



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA**

INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

Dissertação de Mestrado

PAULA APARECIDA LIMA LOPES

**APROVEITAMENTO DE RADIAÇÃO SOLAR NA GERAÇÃO  
DE HIDROGÊNIO EMPREGANDO FOTOCATALISADORES  
DO TIPO CdS, ZnS e Cd<sub>(1-x)</sub>Zn<sub>x</sub>S**

Salvador

2014

PAULA APARECIDA LIMA LOPES

**APROVEITAMENTO DE RADIAÇÃO SOLAR NA GERAÇÃO  
DE HIDROGÊNIO EMPREGANDO FOTOCATALISADORES  
DO TIPO CdS, ZnS e Cd<sub>(1-x)</sub>Zn<sub>x</sub>S**

Orientadora: Professora Dra. Luciana Almeida da Silva

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química.

Sistema de Bibliotecas - UFBA

Lopes, Paula Aparecida Lima .

Aproveitamento de radiação solar na geração de hidrogênio empregando fotocatalisadores do tipo CdS, ZnS e  $Cd_{(1-x)}Zn_xS$  / Paula Aparecida Lima Lopes. - 2014.

84f. : il.

Orientador: Profª. Drª. Luciana Almeida da Silva

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, Salvador, 2014.

1. Hidrogênio. 2. Glicerina. 3. Fotocatálise. 4. Sonoquímica. I. Silva, Luciana Almeida da. II. Universidade Federal da Bahia. Instituto de Química. III. Título.

CDD – 546

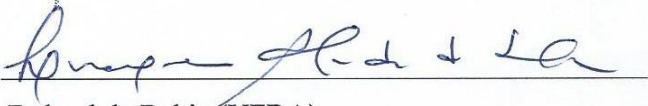
CDU – 546.221.154


TERMO DE APROVAÇÃO

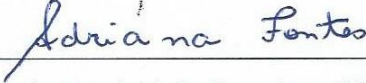
PAULA APARECIDA LIMA LOPES

Aproveitamento da radiação solar na geração de hidrogênio empregando fotocatalisadores do tipo CdS, ZnS e  $Cd_{(1-x)}Zn_xS$

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química, Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Profa. Dra. Luciana Almeida da Silva   
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)  
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Artur José Santos Mascarenhas   
Doutorado em Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)  
Universidade Federal da Bahia

Profa. Dra. Adriana Fontes   
Doutorado em Física, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)  
Universidade Federal de Pernambuco

Salvador, 07 de julho de 2014

Dedico este trabalho a Deus, à minha família e em especial a meu amor amigo fiel companheiro de muitos anos, Renato Neves.

Tudo pode ser  
Se quiser será  
O sonho sempre vem,  
Pra quem sonhar.

Tudo pode ser  
Só basta acreditar  
Tudo que tiver que ser, será.

Tudo que eu fizer  
Eu vou tentar melhor do que já fiz  
Esteja o meu destino, onde estiver  
Eu vou buscar a sorte e ser feliz

Tudo que eu quiser, o cara lá de cima vai me dar  
Me dar toda coragem que puder  
E não me faltem forças pra lutar.....

*Compositor: Michael Sullivan*

# Agradecimentos

Nunca deixei de agradecer. Agradeço tudo àquilo que me fazem, seja bem ou não.

Sou imensamente grata a Deus pela minha vida, amo viver, pois para mim a vida é um presente de Deus. Agradeço às pessoas que eu mais amo neste mundo, meus pais, Edetino Vieira Lopes e Rita Lima Lopes, que nunca tiveram a oportunidade de sequer estudar a primeira série do ensino primário, mas são meus mestres eternos e com certeza me ensinaram o que há de mais importante nessa vida. Agradeço aos meus irmãos, sobrinhos e cunhados e cunhadas por todo carinho.

Agradeço a minha professora orientadora Dr<sup>a</sup>. Luciana Almeida da Silva por toda confiança em mim, em meu trabalho, pela orientação, ensinamentos e palavras que incentivaram ainda mais em prosseguir acreditando em mim mesma.

Aos professores e amigos do LPQ com quem aprendi muito. A seu Dorisvaldo por ter me ensinado muito sobre o CG. E aos amigos que eu sei que torceram por mim, principalmente Tuany e sua família.

Agradeço aos amigos do LabCat e aos professores Heloysa e Artur pela disponibilização dos equipamentos de EDX e DRS. Ao LAMUME-IF pelas imagens de MEV. Ao departamento de Química Inorgânica – IQ/UFBA e Vilberto pelos DRX.

# Resumo

Energia e Ambiente ocupam posições de destaque dentre os grandes desafios da humanidade e a produção de hidrogênio a partir da reforma foto-induzida de solução aquosa de glicerol é uma investigação de grande interesse científico e importância para a sociedade e o meio ambiente, pelo fato de gerar energia limpa a partir de fontes renováveis e com baixo custo. Neste sentido, o presente trabalho propõe desenvolver semicondutores do tipo sulfetos metálicos e soluções sólidas do tipo  $Cd_{(1-x)}Zn_xS$  capazes de absorver luz visível e assim conduzir a reação de decomposição da água e glicerol levando à produção de hidrogênio assistida por um simulador de luz solar. Para tanto, foi desenvolvido um método sonoquímico de síntese de nanopartículas dos sulfetos com diferentes proporções Cd:Zn:S nas soluções de partida. As análises de difração de raios X confirmaram a obtenção das fases dos sulfetos puros e soluções sólidas. As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura revelam diferentes morfologias a depender do teor de zinco nas soluções sólidas e a formação de nanoesferas de CdS puro em fase hexagonal. Os materiais ainda foram caracterizados por EDX, DRS e análise textural por adsorção de  $N_2$ . A avaliação da atividade fotocatalítica na produção de hidrogênio revelou que todas as amostras contendo Cd em sua composição foram ativas, com exceção da amostra S8 (Cd:S 1:8). O fotocatalisador que apresentou melhor atividade foi a solução sólida obtida com a proporção 1:8:4 (Cd:Zn:S), com uma taxa de produção de hidrogênio de  $239 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ . Os resultados demonstraram que a introdução de zinco na matriz wurtzita de CdS aumenta a atividade fotocatalítica e a estabilidade do fotocatalisador em meio aquoso.

**Palavras-Chave:** Hidrogênio, glicerol, fotocatalise, sulfetos metálicos, luz visível, luz solar.



# Abstract

Energy and Environment are ones of the great challenges of humanity and the production of hydrogen from photo-induced reforming of glycerol aqueous solution is an investigation of great scientific interest and important for the society and the environment. This process can generate clean energy from renewable sources with low cost. In this sense, the present work proposes to develop semiconductors, metal sulfide type and solid solutions type,  $\text{Cd}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{S}$ , able to absorb visible light and decompose water and glycerol leading to hydrogen production assisted by a simulator sunlight. Thus, it was developed a sonochemical method to synthesize semiconductor nanoparticles with different Cd:Zn:S ratios in starting solutions. X-ray diffraction analysis confirmed the formation of pure sulfides and solid solutions phases. The micrographs obtained by scanning electron microscopy reveal different morphologies depending on the zinc content in the solid solutions and the formation of CdS nano-spheres in hexagonal pure phase. The materials were also characterized by EDX, DRS and textural analysis by  $\text{N}_2$  adsorption. The assessment of photocatalytic activity in hydrogen production showed that all samples containing Cd were active with respect to hydrogen production, exception S8 sample (Cd:S 1:8). The photocatalyst that showed the best activity was the solid solution obtained with the ratio 1:8:4 (Cd:Zn:S), with a hydrogen production rate of  $239 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ . The results demonstrated that the introduction of zinc in CdS wurtzite matrix increases the photocatalytic activity and stability of the photocatalyst in aqueous medium.

**Key words:** Hydrogen, glycerol, photocatalysis, metal sulfide, visible light, sunlight.

# Lista de Figuras

Figura 1: Diferentes fontes para a produção de hidrogênio .....	15
Figura 2: Principais usos do Hidrogênio.....	18
Figura 3: Tragédia do dirigível Hindenburg, Nova York, 1937.....	19
Figura 4: Os quatro pilares básicos de grande impacto para o desenvolvimento da fotocatalise heterogênea [31]. .....	21
Figura 5: As energias relativas das bandas ocupadas e vazias em (a) um isolante, (b) de um metal no qual a banda inferior é somente parcialmente ocupada, (c) um metal em que as bandas ocupada e vazia se sobrepõem, e (d) um semiconductor.23	
Figura 6: Posições de bandas de vários semicondutores em contato com uma solução aquosa de pH 1 e suas respectivas energias de band gap. A escala de energia é indicada em volts, usando o eletrodo normal de hidrogênio (NHE) como referência [5]. .....	24
Figura 7: Representação esquemática das etapas preliminares do mecanismo fotoeletroquímico em fotocatalise heterogênea.....	25
Figura 8: Representação esquemática da decomposição fotocatalítica da água sobre uma partícula de semiconductor associada à nanopartícula de metal [5]. .....	29
Figura 9: Princípio de funcionamento de uma célula fotoeletroquímica que gera hidrogênio através da foto-decomposição da água.....	30
Figura 10: Estruturas cristalinas do CdS. ....	34
Figura 11: : Estruturas do ZnS: A) Blenda de Zinco e B) Wurtzita. ....	35
Figura 12: Sistema típico utilizado para produzir ultrassom usado na síntese sonoquímica [57]. .....	37
Figura 13: Ilustração das etapas de Síntese do CdS pelo método Sonoquímico: A) mistura 01, B) Sonda ultrassônica, C) Formação do precipitado amarelo e D) Precipitado amarelo obtido após centrifugação e lavagem. ....	43
Figura 14: Fluxograma da Síntese de CdS pelo método sonoquímico. ....	44
Figura 15: ZnS obtido pelo método sonoquímico .....	45
Figura 16: Solução sólida CdZnS, obtida pelo método de precipitação assistida por ultrassom.....	46
Figura 17: Mistura confinada no reator sob irradiação visível. ....	51
Figura 18: Difratoograma de raios X das amostras (S1 a S8) de CdS em diferentes proporções comparadas a padrões ICSD para as fases CdS wurtzita (PDF # 01-075-1545-41-1049); CdS cúbico (PDF # 01-089-0440 10-454) e CdO (PDF # 01-073-2245-5-640).....	54
Figura 19: Difratoogramas de raios X das amostras Z2 e Z4 comparadas aos padrões ICSD para a fase ZnS hexagonal (PDF#01-072-016212-688);ZnO (PDF#01-076-0704 36-1451);ZnS cúbico (PDF#01-072-4841 80-20); $\epsilon$ -Zn(OH) <sub>2</sub> (PDF#01-089-0138 38-385); $\gamma$ -Zn(OH) <sub>2</sub> (PDF#01-071-2215).....	56
Figura 20: Difratoogramas de raios X das amostras SZ1 a SZ8 comparadas aos padrões ICSD para a fase ZnS hexagonal (PDF#01-072-016212-688); CdS wurtzita (PDF # 01-075-1545-41-1049); $\gamma$ -Cd(OH) <sub>2</sub> (PDF#01-088-1594 40-760); $\beta$ -Cd(OH) <sub>2</sub> (PDF#01-073-0969); $\epsilon$ -Zn(OH) <sub>2</sub> (PDF#01-089-0138 38-385); $\gamma$ -Zn(OH) <sub>2</sub> (PDF#01-071-2215). ....	58
Figura 21: Difratoogramas das amostras Z2 e S2 comparadas ao deslocamento dos ângulos nas amostras SZ1 a SZ8. ....	59
Figura 22: Espectros UV-Vis das amostras de CdS.....	62
Figura 23: Espectros UV-Vis das amostras de ZnS (Z2 e Z4) obtidas por método sonoquímico comparadas a ZnS obtido por métodos convencionais .....	63

Figura 24: Espectro UV-Vis das amostras de CdS , ZnS e das soluções sólidas. ...	64
Figura 25: Determinação da energia de band gap da amostra S1 pelo método geométrico. ....	65
Figura 26: Imagens de MEV das amostras: A) S1, B) S2, C) S4, D) S6 e E) S8 ....	67
Figura 27: Imagens MEV das amostra: A) Z2 e B) Z4.....	68
Figura 28: Imagens MEV das amostras: A) SZ1; B) SZ2; C) SZ4 e D) SZ8. ....	68
Figura 29: Isoterma de adsorção-desorção de N2 a 77 K das amostras S1 a S8...	70
Figura 30: Isoterma de adsorção-desorção de N2 a 77 K das amostras Z2 e Z4. ..	71
Figura 31: Isoterma de adsorção-desorção de N2 a 77 K das amostras SZ a SZ8.	72
Figura 32: Curva cinética de produção de hidrogênio em função do tempo de irradiação para os fotocatalisadores de CdS (amostras S1 a S8). ....	74
Figura 33: Curva cinética de produção de hidrogênio em função do tempo de irradiação para os fotocatalisadores do tipo solução sólida (amostras SZ1 a SZ8). ....	75
Figura 34: Correlação entre o teor de zinco incorporado na solução sólida e a taxa de produção de hidrogênio.....	76

# Lista de Tabelas

Tabela 1: Algumas propriedades físicas do H <sub>2</sub> .....	18
Tabela 2: Propriedades físicas do Hidrogênio comparadas as do metano e gasolina.....	20
Tabela 3: Evolução de hidrogênio obtidos a partir do fotoreforma de glicerol assistida por luz visível e UV [19].....	32
Tabela 4: Reagentes utilizados na síntese dos fotocatalisadores.....	41
Tabela 5: Reagentes utilizados nas reações fotocatalíticas.....	41
Tabela 6: Razões molares Cd:S nas soluções de partida para a síntese de CdS. .	42
Tabela 7: Razões molares Zn:S nas soluções de partida para síntese de ZnS. ....	45
Tabela 8: Razões molares Cd:Zn:S nas soluções de partida para síntese de Cd <sub>(1-x)</sub> Zn <sub>x</sub> S. ....	46
Tabela 9: Condições do método cromatográfico para análise de hidrogênio.....	52
Tabela 10: Tamanho de cristalito calculado por DRX (nm) das amostras de CdS. .	55
Tabela 11: Composição estimada pela análise de EDX (m/m%) e massa nominal das amostras sintetizadas.....	61
Tabela 12: Estequiometria das amostras S1 a SZ8. ....	61
Tabela 13: Energia de <i>band gap</i> das amostras sintetizadas calculada pelo método geométrico comparadas aos valores teóricos. ....	66
Tabela 14: Propriedades texturais das amostras de CdS (S1 a S8). ....	71
Tabela 15: Propriedades texturais das amostras de Cd <sub>(1-x)</sub> Zn <sub>x</sub> S (SZ1 a SZ8).....	73
Tabela 16: Taxas de produção de H <sub>2</sub> em solução aquosa de glicerol das diferentes amostras de fotocatalisadores. ....	76
Tabela 17: Comparação da produção de H <sub>2</sub> (μmol.g <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> ) entre diferentes sistemas fotocatalíticos irradiado por luz visível.....	77

# Sumário

1. INTRODUÇÃO .....	14
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
2.1. O Hidrogênio .....	17
2.2. Fotocatálise Heterogênea.....	20
2.3. Semicondutores Fotocatalíticos .....	22
2.4. Fotólise da Água .....	27
2.5. Reforma Fotocatalítica do Glicerol.....	31
2.6. Sulfeto de Cádmio / Sulfeto de Zinco.....	33
2.7. Método Sonoquímico.....	36
3. OBJETIVOS.....	39
3.1. Objetivo Geral.....	39
3.2. Objetivos Específicos.....	39
4. METODOLOGIA.....	40
4.1. Síntese dos Materiais.....	41
4.1.1 Reagentes .....	41
4.1.2 Síntese de CdS pelo Método Sonoquímico.....	42
4.1.3 Síntese de ZnS pelo método sonoquímico .....	44
4.1.4 Síntese das soluções sólidas $Cd_{(1-x)}Zn_xS$ .....	45
4.2. Caracterização dos Materiais .....	46
4.2.1 Espectroscopia de Refletância Difusa no UV-Vis (DRS).....	46
4.2.2 Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDX) .....	47
4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	47
4.2.4 Difratomia de Raios X (DRX).....	49
4.2.5 Análise Textural por Adsorção de $N_2$ .....	50
4.2.6 Teste Fotocatalítico .....	50
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	53
5.1. Difratomia de Raios X (DRX).....	53
5.2. Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDX) .....	60
5.3. Espectroscopia de Refletância Difusa UV-Vis (DRS).....	62
5.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	66
5.5. Isoterma de Adsorção-Dessorção de $N_2$ .....	69
5.6. Teste Fotocatalítico.....	73
6. CONCLUSÃO .....	79
7. REFERÊNCIAS .....	81

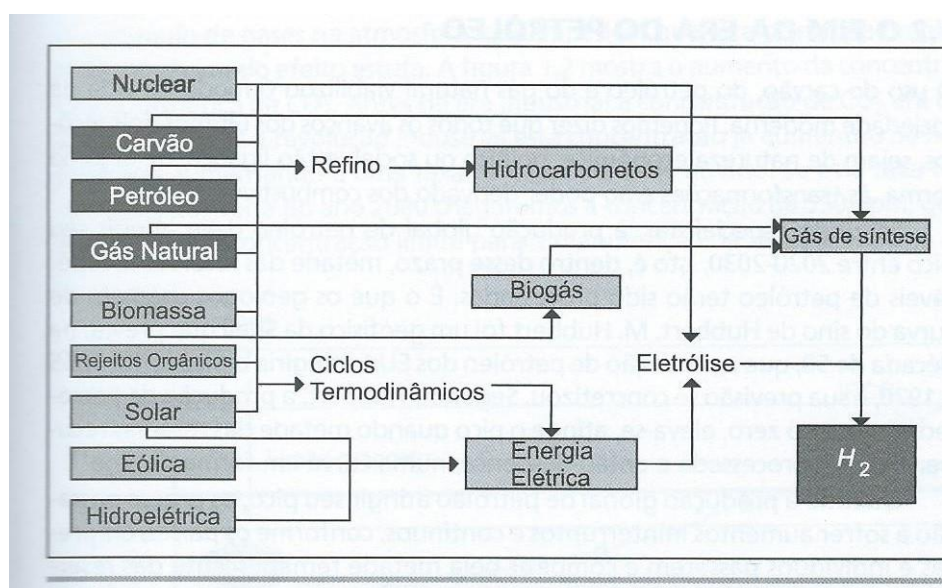
# 1. INTRODUÇÃO

Energia e Ambiente ocupam posições de destaque dentre os grandes desafios da humanidade. Em 2013, Energia e Sustentabilidade foi o tema central do Fórum Mundial de Ciências (Science for a Global Development), onde foi ratificado que o crescimento atual da demanda energética é significativo e não poderá ser suprido apenas pelas atuais fontes, em especial os combustíveis fósseis (petróleo, carvão e gás natural) que representam atualmente mais de 81% da matriz energética mundial e que nos próximos 40 anos essa demanda pode atingir cerca de 40-45 TW [1]. Com este cenário, a sustentabilidade ambiental requer cada vez mais um aumento da participação de fontes de energia limpas e renováveis. A queima de petróleo, carvão e gás natural têm contribuído fortemente com o crescimento das concentrações de dióxido de carbono na atmosfera refletindo de forma danosa no clima do planeta. Por isso, muitos dos problemas ambientais dependem diretamente da forma como a energia é produzida e/ou usada [2].

Segundo Sousa [3], especialistas afirmam que a produção global de petróleo deve atingir seu pico entre 2020-2030, ou seja, metade das reservas recuperáveis de petróleo já terá sido processada. E quando isso ocorrer, caso a sociedade não esteja preparada, deverá recorrer a combustíveis ainda mais impuros, como o óleo pesado, carvão e a areia de alcatrão. E isto representaria um aumento nas emissões de CO<sub>2</sub> e conseqüente agravamento do efeito estufa. Neste cenário, a sustentabilidade ambiental requer que as fontes sejam limpas e de baixo custo. Há, no entanto, a necessidade de incremento da produção de energia através de outras fontes, como: biomassa, fissão e fusão nuclear, hidroelétrica, geotérmica, eólica e, especialmente, solar.

A luz solar, composta por cerca de 43% de luz visível, é o agente mais promissor como fonte de energia, pois sabe-se que a Terra recebe em sua superfície  $3 \times 10^{24}$  J por ano e que a demanda humana é cerca de  $3 \times 10^{20}$  J/ano, o que corresponde a 0,01% do total de energia solar que atinge a superfície da terra. A reação fotossintética nas plantas verdes fixa apenas cerca de 0,1% da energia solar como energia química. Isso torna evidente que a quantidade total de energia solar é suficiente para manter a vida moderna [4].

Devido a vários fatores, o hidrogênio é apontado como o mais promissor vetor energético do futuro e vem cada vez mais sendo foco de pesquisas [4-9]. É o elemento mais abundante do universo (75% de sua massa), está presente em 70% da superfície do planeta, seja na forma de água ou compostos orgânicos e também a sua flexibilidade de produção, podendo ser obtido a partir de diferentes matérias-primas e processos de produção (Figura 1), além de não ser tóxico e nem poluente. O hidrogênio, segundo previsões do Departamento de Energia dos Estados Unidos [3], deverá contribuir com cerca de 8-10% do mercado total de energia até 2025 e em 2050 deve atingir 35%.



**Figura 1:** Diferentes fontes para a produção de hidrogênio

Esquematizado na Figura 1 [3,10], as diferentes fontes de produção de hidrogênio pode ser dividida em três classes principais: combustíveis fósseis, fontes renováveis e eletrólise da água. Atualmente os combustíveis fósseis representam a principal matéria-prima para a produção de hidrogênio, sendo o gás natural responsável por 48% da produção mundial, petróleo por 30%, carvão por 18% e a eletrólise da água por apenas 4% [3,11].

Entre as fontes renováveis, a biomassa tem ganhado destaque por ser usada diretamente para a produção de hidrogênio a partir de processos de gaseificação ou reforma, ou para a geração de eletricidade utilizada na eletrólise da água. Diferentemente dos combustíveis fósseis e da biomassa, o hidrogênio, assim como a eletricidade, não é uma fonte primária de energia, pois não existe

livremente na natureza. Ele é uma fonte secundária ou portador de energia, e, como tal, alarga substancialmente o campo de utilização de energias renováveis, permitindo armazenamento e transporte com maior eficiência e menor custo, em comparação com a energia elétrica. Por isso, o hidrogênio constitui um excelente vetor energético de suprimentos contínuos para a sociedade.

Porém, as principais barreiras para o desenvolvimento da economia do hidrogênio são os altos custos de sua produção e a ainda utilização de fontes não renováveis no processo de produção. Neste cenário, sistemas fotocatalíticos utilizando água e luz solar para gerar hidrogênio a partir da fotoclivagem apresentam-se como uma alternativa promissora na produção de combustíveis em relação a questões globais de sustentabilidade [12-19].

Vários estudos apontam que o hidrogênio pode ser produzido em condições ambientes de temperatura e pressão através de um processo de baixo custo, eficiente e ecologicamente correto [4,20-25]. Este processo baseia-se nas células fotossintéticas que trabalham com dois sistemas redox. Em uma etapa tem-se a reação de oxidação das espécies químicas presentes no meio pelas lacunas fotogeradas no eletrodo semicondutor, após excitação por luz. A outra, trata-se da redução de espécies químicas em contato com elétrons fotogerados que migram para o contra-eletrodo da célula fotossintética. Na produção fotocatalítica de hidrogênio a partir de solução aquosa de glicerol (derivado de biomassa), este é oxidado a dióxido de carbono e água no foto-ânodo (o semicondutor) e a água é reduzida a hidrogênio no foto-cátodo (contra-eletrodo), tendo como produtos da reação global hidrogênio e dióxido de carbono, semelhante a uma reação de reforma.

Os semicondutores avaliados neste trabalho foram sintetizados por um método sonoquímico simples e rápido à temperatura ambiente e possuem características adequadas à condução da reação de reforma fotocatalítica usando luz visível, como será discutido posteriormente.



## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. O Hidrogênio

O hidrogênio foi descoberto pelo cientista britânico Henry Cavendish. Em um estudo apresentado à Real Sociedade de Londres em 1777, ele descreveu um experimento em que água foi produzida a partir da combinação de oxigênio e hidrogênio com o auxílio de uma centelha elétrica. Um “ar sustentador da vida” e “ar inflamável” foram os nomes dados às substâncias na ocasião, quando em 1785, o químico francês Antoine Laurent Lavoisier denominou-os de oxigênio e hidrogênio, respectivamente [26].

