



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA**  
INSTITUTO DE QUIMICA  
PROGRAMA DE POS-GRADUACAO EM QUIMICA

RODRIGO DE JESUS ARAÚJO

**AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE COMPÓSITOS  $(\text{CdS})_x/(\text{ZnO})_y$   
NA GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO PREPARADOS PELO MÉTODO CITRATO  
SEGUIDO DE TROCA IÔNICA**

Salvador  
2016

RODRIGO DE JESUS ARAÚJO

**AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE COMPÓSITOS  $(\text{CdS})_x/(\text{ZnO})_y$   
NA GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO PREPARADOS PELO MÉTODO CITRATO  
SEGUIDO DE TROCA IÔNICA**

Orientadora: Profa. 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.

SALVADOR

2016

Sistema de Bibliotecas – IQ/UFBA

Araújo, Rodrigo de Jesus

Avaliação da atividade fotocatalítica de compósitos (CDS)x/(ZNO)y na geração de hidrogênio preparados pelo método Citrato seguido de troca iônica. / Rodrigo de Jesus Araújo. – 2016.

67 f.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Luciana Almeida da Silva.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, Salvador, 2016.

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

*CDD – 546*

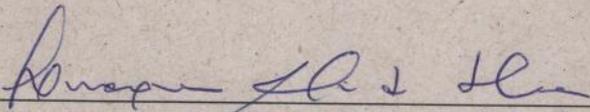
*CDU – 546.11*

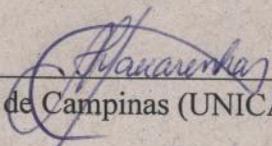
TERMO DE APROVAÇÃO

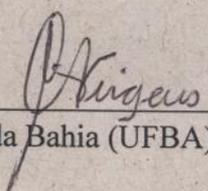
RODRIGO DE JESUS ARAÚJO

“Avaliação da atividade fotocatalítica de compósitos (CdS)<sub>x</sub>/(ZnO)<sub>y</sub> na geração de hidrogênio preparados pelo método citrato seguido de troca iônica”

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

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Luciana Almeida 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

Prof. Dr. Cesário Francisco das Virgens   
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)  
Universidade do Estadual da Bahia

Salvador, 22 de janeiro de 2015.

Dedico este trabalho a meus pais  
e a meus irmãos, que sempre  
caminharam ao meu lado

“O Sol está presente para todos.  
Cada um pode escolher entre ser  
iluminado ou queimado por ele”

(Rodrigo Araújo)

# Agradecimentos

A gratidão é um sentimento puro e verdadeiro, mas infelizmente não é sentido por muitas pessoas.

Sou grato a todas as forças que agiram a meu favor, independente de qualquer vínculo religioso. Creio que toda ajuda bem intencionada é bem-vinda.

Agradeço a meus pais, que sempre me apoiaram, me deram todo o suporte moral, material e espiritual durante toda a minha vida.

Agradeço também aos meus irmãos, que sempre fazem o que está ao alcance (e mais um pouco) quando eu preciso.

Não poderia faltar também aqui minha namorada, que sempre quer caminhar ao meu lado.

Agradeço aos Ministérios da Educação e da Ciência e Tecnologia pelo suporte financeiro durante a realização deste trabalho.

Não posso deixar de ser grato também aos colegas e professores do LPQ (minha casa científica), e aos colegas e professores dos outros laboratórios, que em diversas oportunidades me salvaram.

E por fim, agradeço à minha orientadora, Luciana Almeida, que me deu uma chance de fazer meu trabalho com qualidade.

