

## Avaliação da atividade fotocatalítica de compósitos CdS e TiO<sub>2</sub> na produção de hidrogênio a partir de solução aquosa de glicerol

Marcos de Oliveira Melo (PG), Luciana Almeida Silva (PQ)\*. [las@ufba.br](mailto:las@ufba.br).

Instituto de Química e Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia de Energia e Ambiente – INCT E&A, Universidade Federal da Bahia, Campus de Ondina, CEP 40170-290, Salvador-BA.

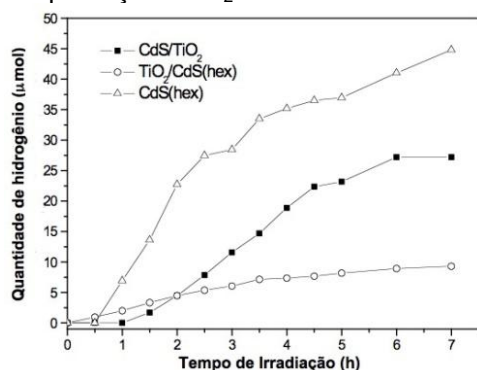
Palavras Chave: hidrogênio, glicerol, água, fotocatalise, reforma, biodiesel.

### Introdução

O glicerol é um dos produtos formados na reação de transesterificação do biodiesel e busca-se meios de aproveitar este recurso. Neste sentido, o presente trabalho objetiva o desenvolvimento de um processo de reforma foto-induzida assistida por luz visível, onde duas reações são combinadas no tratamento fotocatalítico de soluções aquosas de glicerol, resultando na oxidação do substrato (glicerol) a CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O acompanhada pela redução da água, produzindo hidrogênio molecular. Os compósitos avaliados eram constituídos de sulfeto de cádmio em fase hexagonal (Pt/CdS<sub>hex</sub>), nanopartículas de sulfeto de cádmio depositadas na superfície de dióxido de titânio (Pt/CdS/TiO<sub>2</sub>) e nanopartículas de dióxido de titânio depositadas na superfície de sulfeto de cádmio em fase hexagonal (Pt/TiO<sub>2</sub>/CdS<sub>hex</sub>). Em todos os casos, Pt atuou como co-catalisador.

### Resultados e Discussão

Os testes fotocatalíticos foram realizados em triplicata para cada material. Utilizou-se uma massa de 60 mg de fotocatalisador em 60 mL de solução aquosa de glicerol 30% com adição de 40 µL de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> 10% para a deposição por fotorredução de Pt(IV) a Pt<sup>0</sup> *in situ* e o pH foi ajustado para 11 com solução de NaOH. A mistura foi confinada em um reator adaptado para a retirada de alíquotas de gases, purgado com argônio ultra puro por 30 minutos antes da irradiação. A reação fotocatalítica foi conduzida em atmosfera de argônio, à temperatura ambiente, sob irradiação de luz visível empregando uma lâmpada de arco Xe (500 W) e filtros de corte UV e IV. Alíquotas de gás do *headspace* do reator foram coletadas em intervalos de 30min por 7h e injetadas num CG/TCD, usando argônio como gás de arraste. A Figura abaixo mostra as curvas cinéticas de produção de H<sub>2</sub> dos três materiais testados.



33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

Todos os fotocatalisadores apresentaram atividade na produção de hidrogênio com destaque para o Pt/CdS<sub>hex</sub>. Apesar de não ter apresentado o melhor desempenho, o TiO<sub>2</sub>/CdS<sub>hex</sub> não apresentou período de indução no início da reação, já as curvas cinéticas com Pt/CdS<sub>hex</sub> e Pt/CdS/TiO<sub>2</sub> apresentaram um período de indução de 0,5 – 1 h.

Nas condições experimentais avaliadas, a taxa máxima de evolução de hidrogênio foi de 103 µmol.g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup> quando Pt/CdS<sub>hex</sub> é irradiado usando o simulador de luz solar; seguido de Pt/CdS/TiO<sub>2</sub> que produziu 62 µmol.g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>. O Pt/TiO<sub>2</sub>/CdS<sub>hex</sub> foi o de pior desempenho, como mostra a Tabela 1.

Tabela 1. Velocidades médias de produção de H<sub>2</sub> em solução aquosa de glicerol.

Fotocatalisador	d[H <sub>2</sub> ]/dt (µmol.g <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )
CdS/TiO <sub>2</sub>	61,98
TiO <sub>2</sub> /CdS <sub>hex</sub>	21,07
CdS <sub>hex</sub>	102,73

Pode-se perceber que sistemas que tem contato interfacial CdS/solução mostraram melhor desempenho, sugerindo que o mecanismo de produção de hidrogênio pode ser influenciado pelas reações de hidrólise na superfície do CdS. Porém, a menor atividade de Pt/CdS/TiO<sub>2</sub> pode ser resultado do fato do limiar da banda de condução do TiO<sub>2</sub> ter um potencial mais positivo que a do CdS (E<sub>CB</sub>(TiO<sub>2</sub>) = -0,43 V e E<sub>CB</sub>(CdS) = -0,75 V), criando um gradiente de potencial na interface CdS/TiO<sub>2</sub>. Deste modo, os elétrons foto gerados na banda de condução do CdS ao invés de serem trapeados pela platina, são transferidos para a banda de condução do TiO<sub>2</sub> através do gradiente de potencial. O mesmo gradiente de potencial é criado na interface TiO<sub>2</sub>/CdS<sub>hex</sub>, mas neste caso, os buracos foto gerados na superfície do CdS serão menos acessíveis ao glicerol, resultando na fotocorrosão do semiconductor. Os resultados também demonstraram que a presença de TiO<sub>2</sub> nos compósitos não trouxe benefícios à produção fotocatalítica de H<sub>2</sub> nas condições avaliadas.

### Conclusões

Os resultados obtidos nesse trabalho sugerem que é possível obter um combustível limpo a partir de fontes renováveis como água, biomassa e luz solar.

### Agradecimentos

Ao CNPq pelo suporte financeiro.