O hidrogênio é o elemento mais abundante do universo e, após o oxigênio e o silício, é o terceiro mais abundante da Terra, onde ocorre principalmente na forma de água ou combinado com o carbono em moléculas orgânicas (hidrocarbonetos, material vegetal e animal). Sua ocorrência na atmosfera terrestre é menos de 1 ppm por volume, resultado da sua volatilidade durante a formação do planeta, mas as atmosferas de Júpiter, Netuno, Saturno e Urano contêm grandes quantidades de  $H_2$  [27,28].

O hidrogênio é um gás incolor e inodoro, moderadamente solúvel em todos os solventes. Ele se comporta muito próximo a um gás ideal a 298 K e pressão de 1 atm. Os valores do ponto de fusão, entalpia de fusão, ponto de ebulição e entalpia de vaporização são muito baixos, como pode ser verificado na Tabela 1 [27]. Tais valores são consistentes com o fato de ocorrerem apenas forças de van der Waals fracas entre as moléculas de  $H_2$ . A molécula de  $H_2$  possui uma alta entalpia de dissociação de ligação ( $435,99 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) atribuída à forte ligação covalente.

Tabela 1: Algumas propriedades físicas do H<sub>2</sub>.

Propriedades Físicas	Valor
Ponto de Fusão/K	13,66
Ponto de Ebulição/K	20,13
Entalpia de Vaporização/KJ mol <sup>-1</sup>	0,904
Entalpia de Fusão/KJ mol <sup>-1</sup>	0,117
Massa Específica (273 K)/g dm <sup>-3</sup>	0,09
Entalpia de Dissociação de Ligação/KJ mol <sup>-1</sup>	435,99
Distância Interatômica/pm	74,14
Entropia-Padrão (298 K)/J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>	130,7

O hidrogênio molecular tem importantes aplicações industriais sendo requerido como matéria-prima em diversos processos. Um dos processos químicos mais conhecidos é o processo Haber – Bosch, onde hidrogênio é usado na combinação direta com nitrogênio para produzir amônia, fonte primária dos compostos contendo nitrogênio, plásticos e fertilizantes. A Figura 2 exemplifica os principais usos do hidrogênio [27,28,29].

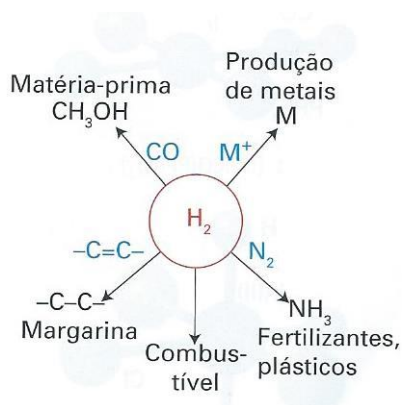


Figura 2: Principais usos do Hidrogênio

Infelizmente, e não muito diferente do petróleo, o hidrogênio foi usado primeiramente pra fins de guerra. Como exemplo, os aviões movidos a gasolina foram usados durante a Primeira Guerra Mundial para o reconhecimento e como arma, o ataque japonês a Pearl Harbor em 1941 e a investida alemã na Rússia

tiveram o petróleo como motivação. O hidrogênio foi usado em balões de reconhecimento após a derrubada da Bastilha em 1793. Nos anos 20 e 30 do século XX o hidrogênio foi usado na aviação pelos engenheiros alemães como combustível auxiliar nos Zeppelins (dirigíveis que conduziam passageiros comerciais pelo Atlântico) [26].

Há um conceito errôneo de que o hidrogênio é mais perigoso do que outros tipos de combustíveis, a exemplo do gás natural ou gasolina. Isto muitas vezes é devido em parte, ao acidente mais famoso envolvendo hidrogênio, onde 35 pessoas a bordo do dirigível Hindenburg (Figura 3), em Nova York, em 1937, morreram, deixando a sociedade na época em choque. Acreditava-se que o hidrogênio tinha vazado de alguns dos tanques abastecidos com 200 mil m<sup>3</sup> e que uma faísca foi suficiente para a ignição. Estudos, porém, comprovaram que a culpa não foi do hidrogênio e sim de uma descarga elétrica natural que provocou a ignição do material utilizado no recobrimento do dirigível composto por uma mistura de nitrocelulose e pó de alumínio altamente inflamável. Então, tendo isto iniciado a chama, o hidrogênio também inflamou [3,30].



**Figura 3:** Tragédia do dirigível Hindenburg, Nova York, 1937.

Fonte: <http://histanual.blogspot.com.br/2010/06/hindenburg.html>

Algumas propriedades físicas do hidrogênio estão expostas na Tabela 2, juntamente com as do metano e a gasolina. Mesmo a energia mínima de ignição do hidrogênio sendo menor que a do metano e da gasolina e seu limite de ignição

maior, os três combustíveis são inflamáveis por eletricidade estática ou fonte de calor moderada [3].

**Tabela 2:** Propriedades físicas do Hidrogênio comparadas as do metano e gasolina.

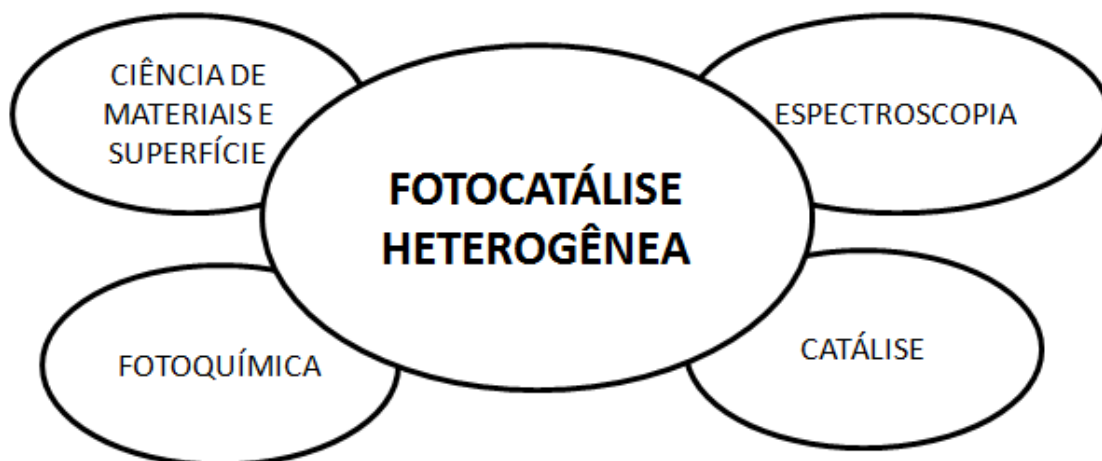
Propriedades	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	Gasolina
Temperatura de autoignição (°C)	585	540	228-501
Temperatura de chama (°C)	2045	1875	2200
Limite de ignição no ar (% v/v)	4,0 - 75	5,3 - 15	1,0 - 7,6
Energia Mínima de ignição (mW)	0,02	0,29	0,24
Velocidade de Propagação da chama no ar (m s <sup>-1</sup> )	2,65	0,4	0,4
Coeficiente de difusão no ar (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	0,61	0,16	0,05
Toxicidade	Não	Não	Sim

Como o hidrogênio é extremamente leve, seu coeficiente de difusão no ar é bastante elevado e isto é uma grande vantagem em relação a outros combustíveis, uma vez que o risco de produzir uma mistura inflamável em ambientes abertos é minimizado. E uma outra vantagem é que ele não produz fuligem durante sua combustão, tornando a energia radiante da chama menor e a extinção do fogo é mais rápida que a da gasolina. Segundo Souza [3], pelo fato da chama do hidrogênio ser invisível e, portanto, difícil de ser detectada, torna-se um problema. Mas a adição de um corante ao gás (H<sub>2</sub>) torna a chama mais visível.

Analisando no âmbito das catástrofes ambientais, como vazamentos, a gasolina e óleos são muito mais prejudiciais por serem tóxicos, ao contrário do hidrogênio. Mas deve ser sempre lembrado que todo combustível é perigoso e que medidas de seguranças são importantes durante sua produção, armazenamento e transporte.

## 2.2 Fotocatálise Heterogênea

A Fotocatálise Heterogênea é um campo interdisciplinar da ciência que se originou a partir da interseção de várias áreas da Química e Física, e da fotocatálise natural (Fotossíntese) até certo ponto. A Figura 4 mostra os quatro pilares básicos que tiveram um grande impacto para o desenvolvimento da Fotocatálise Heterogênea [31].



**Figura 4:** Os quatro pilares básicos de grande impacto para o desenvolvimento da fotocatalise heterogênea [31].

O termo fotocatalise é descrito como uma mudança na reação química quando esta se inicia sob a ação de radiação ultravioleta, visível ou infravermelha na presença de um fotocatalisador que absorve a luz e está envolvido na transformação química dos componentes da reação, devendo se regenerar após cada ciclo de interações [31].

Vários estudos tiveram um significativo impacto em fotocatalise heterogênea. Os primeiros estudos que tratavam da fotoestabilidade de corantes em sistemas heterogêneos e de pigmentos demonstraram que as características ópticas das composições são fortemente afetadas pela ação da luz em condições ambientais [32]. Em fotocatalise heterogênea é fundamental a transformação da energia do fóton em energia de excitação eletrônica do sólido. A absorção de radiação eletromagnética representa uma transferência de energia a partir de um campo eletromagnético para os elétrons do fotocatalisador sólido.

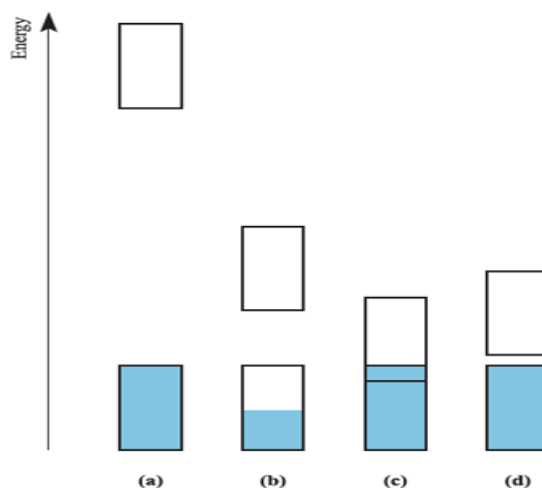
O grande interesse pela fotocatalise heterogênea originou-se na década de 70 quando pesquisas em células fotoeletroquímicas começaram a ser desenvolvidas com objetivo de produzir combustíveis de baixo custo, usando uma fonte abundante e gratuita de energia (a solar), transformando-a em energia química. Fujishima e Honda descreveram, em 1972, a redução e oxidação da água em suspensão de  $\text{TiO}_2$  irradiado em uma célula fotoeletroquímica, gerando hidrogênio e oxigênio. A partir de então, muitas pesquisas envolvendo um semicondutor ativado por luz solar foram desenvolvidas tanto para produção de hidrogênio quanto para degradação de poluentes [33].

## 2.3 Semicondutores Fotocatalíticos

Os materiais podem ser classificados como condutores, isolantes ou semicondutores de acordo com suas propriedades elétricas, ou seja, a capacidade que possuem em conduzir ou não a corrente elétrica, estimulada por um fator exógeno, o campo elétrico. Os condutores são assim chamados por conduzirem bem uma corrente elétrica, a exemplo dos metais e ligas metálicas. Os isolantes não conduzem corrente elétrica, como cerâmicas e a maioria dos polímeros. Já os semicondutores são materiais que apresentam uma capacidade intermediária entre condutores e isolantes.

A condução elétrica ou não de um material depende da estrutura de bandas eletrônicas que o compõe. Estas bandas de energia são formadas como resultado de uma série de estados eletrônicos estreitamente espaçados no sólido, que é ocasionado por ações ou perturbações de elétrons e núcleos de outros átomos vizinhos [34]. Quando um átomo isolado aproxima-se de outro, os níveis de energia de cada um são perturbados levemente pela presença do vizinho porque eles não podem manter níveis de energia iguais por causa do Princípio de Exclusão de Pauli. Então, se um grande número de átomos é aproximado, ter-se-á um grande número de níveis de energia próximos uns dos outros, formando uma banda de energia quase contínua.

Dentro de cada banda, os níveis de energia são discretos e a diferença de energia entre estados adjacentes é pequena. No espaçamento de equilíbrio, a formação de bandas de energia para as subcamadas eletrônicas próximas ao núcleo pode não ocorrer. Da mesma forma podem existir intervalos entre bandas chamadas de *Band Gap* ( $E_g$ ), que possuem energias que não estão disponíveis para a ocupação de elétrons [34,35].

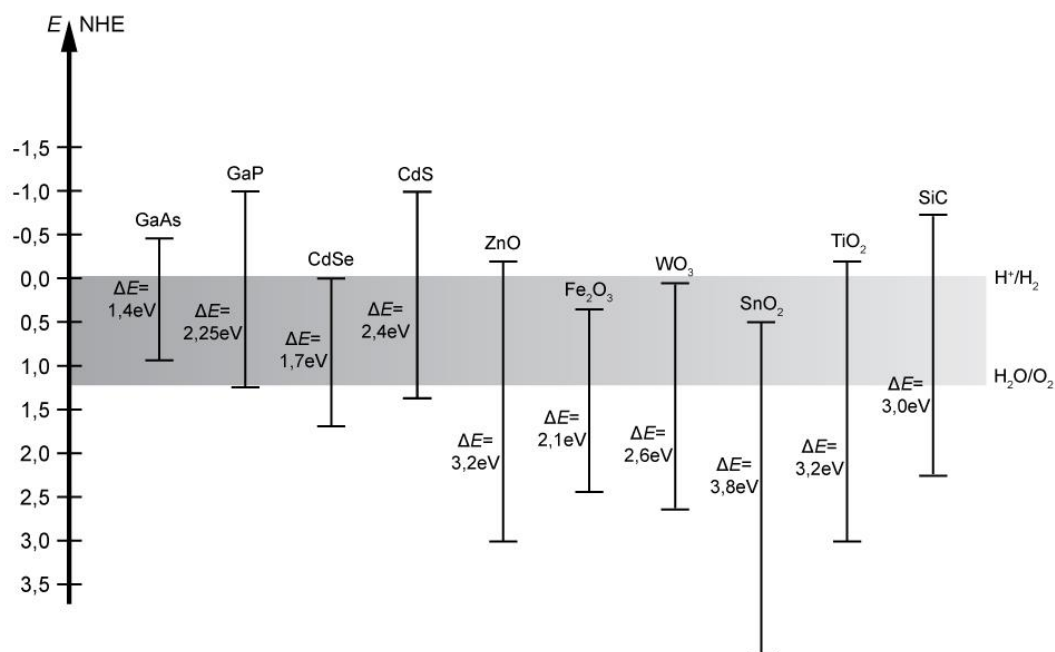


**Figura 5:** As energias relativas das bandas ocupadas e vazias em (a) um isolante, (b) de um metal no qual a banda inferior é somente parcialmente ocupada, (c) um metal em que as bandas ocupada e vazia se sobrepõem, e (d) um semicondutor

Na Figura 5 encontram-se as estruturas de disposição das bandas de valência (BV), preenchidas, e bandas de condução (BC), vazias, para as três classes de materiais classificados de acordo com as propriedades elétricas. Desta forma, é possível perceber a diferença básica entre materiais condutores, semicondutores e isolantes na Figura 5, tais como:

- a) Uma banda de valência totalmente ocupada separada da banda de condução (vazia) por um grande espaço de energia (*band gap*) faz com que o material seja um isolante.
- b) Uma banda de valência parcialmente ocupada permite mudanças de estados dentro da banda, portanto, o material é um condutor metálico.
- c) A sobreposição de uma banda ocupada e uma vazia, também, permite mudanças de estados sendo o material, portanto, condutor metálico.
- d) Uma banda de valência totalmente ocupada separada de uma banda de condução desocupada por um pequeno intervalo (*band gap*) caracteriza um material semicondutor.

Para os semicondutores a condutividade elétrica depende da existência de energia suficiente disponível para ocupar a banda superior. Na Figura 6 pode-se notar as posições das bandas em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio de vários semicondutores em contato com uma solução aquosa de pH=1 e suas respectivas energias de *band gap* [5].



**Figura 6:** Posições de bandas de vários semicondutores em contato com uma solução aquosa de pH=1 e suas respectivas energias de band gap. A escala de energia é indicada em volts, usando o eletrodo normal de hidrogênio (NHE) como referência [5].

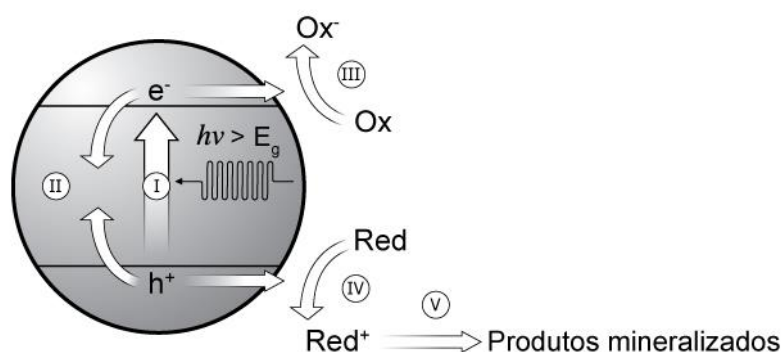
Para conduzir uma reação redox, o semicondutor deve apresentar estrutura de bandas com o limiar da banda de condução localizada em um potencial mais negativo que o potencial de redução das espécies químicas que serão reduzidas, enquanto que o limiar da banda de valência deve estar posicionado em potenciais mais positivos do que o potencial de oxidação das espécies químicas que serão oxidadas. Portanto, a energia mínima requerida dos fótons para conduzir esta reação será a diferença entre as energias do topo da banda de valência e da base da banda de condução. O limiar da banda de valência de óxidos metálicos, em geral, está localizado em potenciais de redução de aproximadamente +3,0 V (vs EPH em pH=0). Se o limiar da banda de condução de um determinado óxido metálico, por exemplo, está localizado em um potencial mais negativo que o potencial de redução de prótons ( $E_{\text{red}}^0 = 0 \text{ V vs EPH em pH=0}$ ), o espaço entre as bandas se torna grande demais para absorver luz visível e o limiar para início da absorção encontra-se na faixa de radiação ultravioleta ( $E_g > 3 \text{ eV}$ ).

Para um semicondutor (fotocatalisador) ser adequado à produção de hidrogênio assistida por energia solar deve-se atender, ao mesmo tempo, pelo menos 3 requisitos [36]:



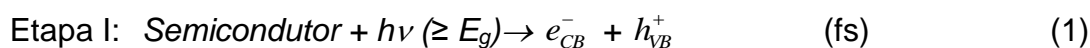
- a) a energia de *band gap* deve ser inferior a 3,0 eV para uma eficiente absorção de luz solar;
- b) a posição do máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução devem combinar com os níveis do potencial de redução e oxidação da água;
- c) deve ser químico e fotoquimicamente estável em meio aquoso.

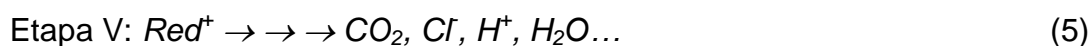
Quando um semicondutor é irradiado com luz de energia igual ou superior à energia de *band gap*, tem-se a promoção de elétrons ( $e^-_{BC}$ ) para a banda de condução (BC), deixando lacunas ou buracos ( $h^+_{BV}$ ) na banda de valência (BV). As lacunas foto geradas atuam como fortes agentes oxidantes e os elétrons que foram promovidos à banda de condução atuam como poderosos agentes redutores. A Figura 7 mostra um esquema representativo da partícula de um semicondutor e as etapas preliminares do mecanismo fotoeletroquímico em fotocatalise heterogênea [5].



**Figura 7:** Representação esquemática das etapas preliminares do mecanismo fotoeletroquímico em fotocatalise heterogênea.

As etapas preliminares do mecanismo fotoeletroquímico mediado por um semicondutores podem ser representados pelas equações 1 a 5 com os tempos característicos estimados para cada uma [5,37]:





Onde cada etapa preliminar do mecanismo fotoeletroquímico representa:

- I. Separação de cargas por absorção de fótons;
- II. Recombinação de cargas com liberação de calor;
- III. Iniciação de um processo oxidativo por lacuna da banda de valência
- IV. Iniciação de um processo de redução por elétrons da banda de condução;
- V. Processos térmicos adicionais (ex: hidrólise ou reações com espécies de oxigênio ativo) e reações fotocatalíticas que rendem produtos de mineralização.

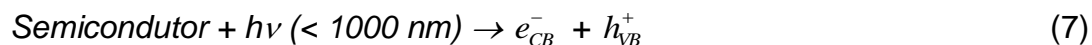
Os portadores de carga foto-excitados são móveis e capazes de iniciar diversas reações redox (III e IV) na superfície dos semicondutores. Os elétrons e lacunas fotogerados na ausência de espécies para serem reduzidas e oxidadas, respectivamente, tendem a se recombinar rapidamente dissipando energia na forma de calor dentro de alguns nanossegundos (II). Por outro lado, a transferência eletrônica na interface semicondutor/líquido para a reação de redução é comparativamente muito lenta, dentro da escala de milissegundos. Desta forma, é fácil notar que a atividade fotocatalítica dos semicondutores é altamente dependente da competição entre os processos de transferência de carga dos portadores de carga na interface semicondutor/líquido e a recombinação elétron-lacuna. Se uma espécie adequada está disponível para aprisionar o elétron ou preencher a lacuna, o efeito de recombinação de carga é minimizado [5,37]. Hoffmann e cols. [37] ainda destacam que podem ocorrer outras duas possíveis etapas durante a reação fotoeletroquímica onde os elétrons fotogerados podem ser aprisionados em uma ligação superficial e as lacunas serem aprisionadas por grupos ligados à superfície (ex. um grupo titanol).

Os semicondutores são capazes de atuar em diversos processos redox, como a fotodegradação de poluentes orgânicos e fotocatalise voltada à produção de hidrogênio - principal interesse neste trabalho. Por isso, e sabendo que é possível utilizar a energia solar como fonte primária nos processos fotocatalítico - sendo esta o maior dos recursos disponíveis de forma gratuita - e pelo fato do hidrogênio se apresentar como um promissor vetor de energia alternativa, de alto

valor agregado e de menor impacto ambiental, foi proposto para este trabalho o desenvolvimento de semicondutores que tenham potenciais de banda adequados para conduzir as reações em questão, mas que sejam ativos com luz visível, cerca de 43% da radiação solar incidente na superfície da terra.

## 2.4 Fotólise da Água

A reação para produzir hidrogênio e oxigênio a partir da decomposição da molécula de água (equação 6) é do tipo up-hill (variação de energia livre  $> 0$ ) e para que esta reação ocorra na superfície de um semicondutor (equações 7-10), como visto anteriormente, é necessário que o limiar da banda de condução do semicondutor esteja posicionado em potenciais mais negativos que o potencial de redução do íon  $H^+$  a  $H_2$  ( $E^0 = 0$  V vs EPH em pH 0), enquanto que o limiar da banda de valência deve estar posicionado em potenciais mais positivos (considerando-se o potencial de redução) que aquele de oxidação de  $H_2O$  a  $O_2$  ( $E^0 = 1,23$  V vs EPH).



A reação global é:



As equações de 7 a 9 representam os seguintes processos na reação de decomposição da água em presença de fotocatalisador:

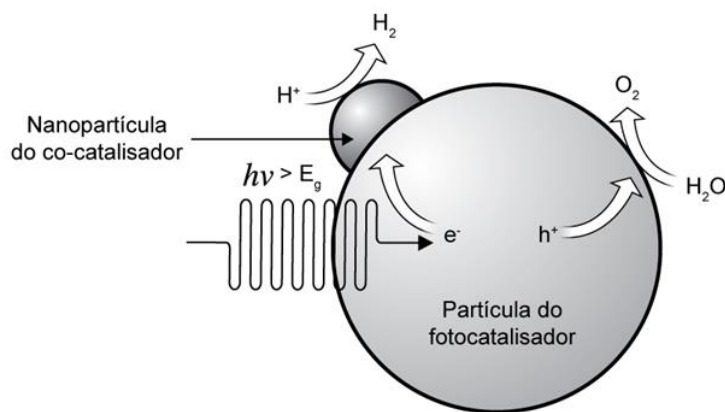
- 7) Ao absorver luz com comprimento de onda menor que 1000 nm, o semicondutor é excitado, gerando o par elétron-lacuna ( $e_{CB}^- + h_{VB}^+$ );
- 8) Na superfície do semicondutor, a lacuna fotogerada na banda de valência ( $h_{VB}^+$ ) é um receptor de elétrons provenientes da molécula de água;

9) Os elétrons migram para a banda de condução ( $e_{CB}^-$ ) e, em seguida, para a superfície de nanopartículas de metal (neste caso a Pt) aderida ao semicondutor, evitando, assim, a recombinação de cargas e auxiliam na redução de íons  $H^+$  a  $H_2$ .