## RESUMO

Combustíveis fósseis são os maiores responsáveis pelo atendimento à demanda energética mundial. Além dos problemas ambientais, como emissão de gases poluentes e mudança climática, outra preocupação relacionada ao consumo de combustíveis fósseis é o fato destes não serem renováveis. O hidrogênio é um vetor energético promissor, visto que pode ser obtido de fontes renováveis e mais abundantes, a exemplo da água, além de não ser poluente. A proposta deste trabalho é o desenvolvimento de um método de síntese de compósitos do tipo  $(\text{CdS})_x/(\text{ZnO})_y$ , com o objetivo de gerar hidrogênio a partir da decomposição fotocatalítica da água em meio básico, utilizando como reagentes de sacrifício sulfeto e sulfito de sódio, sob irradiação de luz visível. Estes semicondutores foram sintetizados com base no método dos precursores poliméricos seguido de troca iônica, variando o teor de zinco em cada amostra. Os resultados das análises de difração de raios-X permitiram identificar a composição de cada amostra sintetizada, as fases de sulfetos e óxido presentes, e confirmou a formação dos compósitos esperados. A microscopia eletrônica de varredura mostrou tamanhos e formas de cristais bastante heterogêneos. Também foram realizadas caracterizações por EDX e DRS. Todas as amostras sintetizadas apresentaram atividade fotocatalítica, sendo a amostra com a relação  $y/x = 0,3$ , a de melhor desempenho, com uma taxa de produção de hidrogênio igual a  $1,54 \text{ mmol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ . Apesar de não ter havido uma relação linear entre o teor de zinco e a taxa de produção de hidrogênio, este trabalho mostra a vantagem de adicionar zinco na forma de óxido na estrutura do fotocatalisador.

**Palavras-chave:** hidrogênio, sulfeto de cádmio, sulfeto de zinco, óxido de zinco, luz visível, fotocatalise.

## ABSTRACT

Fossil fuels are the major responsible for customer service to the world energy demand. In addition to the environmental problems, such as emissions of polluting gases and climate change, another concern related to the consumption of fossil fuels is the fact that those not being renewable. Hydrogen is a promising energy vector, since it can be obtained from renewable and more abundant sources, such as water, besides not be pollutant. The proposal of this work is the development of a method of synthesis of type composite  $(\text{CdS})_x/(\text{ZnO})_y$ , with the objective of generating hydrogen from the photocatalytic decomposition of water in basic solution, using as sacrificial reagents sulfide and sodium sulphite, under irradiation of visible light. These semiconductors were synthesized based on the polymeric precursors method followed by ionic exchange, varying the zinc content in each sample. The results of analysis of X-ray diffraction, allowed to identify the composition of each sample synthesized, the phases of sulfide and oxide present, and confirmed the formation of expected composites. The scanning electron microscopy showed very much heterogeneous sizes and forms of crystals. Were also performed characterizations by EDX and DRS. All synthesized samples presented photocatalytic activity, being the sample with the ratio  $y/x = 0.3$ , for best performance, with a production rate of hydrogen equal to  $1.54 \text{ mmol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ . Although there was a linear relationship between the zinc content and the rate of production of hydrogen, this work shows the advantage of adding zinc oxide in the structure of photocatalyst.

**Keywords:** hydrogen, cadmium sulfide, zinc sulfide, zinc oxide, visible light photocatalysis.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 01: Diagrama de energia das bandas ocupadas e vazias em (a) isolante; (b) e (c) condutores; (d) semicondutor	20
Figura 02: Passo a passo do mecanismo fotoeletroquímico	21
Figura 03: Posições das bandas dos semicondutores em solução de pH 1. A escala de energia é representada em elétron volts, utilizando EPH (NHE, na figura).	22
Figura 04: Princípio de funcionamento de uma célula fotoeletroquímica que gera hidrogênio através da foto-decomposição da água.	23
Figura 05: Representação da decomposição fotocatalítica da água sobre uma partícula de semicondutor (fotocatalisador) associada a uma nanopartícula de metal.	24
Figura 06: Estruturas cristalinas do CdS	27
Figura 07: Estruturas do ZnS: a) Blenda e b) Wurtzita	29
Figura 08: Estrutura cristalina do ZnO	30
Figura 09: Representação do método dos precursores poliméricos	33
Figura 10: Fluxograma da síntese de $(\text{CdS})_x/(\text{ZnO})_y$ pelo método dos precursores poliméricos seguido de troca iônica.	38
Figura 11: difratogramas de raios X das amostras sintetizadas antes da troca iônica, exceto mc10STI, e os padrões ICSD para $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e ZnO	43
Figura 12: difratograma de raios X da amostra mc10STI antes da troca iônica e os padrões ICSD para $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , $\text{Cd}(\text{OH})\text{Cl}$ , ZnO e $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	45
Figura 13: difratograma de Raios X para a amostra mc0 após a troca iônica e os padrões ICSD para cub-CdS e $\text{Cd}_3\text{Cl}_2\text{O}_2$ .	46
Figura 14: difratograma de Raios X para a amostra mc02CTI após a troca iônica e os padrões ICSD para hex-CdS, ZnO e $\text{Cd}(\text{OH})\text{Cl}$ .	46
Figura 15: difratograma de raios X para a amostra mc03CTI após a troca iônica e os padrões ICSD para cub-CdS e ZnO	47
Figura 16: difratogramas de raios X para as amostras mc06CTI e mc10CTI e os padrões ICSD para cub-CdS, ZnO e cub-ZnS	47
Figura 17: difratograma de raios X para a amostra mc20CTI e os padrões ICSD para hex-ZnS, cub-CdS e $\text{Cd}_3\text{Cl}_2\text{O}_2$ .	48
Figura 18: Espectros UV-Vis das amostras sintetizadas	51

