Descrição Detalhada da Invenção**

Os exemplos aqui mostrados têm o intuito somente de exemplificar uma das inúmeras maneiras de se realizar a invenção, contudo, sem limitar o escopo da mesma.

## 5 Fotólise

Na presente invenção a fotólise compreende foto decomposição da água utilizando diretamente a energia solar com o auxílio de semicondutores catalisadores.

### Organometálicos

10 Compostos ou complexos organometálicos são compostos que contém pelo menos uma ligação carbono-metal (C-M) sendo que, nesse contexto, o sufixo "metal" inclui os metalóides como boro, silício, e arsênio. A química organometálica pode ser vista como uma ponte entre a química orgânica e a inorgânica.

15 Os complexos organometálicos são constituídos por átomos ou íons metálicos ligados a átomos ou grupos chamados *ligantes*. Os ligantes são dispostos ao redor de um ou mais metais formando um poliedro centrado no metal.

20 Os compostos organocalcogenetos metálicos são constituídos por átomos ou íons metálicos ligados a calcogênios (contendo enxofre, selênio ou telúrio) inseridos em grupos orgânicos e, na presente invenção, se encontram na forma de nanopartículas, dando estabilidade aos compostos organometálicos aqui descritos.

## 25 **Exemplo 1. Realização Preferencial**

A invenção pode ser mais bem compreendida através dos exemplos a seguir, não limitantes.

### **Exemplos 1**

30 O experimento de fotodecomposição da água foi avaliado pelo período de 3 horas para cada experimento e acompanhado pela análise da evolução de hidrogênio. Para a realização do experimento utilizou-se um reator com janela

de quartzo, no qual se adicionou 13,43 g de trietanolamina ( $C_6H_{15}NO_3$ ) e em seguida água destilada até atingir o peso de 101 g, mistura essa considerada a solução inicial. A essa solução adicionou-se 0,040 g do catalisador com fórmula molecular  $C_{78}H_{74}Hg_8I_2N_2O_2Se_{13}$  na forma de pó e o sistema foi fechado e mantido sob sonicação e purga de Argônio por 45 minutos. Depois, coletou-se uma alíquota de 500 microlitros de gás do interior do reator, com auxílio de uma seringa analítica, e procedeu-se a análise das amostras utilizando-se um equipamento de cromatografia gasosa (marca Agilent modelo GC-System 6820). Após, a mistura foi submetida à agitação com auxílio de um agitador magnético, e foi incidindo sob a janela de quartzo um feixe de luz gerado por uma lâmpada de xenônio com potência de 150 W. A cada 30 minutos, por um período de 3 horas, foram coletadas alíquotas de 500 microlitros de gás do interior do reator e injetadas para análise de hidrogênio. A primeira análise foi considerada como o tempo zero de fotólise e nesse experimento revelou uma quantidade de 0,154 micromol de hidrogênio. Durante o experimento foram produzidas as quantidades de hidrogênio apresentadas na tabela 1 e nos diagramas das figuras 1 e 2.

Tabela 1: Avaliação do hidrogênio obtido no exemplo 1 utilizando o catalisador



| Tempo (minutos) | H <sub>2</sub> (μmol) /0,040 g do catalisador |
|-----------------|---|
| 0               | 0,154   |
| 30              | 0,640   |
| 60              | 1,049   |
| 90              | 1,496   |
| 120             | 1,820   |
| 150             | 2,070   |
| 180             | 2,505   |

### Exemplo 2

Adotando-se o procedimento do exemplo 1, adicionou-se 0,050 g do catalisador com fórmula molecular  $C_{50}H_{50}Hg_4I_4N_6O_2Se_4$  à solução inicial, procedeu-se com a purga e a sonicação. A primeira análise foi considerada

como o tempo zero de fotólise e nesse experimento revelou uma quantidade de 0,1095 micromol de hidrogênio. Durante o experimento foram produzidas as quantidades de hidrogênio apresentadas na tabela 2 e nos diagramas das figuras 3 e 4.