A reação global é desfavorável termodinamicamente ( $\Delta G^\circ = +238 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $E^\circ_{\text{redox}} = -1,23 \text{ V}$ ), porém pode ser conduzida por um semicondutor com potenciais de banda adequados e incidência de luz com comprimento de onda menor que 1000 nm (ou seja, corresponde à energia de fótons na faixa do infravermelho próximo) que é a energia requerida para a decomposição da água. Sendo assim, fótons com energia necessária para a fotodecomposição da água em hidrogênio e oxigênio estão presentes na radiação solar [5].

No processo de geração de portadores de carga ( $e_{CB}^- + h_{VB}^+$ ) é possível a ocorrência de recombinação destas, o que dificulta a produção fotocatalítica de hidrogênio. Estes portadores de cargas são extremamente instáveis e sua recombinação pode ocorrer rapidamente. Para tentar minimizar este problema, nanopartículas de metais são aderidas à superfície do semicondutor, agindo como um aprisionador de elétrons e, simultaneamente, como co-catalisador (Figura 8). Neste caso, o semicondutor é o ânodo e o co-catalisador é o cátodo. A presença do co-catalisador é muito importante nas reações fotocatalíticas, pois ele:

- Evita recombinação de carga devido à migração dos elétrons fotoexcitados do semicondutor para o metal até alinhamento dos níveis de Fermi e, então, a barreira de Schottky [5] formada na interface semicondutor/metal age como uma armadilha eletrônica impedindo a recombinação de cargas elétron-lacuna, o que aumenta a fotoeficiência da reação fotocatalítica;
- Diminui a energia de ativação da reação de redução;
- Serve como sítio ativo para a produção de  $H_2$ , em que os elétrons presos são transferidos para os prótons (que podem ser resultantes de reações de hidrólise de superfície de óxidos e sulfetos semicondutores, em  $\text{pH}=7$ ) para produzir  $H_2$ .

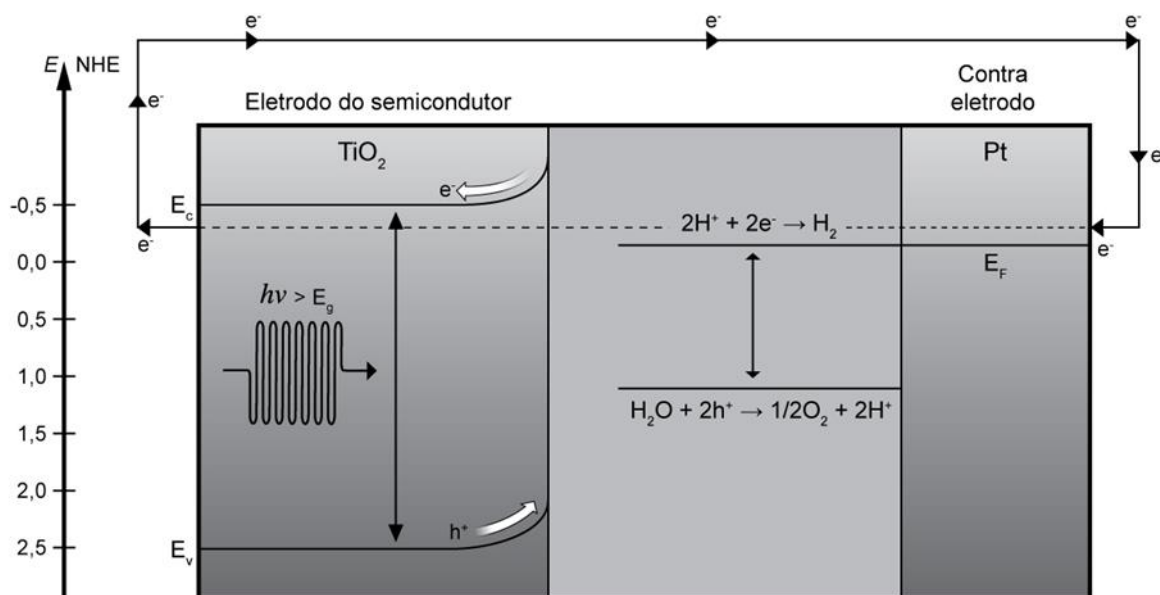


**Figura 8:** Representação esquemática da decomposição fotocatalítica da água sobre uma partícula de semiconductor associada à nanopartícula de metal [5].

Pelo exposto, fica claro que a atividade fotocatalítica é fortemente dependente do tipo de metal depositado na superfície do semiconductor. Além da presença do metal nobre (co-catalisador) para evitar a recombinação das cargas foto-geradas, reagentes de sacrifício podem também ser adicionados ao meio reacional, minimizando tal problema. Reagentes de sacrifício são doadores de elétrons tais como: metanol,  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , EDTA. Essas espécies reagem irreversivelmente com as lacunas foto-geradas na banda de valência do fotocatalisador, contribuindo para aumentar o tempo de meia-vida dos elétrons na banda de condução e permitem o uso de semicondutores de banda estreita, instáveis em meio aquoso. Deste modo, o uso de um reagente de sacrifício melhora a eficiência na geração de hidrogênio [31]. Um potencial reagente de sacrifício ambientalmente benigno é o glicerol derivado de biomassa.

A Figura 9 representa o princípio de funcionamento de uma célula fotoeletroquímica que gera hidrogênio através da foto-decomposição da água usando o  $\text{TiO}_2$  como fotocatalisador.  $\text{TiO}_2$  é o material mais usado como foto-ânodo e tem alta resistência à corrosão, porém é um semiconductor de banda larga, com um *gap* entre as bandas de valência e de condução igual a 3,2 eV [4]. A fotoeletrólise da água foi realizada pela primeira vez empregando um sistema em que o  $\text{TiO}_2$  na forma cristalina anatásio foi conectado a um contra-eletródo de platina e exposto à luz ultra-violeta ( $\lambda < 400 \text{ nm}$ ). Quando a superfície do eletródo de  $\text{TiO}_2$  foi iluminado, os elétrons fluíram para o contra-eletródo de platina através de um circuito externo. A direção da corrente mostrou que uma reação de oxidação

(produção de gás oxigênio) ocorreu no eletrodo de  $\text{TiO}_2$  e uma reação de redução (produção de gás hidrogênio) ocorreu no eletrodo de Pt [5].



**Figura 9:** Princípio de funcionamento de uma célula fotoeletroquímica que gera hidrogênio através da fotodecomposição da água.

Em  $\text{pH}=7$ , os prótons reduzidos no contra-eletrodo tem origem nas reações de hidrólise de superfície do óxido metálico suspenso em água, por exemplo, no  $\text{TiO}_2$ , os sítios hidrolisados são os fragmentos titanol ( $>\text{TiOH}$ ). Os grupos hidroxil na superfície de  $\text{TiO}_2$  estão envolvidos em um equilíbrio ácido-base [5,37] como o seguinte:



Apesar da grande maioria dos trabalhos relatados utilizarem  $\text{TiO}_2$  como fotocatalisador pelo baixo custo, por ser química e biologicamente inerte e estável sob iluminação para fotólise da água, apresenta a grande desvantagem de não absorver luz visível, visto que esta representa cerca de 43% da radiação solar incidente. No momento, o maior desafio nesta área é projetar fotocatalisadores com propriedades optoeletrônicas compatíveis com os potenciais do par redox água/doador de elétrons, mas que sejam ativos com incidência de luz visível.

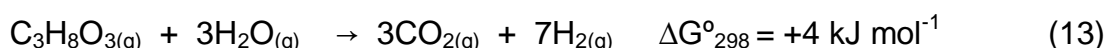
## 2.5 Reforma Fotocatalítica do Glicerol

Como discutido anteriormente, a crise do petróleo da década de 70 deu início a uma grande corrida por fontes alternativas de energia. O uso de combustíveis renováveis em grande escala, como o biodiesel, tornou-se uma necessidade urgente. O interesse nesse tipo de combustível teve início com o uso direto de óleos vegetais como um substituto para o diesel. Devido ao grande aumento na produção de biodiesel, o coproduto excedente (glicerol) foi acumulando no mercado. Este excesso de glicerol, bem como o aumento no preço do biocombustível [38] levou a uma desvalorização do coproduto, cujo preço caiu cerca de 20 vezes desde 2002 [39]. A produção de biodiesel aumentou exponencialmente em todo o mundo e sua produção gera aproximadamente 10% de glicerol em volume [40]. Assim, uma grande quantidade de glicerol está prevista para ser gerada a partir de indústria de biodiesel. Prevê-se que até 2020 a produção mundial de glicerol será 41,9 bilhões de litros [40].

O glicerol ou propano-1,2,3-triol (IUPAC, 1993) é um composto orgânico pertencente à função álcool. É líquido à temperatura ambiente, inodoro, viscoso, de sabor adocicado e completamente solúvel em água. Glicerol puro é uma matéria-prima para a produção de aditivos alimentares, cosméticos e medicinais. Mas estes mercados não absorvem o glicerol gerado a partir da indústria de biodiesel, visto que requer uma etapa de purificação. Esta situação levou a busca por uma nova, fácil e sustentável conversão de glicerol, assim como as suas utilizações. Uma alternativa promissora é a produção de hidrogênio. Atualmente, mais de 90% do hidrogênio produzido são a partir de combustíveis fósseis, como visto na introdução deste trabalho. Nos últimos anos, vários métodos foram propostos para produzir hidrogênio a partir de biomassa, especialmente o glicerol, como, por exemplo, reforma a vapor [41], gaseificação [42], reforma autotérmica [43], reforma em fase aquosa [44], reforma eletroquímica [45] e fotofermentação [46]. A maioria desses estudos tem como foco rotas térmicas, onde são requeridas altas temperaturas [47]. No entanto, para que a economia de hidrogênio se estabeleça é necessário que a produção tenha baixo custo e que utilize fontes primárias renováveis ou inesgotáveis.

Neste cenário, a geração de hidrogênio a partir de água, biomassa e luz solar é a alternativa perfeita, visto que são fontes primárias abundantes com grande potencial para serem utilizadas na geração de hidrogênio.

A combinação das reações de fotólise da água e fotodecomposição de compostos orgânicos em uma célula fotocatalítica em condições anaeróbicas leva à produção de H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>. O glicerol, reagente de sacrifício, é oxidado a dióxido de carbono e água e a água é reduzida a hidrogênio molecular. A energia livre de Gibbs padrão para a reação de reforma do glicerol é positiva (equação 13).



Até então poucos trabalhos foram desenvolvidos utilizando o glicerol como reagente de sacrifício na geração de hidrogênio, principalmente usando luz visível como fonte de excitação do fotocatalisador. Em 2011, o trabalho desenvolvido por Melo e Silva [19] demonstrou que é possível conduzir uma reação fotocatalítica para produzir hidrogênio induzida por luz visível a partir de solução aquosa de glicerol em fotocatalisadores híbridos Pt-CdS-TiO<sub>2</sub>. Na tabela 3 estão expostos os resultados obtidos da reação de reforma fotocatalítica do glicerol estudada por Melo e Silva [19] utilizando luz visível e dos trabalhos desenvolvidos por Daskalaki e Kondarides [48], Kondarides e cols. [49] e Luo e cols. [50] utilizando luz ultravioleta.

**Tabela 3:** Evolução de hidrogênio obtidos a partir do fotoreforma de glicerol assistida por luz visível e UV [19].

Fotocatalisador	Radiação	Produção H <sub>2</sub> μmol g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>	Referência
0,3 wt.% Pt/TiO <sub>2</sub> /hex-CdS	Visível	22	19
0,3 wt.% Pt/CdS/TiO <sub>2</sub>	Visível	65	19
0,3 wt.% Pt/hex-CdS	Visível	107	19
0,5 wt.% Pt/TiO <sub>2</sub>	UV	350	48
0,5 wt.% Pt/TiO <sub>2</sub>	UV	435 (60 °C)	49
2,0 wt.% (B, N)-codoped TiO <sub>2</sub>	UV	8300	50

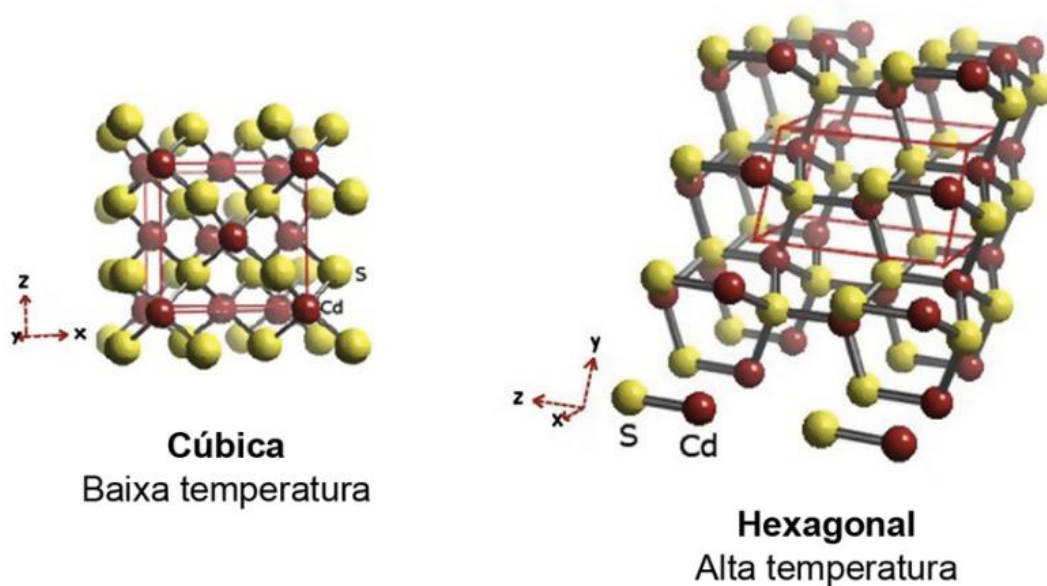


Pelo exposto na Tabela 3, percebe-se que os resultados de Melo e Silva [19] são comparáveis aos obtidos por Daskalaki e Kondarides [48] e Kondarides e cols. [49], mas ainda são inferiores ao relatado por Luo e cols. [50]. No entanto, Luo e cols. [50] utilizam radiação UV, que compõe apenas 3% da radiação solar e a principal meta, atualmente, é desenvolver fotocatalisadores ativos por luz visível, para melhor aproveitar a luz solar.

## 2.6 Sulfeto de Cádmio / Sulfeto de Zinco

Em busca de se aprimorar as propriedades optoeletrônicas dos semicondutores e torná-los capazes de absorver luz visível e produzir hidrogênio, materiais nanométricos e nanocristalinos estão sendo produzidos. Os semicondutores com dimensões nanométricas apresentam um aumento no *band gap* em relação ao *bulk*, devido ao efeito de confinamento quântico (observado quando o tamanho das nanopartículas é menor que 10 nm). Os pontos quânticos, como são denominados, apresentam propriedades de confinamento eletrônico nas três direções espaciais e características tais como, dimensão e área superficial, significativamente diferentes do material *bulk* [51-53]. Como consequência deste efeito, a energia de *band gap* aumenta com o deslocamento dos limiares das bandas de condução e valência, resultando em maiores potenciais redox. Assim, o uso de um semicondutor com dimensões nanométricas pode aumentar a fotoeficiência do processo fotocatalítico. Sulfetos e selenetos nanoestruturados têm sido amplamente estudados visando estabelecer uma relação entre estrutura, tamanho e propriedades ópticas [54].

Os estudos realizados por Melo e Silva [19] demonstram que o semicondutor CdS é fotoativo para a produção de hidrogênio sob irradiação de luz visível. Dentre os semicondutores ativos reportados para este fim, o CdS se destaca, pois possui energia de *band gap* estreita (2,4 eV) e um potencial de banda de condução adequado para reduzir efetivamente íons  $H^+$  sob luz visível [6,53,55]. O sulfeto de cádmio apresenta-se em duas fases cristalinas, cúbica e hexagonal, como pode ser visto nas estruturas apresentadas na Figura 10. Silva e cols. [18] constataram que a diminuição do tamanho da partícula de CdS com predominância da fase cúbica, aumenta o rendimento da produção de  $H_2$ .



**Figura 10:** Estruturas cristalinas do CdS.

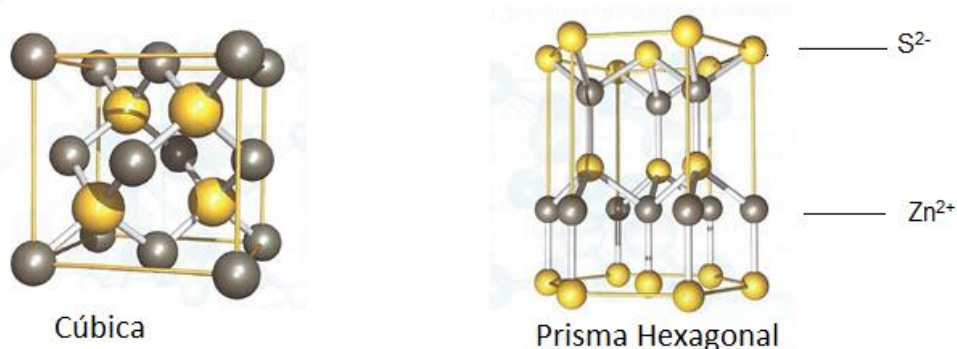
No estudo realizado por Melo e Silva [19] (dados exposto na tabela 3) constatou-se que, nas condições experimentais avaliadas, a taxa máxima de evolução de hidrogênio foi de  $107 \mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$  quando  $\text{CdS}_{\text{hex}}$  é irradiado usando o simulador de luz solar, seguido de  $\text{CdS}/\text{TiO}_2$  que produziu  $62 \mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$ . A conclusão foi que o  $\text{TiO}_2$  não traz benefícios a reação de fotólise nas condições avaliadas quando este é depositado na superfície de  $\text{CdS}_{\text{hex}}$ , pois o material híbrido  $\text{TiO}_2/\text{CdS}_{\text{hex}}$  foi o de pior desempenho, com produção de hidrogênio de apenas  $22 \mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$ .

Os autores sugerem que o mecanismo de produção de hidrogênio pode ser influenciado pelas reações de hidrólise na superfície do CdS, uma vez que sistemas com contato interfacial CdS/solução mostraram melhor desempenho, como é o caso de  $\text{CdS}_{\text{hex}}$  e  $\text{CdS}/\text{TiO}_2$  (Tabela 3). Porém, a menor atividade de  $\text{CdS}/\text{TiO}_2$  foi atribuída ao fato do limiar da banda de condução do  $\text{TiO}_2$  ter um potencial mais positivo que a do CdS ( $E_{\text{CB}}(\text{TiO}_2) = -0,43 \text{ V vs. EPH}$  e  $E_{\text{CB}}(\text{CdS}) = -0,75 \text{ V vs. EPH}$ ), criando um gradiente de potencial na interface  $\text{CdS}/\text{TiO}_2$ . Deste modo, os elétrons foto gerados na banda de condução do CdS ao invés de serem capturados pela platina, são transferidos para a banda de condução do  $\text{TiO}_2$  através do gradiente de potencial. O mesmo gradiente de potencial é criado na interface  $\text{TiO}_2/\text{CdS}_{\text{hex}}$ , mas neste caso, as lacunas foto gerados na superfície do

$\text{CdS}_{\text{hex}}$  serão menos acessíveis aos glicerol, resultando na fotocorrosão do semiconductor e rápida perda de atividade.

Na tentativa de minimizar esses efeitos de fotocorrosão e, também, de toxicidade, esforços consideráveis estão sendo feitos para tornar o CdS mais estável em meio aquoso sob irradiação visível. Uma vez que CdS e ZnS formam uma contínua série de soluções sólidas em que os átomos dos metais são mutuamente substituídos na mesma rede cristalina, Zn torna-se um elemento particularmente adequado para ser incorporado na estrutura do CdS [6]. Sabe-se que ZnS é eficaz na produção de hidrogênio, porém, por ser um semiconductor de banda larga ( $E_g \sim 3,8 \text{ eV}$ ) é fotoativo somente sob irradiação ultravioleta. Então, um método de sintetizar semicondutores muitas vezes utilizado é a formação de solução sólida, associando fotocatalisadores de banda larga (ZnS) e banda estreita (CdS) [8,56].

O sulfeto de zinco ocorre naturalmente tanto como blenda de zinco (também denominada esfalerita) quanto como wurtzita, embora a blenda seja mais abundante e o principal minério para a produção de zinco metálico. A estrutura da blenda de zinco é baseada numa rede expandida de ânions de empacotamento compacto cúbico (ecc), mas, neste caso, os cátions ocupam um tipo de sítio tetraédrico. A wurtzita é derivada de um arranjo de empacotamento compacto hexagonal (ech) expandido dos ânions, mas, como na esfalerita, os cátions ocupam um tipo de sítio tetraédrico. As duas estruturas polimórficas estão expostas na Figura 11 [27].



**Figura 11:** Estruturas do ZnS: A) Blenda de Zinco e B) Wurtzita.

O cádmio é quimicamente muito parecido com o zinco, e quaisquer diferenças são atribuíveis aos tamanhos maiores do átomo de Cd e do íon  $\text{Cd}^{2+}$  em relação ao Zn. Como CdS cúbico e a blenda de zinco e o CdS hexagonal e a matriz

wurtzita possuem parâmetros de rede semelhantes, sendo ambos compostos com ligações parcialmente iônicas e covalentes, é possível a substituição de Cd(II) por Zn(II) na estrutura do sólido. Segundo estudos realizados por Macías-Sánchez e cols. [6], as soluções sólidas  $Cd_{(1-x)}Zn_xS$  com combinação de Zn na fase cúbica apresenta maior evolução fotocatalítica de  $H_2$  com luz visível, usando  $Na_2S$  e  $Na_2SO_4$  como reagente de sacrifício.

Neste trabalho visa-se a síntese pelo método sonoquímico, caracterização e avaliação da atividade fotocatalítica dos fotocatalisadores nanoestruturados CdS, ZnS e solução sólida  $Cd_{(1-x)}Zn_xS$  em fase hexagonal, com diferentes razões Cd:Zn:S, para produção de hidrogênio a partir da água, glicerol e luz visível sob condições anaeróbicas.

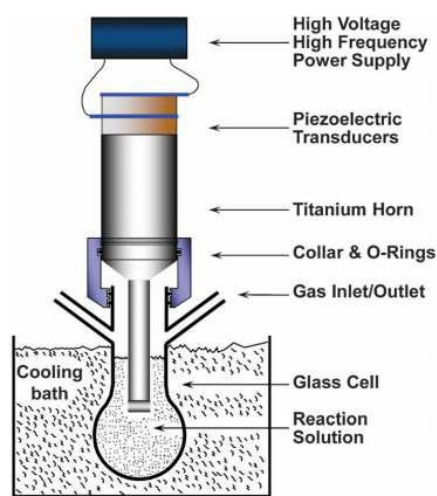
## 2.7 Método Sonoquímico

Já se sabe que o uso de um semicondutor com dimensões nanométricas pode aumentar a fotoeficiência do processo fotocatalítico, pois a dimensão das partículas influencia nas propriedades ópticas e catalíticas do nanomaterial. A melhor atividade fotocatalítica das nanopartículas pode ser atribuída a suas estruturas superficiais, aos estados eletrônicos e à grande área superficial que apresenta.

Existem vários métodos para sintetizar nanopartículas. Porém, a maioria deles necessita de condições especiais para ocorrer, como por exemplo, a existência de espécies polares (irradiação por micro-ondas), meio condutor (eletroquímica) ou a presença de espécies cromóforas (fotoquímica) [57]. A sonoquímica, que estuda a influência das ondas ultrassônicas sobre os sistemas químicos, requer, no entanto, apenas a presença de um meio líquido para produzir seus efeitos.

O aparelho desruptor de células (Sonda ultrassônica) gera energia ultrassônica de alta intensidade (de 20 kHz a 15 MHz) quando a energia elétrica é empregada para causar o movimento de uma superfície sólida, como uma cerâmica piezoelétrica. Estes materiais expandem-se e contraem-se quando um campo elétrico é aplicado. Para que seja gerado o ultrassom, uma corrente elétrica alternada de alta frequência é aplicada a um material piezoelétrico conectado à parede de um recipiente metálico, geralmente titânio [57].

A cavitação, que consiste na formação, crescimento e implosão de microbolhas na solução reacional, ocorre no transdutor do equipamento e é capaz de romper e formar novas ligações químicas. O transdutor ultrassônico, que como o próprio nome diz, transforma energia elétrica de altíssima frequência em energia mecânica também de alta frequência. Neste caso, o transdutor transforma energia elétrica em mecânica obtendo-se ciclos de tensão e compressão dentro do líquido, formando bolhas microscópicas, o que causa troca de pressões locais na ordem de milhares de atmosferas [58]. Um sistema típico usado para a produção de ultrassom é representado na Figura 12.