Figura 19: Procedimento para determinação da energia de band gap da amostra mc0CTI	52
Figura 20: Imagens de MEV para as amostras: A) mc0CTI, B) mc02CTI, C) mc03CTI, D) mc06CTI, E) mc10CTI, F) mc20CTI	54
Figura 21: Curva cinética de produção de hidrogênio em função do tempo de irradiação empregando diferentes fotocatalisadores.	55
Figura 22: Relação da atividade fotocatalítica em função da razão y/x experimental.	58

## LISTA DE TABELAS

Tabela 01: algumas propriedades do hidrogênio	17
Tabela 02: Reagentes utilizados na síntese dos fotocatalisadores	36
Tabela 03: Massas dos precursores de Cd e Zn nas soluções de partida para a síntese de $(\text{CdO})_x/(\text{ZnO})_y$ com respectivos valores teóricos de $y/x$ e códigos das amostras.	37
Tabela 04: Reagentes utilizados nos testes fotocatalíticos	41
Tabela 05: Condições de análise de hidrogênio através do método cromatográfico.	42
Tabela 06: Valores experimentais da composição elementar em % (m/m) obtidos por EDX e valores teóricos, considerando a formação de $(\text{CdS})_x/(\text{ZnO})_y$	49
Tabela 07: Valores experimentais e teóricos da razão $y/x$ e as razões molares cádmio/enxofre determinadas a partir dos valores experimentais das percentagens mássicas desses elementos	50
Tabela 08: Valores de <i>band gap</i> das amostras sintetizadas calculados através do método geométrico.	53
Tabela 09: Taxa média de produção de hidrogênio	55
Tabela 10: comparativo da taxa de produção de hidrogênio entre os diferentes tipos de catalisador	57

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>15</b>
<b>2</b>	<b>Revisão de Literatura</b>	<b>17</b>
2.1	Hidrogênio	17
2.2	Fotocatálise Heterogênea	18
2.3	Fotocatálise de semicondutores	19
2.4	Fotoeletrolise da água	22
2.5	Reagentes de sacrifício Na <sub>2</sub> S/Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	25
2.6	Sulfeto de Cádmio/Sulfeto de Zinco/Óxido de zinco	27
2.7	Soluções Cd <sub>(1-x)</sub> Zn <sub>x</sub> S e CdS/ZnO	30
2.8	Métodos de Síntese	32
<b>3</b>	<b>Objetivos</b>	<b>34</b>
3.1	Geral	
3.2	Específicos	
<b>4</b>	<b>Experimental</b>	<b>35</b>
4.1	Síntese dos Materiais	36
4.1.1	Reagentes	36
4.1.2	Síntese de (CdS) <sub>x</sub> /(ZnO) <sub>y</sub>	36
4.1.3	Deposição de Platina (Pt)	39
4.2	Caracterização dos materiais	39
4.2.1	Espectroscopia de reflectância difusa (DRS)	39
4.2.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	39
4.2.3	Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDX ou EDS)	40
4.2.4	Difratometria de Raios X	40
4.3	Teste Fotocatalítico	40
4.3.1	Reagentes	
<b>5</b>	<b>Resultados e Discussão</b>	<b>43</b>
5.1	Difratometria de Raios X (DRX)	43
5.2	Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDX ou EDS)	49
5.3	Espectroscopia de reflectância difusa (DRS)	51

<b>5.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</b>	<b>53</b>
<b>5.5 Teste Fotocatalítico</b>	<b>54</b>
<b>6 Conclusão</b>	<b>59</b>
<b>7 Referências</b>	<b>60</b>