5

Tabela 2: Avaliação do hidrogênio obtido no exemplo 2 utilizando o catalisador



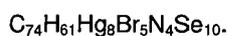
| Tempo (minutos) | H <sub>2</sub> (μmol) /0,05g do catalisador |
|-----------------|---|
| 0               | 0,1095                                      |
| 30              | 0,3060                                      |
| 60              | 0,4743                                      |
| 90              | 0,5970                                      |
| 120             | 0,7162                                      |
| 150             | 0,8391                                      |
| 180             | 0,9661                                      |

### Exemplo 3

10 Adotando-se o procedimento do exemplo 1, adicionou-se 0,050 g do catalisador com fórmula molecular  $\text{C}_{74}\text{H}_{61}\text{Hg}_8\text{Br}_5\text{N}_4\text{Se}_{10}$  à solução inicial, procedeu-se com a purga e a sonicação. A primeira análise foi considerada como o tempo zero de fotólise e nesse experimento revelou uma quantidade de 0,1095 micromol de hidrogênio. Durante o experimento foram produzidas as

15 quantidades de hidrogênio apresentadas na tabela 3 e nos diagramas das figuras 5 e 6.

Tabela 3: Avaliação do hidrogênio obtido no exemplo 3 utilizando o catalisador



| Tempo (minutos) | H <sub>2</sub> (μmol) /0,05g do catalisador |
|-----------------|---|
| 0               | 0,072                                       |
| 30              | 0,184                                       |
| 60              | 0,266                                       |
| 90              | 0,336                                       |
| 120             | 0,419                                       |
| 150             | 0,493                                       |

|     |       |
|-----|-------|
| 180 | 0,550 |
|-----|-------|

#### Exemplo 4

Adotando-se o procedimento do exemplo 1, adicionou-se 0,050 g do catalisador com fórmula molecular  $C_{60}H_{46}Hg_4I_2N_4Se_6$  à solução inicial, procedeu-se com a purga e a sonicação. A primeira análise foi considerada como o tempo zero de fotólise e nesse experimento revelou uma quantidade de 0,321 micromol de hidrogênio. Durante o experimento foram produzidas as quantidades de hidrogênio apresentadas na tabela 4 e nos diagramas das figuras 7 e 8.

10

Tabela 4: Avaliação do hidrogênio obtido no exemplo 4 utilizando o catalisador



| Tempo (minutos) | H <sub>2</sub> (μmol) /0,05g do catalisador |
|-----------------|---|
| 0               | 0,321                                       |
| 30              | 0,969                                       |
| 60              | 1,179                                       |
| 90              | 1,257                                       |
| 120             | 1,320                                       |
| 150             | 1,373                                       |
| 180             | 1,418                                       |

Os versados na arte valorizarão os conhecimentos aqui apresentados e poderão reproduzir a invenção nas modalidades apresentadas e em outras variantes, abrangidos no escopo das reivindicações anexas.

15

**Reivindicações****USOS DE NANOPARTÍCULAS DERIVADAS DE  
ORGANOCALCOGENETOS METÁLICOS COMO CATALISADORES PARA  
OBTENÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DA FOTÓLISE DA ÁGUA**

5

1. Uso de nanopartículas derivadas de organocalcogenetos metálicos caracterizado por serem utilizadas na produção de hidrogênio a partir da hidrólise da água.

10

2. Uso, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por compreender pelo menos um dos seguintes fotocatalisadores:

a)  $C_{78}H_{74}Hg_8I_2N_2O_2Se_{13}$ ;

b)  $C_{50}H_{50}Hg_4I_4N_6O_2Se_4$ ;

c)  $C_{74}H_{61}Hg_8Br_5N_4Se_{10}$ ;

d)  $C_{60}H_{46}Hg_4I_2N_4Se_6$ .