**Figura 12:** Sistema típico utilizado para produzir ultrassom usado na síntese sonoquímica [57].

O ciclo de expansão das ondas dentro do líquido exerce uma pressão negativa no líquido, fazendo com que as moléculas se afastem uma das outras. Se o ultrassom é suficientemente intenso, o ciclo de expansão pode criar cavidades no líquido. Uma vez formadas, as pequenas bolhas de gás irradiadas com ultrassom absorvem a energia das ondas sonoras e crescem. Após este processo, a cavidade, tanto a baixas quanto a altas intensidades ultrassônicas, não pode mais absorver energia tão eficientemente. Então, o líquido das vizinhanças exerce uma pressão, provocando a implosão da cavidade, que pode fornecer as condições necessárias para que reações químicas ocorram [57].

A compressão das cavidades quando implodem em líquidos sob irradiação é tão rápida que pouco calor se desprende durante o colapso. O líquido ao redor da cavidade rapidamente irá absorver o calor da cavidade. Assim, é gerada uma fonte de calor localizada, que é a fonte da sonoquímica homogênea. Esta fonte de calor atinge temperaturas em torno de 5000 °C, uma pressão de 1000 atm, um tempo de

vida menor que um microssegundo e velocidades de aquecimento e resfriamento perto de  $10^{10} \text{ K s}^{-1}$  [57,59].

Yin e cols. [60] sintetizaram microesferas de ZnS pelo método sonoquímico, porém com tempo de reação de 3 h e calcinação a  $600^\circ \text{ C}$  por 1 h. Kristl e cols. [61] sintetizaram nanopartículas de CdS pelo método sonoquímico também, porém com tempo de reação de 1 h e seco a  $70^\circ \text{ C}$  por 24 h. Neste trabalho, materiais nanométricos foram sintetizados pelo método sonoquímico em apenas 15 minutos.

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1 Objetivo Geral

Sintetizar, caracterizar e avaliar a atividade fotocatalítica de sulfetos metálicos puros e soluções sólidas do tipo  $\text{Cd}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{S}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) na geração de hidrogênio a partir da reação de reforma fotocatalítica de solução aquosa de glicerol sob ação de luz visível.

#### 3.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar semicondutores do tipo sulfetos metálicos, CdS e ZnS, e soluções sólidas  $\text{Cd}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{S}$  pelo método sonoquímico;
- Analisar os fotocatalisadores por diferentes técnicas de caracterização: DRS, DRX, EDX, MEV e dessorção de  $\text{N}_2$ ;
- Determinar as energias de *band gap* por espectroscopia UV-vis pelo método geométrico;
- Avaliar a influência do teor de enxofre e zinco nas propriedades ópticas, texturais e morfológicas dos materiais obtidos;
- Avaliar a atividade fotocatalítica de CdS, ZnS e das soluções sólidas  $\text{Cd}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{S}$  usando solução aquosa de glicerol para produção de hidrogênio em condições anaeróbicas.

## 4. METODOLOGIA

Os semicondutores CdS, ZnS e as soluções sólidas  $Cd_{(1-x)}Zn_xS$  foram preparados pelo método de precipitação assistida por ultrassom (método sonoquímico) sendo desenvolvido, assim como os testes fotocatalíticos, no Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento em Química (LPQ) e no Centro Interdisciplinar de Energia e Ambiente (CIEnAm) coordenado pelo Prof. Jailson Bittencourt de Andrade. Os equipamentos existentes em seu parque de instrumentação que foram empregados neste trabalho incluem: uma sonda ultrassônica desruptora de célula R2D091109 da Unique, uma lâmpada de arco Xe da Newport de amplo espectro e alta potência, um cromatógrafo a gás, Shimadzu CG-2014, com detectores de condutividade térmica (TCD) e ionização por chama (FID) com metanador, um forno tipo mufla com rampa de temperatura e aquecimento até 1200 °C, uma centrífuga e banho termostático da Quimis.

O trabalho também contou com as colaborações do Laboratório Multi-Usuário de Microscopia Eletrônica de Varredura (LAMUME), onde foram realizadas as análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), e do LabCat coordenado pela professora Heloysa Andrade (IQ/UFBA), onde foram realizadas as análises de Espectroscopia de Refletância Difusa na Região Ultravioleta-visível (DRS), Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDX) e Adsorção de  $N_2$ . Os fotocatalisadores preparados foram analisados na forma de pó por Difractometria de Raios X (DRX) no Departamento de Química Geral e Inorgânica da UFBA.



## 4.1 Síntese dos Materiais

### 4.1.1 Reagentes

Os reagentes utilizados na síntese dos fotocatalisadores e nos testes fotocatalíticos estão descritos nas Tabelas 4 e 5.

**Tabela 4:** Reagentes utilizados na síntese dos fotocatalisadores.

Reagentes	Fórmula Molecular	Estado Físico	Função	Pureza	Marca
Cloreto de Cádmio	$\text{CdCl}_2$	Sólido	Fonte de Cd	98%	MERCK
Sulfato de Zinco Heptahidratado	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Sólido	Fonte de Zn	99%	MERCK
Tiosulfato de Sódio	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Sólido	Fonte de S	-	-
Brometo de Cetiltrimetilâmonio (CTAB)	$\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$	Sólido	Surfactante	99%	VETEC
Etilenoglicol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	Líquido	Solvente	-	NUCLEAR

**Tabela 5:** Reagentes utilizados nas reações fotocatalíticas.

Reagentes	Fórmula Molecular	Estado Físico	Função	Pureza	Marca
Água	$\text{H}_2\text{O}$	Líquido	Fonte de H	Deionizada (18,2 MΩ cm)	-
Glicerol	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_6$	Líquido	Reagente de sacrifício	99 %	SIGMA ALDRICH
Ác. Hexacloroplatínico Hexahidratado	$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Líquido	Co-catalisador	8%(m/m)	SIGMA ALDRICH
Cloreto de Sódio	$\text{NaCl}$	Sólido	Eletrólito	99,6 %	MERCK

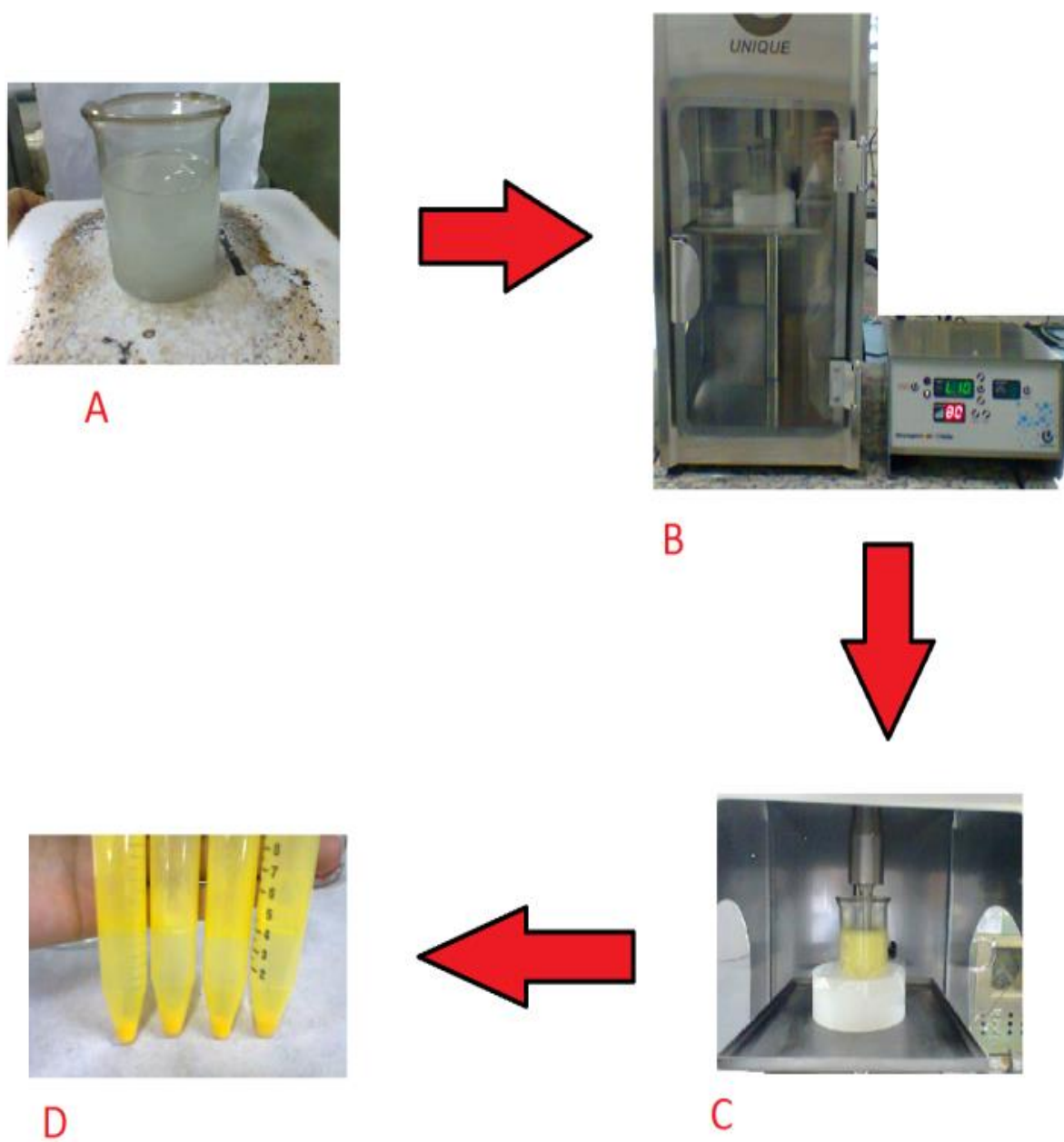
#### 4.1.2 Síntese de CdS pelo Método Sonoquímico

Foram preparadas 5 amostras de CdS com diferentes proporções de Cd:S nas soluções de partida para avaliar a influência do teor de enxofre nas propriedades ópticas, texturais e morfológicas dos materiais obtidos. Essa investigação justifica-se pelo fato de que o CdS será a matriz das soluções sólidas. As quantidades relativas (mol:mol) bem como os códigos das amostras encontram-se descritos na Tabela 6.

**Tabela 6:** Razões molares Cd:S nas soluções de partida para a síntese de CdS.

<b>Cd</b>	<b>S</b>	<b>Nome da Amostra</b>
1	1	S1
1	2	S2
1	4	S4
1	6	S6
1	8	S8

Para a síntese de 1 g da amostra S1 adicionou-se em um béquer 50 mL do solvente etilenoglicol, 1,3947 g de  $\text{CdCl}_2$ , 1,094 g de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  e 0,20 g de CTAB (Mistura 01, na Fig. 13). A mistura foi agitada com uma bagueta em placa magnética à temperatura ambiente até todos os reagentes sólidos se dissolverem. Em seguida, a solução foi exposta a uma alta intensidade de irradiação ultrassônica usando uma sonda ultrassônica desruptora de célula R2D091109 da Unique com os seguintes parâmetros: potência 80 W, ponteira de titânio diretamente imersa até cerca de 80% da mistura no béquer por 15 minutos. No final da reação, um precipitado amarelo foi obtido. Em seguida, o resultante da reação foi centrifugado e o sólido amarelo formado foi lavado, sucessivamente, duas vezes com água deionizada, 2 vezes com etanol e uma vez com acetona e seco à temperatura ambiente por 24 horas. O procedimento geral empregado no preparo de todas as amostras de CdS pode ser melhor visualizado no fluxograma da Figura 14.



**Figura 13:** Ilustração das etapas de Síntese do CdS pelo método Sonoquímico: A) mistura 01, B) Sonda ultrassônica, C) Formação do precipitado amarelo e D) Precipitado amarelo obtido após centrifugação e lavagem.

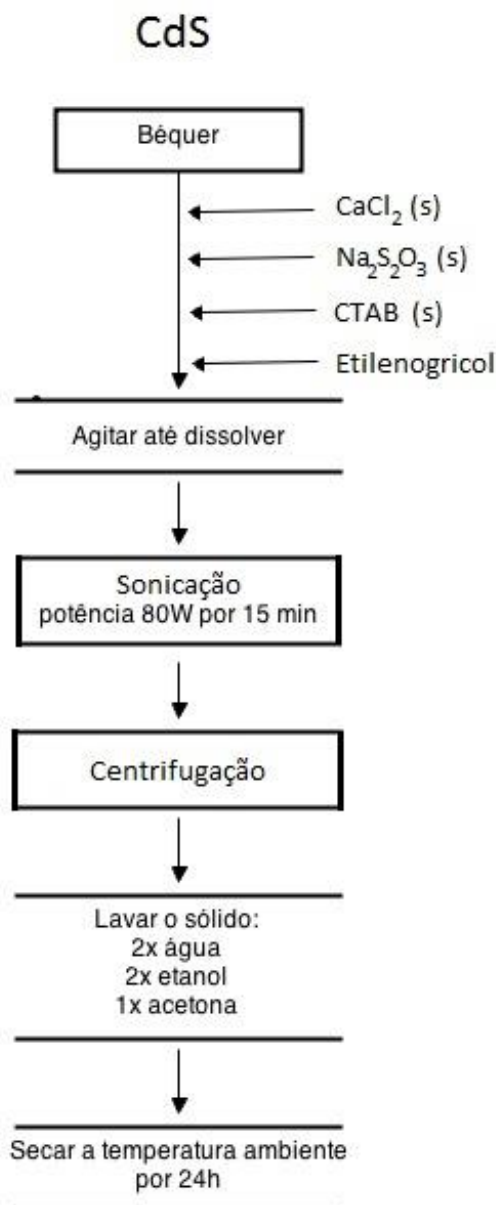


Figura 14: Fluxograma da Síntese de CdS pelo método sonoquímico.

#### 4.1.3 Síntese de ZnS pelo método sonoquímico

Foram preparadas 2 amostras de ZnS com diferentes razões molares Zn:S nas soluções de partida. Como a matriz das soluções sólidas é o CdS e não o ZnS, não foi feito um estudo explanatório da influência do teor de enxofre nas propriedades do ZnS, por isso apenas 2 amostras de ZnS foram sintetizadas. As quantidades relativas (mol:mol) bem como os códigos das amostras encontram-se descritos na Tabela 7.

**Tabela 7:** Razões molares Zn:S nas soluções de partida para síntese de ZnS.

Zn	S	Nome da Amostra
1	2	Z2
1	4	Z4

Para a síntese de 1g da amostra Z1 adicionou-se em um béquer 50 mL do solvente etilenoglicol, 2,9512 g de  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 1,6220 g de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  e 0,20 g de CTAB. Em seguida, seguiu-se o mesmo procedimento descrito na síntese da amostra S1 e no fluxograma da Figura 14. E no final de todo o processo um sólido amarelo pálido foi obtido (Figura 15).

**Figura 15:** ZnS obtido pelo método sonoquímico

#### 4.1.4 Síntese das soluções sólidas $\text{Cd}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{S}$

As soluções sólidas  $\text{Cd}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{S}$  foram preparadas com excesso de enxofre para garantir a máxima incorporação dos metais e diferentes quantidades de zinco. No total foram sintetizadas 4 amostras de  $\text{Cd}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{S}$ , com as composições das soluções de partida descritas na Tabela 8.

**Tabela 8:** Razões molares Cd:Zn:S nas soluções de partida para síntese de  $\text{Cd}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{S}$ .

Cd	Zn	S	Nome da Amostra
1	1	4	SZ1
1	2	4	SZ2
1	4	4	SZ4
1	8	4	SZ8

Para a síntese de 1 g da amostra SZ1 adicionou-se em um béquer 50 mL do solvente etilenoglicol, 0,8329 g de  $\text{CdCl}_2$ , 1,1888 g de  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 2,607 g de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  e 0,20 g de CTAB. Logo após, seguiu-se o mesmo procedimento descrito na síntese da amostra S1. E no final de todo o processo um sólido amarelado foi obtido (Figura 16).

**Figura 16:** Solução sólida CdZnS, obtida pelo método de precipitação assistida por ultrassom.

#### 4.1.5 Deposição de Platina (Pt)

A platina foi depositada *in situ* na superfície dos fotocatalisadores, ou seja, na mistura da reação fotocatalítica, pela fotorredução de Pt(IV) presente no ácido hexacloroplatínico ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6(\text{H}_2\text{O})_6$ ) a  $\text{Pt}^0$ . Foram adicionados à mistura reacional 66,7  $\mu\text{L}$  de ácido cloroplatínico a 8% (m/m).

## 4.2 Caracterização dos Materiais

### 4.2.1 Espectroscopia de Refletância Difusa no UV-Vis (DRS)

Os espectros UV-vis das amostras foram registrados na faixa de 200 a 800 nm à temperatura ambiente, usando o espectrômetro Evolution 600 UV-Vis Thermo

Scientific Praying Mantis™. A técnica de DRS foi utilizada como ferramenta para determinação do intervalo de energia entre as bandas de valência e de condução dos semicondutores ( $E_g$ ), empregando o Método Geométrico. Foi construído um gráfico  $E(\text{eV}) \times I^2$ , onde  $E$  é a energia do fóton (calculada a partir dos valores de  $\lambda$  pela equação 14) e  $I$  sua intensidade.

$$E(\text{eV}) = \frac{1240,69}{\lambda (\text{nm})} \quad (14)$$

#### 4.2.2 Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDX)

Os elementos individuais presentes em uma amostra emitem raios X característicos e por EDX estes raios X são detectados e, qualitativa e quantitativamente, determinam-se quais elementos e o quanto destes estão presentes no material. A espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDX ou EDS) é uma técnica analítica usada para a análise elementar ou caracterização química de uma amostra. Ela é baseada na investigação de uma amostra através de interações entre partículas ou radiação eletromagnética e matéria, analisando os raios X emitidos pela matéria em resposta à incidência de partículas carregadas. Sua capacidade de caracterização é devida em grande parte ao princípio fundamental que cada elemento tem uma estrutura atômica única, de modo que os raios X emitidos são característicos desta estrutura, que identificam o elemento [62].

A avaliação do teor dos elementos nos materiais obtidos foi realizada por EDX utilizando um espectrômetro Shimadzu (EDX-720) no modo QualiQuant, varredura de Na-Sc e Ti-U, colimador de 10 mm, atmosfera em vácuo com filtro de Molibdênio para evitar interferências.

#### 4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é um instrumento muito versátil e usado em várias áreas do conhecimento como a química inorgânica, física e mineralogia, para a análise microestrutural de materiais sólidos. A imagem eletrônica é formada pela incidência de um feixe de elétrons no material, sob condições de vácuo. Neste tipo de microscópio, os elétrons são acelerados por

uma diferença de potencial de 1 kV a 30 kV e dirigidos na coluna através de duas ou três lentes eletromagnéticas. Essas lentes obrigam o feixe de elétrons colimados a atingir a superfície da amostra, tendo a sua extremidade um diâmetro extremamente pequeno, de cerca de 5 nm. Bobinas de varredura fazem o feixe varrer a superfície da amostra e os sinais emitidos a partir desta atingem um detector. No circuito eletrônico do microscópio, os sinais são amplificados, sendo então utilizados para formar uma ou mais imagens em um tubo de raios catódicos [63].

A incidência do feixe de elétrons no material promove a emissão do feixe de elétrons secundários e retroespalhados, podendo, portanto, formar dois tipos de imagem: Imagem por elétrons secundários (SEI) e imagem por elétrons retroespalhados (IER, ou no inglês backscattered electrons - BSD). Na IER, os elétrons originários do feixe primário, ou seja, do feixe que incide sobre a amostra, penetram no interior da amostra e parte significativa destes elétrons é defletida elasticamente pela eletrosfera dos átomos e são emitidos para fora da amostra, de volta ao vácuo do interior do MEV. Parte destes elétrons é captada por detectores de estado sólido e é usada para gerar as imagens. Este tipo de imagem não permite aumentos muito grandes, no máximo de 5000 vezes. Na SEI, os elétrons são emitidos pelos átomos constituintes das amostras, após interações inelásticas com os elétrons do feixe primário. Parte dos elétrons secundários também é captada por um detector gasoso para então gerar a imagem. Esta imagem permite os maiores aumentos no MEV, podendo alcançar 50.000 a 100.000 vezes. Qualquer superfície de boa condução elétrica e estável em vácuo pode ser analisada, com razoável profundidade de foco. Porém, muitos materiais necessitam de uma preparação especial para conduzem elétrons, como no caso dos semicondutores. Neste caso, recobre-se o material a ser analisado com uma fina película de metal (chamada de metalização) ou carbono. Esta fina película depositada facilita a dissipação da carga elétrica e do calor introduzidos pela exposição ao feixe de elétrons [63].

As imagens obtidas dos semicondutores preparados neste trabalho foram feitas por elétrons secundários (SEI, como pode ser verificado impresso nas imagens das Figuras 26 a 28), com alcance de 20.000 a 40.000 vezes usando um microscópio Hitachi S-3400 N disponibilizado pelo LAMUME-IF, UFBA. As amostras foram metalizadas com ouro (Au).



#### 4.2.4 Difractometria de Raios X (DRX)

Grande parte do conhecimento sobre o interior do sólido vem da difração de raios X. Essa técnica importante é usada para determinar o arranjo dos átomos nos compostos sólidos e para determinar comprimentos e ângulos de ligação. A estrutura cristalina de uma substância determina o padrão de difração da mesma, ou seja, a forma e o tamanho da cela unitária determinam as posições angulares das linhas de difração. Os arranjos de átomos dentro da cela unitária determinam a intensidade relativa dessas linhas.

O método do pó é o mais utilizado em termos de difração de raios X, por ser mais rápido e fácil de ser obtido. Além disso, a grande maioria dos materiais tecnológicos é obtida na forma de pó. Na técnica de difração de pó, um feixe de raios X monocromático (de uma só frequência) é direcionado para uma amostra que é pulverizada e espalhada em um suporte. Mede-se a intensidade da difração pelo movimento do detector em diferentes ângulos. O padrão obtido é característico da amostra de material e pode ser identificado por comparação com padrões de uma base de dados. Pode-se dizer que a difração de raios X por pó tira uma “impressão digital” da amostra. A técnica também pode ser usada para identificar o tamanho e o tipo de célula unitária medindo-se o espaçamento das linhas no padrão de difração. A equação básica usada na análise dos resultados de um experimento de difração de pó é a equação de Bragg:

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (15)$$

que relaciona os ângulos,  $\theta$ , nos quais ocorre interferência construtiva para raios X de comprimento de onda  $\lambda$ , com o espaçamento  $d$ , das camadas de átomos da amostra [64].

A coleta de dados das amostras em forma de pó foi realizada pela técnica de difração de raios X utilizando um equipamento da Shimadzu<sup>®</sup> modelo XRD6000, com geometria  $\theta$ - $2\theta$  operando com radiação  $\text{CuK}\alpha$  e filtro de Ni, com velocidade de varredura de  $2^\circ 2\theta \text{ min}^{-1}$ , na região  $2\theta$  de  $5$ - $80^\circ$ , em  $35 \text{ kV}$  e  $15 \text{ mA}$ . Os difratogramas obtidos das amostras foram comparados com padrões da base de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*).

#### 4.2.5 Análise Textural por Adsorção de N<sub>2</sub>

As isotermas de adsorção relacionam a quantidade de material adsorvido em relação à pressão parcial (no caso de um gás) ou a concentração (no caso de um líquido). Segundo a IUPAC, as isotermas podem ser classificadas em 6 tipos. Neste trabalho as isotermas de adsorção de nitrogênio (N<sub>2</sub> gasoso) foram coletadas em um equipamento da Micromeritics ASAP 2020 pelo método desenvolvido por Barret, Joyner e Halenda (método BJH) e classificadas de acordo com a IUPAC. Os fotocatalisadores foram pré-tratados a 350 °C por 3h sob vácuo (2 mm Hg), para realizar a limpeza das amostras. Em seguida, os materiais foram analisados no equipamento. As propriedades texturais foram determinadas pelos métodos BET (Brunauer-Emmett-Teller) e BJH (Barret-Joyner-Hallenda).

#### 4.2.6 Teste Fotocatalítico

Para cada teste fotocatalítico no reator de 180 mL de volume foram adicionados 100 mL de solução aquosa de glicerol (50%V/V), que age como doador de elétrons (reagente de sacrifício), 120 mg do fotocatalisador a ser avaliado, 66,8 µL de ácido hexacloroplatínico (H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>.6H<sub>2</sub>O) 8% (m/m), precursor da platina, e 8,8 g de cloreto de sódio, 1,5 mol L<sup>-1</sup>, eletrólito que facilita o transporte de carga em solução. Em seguida o pH da mistura foi medido, obtendo-se pH=5.