# 1 Introdução

A demanda energética mundial é satisfeita principalmente pelos combustíveis fósseis, como carvão e derivados de petróleo. O crescimento populacional e o rápido desenvolvimento industrial são grandes responsáveis pelo aumento desta demanda. O consumo global destes combustíveis cresce mais rápido que a produção, sendo uma das consequências, o aumento na emissão de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ). Em 2013, o crescimento das emissões de  $\text{CO}_2$  derivados do uso energético acelerou, assim como o consumo global de energia primária aumentou 2,3% em relação a 2012, e em 2014, o crescimento no consumo de energia primária foi de 0,9%, em relação a 2013. Uma das consequências do aumento no consumo de combustíveis fósseis é a mudança climática, resultado das emissões de gases que contribuem para o aumento da temperatura do planeta (aquecimento global) [01-03].

Além dos problemas ambientais, outra preocupação relacionada ao aumento no consumo de combustíveis fósseis é o fato de que tais fontes não são renováveis, e estima-se que em aproximadamente 100 anos estas fontes se esgotem, considerando o ritmo de consumo energético atual. Em razão das consequências presentes e futuras do alto consumo energético, fontes alternativas estão sendo buscadas, e neste aspecto, o Brasil é um exemplo a ser seguido, tendo uma das mais elevadas participações de renováveis na Matriz Energética, sendo esta três vezes maior que a do resto do mundo [01, 04, 05].

Uma alternativa frente aos combustíveis fósseis é o hidrogênio ( $\text{H}_2$ ), que é considerado um dos mais promissores, devido à sua eficiência energética e também pelo fato de não ser poluente. Sua combustão não resulta em gases poluentes ou material particulado, apenas água. O  $\text{H}_2$  apresenta outras vantagens, como a abundância da sua matéria-prima (que pode ser a água), facilidade de transporte e armazenamento e capacidade de conversão em outras formas de energia com mais eficiência energética [06, 07].

Diferentemente de outros combustíveis, o  $\text{H}_2$  não pode ser obtido de poços ou outras reservas. Contraditoriamente, a maior parte do  $\text{H}_2$  produzido (95%) ainda é oriunda da reforma de gases fósseis. A reforma a vapor de gases de origem fóssil para a obtenção do  $\text{H}_2$  é ambientalmente insustentável, pois requer uma grande

infraestrutura, possui um gasto energético muito alto e gera impactos ambientais. [06, 08].

Devido aos altos custos de produção de hidrogênio, a utilização de semicondutores em processos fotocatalíticos tem recebido muita atenção, pois esta tecnologia apresenta grande potencial, assim como o grande interesse econômico e ambiental na produção de  $H_2$  combustível a partir da água, utilizando luz solar. Honda e Fujishima foram os pioneiros na decomposição fotocatalítica da água em  $H_2$  e  $O_2$  empregando dióxido de titânio ( $TiO_2$ ) como fotocatalisador. Outros fotocatalisadores foram desenvolvidos nestes últimos anos, para a geração de  $H_2$  a partir de fontes renováveis, como sulfeto de cádmio (CdS), além de estudos com a utilização de metais nobres como cocatalisadores, a exemplo da platina (Pt) [09, 10].

O sulfeto de cádmio (CdS) é um fotocatalisador muito utilizado na produção de  $H_2$  através da fotólise da água, por conta das suas propriedades fotocatalíticas, como a sua energia de *band gap* (2,4 eV), que está em sintonia com o espectro da luz solar, além do limiar da sua banda de condução estar numa posição mais negativa que o potencial de redução do  $H^+/H_2$ . [11, 12]. Apesar das vantagens, o CdS possui limitações, como a sua toxicidade e fotocorrosão sob irradiação de luz visível. Para amenizar os efeitos destas limitações, uma alternativa viável é a incorporação de outros elementos na estrutura do CdS, a exemplo do zinco (Zn), que pode ser adicionado, alterando suas propriedades sem perder a eficiência fotocatalítica, formando soluções sólidas do tipo  $Cd_{(1-x)}Zn_xS$  [13-24]. Outra alternativa viável, e eficiente, é a combinação do CdS com óxido de zinco (ZnO), devido a afinidade entre os dois compostos na utilização para a fotocatalise, formando compósitos do tipo CdS/ZnO [25].