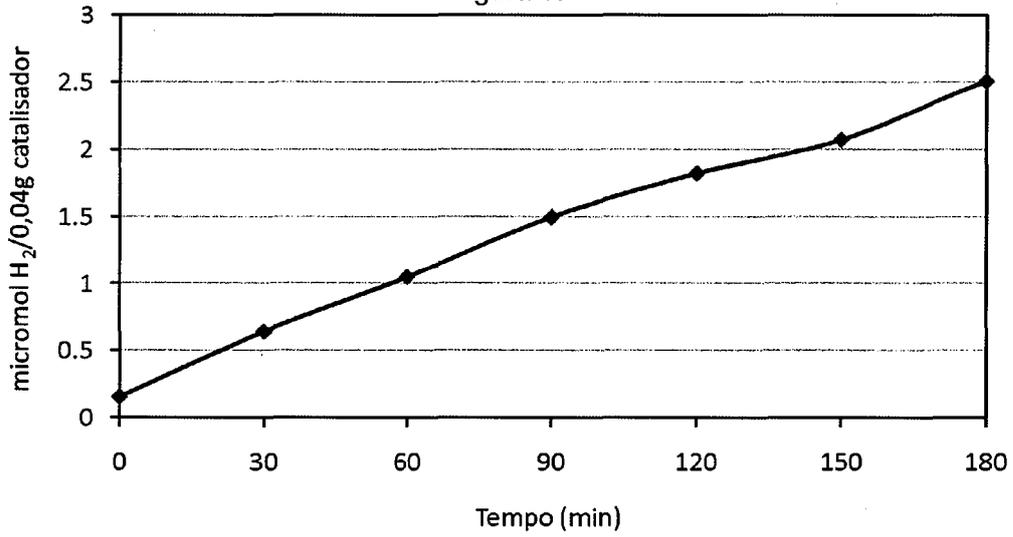
15

3. Uso de nanopartículas derivadas de organocalcogenetos metálicos caracterizado por serem utilizadas na fotólise da água.

4. Uso de nanopartículas derivadas de organocalcogenetos metálicos caracterizado por serem utilizadas na produção de hidrogênio.

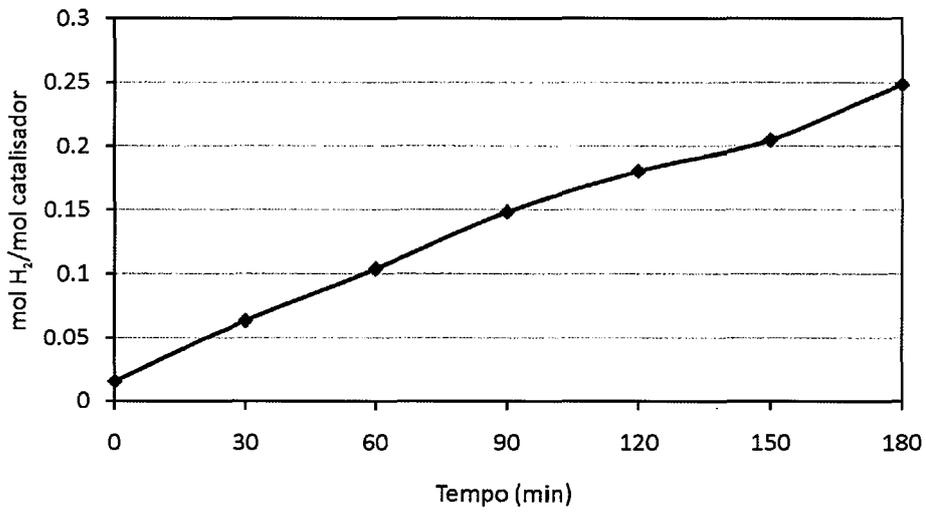
**FIGURAS**

Figura 1:



5

Figura 2:



10

15

Figura 3:

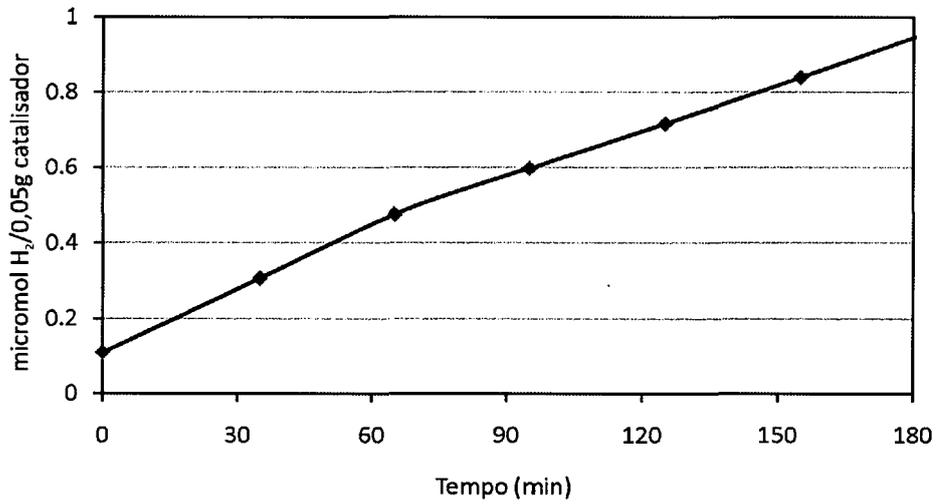
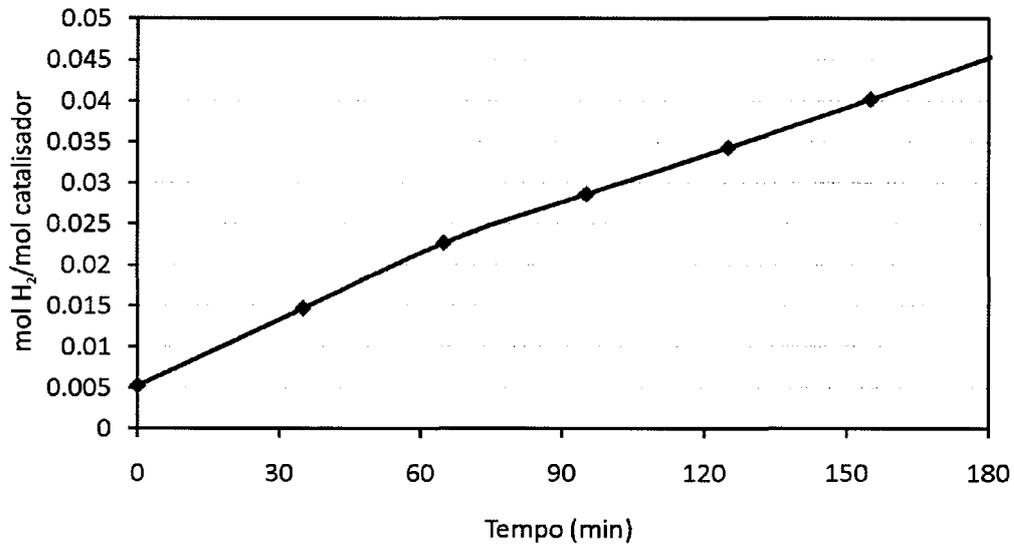