As reações fotocatalíticas para a produção de hidrogênio a partir de solução aquosa de glicerol foram realizadas em iguais condições para todas as amostras semicondutoras sintetizadas. A mistura foi confinada no reator que contém canais de entrada e saída de gás (Figura 17), conectadas em linha a um cromatógrafo a gás, Shimadzu GC-2014. Todos os testes foram conduzidos em atmosfera de argônio e sob irradiação de luz visível, utilizando uma fonte de luz de arco-xenônio (simulador de luz solar) com potência fixada em 500 W e auxílio de filtros de corte de água para a radiação infravermelha ( $\lambda \leq 700$  nm) da Newport com refrigeração por meio de um banho termostático da Quimis e um filtro óptico que corta radiação ultravioleta ( $\lambda \leq 418$  nm). Antes do início da irradiação, oxigênio molecular foi removido do reator (solução e headspace) com borbulhamento de argônio por 30 a 40 minutos, cujo objetivo é evitar a formação de radical superóxido (O<sup>2-</sup>), já que oxigênio concorre com a água pelos elétrons foto-gerados na banda de condução,

formando esses radicais. Cada mistura foi irradiada por 5 horas, com coleta e análise da fase gasosa a cada hora, de modo que foram realizadas 5 injeções no cromatógrafo a gás (CG).

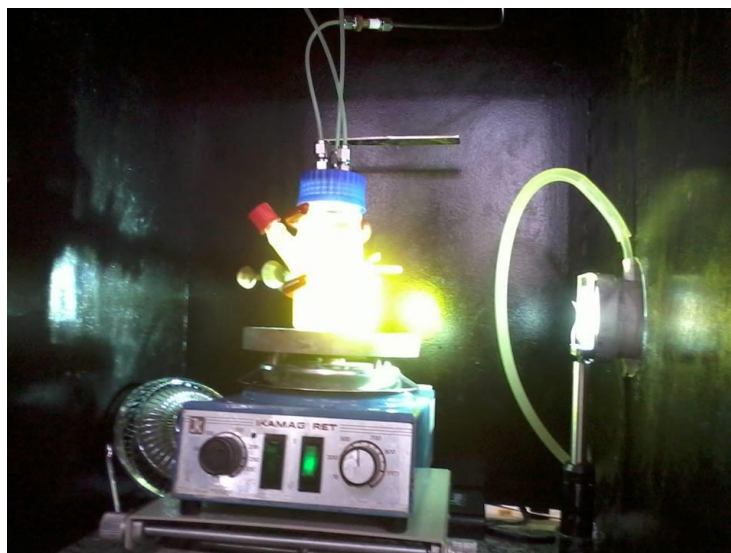


Figura 17: Mistura confinada no reator sob irradiação visível.

As alíquotas coletadas da fase gasosa foram injetadas no CG com auxílio de uma bomba de gás SCHARZER, modelo PN SP625EC. A bomba é ligada por 30 segundo para preencher o loop do CG com o gás arrastado do reator. A amostra é, então, levada para dentro de colunas cromatográficas de diferentes diâmetros, cuja temperatura é mantida a 60°C. O tempo que o hidrogênio leva para eluir da coluna, ou seja, seu tempo de retenção, é 3 minutos. O hidrogênio molecular produzido é, então, quantificado por cromatografia a gás com detector de condutividade térmica (TCD) nas condições representadas na Tabela 9 usando argônio como gás de arraste ao invés de hélio, uma vez que este apresenta valor de condutividade térmica semelhante a do hidrogênio. Os resultados obtidos em forma de cromatograma contendo a área de pico do H<sub>2</sub> foram usados para calcular a quantidade de matéria (n) de hidrogênio produzido por comparação com um padrão de calibração contendo hidrogênio a 5% diluído em argônio, através da equação 16:

$$\eta_{H_2} = \left( \frac{\text{Pico } H_2 \times 0,05}{\text{Pico Padrão} \times \text{Fator Diluição}} \right) \times \left( \frac{\text{Volume headspace}}{22,4 \text{ L}} \right) \quad (16)$$

Onde:

0,05 = concentração do gás H<sub>2</sub> no padrão

22,4 L = volume molar do gás nas condições normais de pressão e temperatura (CNTPT)

O Fator de Diluição é determinado fazendo-se sucessivas injeções do Padrão (H<sub>2</sub> 5%).

**Tabela 9:** Condições do método cromatográfico para análise de hidrogênio.

Gás de arraste	Argônio
Temperatura do detector (TCD)	200°C
Vazão	10 mL min <sup>-1</sup>
Tempo de Retenção (H <sub>2</sub> )	3 minutos
Tempo de Corrida	6 minutos

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Difratomia de Raios X (DRX)

No intuito de determinar as fases cristalográficas presentes nos materiais preparados, foram realizadas análises de difratometria de raios X. Os difratogramas de raios X das amostras S1 a S8 são mostrados na Figura 18. Todas as amostras apresentam padrões de difração de raios X com três picos largos em  $24,8^\circ$ ,  $26,5^\circ$  e  $28,1^\circ$  ( $2\theta$ ). Este conjunto de picos é característico de CdS na fase hexagonal, como pode ser comparado com padrão ICSD da fase CdS hexagonal (PDF # 01-075-1545-41-1049). Porém, estes picos não se apresentam bem resolvidos, mas é possível notar que nas amostras com baixo teor de enxofre, S1 e S2, os picos se apresentam melhor definidos. Os largos picos nos difratogramas, especialmente para amostras S4 - S8 podem ser consequência da redução do tamanho de partículas e também devido a um efeito de baixa cristalinidade. Em nenhum dos casos foram observadas fases segregadas.

O diâmetro médio de cristalito das amostras foi estimado usando a equação de Debye-Scherrer (equação 17) a partir dos dados de DRX [63]:

$$D = \frac{0.89\lambda}{B \cos\theta} \quad (17)$$

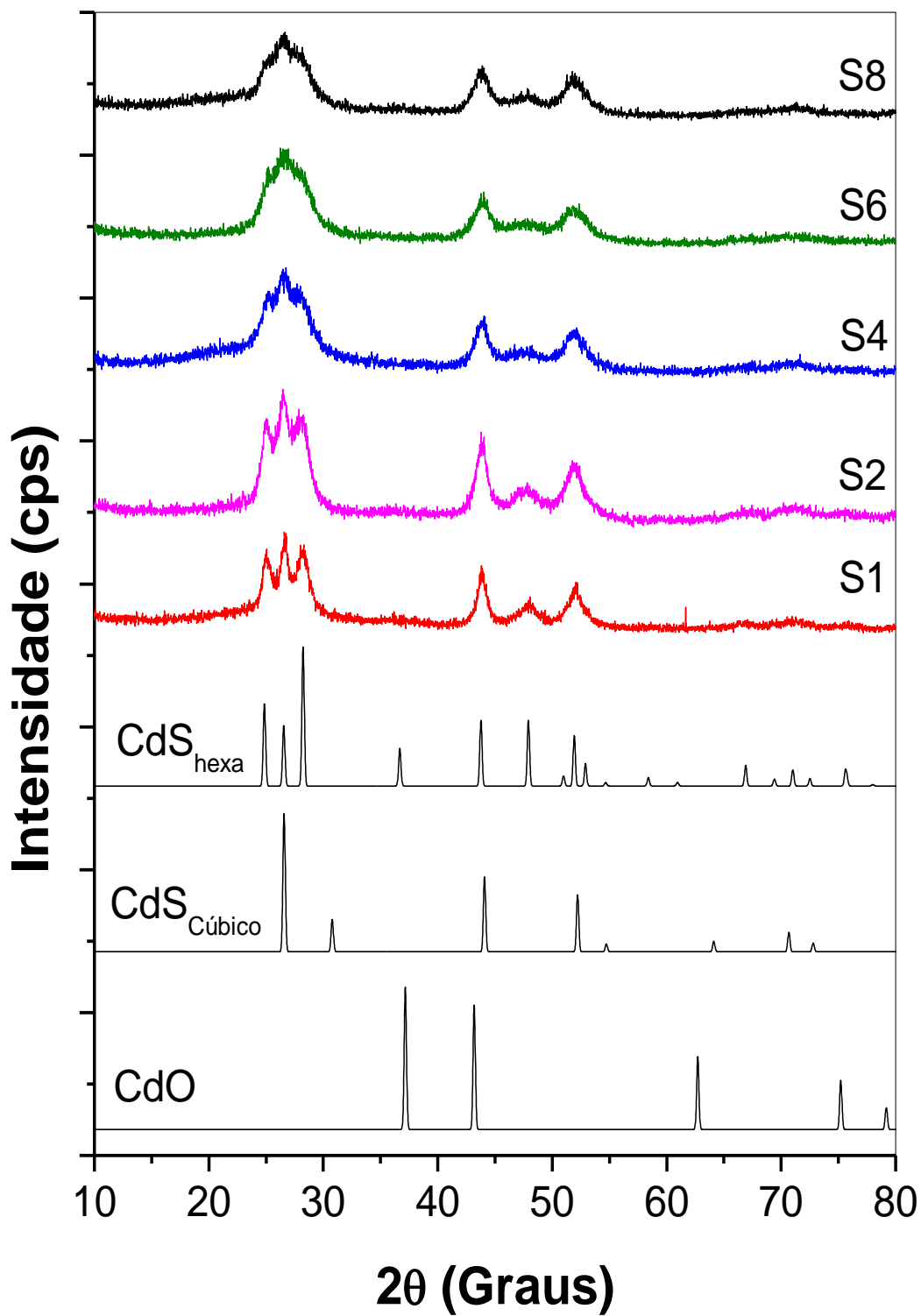
$D$  = diâmetro do cristalito em Å

$\lambda$  = 1,514 Å, comprimento de onda da radiação

$\theta$  = ângulo de difração de Bragg

$B$  = largura da meia altura do pico de difração em radianos

Os valores de  $B$  para as amostras S1 – S8 foram obtidos a partir do ajuste gaussiano do gráfico de dispersão dos dados tomando como referência o pico melhor resolvido, que corresponde à faixa de ângulos de  $41^\circ$  a  $46^\circ$  ( $2\theta$ ). Os tamanhos médios dos cristalitos calculados a partir do ângulo de difração em  $2\theta = 43,78^\circ$  (o pico melhor resolvido) são mostrados na Tabela 10. Para todas as amostras, foi possível observar uma clara tendência de diminuição do tamanho dos cristalitos ao aumentar a concentração de enxofre na solução de partida, o que sugere ser possível controlar as dimensões das partículas, com a quantidade de enxofre disponível no meio reacional.

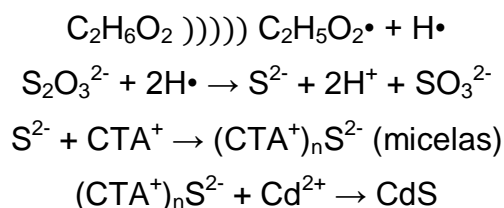


**Figura 18:** Difratoograma de raios X das amostras (S1 a S8) de CdS em diferentes proporções comparadas a padrões ICSD para as fases CdS wurtizita (PDF # 01-075-1545-41-1049); CdS cúbico (PDF # 01-089-0440 10-454) e CdO (PDF # 01-073-2245-5-640).

**Tabela 10:** Tamanho de cristalito calculado por DRX (nm) das amostras de CdS.

Amostra	Diâmetro do Cristalito (nm)
<b>S1</b>	10,0
<b>S2</b>	8,4
<b>S4</b>	7,6
<b>S6</b>	5,3
<b>S8</b>	5,2

Um possível mecanismo da reação assistida por ondas ultrassônicas na formação das nanopartículas de CdS é proposto abaixo.

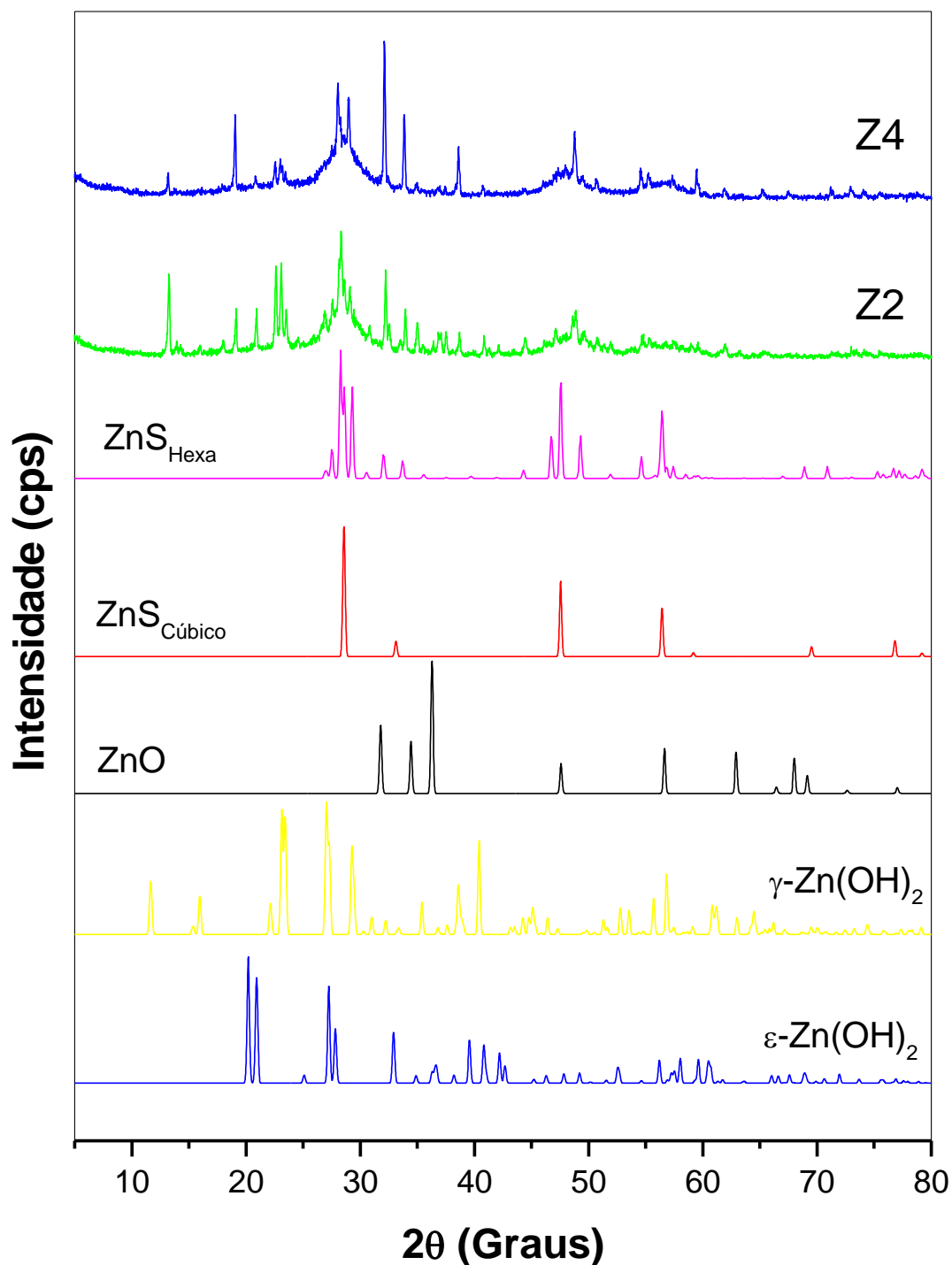


A liberação controlada de sulfeto pelas micelas do surfactante governa o crescimento das partículas. Quanto maior a disponibilidade de íons sulfeto no meio, mais rapidamente as nanopartículas são formadas, limitando seu crescimento, o que pode justificar a tendência de redução de tamanho de partícula à medida que aumento o teor de enxofre na solução de partida.

O método sonoquímico usado para sintetizar as amostras mostrou-se eficiente na produção de cristais de CdS hexagonal em dimensões nanométricas em um tempo de reação de apenas 15 minutos. Enquanto que CdS obtido após tratamento térmico em atmosfera dinâmica de nitrogênio a 700 °C por 1h [18], as partículas apresentaram dimensões entre 6-8 µm. Ou seja, com o método sonoquímico foi possível obter partículas de CdS 1000 vezes menores na mesma fase cristalográfica, 4 vezes mais rápido e à temperatura ambiente.

Os difratogramas de raios X das amostras Z2 e Z4 são representados na Figura 19. A presença de um pico de difração em  $2\theta = 28,32^\circ$  e  $2\theta = 32,1^\circ$  é condizente com a estrutura de ZnS na fase hexagonal (PDF#01-072-016212-688), porém, com picos

de difração ligeiramente deslocados para ângulos  $2\theta$  mais baixos ( $0,02^\circ$ ). Há também a presença de uma mistura de  $\text{Zn(OH)}_2$ , principalmente na forma  $\gamma$  (PDF#01-071-2215) com picos de difração em  $2\theta = 23,14^\circ$ .

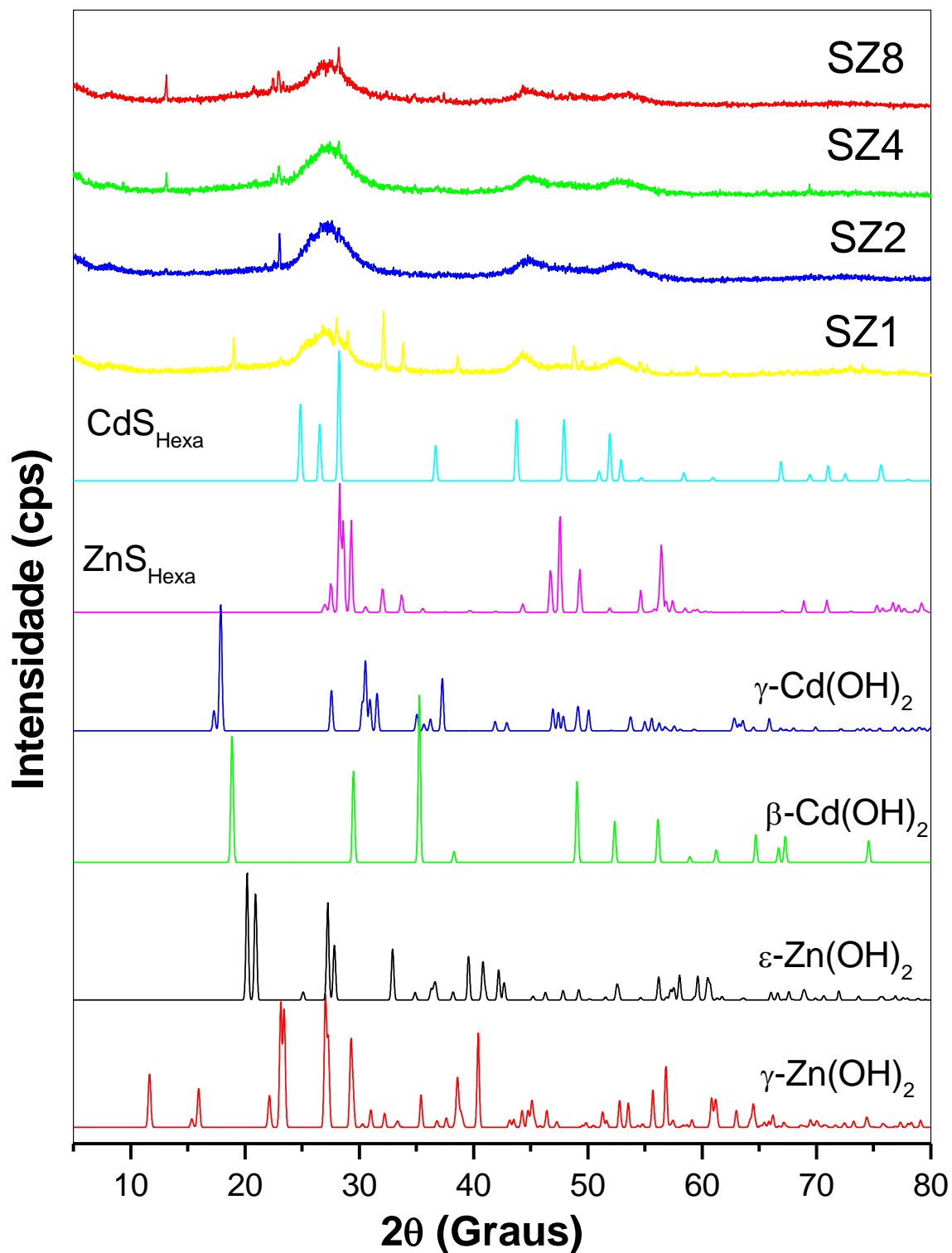


**Figura 19:** Difrátogramas de raios X das amostras Z2 e Z4 comparadas aos padrões ICSD para a fase ZnS hexagonal (PDF#01-072-016212-688); ZnO (PDF#01-076-0704 36-1451); ZnS cúbico (PDF#01-072-4841 80-20);  $\epsilon$ -Zn(OH)<sub>2</sub> (PDF#01-089-0138 38-385);  $\gamma$ -Zn(OH)<sub>2</sub> (PDF#01-071-2215).

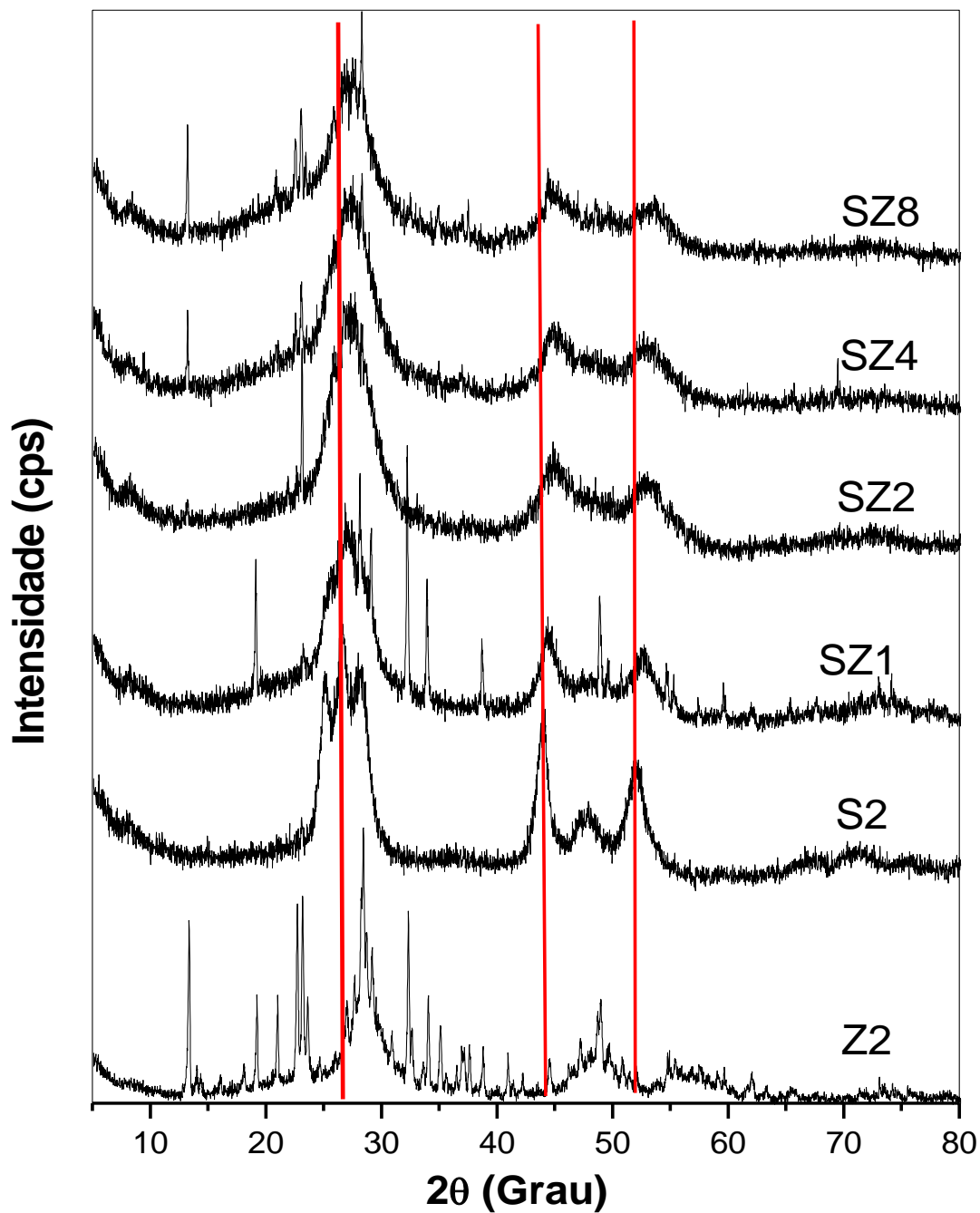


A Figura 20 mostra os difratogramas das soluções sólidas do tipo  $\text{Cd}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{S}$ , ou seja, das amostras SZ1, SZ2, SZ4 e SZ8. Todas as amostras apresentam padrões de difração de raios X com picos largos entre  $24^\circ$  e  $29^\circ$  ( $2\theta$ ), aproximadamente, compatíveis com CdS em fase hexagonal (PDF # 01-075-1545-41-1049). Entretanto, estes picos não se apresentam bem definidos. Os largos picos nos difratogramas podem ser uma consequência dos pequenos tamanhos de partículas e também devido a um efeito de baixa cristalinidade como nos difratogramas das amostras S1 a S8. Em todas as amostras estão presentes fases segregadas, como o hidróxido de zinco na fase  $\gamma$  e traços de hidróxido de cádmio em fase  $\beta$ , a depender do conteúdo de zinco nas soluções de partida.

