

Produção fotocatalítica de hidrogênio na superfície de nanopartículas de BiTaO₄ fotossensibilizadas com cromóforos orgânicos.

Djalma Lucas de S. Maia (IC)¹, Iuri Pepe (PQ)², Antônio Ferreira da Silva (PQ)², Luciana A. Silva (PQ)^{1,3}. las@ufba.br.

¹Instituto de Química, ²Instituto de Física e ³Instituto 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, fotocatalise, tantalato, fotossensibilização.

Introdução

Processos fotocatalíticos mediados por semicondutores para produção de hidrogênio estão sendo amplamente investigados por se tratar de um método potencialmente eficiente do ponto de vista econômico e ambiental. Diversas estratégias já foram testadas no sentido de ampliar a fotorresposta de semicondutores baseados em óxidos metálicos. Dentre elas, a sensibilização com corantes tem demonstrado ser uma ferramenta útil para induzir reações fotocatalíticas na superfície de semicondutores de banda larga com luz visível. O mecanismo conceitual desse processo é baseado na fotoexcitação do corante (S) seguida pela injeção de elétrons na banda de condução do óxido metálico, levando o corante à forma oxidada (S⁺). Os elétrons excitados migram para o metal aderido à superfície do óxido, onde a água é reduzida a hidrogênio molecular. Ao mesmo tempo, a forma original do corante é regenerada por um doador de elétrons de sacrifício. Nesse trabalho, BiTaO₄ foi submetido a um processo de fotossensibilização com azul de metileno, alaranjado de metila, alizarina e negro de eriocromo T e a atividade fotocatalítica na produção de hidrogênio foi avaliada sob irradiação de luz visível ($\lambda > 418$ nm), na presença de álcool isopropílico como reagente de sacrifício.

Resultados e Discussão

A fotossensibilização foi precedida de um estudo sobre a natureza da carga da superfície das partículas dos óxidos suspensos em solução aquosa, com a determinação dos valores de pH do ponto de carga zero (pH_{ZPC}), parâmetro importante para definição dos valores ótimos de pH para adsorção de corantes aniônicos e catiônicos¹. De acordo com esse estudo, a adsorção dos corantes catiônicos foi realizada em pH 4 e aniônicos em pH 9. No caso da alizarina (neutro), a adsorção ocorre em pH ácido, indicando que a interação com a superfície do óxido é via grupo *p*-quinona. Os espectros fotoacústicos UV-vis do BiTaO₄ puro e fotossensibilizado¹ confirmam a adsorção de todos os corantes à superfície do óxido. Para os testes fotocatalíticos, utilizou-se uma massa de 60 mg do fotocatalisador em 60 mL de solução aquosa de álcool isopropílico 30% com adição de 40 μ L de ácido hexacloroplatínico e 1,5 mL de tampão

(fenato, pH 9, para corantes catiônicos e acetato, pH 4, para corantes aniônicos e neutro).

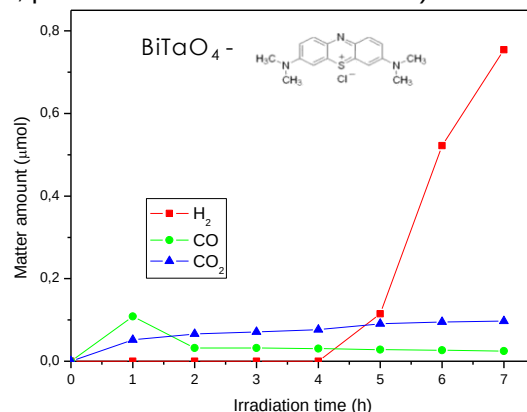


Figura 1. Curva cinética da produção de H₂, CO e CO₂ sob BiTaO₄-azul de metileno e irradiação de luz visível.

A mistura foi confinada em um reator adaptado para a retirada de alíquotas de gases, purgado com argônio ultra-puro por 30 minutos antes do início da irradiação. A reação fotocatalítica foi conduzida em atmosfera de argônio, à temperatura ambiente, sob irradiação de luz visível ($\lambda > 418$ nm), empregando uma lâmpada de arco xenônio. Alíquotas de gás do *headspace* do reator foram coletadas em intervalos de 1h e injetadas num CG SHIMADZU (GC2014) com detectores TCD e FID com metanador, usando Ar como gás de arraste. Os resultados demonstram que apenas BiTaO₄-azul de metileno apresentou atividade fotocatalítica na geração de H₂. A Figura 1 mostra a evolução de produção dos gases, H₂, CO e CO₂ nas 7 primeiras horas de irradiação. É possível observar um período de indução no início da reação como consequência da fotorredução de Pt(IV) a Pt⁰, que atuará como co-catalisador desta reação, e da presença de CO que ocupa os sítios ativos da Pt. Após um período de 4 horas de irradiação, observa-se a evolução de H₂ com uma taxa de 36,5 μ mol g⁻¹_{cat} h⁻¹ e a supressão da produção de CO, com leve incremento da produção de CO₂. Os resultados são inferiores à atividade de BiTaO₄ puro irradiado com luz UV (90 μ mol g⁻¹_{cat} h⁻¹), mas abrem perspectivas para o emprego desses materiais utilizando luz solar, composta por ~45% de luz visível.

Agradecimentos

Ao CNPq e FAPESB pelo suporte financeiro.

¹D.L.S. Maia e col.34^a RA da SBQ, 2011.