

Proposta de um mecanismo de produção de hidrogênio via reforma fotoinduzida de solução aquosa de glicerol na superfície de CdS

Paula A. L. Lopes^{1*} (PG), Samantha A. L. Bastos¹ (IC), Fábio N. Santos³ (PG), Luciana A. Silva^{1,2} (PQ)
paulaaparecida_lopes@hotmail.com

¹Instituto de Química e ²Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia, INCT, de Energia e Ambiente, Universidade Federal da Bahia, Campus de Ondina, Salvador 40170-290, Bahia. ³ThoMSon Mass Spectrometry Laboratory, Instituto de Química, Universidade de Campinas, 13084-971 Campinas-SP

Palavras Chave: Hidrogênio, fotocatalise, reforma fotoinduzida, CdS, glicerol

Introdução

Hidrogênio renovável pode ser produzido a partir de um processo promissor que consiste na reforma fotocatalítica de derivados de biomassa em condições ambientes. Em trabalho recente [1], nós avaliamos, empregando planejamento experimental, a influência de diversos parâmetros na eficiência de geração de hidrogênio desse processo, usando CdS como fotocatalisador irradiado com luz visível. Dentre os fatores avaliados, o pH foi o que exerceu maior influência. O estudo permitiu identificar o pH 4 como o ideal para a máxima produção de H₂. Por outro lado, sabe-se que a hidrólise na superfície de CdS gera grupos funcionais, tais como hidroxil e tiol, que podem assumir as suas formas protonada e desprotonada, a depender do pH. Deste modo, foi realizado um estudo de identificação dos grupos funcionais desenvolvidos na superfície de CdS, em diferentes condições de pH e salinidade, fator que também exerce influência significativa. Com base nas espécies predominantes identificadas, um mecanismo de reação foi proposto.

Resultados e Discussão

O estudo da química de superfície de CdS hidratado foi realizado pelo método de adsorção que consiste na determinação de variações de pH de suspensões de sólidos em água a diferentes condições iniciais de pH, após o equilíbrio ser atingido (detalhes descritos na referência [2]). O mesmo procedimento foi realizado com água pura e soluções aquosas de NaCl em diferentes concentrações: 0,1; 0,5; 1,0; 1,5 mol L⁻¹. Os valores de ΔpH foram obtidos pela diferença entre os valores médios do pH inicial e final das triplicatas e plotados em um gráfico em função do pH inicial (Figura 1). O ponto de intersecção no eixo x (pH_{inicial}) corresponde ao pH de carga zero (pH_{zpc}); neste ponto a carga superficial é neutra e os grupos funcionais na superfície são >CdSH and >CdOH. Os valores de pH_{zpc} tendem a aumentar a medida que aumenta a concentração de NaCl. Por ser o tiol o grupo funcional mais ácido, em pH ~4, onde há maior ΔpH, indicando protonação da superfície, as espécies predominantes são >CdSH₂⁺ e >CdOH (Tabela 1). As espécies predominantes em diferentes faixas de pH estão descritas na Tabela 1.

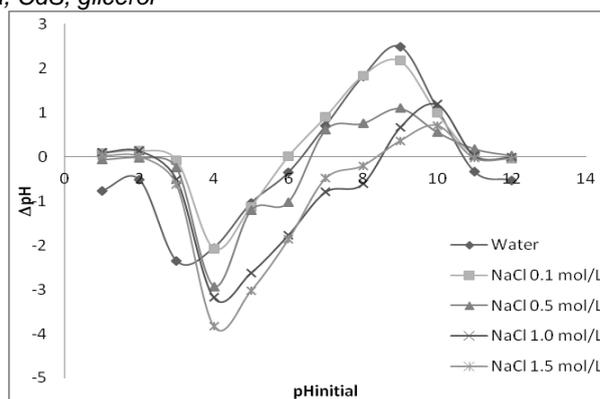
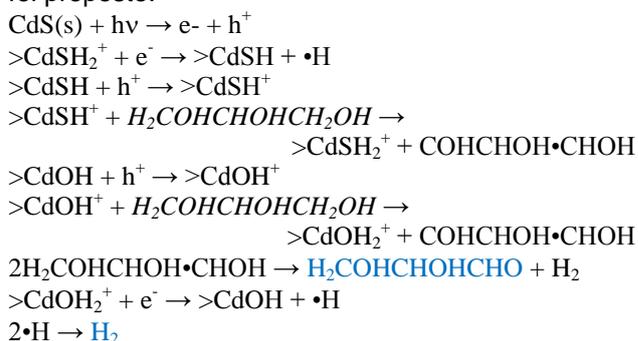


Figura 1. Variações de pH, após o equilíbrio CdS-solução, em diferentes concentrações de NaCl.

Tabela 1. Grupos funcionais predominantes em diferentes pH.

NaCl (mol L ⁻¹)	pH _{zpc} >CdSH >CdOH	pH			
		>CdSH ₂ ⁺ >CdOH	>CdSH >CdOH ₂ ⁺	>CdS ⁻ >CdOH	>CdS ⁻ >CdO
0	6.4	3.3	5.5	7.6	8.9
0.1	6.2	4.1	-	-	8.8
0.5	6.6	4.1	5.8	7.3	9.0
1.0	8.5	4.2	7.7	-	9.9
1.5	8.4	4.3	7.9	-	9.9

Um mecanismo de geração de hidrogênio e fotooxidação do glicerol, bem como a regeneração dos sítios ativos, compatível com esses resultados foi proposto:



Agradecimentos

FAPESB, CNPq.

¹Bastos, S. A. L.; Lopes, P. A. L.; Santos, F. N.; Silva, L. A. Submetido *Int. J. Hydrogen Energy*, 2014.

²Maia, D. L. S.; Pepe I.; Ferreira da Silva, A.; Silva, L. A. *J. Photochem. Photobio. A: Chemistry* 2012, 243, 61.