Figura 4:



5

10

15

Figura 5:

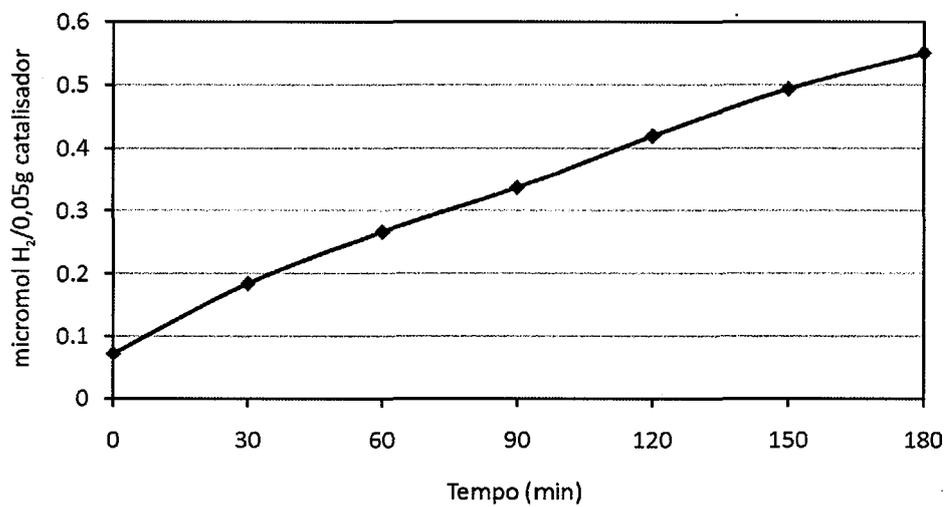
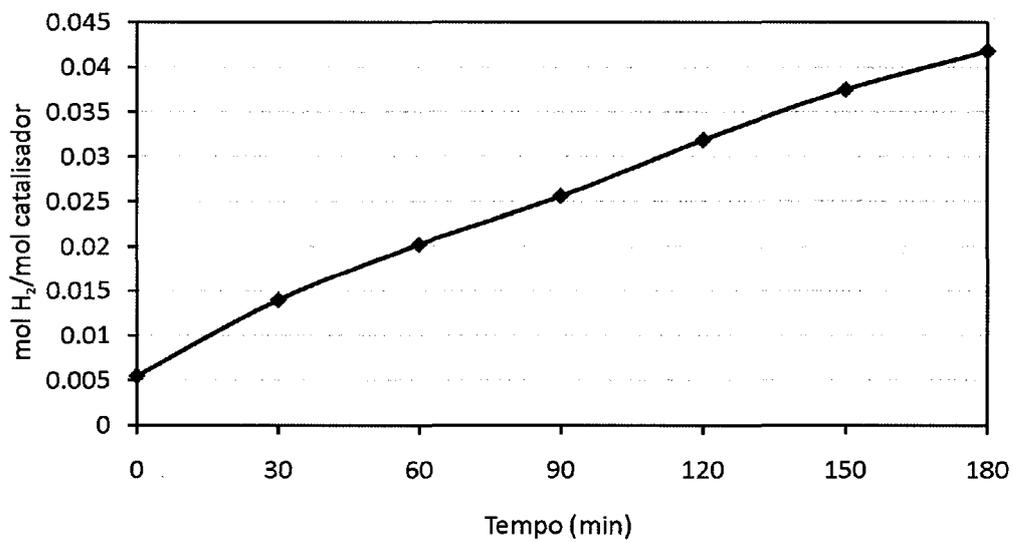