A incorporação de zinco na matriz wurtzita de CdS provoca um deslocamento nos ângulos de difração e isto é uma evidência da formação de solução sólida como relatado por Zhi-Fang e cols. [65], como pode ser visto na Figura 21. O pico principal da amostra S2 ( $2\theta = 26,5^\circ$ ) assim como seus demais picos, são deslocados para ângulos mais altos nas soluções sólidas (SZ1 a SZ8) à medida que o teor de zinco é aumentado nas amostras. Os sucessivos deslocamentos dos picos das amostras SZ1 a SZ8 em relação a S2 (Figura 21) e os padrões de DRX mostrados na Figura 20, são indicativos que os materiais obtidos não são misturas de CdS e ZnS, mas sim uma solução sólida  $\text{Cd}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{S}$ . Portanto, o método sonoquímico é também eficiente para preparar as soluções sólidas.



**Figura 20:** Difratoigramas de raios X das amostras SZ1 a SZ8 comparadas aos padrões ICSD para a fase ZnS hexagonal (PDF#01-072-016212-688); CdS wurtizita (PDF # 01-075-1545-41-1049);  $\gamma\text{-Cd(OH)}_2$  (PDF#01-088-1594 40-760);  $\beta\text{-Cd(OH)}_2$  (PDF#01-073-0969);  $\epsilon\text{-Zn(OH)}_2$  (PDF#01-089-0138 38-385);  $\gamma\text{-Zn(OH)}_2$  (PDF#01-071-2215).



**Figura 21:** Difratogramas das amostras Z2 e S2 comparadas ao deslocamento dos ângulos nas amostras SZ1 a SZ8.

O tamanho do cristalito foi determinado somente para as amostras S1 a S8 (CdS puro), pois as demais amostras não apresentaram picos bem resolvidos para serem utilizados nos cálculos.

## 5.2 Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDX)

Os resultados da análise elementar por EDX expostos na Tabela 11 demonstram os teores experimentais obtidos das soluções sólidas (SZ1 a SZ8). Os valores teóricos para as amostras de CdS são: 77,4% de cádmio e 22,16% de enxofre e para as amostras de ZnS 67,15% de zinco e 32,85% de enxofre. Os teores de cádmio e enxofre nas soluções de partida foram fixados em 1 e 4 (mol), respectivamente, nas soluções sólidas (Cd:Zn:S = 1:Zn:4) porque o objetivo do trabalho foi substituir gradativamente átomos de cádmio por zinco. O teor de enxofre foi fixado em 4 (mol) para manter as razões Cd:S (matriz das soluções sólidas) e Zn:S em 1:2 durante a formação das soluções sólidas, pois a razão 1:2 (amostra S2) apresentou boa resolução de picos no difratograma (Figura 18 do item 5.1). A razão molar de zinco nas amostras  $Cd_{(1-x)}Zn_xS$  foi aumentada gradativamente (com  $x = 1; 2; 4; 8$ ) para verificar a influência do teor de zinco incorporado nas soluções sólidas, sempre mantendo um excesso de zinco em relação ao cádmio, exceto para a amostra SZ1. Isso se justifica por conta da menor tendência de incorporação de zinco na forma de sulfeto em relação ao cádmio, uma vez que a constante de solubilidade do CdS é muito menor que a do ZnS ( $1,0 \times 10^{-28}$  e  $1,2 \times 10^{-23}$ , respectivamente).

Nota-se, pelo exposto na Tabela 11 nos resultados por EDX que a incorporação de zinco na amostra SZ4 foi maior que na amostra SZ8 e este resultado é condizente com os valores de  $E_g$  calculados para estas amostras que será discutido posteriormente (Tabela 12, item 5.3), tendo SZ4 um  $E_g$  maior que SZ8. Comparando-se os valores nominais com os obtidos por EDX, percebe-se que é provável que haja um limite de substituição de cádmio por zinco, uma vez que o teor de zinco incorporado na amostra SZ1 não se distancia tanto da amostra SZ8, mesmo com razões Cd:Zn de 1:1 e 1:4, respectivamente.

**Tabela 11:** Composição estimada pela análise de EDX (m/m%) e massa nominal das amostras sintetizadas.

Amostras	EDX			Massa Nominal		
	Cd (%)	Zn (%)	S(%)	Cd (%)	Zn (%)	S (%)
<b>S1</b>	75,037	-	20,644	-	-	-
<b>S2</b>	85,178	-	10,845	-	-	-
<b>S4</b>	87,787	-	10,955	-	-	-
<b>S6</b>	75,063	-	23,654	-	-	-
<b>S8</b>	72,085	-	26,048	-	-	-
<b>Z2</b>	-	72,017	25,069	-	-	-
<b>Z4</b>	-	70,999	27,263	-	-	-
<b>SZ1</b>	66,952	16,833	14,532	25,948	15,101	58,952
<b>SZ2</b>	63,729	20,311	14,847	22,543	26,239	51,217
<b>SZ4</b>	59,611	24,282	14,624	17,858	41,571	40,572
<b>SZ8</b>	61,371	22,299	15,005	12,614	58,728	28,658

Na Tabela 12 encontram-se expostas as fórmulas mínimas de todas as amostras preparadas estimadas a partir dos dados de EDX sem considerar as fases segregadas. Nota-se, em todos os casos que os compostos obtidos são não-estequiométricos e, na sua maioria, apresentam vacância de enxofre, com exceção das amostras S6 e S8 que foram preparadas com elevado conteúdo de enxofre nas soluções de partida.

**Tabela 12:** Fórmula mínima das amostras S1 a SZ8.

Amostra	Fórmula Mínima
<b>S1</b>	$Cd_{1,03}S_1$
<b>S2</b>	$Cd_{2,24}S_1$
<b>S4</b>	$Cd_{2,5}S_1$
<b>S6</b>	$Cd_1S_{1,1}$
<b>S8</b>	$Cd_1S_{1,26}$
<b>Z2</b>	$Zn_{1,24}S_1$
<b>Z4</b>	$Zn_{1,27}S_1$
<b>SZ1</b>	$Cd_{1,32}Zn_{0,56}S_1$
<b>SZ2</b>	$Cd_{1,22}Zn_{0,67}S_1$
<b>SZ4</b>	$Cd_{1,16}Zn_{0,81}S_1$
<b>SZ8</b>	$Cd_{1,17}Zn_{0,73}S_1$

### 5.3 Espectroscopia de Refletância Difusa UV-Vis (DRS)

Na Figura 22 são ilustrados os espectros de absorção das amostras S1, S2, S4, S6 e S8. Estas amostras apresentam um limiar de absorção em comprimentos de ondas na faixa do visível com início de absorção entre 560 – 600nm, compatível com a absorção esperada para o CdS de acordo com dados da literatura [18,19]. Em geral, com exceção da amostra S1, observa-se um *blue shift* (deslocamento do limiar de absorção no sentido do comprimento de onda do ultravioleta) à medida que o teor de enxofre nominal aumenta. Isto está de acordo com os tamanhos de cristalito calculados por DRX usando a equação de Debye-Scherrer (equação 17) exposto na Tabela 10, pois à medida que o teor de enxofre na solução de partida aumenta, o tamanho do cristalito diminui, sugerindo o efeito de confinamento quântico discutido anteriormente.

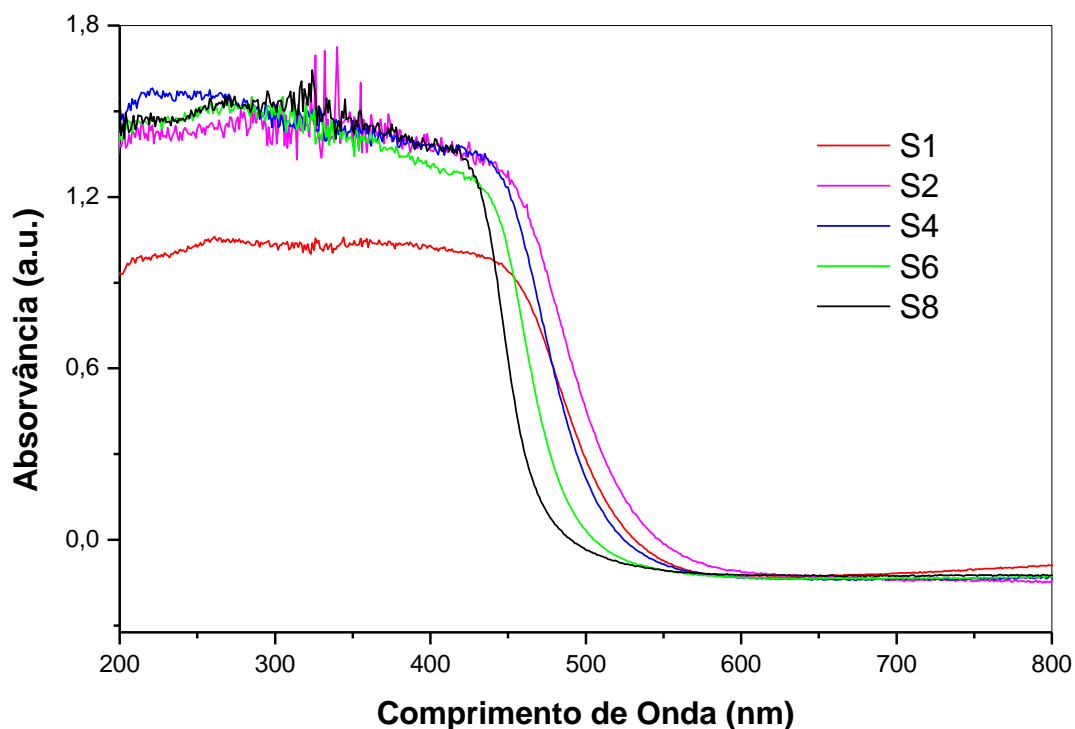
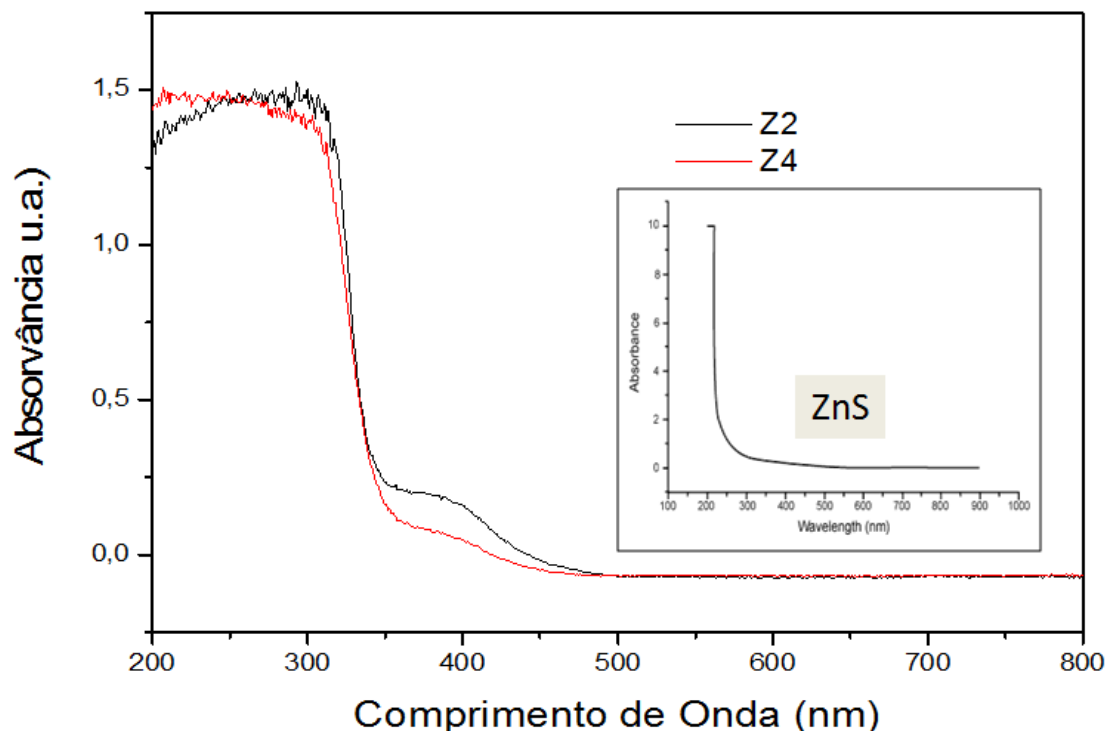


Figura 22: Espectros UV-Vis das amostras de CdS.

As amostras Z2 e Z4 apresentam limiar de absorção em comprimentos de ondas no ultravioleta em torno de 360 nm (Figura 23), como esperado já que este é

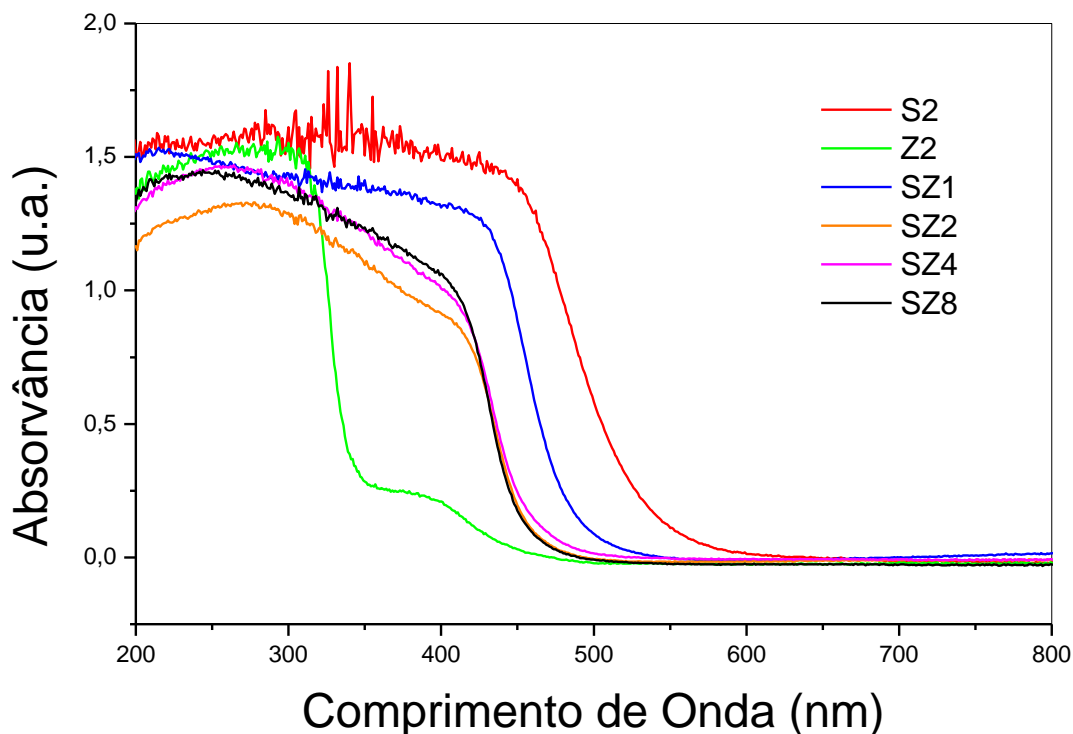
um semicondutor de banda larga, portanto, fotoexcitado com luz ultravioleta [66-68]. O espectro UV-Vis das amostras Z2 e Z4 obtidas pelo método sonoquímico apresentam um comportamento diferente comparado ao ZnS obtido por métodos convencionais como pode ser verificado na Figura 23.



**Figura 23:** Espectros UV-Vis das amostras de ZnS (Z2 e Z4) obtidas por método sonoquímico comparadas a ZnS obtido por métodos convencionais.

Na Figura 24 são representados os espectros de refletância difusa das amostras de CdS e ZnS puros (S2 e Z2) e das soluções sólidas  $Cd_{(1-x)}Zn_xS$  em diferentes razões Cd:Zn:S.

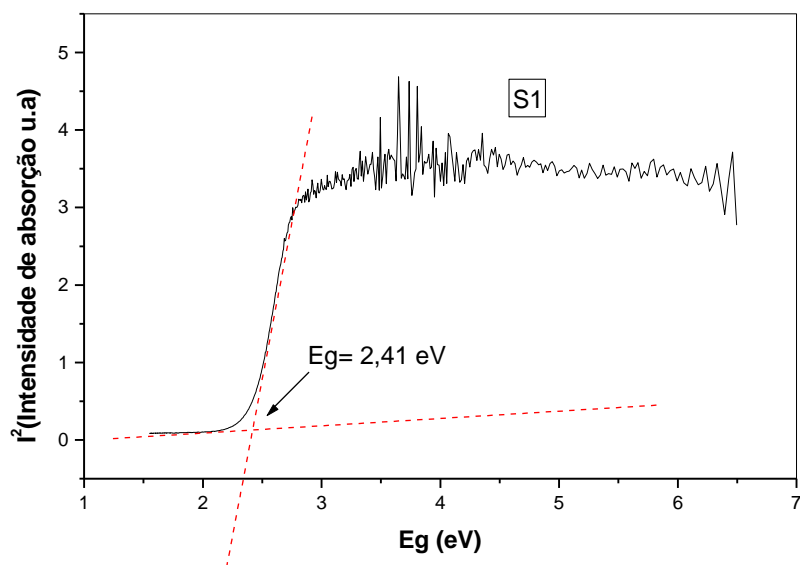
O limiar para início de absorção dos materiais obtidos muda gradualmente de 538 nm para 490 nm com o aumento da concentração de Zn nas soluções de partida. A posição do limiar da banda de valência dificilmente é modificada com o aumento da concentração de Zn, cuja maior contribuição é de orbitais S3p; enquanto a banda de condução torna-se mais negativa, o que conduzirá a um *blue shift* notável nas energias de *band gap* das soluções sólidas [6,53,69]. Isto irá resultar na redução da absorção da luz visível e conseqüentemente leva a uma diminuição na quantidade de cargas fotogeradas. Entretanto, como a banda de condução torna-se mais negativa, as reações de redução são altamente favorecidas.



**Figura 24:** Espectro UV-Vis das amostras de CdS, ZnS e das soluções sólidas.

As energias de *band gap* dos semicondutores sintetizados foram calculadas pelo método geométrico a partir da análise dos dados das coordenadas do DRS UV-vis. Os gráficos foram plotados como discutido no item 4.2.1. Este método consiste em encontrar, geometricamente, o início onde realmente a amostra começa a absorver a radiação, o ponto em que ocorre uma elevação súbita no gráfico da intensidade da absorção. Um aumento na inclinação da curva caracteriza esse aumento de absorção. Para encontrar o ponto de mudança de inclinação, foram traçadas duas retas com coeficientes angulares correspondendo às inclinações imediatamente antes e após a curvatura que caracteriza a absorção. O ponto de interseção entre as duas retas foi, então, tomado como sendo o início da absorção, como mostra o gráfico da Figura 25 que ilustra a aplicação do método geométrico para determinação de  $E_g$  da amostra S1.





**Figura 25:** Determinação da energia de band gap da amostra S1 pelo método geométrico.

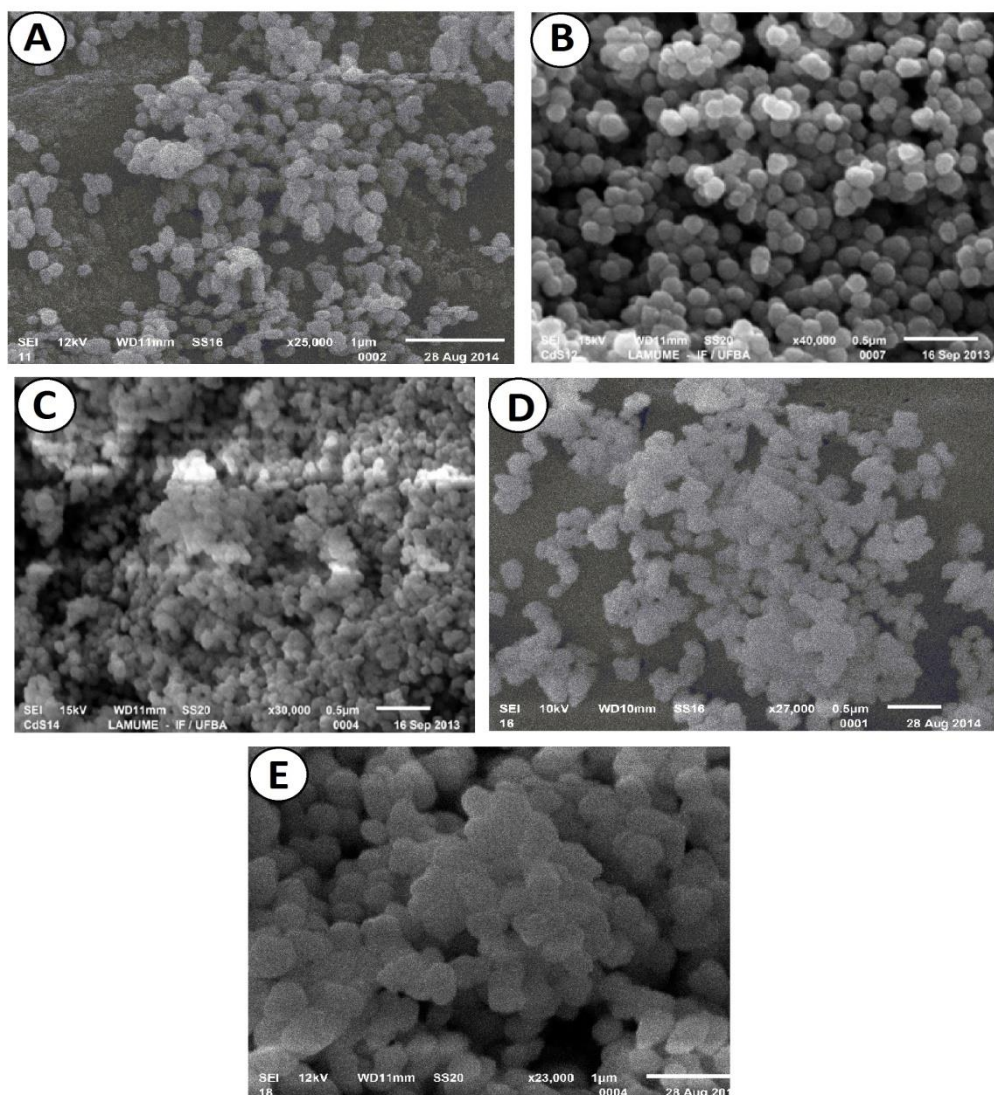
Na tabela 13 estão dispostos os valores das energias de *band gap* para as amostras sintetizadas. Podem-se perceber modificações significativas nos valores das energias de *band gap* quando um semiconductor de banda larga (ZnS) é associado a um de banda estreita (CdS) para formar soluções sólidas, representadas por: SZ1, SZ2, SZ4 e SZ8. Em geral, o aumento do teor de Zn na solução de partida resulta em materiais com  $E_g$  maiores, o que já era esperado. Porém, a amostra SZ4, cuja concentração de Zn na solução de partida é menor que em SZ8, apresentou um  $E_g$  ligeiramente maior. Este fato pode ser atribuído a maior incorporação de zinco na matriz de CdS na amostra SZ4, revelada na análise elementar (EDX) (Tabela 11).

**Tabela 13:** Energia de *band gap* das amostras sintetizadas calculada pelo método geométrico comparadas aos valores teóricos.

