

Mecanismo de fotólise da água na superfície de CdS assistida por luz solar

Cristiane Gomes Almeida (IC), Luciana Almeida da Silva (PQ)*. las@ufba.br.

Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Campus de Ondina, 40170-290, Salvador – BA.

Palavras Chave: Hidrogênio, água, CdS, luz solar, fotocatalise, álcool isopropílico.

Introdução

A fotocatalise com luz solar empregando óxidos e sulfetos metálicos semicondutores vem sendo muito explorada nos últimos 30 anos como um método alternativo para a conversão de água em H_2 e O_2 . Sulfeto de cádmio com estrutura hexagonal tem demonstrado alta atividade para esta reação¹, no entanto, a formação de O_2 deve ser suprimida, uma vez que esta espécie concorre com a água pelos elétrons gerados na banda de condução, formando radical superóxido; além disso, permite a reação de retorno por recombinação com hidrogênio para formar água. Para evitar essas inconveniências e melhorar o rendimento quântico da reação, é comum o uso de reagentes de sacrifício que atuam como doadores de elétrons capazes de proteger a água de sofrer oxidação. Neste trabalho, álcool isopropílico foi usado como doador de elétrons de sacrifício e um mecanismo de fotólise foi proposto.

Resultados e Discussão

As reações de fotólise foram conduzidas em atmosfera de nitrogênio sob irradiação de luz solar durante um período de 5 horas. Um experimento típico utiliza 15 mg de CdS em 15 mL de solução aquosa de álcool isopropílico 30%. A cinética envolvendo produção de hidrogênio molecular foi recentemente estudada empregando diferentes compósitos de CdS¹ e, no presente trabalho, foi avaliado o efluente líquido por cromatografia líquida a fim de propor um mecanismo de fotólise. A análise se procedeu com coleta de uma alíquota de 1 mL da fase líquida após o período de irradiação e posta para reagir com 2,4-DNPH de modo a formar hidrazonas de compostos carbonílicos presentes. Em seguida, a amostra derivatizada foi injetada num sistema de CLAE com detecção UV/vis. O mesmo procedimento foi realizado com a amostra antes da exposição à luz solar. A figura 1 mostra os cromatogramas da amostra antes da irradiação (a), depois de 5 h de irradiação (b) e um padrão autêntico de propanona (c). Os resultados demonstram que a propanona está presente como produto de fotólise. De acordo com Jin e col.² a desidrogenação fotocatalítica de álcoois alifáticos como metanol e etanol é mediada pelo radical $\cdot OH$, produto de fotooxidação da água. O radical hidroxil, neste caso, reage com o álcool isopropílico via abstração do hidrogênio do carbono α ,

gerando o radical hidroxiiisopropil que, por sua vez, combina-se com buracos gerados na banda de valência do semicondutor ativado por luz, tendo como produto final a propanona.

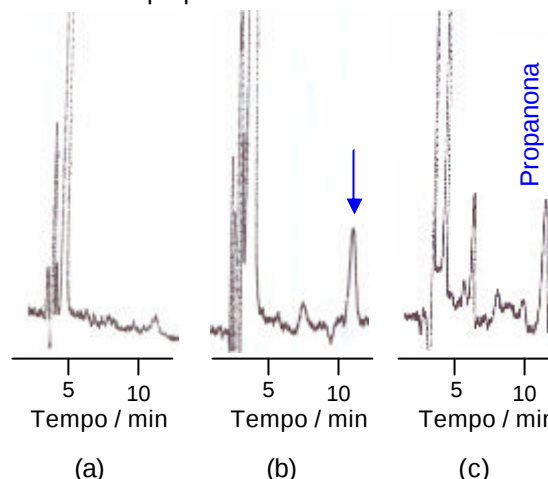
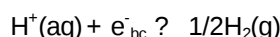
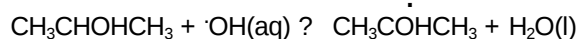
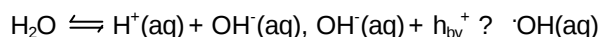
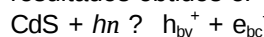


Figura 1 Cromatogramas da amostra antes da irradiação (a), após 5 h de irradiação (b) e um padrão autêntico de propanona (c).

Deste modo, um mecanismo compatível com os resultados obtidos é:



Conclusões

O mecanismo de fotólise da água na superfície de CdS assistida por luz solar empregando álcool isopropílico como reagente de sacrifício é iniciada por radicais hidroxil formados na superfície de CdS, gerando propanona como produto final.

Agradecimentos

CAPES, FAPESB, CNPq.

¹ Silva, L.A.; Choi, J.; Choi, W. Hoffmann, M. 30^a RA da SBQ, 2007.

² Jin, Z. S.; Li, Q. L.; Zheng, X. H.; Xi, C. J.; Wang, C. P.; Zhang, H. Q.; Feng, L. B.; Wang, H. Q.; Chen, Z. S.; Jiang, Z. C. J. Photochem. Photobiol. A-Chem., 1993, 71, 85.