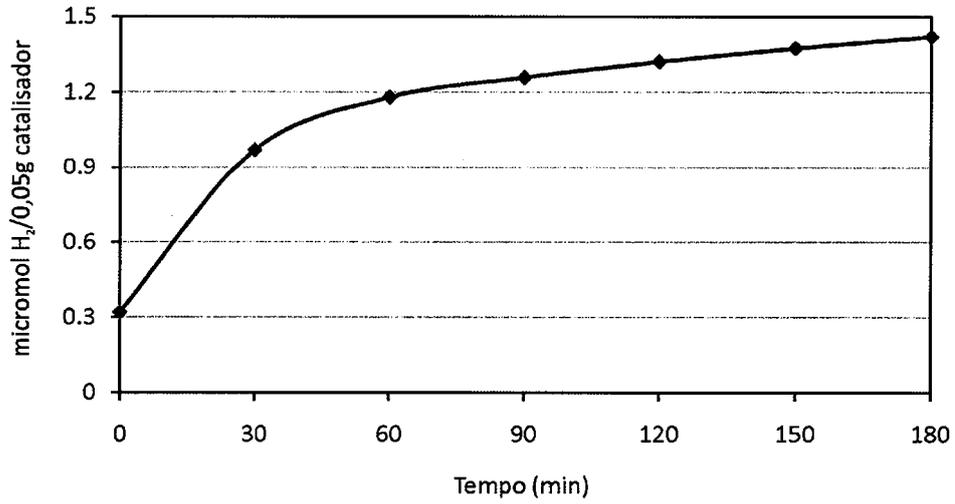
Figura 6:



5

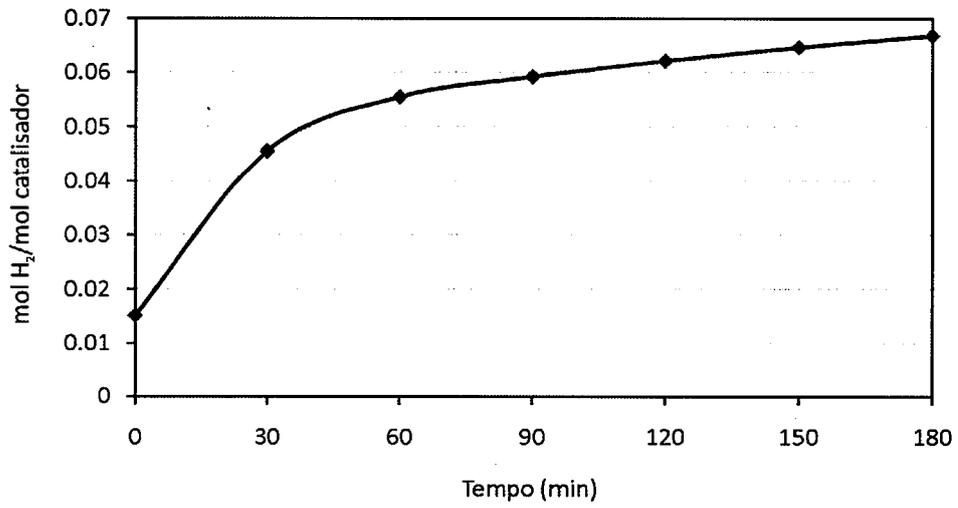
10

Figura 7:



5

Figura 8:



**Resumo**

**USOS DE NANOPARTÍCULAS DERIVADAS DE  
ORGANOCALCOGENETOSMETÁLICOS COMO CATALISADORES PARA  
OBTENÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DA FOTÓLISE DA ÁGUA**

5

A presente invenção descreve um novo e inventivo uso para as nanopartículas derivadas de organocalcogenetosmetálicos que compreende a atuação destes como catalisadores na fotólise da água visando à obtenção de hidrogênio.