Amostra	Eg (eV) encontrado	Eg (eV) Teórico	
S1	2,41	2,42	
S2	2,41		
S4	2,51		
S6	2,58		
S8	2,72		
Z2	3,73		3,6 a 3,8
Z4	3,72		
SZ1	2,59		
SZ2	2,77		
SZ4	2,81		
SZ8	2,79		

#### 5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias das amostras S1, S2, S4, S6 e S8 (CdS) estão apresentadas na Figura 26. As imagens de MEV mostram que CdS obtido pelo método sonoquímico apresenta-se na forma de pequenas esferas com elevada homogeneidade morfológica quando a solução de partida está na razão 1:2 (S2), porém diminui quando o teor de enxofre aumenta. Os diâmetros das esferas (ao redor de 100 nm) contrastam com os diâmetros dos cristalitos (~8 nm) obtidos a partir da equação de Debye-Scherrer, sugerindo que as esferas são formadas de aglomerados de cristalitos pequenos similares a  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  no qual as nano-esferas são na verdade superestruturas formadas por nanobastões com diâmetro de 11-15 nm [70].



**Figura 26:** Imagens de MEV das amostras: A) S1, B) S2, C) S4, D) S6 e E) S8

O aspecto morfológico das amostras Z2 e Z4 pode ser visto na Figura 27 nas imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura. Através destas micrografias é possível observar a formação de aglomerados coesos com morfologia irregular em forma de placas e tamanhos variados, especialmente na amostra Z4.

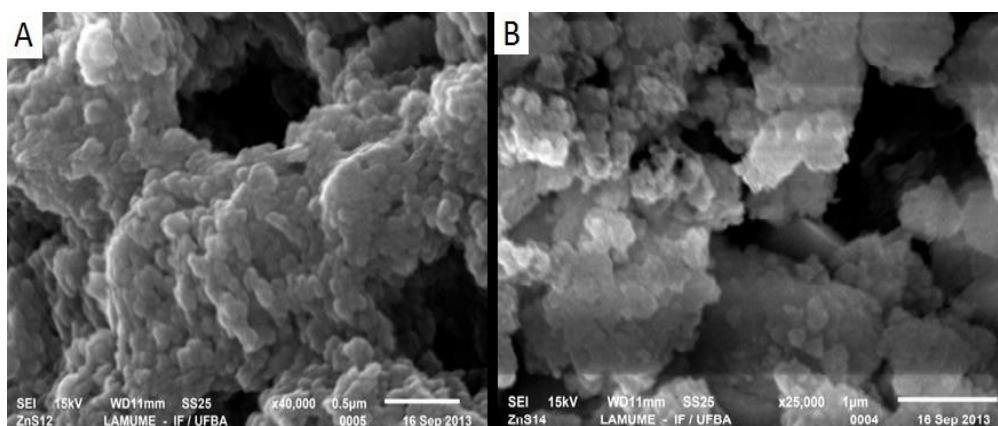


Figura 27: Imagens MEV das amostra: A) Z2 e B) Z4.

A Figura 28 mostra as micrografias das amostras SZ1, SZ2, SZ4 e SZ8 obtidas por microscopia eletrônica de varredura. Observa-se nas imagens a formação de aglomerados contendo partículas esféricas aderidas à superfície de placas com formas irregulares. As partículas das amostras SZ1 (imagem A) e SZ8 (imagem D) apresentam tamanhos menores em relação às partículas das amostras SZ2 (imagem B) e SZ4 (imagem C).

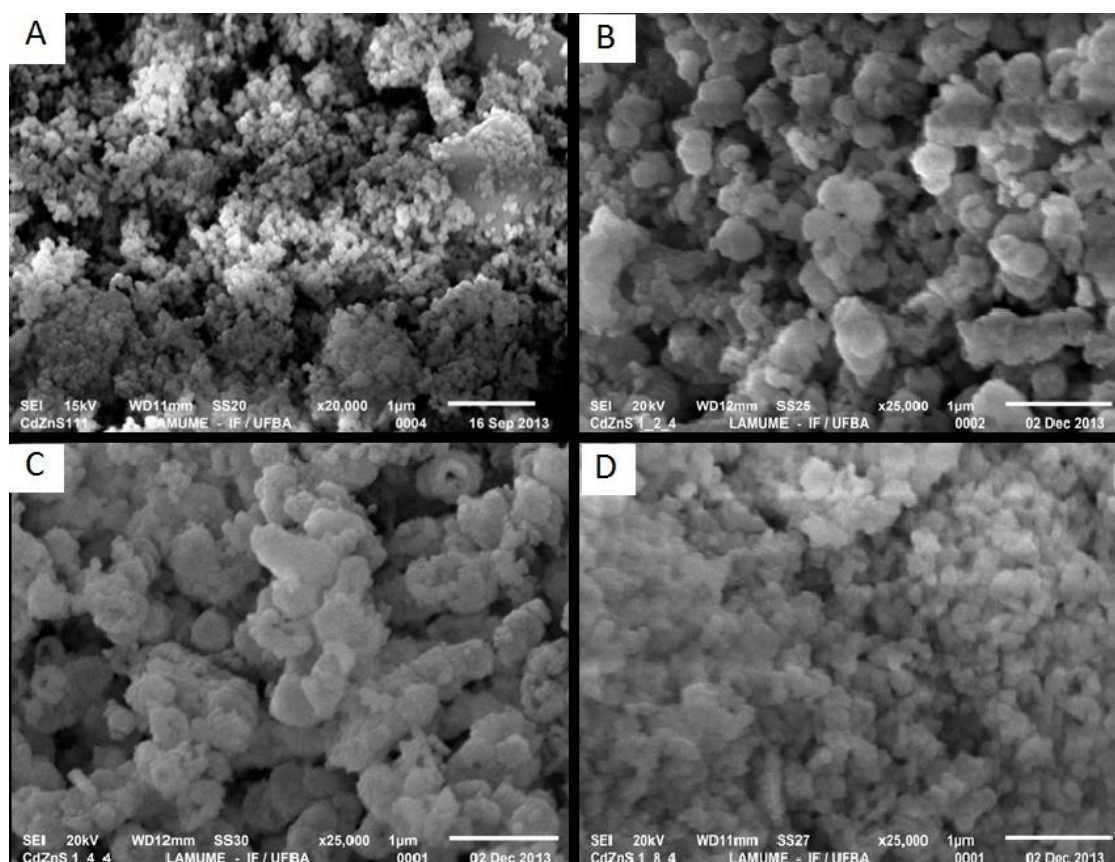
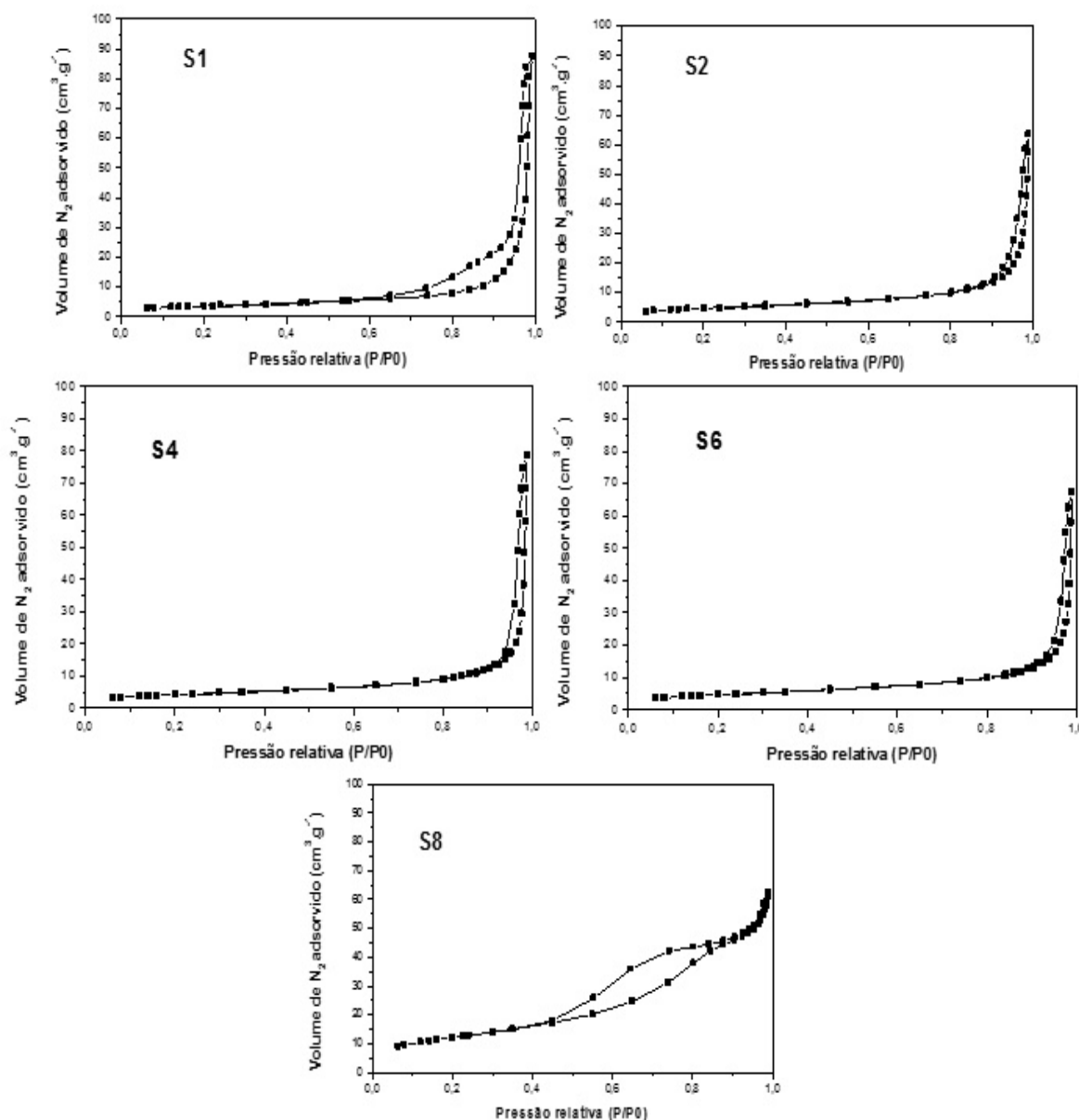


Figura 28: Imagens MEV das amostras: A) SZ1; B) SZ2; C) SZ4 e D) SZ8.

## 5.5 Isoterma de Adsorção-Dessorção de N<sub>2</sub>

As isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> das amostras S1 a S8 são mostradas na Figura 29. As amostras S1 a S6 apresentam isoterma do tipo III, de acordo com a classificação IUPAC, característico de materiais não porosos ou macroporosos, em que a afinidade entre o adsorvente e adsorbato é baixa. Para a amostra S1, pode-se observar um *loop* de histerese, provavelmente devido à presença de mesoporos secundários, originados a partir da agregação de partículas rígidas. As amostras S2 a S6 não apresentam *loop* de histerese significativo.

Já a amostra S8 apresenta isoterma do tipo IV, típico de materiais mesoporosos (2-50 nm) nos quais ocorre o fenômeno de condensação capilar com um *loop* de histerese do tipo H4, sendo este caracterizado por dois ramos da isoterma quase horizontais e paralelos por uma extensa faixa de valores da abcissa, sugerindo também a existência de poros estreitos em fendas [71]. O tipo de *loop* de histerese H4 não exhibe qualquer adsorção limitante em altas pressões relativas. Esta é uma evidência clara de que os adsorventes não possuem estruturas mesoporosas bem definidas e, portanto, a obtenção da distribuição de tamanho de poros ou de volume total de poros a partir dessa isoterma não é aconselhável [72].



**Figura 29:** Isoterma de adsorção-desorção de N<sub>2</sub> a 77 K das amostras S1 a S8.

O tratamento dos dados das isotermas usando o método BET e BJH resultou nas propriedades texturais expostas na Tabela 13. As amostras S1 a S6 apresentaram áreas superficiais baixas, como esperado para materiais com isotermas do tipo III, e o diâmetro médio dos poros na região de transição entre meso e macroporos. A amostra S8 tem o maior valor para a área superficial BET entre as amostras de CdS ( $S_{\text{BET}} 45 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), com diâmetro de poro de aproximadamente 7 nm.

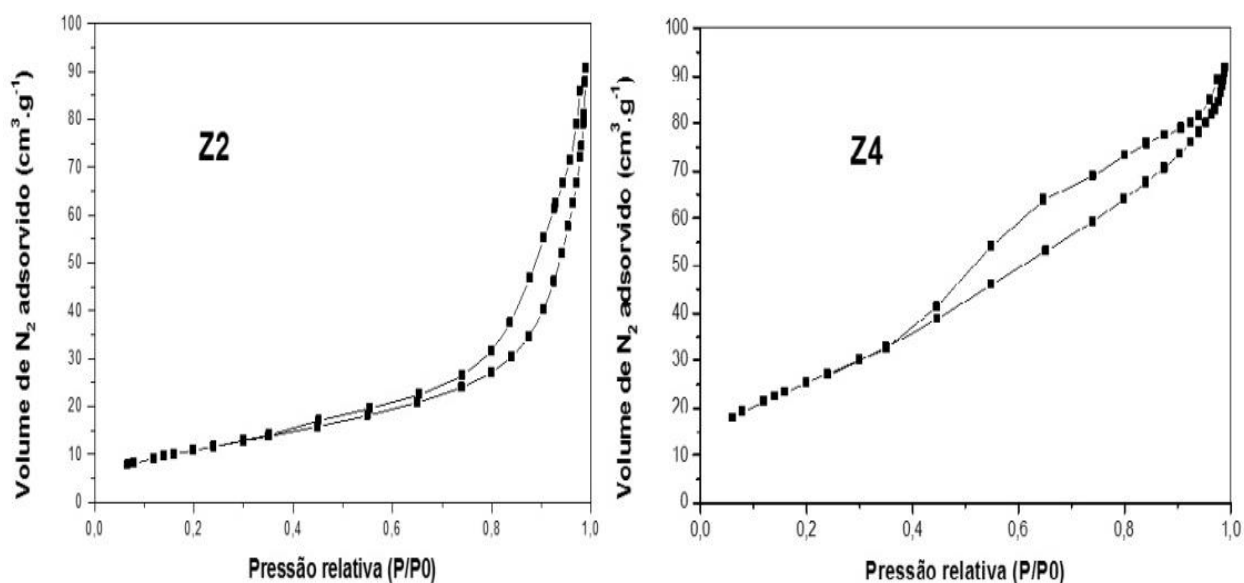
**Tabela 14:** Propriedades texturais das amostras de CdS (S1 a S8).

Amostra	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{P}}$ ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ ) <sup>a</sup>	$D_{\text{P}}$ (nm) <sup>a</sup>
S1	13,6	0,1356	28,5
S2	17,4	0,0971	29,1
S4	15,5	0,1204	38,9
S6	16,7	0,1026	31,0
S8	44,6	0,0983	6,63

<sup>a</sup>Determinado pelo método BJH.

Nota-se pela Tabela 14 que, em geral, à medida que o teor de enxofre aumenta nas amostras, a área superficial também aumenta e estes resultados comparados aos diâmetros dos cristallitos obtidos por DRX usando a equação de Scherrer discutido anteriormente no item 5.1, comprovam que quanto menor a partícula maior a área superficial.

A isoterma de adsorção-dessorção de  $\text{N}_2$  da amostra Z2 mostrada na Figura 30 também é do tipo III como nas amostras S1 a S6, de acordo com a IUPAC, sendo, portanto, classificada como um material não poroso ou macroporoso. Pode-se observar um *loop* de histerese nesta amostra (Z2) como foi observado também na amostra S1. Já a amostra Z4 apresenta isoterma do tipo IV comparável à amostra S8 com *loop* de histerese do tipo H4.

**Figura 30:** Isotherma de adsorção-dessorção de  $\text{N}_2$  a 77 K das amostras Z2 e Z4.

A Tabela 15 mostra as propriedades texturais das amostras Z2 e Z4 usando o método BET e BJH. Amostra Z4 apresentou o maior valor para a área superficial BET ( $S_{\text{BET}} 94,45 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), com diâmetro de poro  $5,14 \text{ nm}$  característico de materiais mesoporosos.

Tabela 15: Propriedades texturais das amostras de ZnS (Z2 e Z4).

Amostra	$S_{\text{BET}} (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{P}} (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})^{\text{a}}$	$D_{\text{P}} (\text{nm})^{\text{a}}$
Z2	40,91	0,1419	12,50
Z4	94,45	0,1496	5,14

<sup>a</sup>Determinado pelo método BJH.

As isotermas de adsorção-dessorção de  $\text{N}_2$  das amostras SZ1 a SZ8 mostradas na Figura 31 apresentam isoterma do tipo III com *loop* de histerese não significativos.

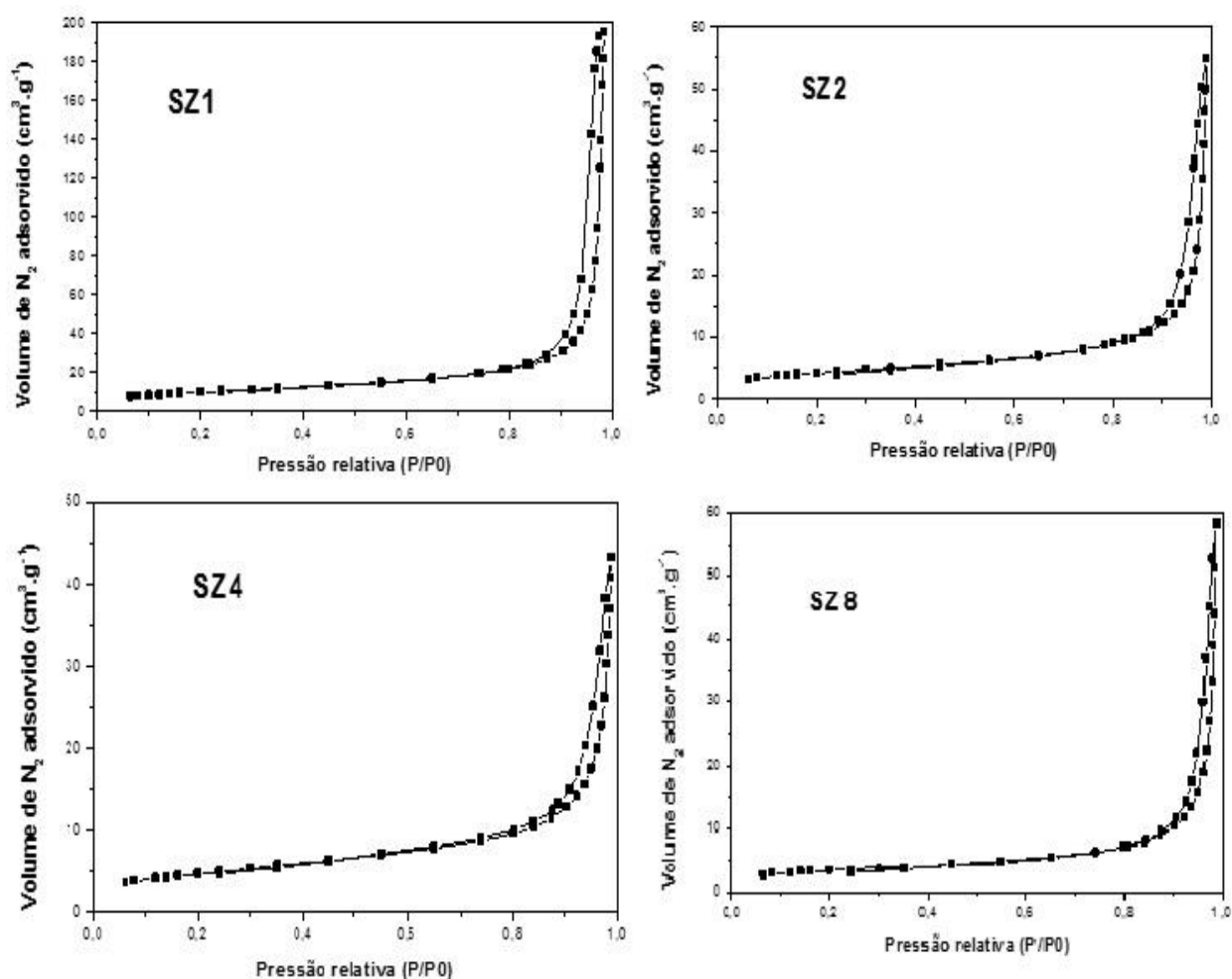


Figura 31: Isoterma de adsorção-dessorção de  $\text{N}_2$  a  $77 \text{ K}$  das amostras SZ a SZ8.



A tabela 16 mostra as propriedades texturais das isotermas das amostras SZ1 e SZ4 usando o método BET e BJH.

**Tabela 15:** Propriedades texturais das amostras de  $\text{Cd}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{S}$  (SZ1 a SZ8)

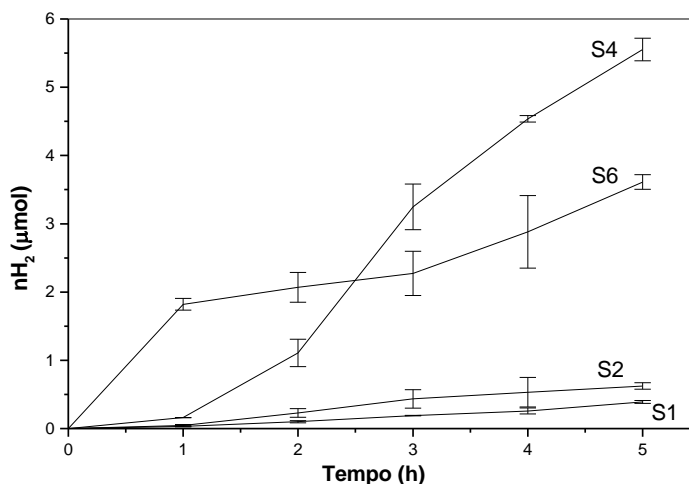
<b>Amostra</b>	<b><math>S_{\text{BET}}</math> (<math>\text{m}^2 \text{g}^{-1}</math>)</b>	<b><math>V_{\text{P}}</math> (<math>\text{cm}^3 \text{g}^{-1}</math>)<sup>a</sup></b>	<b><math>D_{\text{P}}</math> (nm)<sup>a</sup></b>
<b>SZ1</b>	34.92	0.3020	35.47
<b>SZ2</b>	14.89	0.0841	26.35
<b>SZ4</b>	16,96	0.0653	19.88
<b>SZ8</b>	11,60	0.0901	31.38

<sup>a</sup>Determinado pelo método BJH.

As amostras SZ1 a SZ8 apresentam área superficial ( $S_{\text{BET}}$ ) baixas, como esperado para materiais com isotermas do tipo III, e diâmetros médios dos poros na região de transição entre meso e macroporos.

## 5.6 Teste Fotocatalítico

A Figura 32 mostra as curvas cinéticas com o perfil de produção de hidrogênio em função do tempo de irradiação para as amostras de CdS (S1 a S8). Os valores apresentados ( $n\text{H}_2$ ) correspondem às médias dos valores de quantidade de matéria de hidrogênio obtidos em três experimentos realizados em dias distintos e seus respectivos desvios padrão.



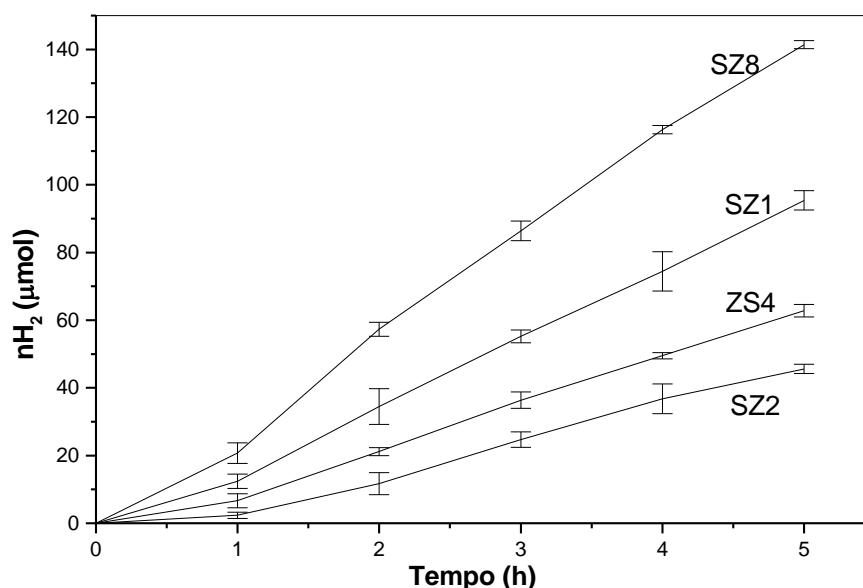
**Figura 32:** Curva cinética de produção de hidrogênio em função do tempo de irradiação para os fotocatalisadores de CdS (amostras S1 a S8).

Pode-se notar no gráfico que todos os fotocatalisadores apresentaram atividade fotocatalítica para produção de hidrogênio, exceto a amostra S8. Destes, a que apresentou maior atividade foi a amostra S4 com uma taxa de  $9,17 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$  de hidrogênio, seguida de S6 com  $6,06 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ , a S2 com  $1,08 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$  e a S1 com  $0,59 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ . Estes resultados apresentam-se muito abaixo dos valores obtido por Melo e Silva [19] com CdS hexagonal obtido a partir do CdS comercial após tratamento térmico em atmosfera dinâmica de nitrogênio a  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  por 1h. Eles obtiveram uma taxa de produção de  $\text{H}_2$  de  $107 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$  usando CdS hexagonal em solução de glicerol (30%) irradiado durante 7 horas também por um simulador de luz solar com filtro de corte para radiação UV. Naquele trabalho foi observado um período de indução aparente de 0,5 a 1 h antes da reação de produção de hidrogênio iniciar-se. Neste trabalho, o período de indução foi de 1 hora para as amostras S1 a S6 com solução de glicerol (50%) irradiado por 5 horas. A amostra S8, no entanto, não apresentou produção de hidrogênio. A falta de atividade de S8 pode estar associada à baixa qualidade dos cristais formados, o que resulta em elevado número de defeitos. Os defeitos são pontos de recombinação de cargas com concomitante dissipação de energia na forma de calor, e, como descrita por Melo e Silva [5], isto pode ocorrer entre 10-100 ns. Estas observações estão de acordo com o mecanismo sonoquímico proposto para a síntese de CdS, cuja velocidade de liberação de íons sulfeto aprisionados nas micelas controla o crescimento das partículas. Como a amostra S8 apresenta

grande excesso de enxofre, a liberação de íons sulfetos é mais rápida, resultando em partículas menores e com baixa qualidade dos cristais.

As amostras Z2 e Z4 (ZnS), como esperado, não apresentaram atividade fotocatalítica na produção de hidrogênio quando irradiado com luz visível, pois ZnS é fotoativo somente com radiação ultravioleta.

A Figura 33 mostra as curvas cinéticas com o perfil de produção de hidrogênio em função do tempo de irradiação para as amostras de soluções sólidas (SZ1 a SZ8). Os valores apresentados nas curvas também correspondem às médias dos valores de quantidade de matéria de hidrogênio obtidos em três experimentos realizados em dias distintos e seus respectivos desvios padrão. É possível notar que todas as soluções sólidas apresentaram atividade sendo a amostra SZ8 (Cd:Zn:S 1:8:4) a de maior desempenho em produção de hidrogênio com uma taxa de  $239 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ .



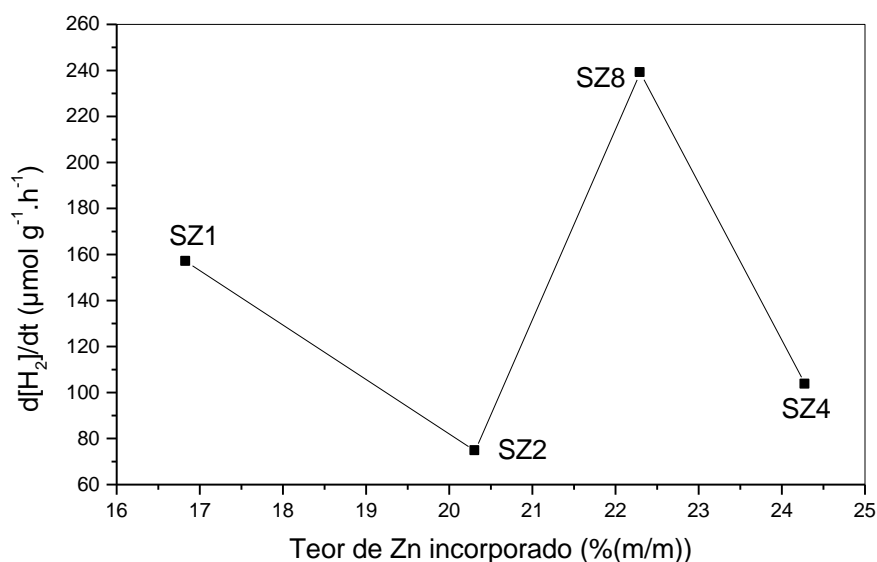
**Figura 33:** Curva cinética de produção de hidrogênio em função do tempo de irradiação para os fotocatalisadores do tipo solução sólida (amostras SZ1 a SZ8).

Os resultados apresentados na Tabela 17 demonstram que todas as soluções sólidas (SZ1 a SZ8) apresentaram atividade fotocatalítica para produção de hidrogênio muito superior as amostras de CdS puro (S1 a S8).

**Tabela 16:** Taxas de produção de H<sub>2</sub> em solução aquosa de glicerol das diferentes amostras de fotocatalisadores.

Fotocatalisador	d[H <sub>2</sub> ]/dt (μmol g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )
S1	0,59
S2	1,09
S4	9,18
S6	6,07
S8	-
SZ1	156,95
SZ2	74,65
SZ4	103,55
SZ8	239,01

Através destes resultados pode-se constatar que a adição de átomos de zinco na matriz wurzita de CdS em substituição a parte de átomos de cádmio garantem uma maior atividade fotocatalítica, porém não há uma relação linear entre o teor de zinco incorporado na solução sólida e a quantidade de matéria produzida de hidrogênio, como pode ser visto no gráfico da Figura 34.



**Figura 34:** Correlação entre o teor de zinco incorporado na solução sólida e a taxa de produção de hidrogênio.

Desta maneira, a melhor atividade fotocatalítica das amostras SZ1 e SZ8 pode ser resultado de um efeito sinérgico entre o teor ideal de zinco incorporado, o tamanho de partícula associado à qualidade dos cristais (como visto na Figura 28, SZ1 e SZ8 apresentam aspectos mais homogêneos e partículas menores), a energia de *band gap* que possivelmente resultou em maiores potências redox, além da presença de fase segregada como o  $\gamma$ -Zn(OH)<sub>2</sub> na amostra SZ8, que pode ter favorecido melhor fotoatividade desta. Lyubina e cols. [56] em seu trabalho concluíram que a fotoatividade das melhores amostras também estava relacionada à presença de outras espécies como ZnO e Zn(OH)<sub>2</sub> agregadas a Pt/Cd<sub>(1-x)</sub>Zn<sub>x</sub>S.

O perfil das curvas cinéticas com produção crescente de hidrogênio, sem perda de atividade no período avaliado, sugere também um aumento da estabilidade dos fotocatalisadores em meio aquoso com a introdução do zinco.

Na Tabela 18 estão expostos alguns sistemas fotocatalíticos relatados na literatura com diferentes condições de reação, mas todos irradiados por luz visível em presença de platina e a produção de hidrogênio obtida em cada um.

**Tabela 17:** Comparação da taxa de produção de H<sub>2</sub> ( $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ ) entre diferentes sistemas fotocatalíticos irradiado por luz visível.

Fotocatalisador	Condições da Reação	Reagente de Sacrifício	Produção H <sub>2</sub> ( $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ )	Ref.
<b>CdZnS(1:8:4)</b> (fase hexagonal)	m <sub>cat</sub> = 0.12g V <sub>solução</sub> = 100 ml 500 W lamp. Xe Filtro de corte UV pH= 5	Glicerol (50%)	239	Este trabalho
<b>CdS</b> (fase hexagonal)	m <sub>cat</sub> = 0.06g V <sub>solução</sub> = 60 ml 500 W lamp. Xe Filtro de corte UV pH= 11	Glicerol (30%)	107	19
<b>Cd<sub>0.2</sub>Zn<sub>0.8</sub>S/ZnO/Zn(OH)<sub>2</sub></b>	Conc.= 0,77gL <sup>-1</sup> V <sub>solução</sub> = ? 1000W lamp. Hg Filtro de corte UV pH= 12.5 a 13.5	Glicerol (300 mM)	449	56
<b>Cd<sub>0.8</sub>Zn<sub>0.2</sub>/SBA-16</b> (fase cúbica)	m <sub>cat</sub> = 0.2g V <sub>solução</sub> = 200 ml 350 W lamp. Xe Filtro de corte	0.35 M Na <sub>2</sub> S/0.25 M Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	1420	6
<b>Cd<sub>0.8</sub>Zn<sub>0.2</sub>/SBA-15</b> (fase cúbica)	m <sub>cat</sub> = 0.2g V <sub>solução</sub> = 200 ml 350 W lamp. Xe	0.35 M Na <sub>2</sub> S/0.25 M Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	972	53

		Filtro de corte		
<b>Cd<sub>0.7</sub>Zn<sub>0.3</sub>S</b> <b>(fase hexagonal)</b>	$m_{\text{cat}} = 0.1\text{g}$			
	$V_{\text{solução}} = 150\text{ ml}$			
	300 W lamp. Xe	0.05 M Na <sub>2</sub> S/0.02 M Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	350	73
<b>Cd<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>S</b> <b>(fase hexagonal)</b>	$m_{\text{cat}} = 0.1\text{g}$			
	$V_{\text{solução}} = 150\text{ ml}$			
	150 W lamp. Xe	0.1 M Na <sub>2</sub> S/0.1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	520	74

É possível notar que os fotocatalisadores formados por soluções sólidas (suportados ou não em outros materiais) desenvolvidos em outros trabalhos que utilizam sulfetos como reagentes de sacrifício produzem quantidades significativas de hidrogênio. A maior atividade destes sistemas, porém, está relacionada ao fato do reagente de sacrifício minimizar os efeitos de fotocorrosão do CdS em meio aquoso, uma vez que o sulfeto lixiviado do fotocatalisador é repostado pelos íons S<sup>2-</sup> da solução.

Quando se compara os trabalhos que utilizam o glicerol como reagente de sacrifício, nota-se que a produção de hidrogênio apresenta valores da mesma ordem de grandeza. No entanto, as diferentes condições nas quais as reações são realizadas são muito importantes para o desempenho dos fotocatalisadores. A potência da lâmpada, a massa do fotocatalisador, a concentração da solução do derivado de biomassa e o pH do meio são parâmetros importantes a serem analisados. Em trabalho recente [75] foi realizado um planejamento experimental avaliando a produção de hidrogênio e os parâmetros mais relevantes encontrados foram a concentração do eletrólito presente no meio, a concentração do reagente de sacrifício e, principalmente, o pH da solução. Então, comparando os trabalhos desenvolvidos por Lyubina [56] e Melo e Silva [19], nota-se que ambos trabalharam com pH básico, enquanto o pH da solução usada no desenvolvimento deste trabalho não foi ajustado, obtendo-se pH = 5 sem adição de solução de NaOH ou HCl.

Deste modo, foi possível preparar um material fotoativo com irradiação de luz visível, empregando um método de síntese rápido e simples, com grande potencial de aproveitar radiação solar para produção de hidrogênio via reforma fotocatalítica de hidrogênio. No entanto, para maximizar a produção de hidrogênio será necessário um estudo sistemático para identificar as condições ótimas de reação.

## 6. CONCLUSÃO

O desenvolvimento deste trabalho e seus resultados permitiram avaliar a atividade fotocatalítica, caracterizar os materiais sintetizados e quantificar a taxa de hidrogênio produzido a partir da reação de decomposição da água e glicerol utilizando um simulador de radiação solar.

O método sonoquímico utilizado para síntese das nanopartículas dos sulfetos com diferentes razões Cd:Zn:S nas soluções de partida bem como para as amostras puras de CdS e ZnS mostrou-se eficiente para a obtenção dos materiais na fase hexagonal a temperatura ambiente sendo esta confirmada através das análises de difração de raios-X.

A introdução de átomos de zinco na matriz wurtzita resultou em modificações nas propriedades ópticas, com aumento das energias de *band gap* à medida que aumenta o teor de zinco.

Através das micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura foi possível visualizar as diferentes morfologias dependendo do teor de zinco nas soluções sólidas e a formação de nanoesferas de CdS puro em fase hexagonal e relacionar estas micrografias à área superficial das partículas calculados pelo método BET e atividade fotocatalítica.

Por fim, os materiais preparados, em sua maioria, apresentaram atividade fotocatalítica quando irradiados com simulador de luz solar; com destaque para a amostra SZ8 que apresentou taxa média de produção de hidrogênio de  $239 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ . Esses resultados sugerem que a introdução de zinco na matriz wurtzita de CdS confere maior fotoatividade e estabilidade à fotocorrosão ao fotocatalisador e que o material obtido apresenta grande potencialidade de aproveitamento de luz solar natural para produzir hidrogênio.

## **Perspectivas futuras**

- Um estudo mais detalhado usando planejamento experimental pode ser desenvolvido na tentativa de obter a melhor condição de reação para aumentar a produção de hidrogênio.
- Tratamento térmico pode ser feito nas amostras para melhorar as propriedades estruturais e a qualidade dos cristais, reduzindo, assim, o número de defeitos e, com isso, a probabilidade de recombinação de cargas.
- Preparar soluções sólidas envolvendo outros átomos, tais como selênio e telúrio em substituição ao enxofre e outros cátions metálicos para substituição parcial ou total de átomos de cádmio.



## 7. REFERÊNCIAS

1. 4º Encontro Preparatório Fórum Mundial de Ciência 2013, Energia e Sustentabilidade, Salvador, Bahia, FIEB, 5 a 7 de dezembro de 2012.
2. Fantazzin, D.; Hook, M. e Angelantoni, A. *Energy Policy* 39, 7865-7873, 2011.
3. Souza, M. de M.V.M. *Tecnologia do Hidrogênio*, RJ, Synergia: FAPERJ, 2009.
4. Maeda, K.; Dome, K.; *Nanomaterials: Design and Simulation* P. B. Balbuena & J. M. Seminario (Editors), 301-315, 2007.
5. Melo, M.O.; Silva, L.A. ; *J. Braz. Chem. Soc.*, 22, 8, 1399-1406, 2011.
6. Macías-Sánchez, S.A.; Nava. R.; Hernández-Morales, V.; Acosta-Silva, Y.J.; Pawelec,B.; Al-Zahrani, S.M.; Navarro, R.M.; Fierro, J.L.G.; *Int. J. Hydrogen Energy*; 38; 11799-810, 2013.
7. Ni, M.; Michael, K.H.; e cols. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*,11, 401–425, 2007.
8. Liu, Z.; e cols. *Int. J. of Hydrogen Energy*, 36, 13473-480, 2011.
9. Zhu, J.; Z., M.; *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 14, 260–269, 2009.
10. Conte, M.; A. Lacobazzi, A.; Ronchetti, M.; Vellone, R.; *J. of Power Sources* 100 171–187, 2001
11. Balat, Mustafa; Balat, Mehmet; *Int. J. Hydrogen Energy*, 34, 3589-3603, 2009.
12. Zhang, W.; Xu., R.; *Int. Journal of Hydrogen Energy*, 34, 8495–8503; 2009.
13. Chih-Chieh Chan, Chung-Chieh Chang, Chia-Hao Hsu, Yu-Ching Weng, Kew-Yu Chen, Hsiao-Han Lin, Wen-Chih Huang, Sheng-Fa Cheng; *Int. Journal of Hydrogen Energy*, 39, 1630-1639. 2014
14. Zou, Z.; Arakawa, H. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 158, 145–162, 2003.
15. Maeda, K., Domen, K.; *J. Phys. Chem.*; 111, 7851–61, C 2007.
16. Walter, M.G.; Warren, E.L.; McKone, J.R.; Boettcher, S.W.; Mi, Q.X.; Santori, E.A.; Lewis, N.S.; *Chem. Rev.*110, 6446–6473, 2010.
17. Wang, Y.; Yongsheng Wang; Xu, Rong; *Int. Journal of Hydrogen Energy*, 35, 5245-5253, 2010.
18. Silva, L.A.; Ryu, S.Y.; Choi, J.; Choi, W.; Hoffmann, M.R.; *J. Phys. Chem. C.*, 112, 12069, 2008.

19. Melo, M.O.; Silva, L.A.; *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 226, 36– 41, 2011.
20. Bard, A.J.; *J. Photochem.* 10, 59, 1979.
21. Nozik, A.J.; *J. Phys. Chem.*100, 13061, 1996.
22. Matsuoka, M.; e cols. *Catal. Today*, 122, 51-61, 2007.
23. Kudo, A.; *Int. J. Hydrogen Energy*, 31, 197, 2006
24. Melo, M.O; *Produção Fotocatalítica de Hidrogênio a partir de Solução aquosa de Glicerol*, Dissertação de Mestrado, Salvador, UFBA, 2010.
25. Grätzel, M.; *Nature* 414, 338, 2001
26. Rifkin, J.; *A Economia do Hidrogênio*, M. Books do Brasil Ltda, 2003.
27. Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G.; *Química Inorgânica*, Vol. 1.4ª ed. RJ, LTC, 2013.
28. Shriver, D.; Atkins, Peter. *Química Inorgânica*, 4ª ed. Porto Alegre, Bookman, 2008.
29. Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G.; *Química Inorgânica*, Vol. 2, 4ª ed. RJ, LTC, 2013.
30. Bain, A.; V., Wm V.; *Int. J. of Hydrogen Energy* , 24, 399-403, 1999.
31. Suib, Steven L. (Editor), *New and Future Developments in Catalysis*. Department of Chemistry and Chemistry Engineering and Institute of Materials Science, The University of Connecticut, Storrs, Elsevier, 478, 2013.
32. Harada J.; Mell, R.J.; *Ver. AIAA Papers*, 74, 1-8, 1983.
33. Nogueira, R.F.P.; Jardim, W.F.; *QUÍMICA NOVA*, 21, 1, 1998.
34. Callister, W.D.; *Materials science and engineering: An introduction*. 7ª ed. States of America, 2007.
35. Carvalho, F.A.; *Síntese e caracterização de complexos N,N'-Dietilditiocarbamato de Bi(III), Sn(IV), Ga(III), In(III) e Zn(II); e de seus produtos de decomposição térmica*, Dissertação de Mestrado, B. Horizonte, UFMG, 2009.
36. Nisar, J.; Silva, L.A.; Almeida, C.G.; Mascarenhas, A.J.S.; Wang, B.; s Araújo, C.M.; Ahuja, R.; Pepe, I.; de Almeida, J.S.; Silva, A.F.; *Phys. Status Solidi C* 9, 7, 1593–1596, 2012.
37. Hoffmann, M.R.; Martin, S.T.; Choi, W.; Bahnemann, D.W.; *Chem. Rev.* 95, 69, 1995.
38. Patel, A.; Singh, S.; *Fuel* 118, 358–364, 2014.

39. Pott, R.W.M.; Howe, C.J.; Dennis, J.S.; *Bioresource Technology* 152, 464–470, 2014.
40. Nanda, M.R.; Yuan, Z.; Qin, W.; Ghaziaskar, H.S.; Marc-Andre Poirier, Xu, C.C. *Fuel* 117, 470–477, 2014.
41. Sánchez, E.A.; D'Angelo, M.A.; Comelli, R.A.; *Int. J. Hydrogen Energy*, 35, 5902-5907, 2010.
42. Hashaikeh, R.; Butler, I.S.; Kozinski, J.A.; *Energy & Fuels*, 20, 2743-2747, 2006.
43. Authayanun, S.; Arpornwichanop, A.; Paengjuntuek, W.; Assabumrungrat S.; *Int. J. Hydrogen Energy*, 35, 6617-6623, 2010.
44. Wena, G.; Xu, Y.; Ma, H.; Xu, Z.; Tian, Z.; *Int. J. Hydrogen Energy*, 33, 6657-6666, 2008.
45. Marshall, A. T.; Haverkamp, R. G.; *Int. J. Hydrogen Energy*, 33, 4649-4654, 2008.
46. Sabourin-Provost, G.; Hallenbeck, P. C.; *Bioresource Technology*, 100, 3513-3517, 2009.
47. Adhikari, S.; Fernando, S.D.; Haryanto, A.; *Energy Conversion and Management* , 50, 2600-2604, 2009.
48. Daskalaki, V.M.; Kondarides, D.I.; *Catal. Today*, 144, 7580, 2009.
49. Kondarides, D.I.; Daskalaki, V.M.; Patsoura, A.; Verykios, X.E.; *Catal. Lett.*, 122, 26-32, 2008.
50. Luo,N.; Jiang, Z.; Shi, H.; Cao, F.; Xiao, T.; Edward, P.P.; *Int. J. Hydrogen Energy* 34, 125, 2009.
51. Muthukumar, V. Sai; Roppert, J.; Sandeep, C.S. Suchand; krishnan, S. Siva Rama; Podila, R.; Kuthirummal, N.; Sai, S. Siva Sankara; Venkataramaniah, K.; Philip, R.; Rao, A.M.; *Optics communications* 283, 4104–4107. 2010.
52. Monteiro, O.A.; Trindade, T.; *Nanoquímica de Semicondutores; Departamento de Química, Universidade de Aveiro, Portugal*, 49-53, (não consta ano).
53. Macías-Sánchez SA, Nava R, Hernández-Morales V, Acosta-Silva YJ, Gómez-Herrera L, Pawelec, B.; Al-Zahrani, S.M.; Navarro, R.M.; Fierro, J.L.G.; *Int J Hydrogen Energy*, 37, 9948-958, 2012.
54. Zhu, Jiefang; Zäch Michael; *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 14, 260–269, 2009.

55. Xing, C.; Yaojun Zhang, Wei Yan, Liejin Guo. *Int.l Journal of Hydrogen Energy*,31, 2018 – 2024; 2006.
56. Lyubina, T.P.; Markovskaya , D.V.; Kozlova, E.A.; Parmon, V.N.; *Int. J. o f Hydrogen Energy*, 38, 14172-14179, 2013.
57. Mesquita, P.R.R.; Síntese via rota sonoquímica e caracterização de nanopartículas de sulfeto de bismuto. Dissertação de Mestrado, Salvador, UFBA, 2012.
58. Manual de Instrução Desruptor de Célula Unique R2D091109.
59. Mason, T.J.; Lorimer, J.P. *Sonochemistry, Theory, Applications and Uses of Ultrasound in Chemistry*, Ellis Horwood Publishers, 1989.
60. Yin, J.L.; Qian, X.F.; Yin, J.; Shi, M.; Zhou, G. *Materials Letters*, 57, 3859, 2003.
61. Kristl, M.; Ban, I.; Danc, A.; Danc, V.; Drogenic, M. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 17, 916, 2010.
62. Corbari, L., Cambon-Bonavita, M.A., Long, G.J., Grandjean, F., Zbinden, M., Gaill, F., Compère, P.; *Biogeosciences*, 5, 1295–1310, 2008.
63. Dedavid, B.A.; Gomes. C.I.; Machado, G. *Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e Preparação de Amostras, Materiais Polimérico, metálicos e Semicondutores*. Porto Alegre, PUCRS, 2007.
64. Atkins, P.; Jones, L.; *Princípios de Química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente; 5a ed.*, Porto Alegre, Bookman, 2012.
65. Zih-fang, JIA.; Fu-min, W.; Feng, X.; *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 21, 1767-1772, 2011.
66. Fang, X.; e cols. *Progress in Materials Science* 56, 175–287, 2011.
67. Liu, Wei; *Materials Letters*, 60, 4, 551–554, 2006.
68. Zahang, C.Y.; *Journal of Crystal Growth*. 284, 3/4, 554–560, 2005.
69. Wang, W.; Zhu, W.; Xu, H. *J. Phys. Chem. C*, 112, 16754–16758, 2008.
70. Mesquita, P.R.R.; Almeida, J.S.; Teixeira, L.S.G.; Ferreira da Silva, A.; Silva L.A.; *J. Braz. Chem. Soc.*; 24: 280–4, 2013.
71. Figueiredo, J.L.; Ribeiro, F.R. *Catálise Heterogénea. 2º edição revisada e atualizada*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1989.
72. Guan-Sajonz, H.; Guiochon, G.; Davis, E.; Gulakowski, K.; Smith, D.W.; *J. Chromatogr. A*. 773, 33-51, 1997.

73. Dell Valle, F.; Ishikawa A.; Domen K.; Villoria de la Mano, J.A.; Sánchez-Sánchez, M.C.; González, I.D.; Herreras, S.; Mota, N.; Rivas, M.E.; Álvarez Galván, M.C.; Fierro,G.L.G.; Navarro, R.M.; Catal Today , 143, 51-6, 2009.
74. Villoria de la Mano JA, Navarro Yerga RM, Al-Zahrani SM, Fierro J.L.G. Ind Eng. Chem.Res., 49, 6854-61, 2010.
75. Bastos, S.A.L.; Lopes, P.A.L.; Santos, F.N.; Silva, L.A. Int. J. Hydrogen Energy, 39, 14588-14595, 2014.