O desempenho fotocatalítico dos compósitos sintetizados também pode ser melhorado através da utilização de reagentes de sacrifício, como sulfeto e sulfito de sódio ( $Na_2S$  e  $Na_2SO_3$ ). Estes sais são bastante utilizados porque impedem a fotocorrosão do CdS durante a reação de geração de hidrogênio, promovendo uma reposição de íons  $S^{2-}$  [26, 27].

Neste trabalho foram sintetizados semicondutores do tipo  $(CdS)_x/(ZnO)_y$  através do método dos precursores poliméricos, para a síntese dos óxidos seguido de troca iônica. Os materiais foram testados na reação de decomposição fotocatalítica da água, utilizando  $Na_2S$  e  $Na_2SO_3$  como reagentes de sacrifício (doadores de elétrons) e Pt como cocatalisador.

## 2 Revisão de Literatura

### 2.1 Hidrogênio

Em 1776, o cientista britânico Henry Cavendish fez a primeira identificação do hidrogênio, denominando-o de “ar inflamável”. O gás hidrogênio ( $H_2$ ) é um vetor energético, devido a sua presença na natureza em quantidades muito pequenas, além de não poder ser obtido através de fontes primárias, como poços ou reservas. Em massa, a energia do hidrogênio corresponde a 2,75 vezes a energia da gasolina. Mas o hidrogênio possui uma massa específica muito pequena ( $0,0899 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  a 273 K e 1 atm), de modo que em volume, sua energia equivale a 0,27 vezes a energia da gasolina [28].

O gás hidrogênio não possui cor, nem cheiro, e é solúvel na maioria dos solventes. Possui comportamento de gás ideal a 298 K e a 1 bar de pressão. Possui baixos pontos de fusão e ebulição, e a ligação covalente na molécula de  $H_2$  é muito forte. Na tabela 01, são mostradas algumas propriedades do hidrogênio [29]:

Tabela 01: algumas propriedades do hidrogênio

Propriedades Físicas	Valor
Ponto de Fusão/K	13,66
Ponto de Ebulição/K	20,13
Entalpia de Vaporização/ $\text{KJ mol}^{-1}$	0,904
Entalpia de Fusão/ $\text{KJ mol}^{-1}$	0,117
Massa Específica (273 K)/ $\text{Kg m}^{-3}$	0,09
Entalpia de Dissociação de Ligação/ $\text{KJ mol}^{-1}$	435,99
Distância Interatômica/pm	74,14
Entropia-Padrão (298 K)/ $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	130,7

O hidrogênio é o elemento mais abundante do universo, e o terceiro mais abundante do planeta Terra, após o oxigênio e o silício. A sua presença ocorre principalmente em forma de água e ligado ao carbono em moléculas orgânicas. Sua

concentração na terra, na forma molecular, é menor que 1 ppm em volume, mas em planetas como Urano, Netuno, Júpiter e Saturno, o hidrogênio é abundante [29].

Apesar de não ser uma fonte primária de energia, o hidrogênio tem se tornado um vetor de energia atrativo. O hidrogênio pode ser obtido através da reforma de hidrocarbonetos, eletrólise da água, gaseificação de carvão, ciclos termoquímicos e fermentação de biomassas [30, 31].

As vantagens do hidrogênio como combustível em motores de combustão interna, de geradores de vapor e de motores a jato incluem seu alto valor de aquecimento, combustão completa com a maioria dos oxidantes, altas temperaturas de chama e eficiência de calor (30-50% maior que em motores a gasolina) e não libera gases tóxicos na atmosfera durante a queima [32].

O hidrogênio é um produto muito utilizado comercialmente no processo convencional de hidrogenação de cadeias carbônicas longas. Na indústria agrícola, o hidrogênio é utilizado na produção de fertilizantes à base de amônia [33].

O hidrogênio é classificado como um gás inflamável, com grandes riscos de incêndio. Possui uma grande capacidade de explosão e de detonação, pois sua chama possui uma taxa de propagação alta (8 vezes maior que a do metano) e uma energia de ignição baixa (14,5 vezes menor que a do metano). Mas a sua baixa densidade e alta taxa de difusão favorecem à sua volatilização rápida ao ar livre e em ambientes ventilados [32].

## 2.2 Fotocatálise heterogênea

A fotocatálise heterogênea é fundamentada em quatro pilares básicos: catálise heterogênea, fotoquímica, espectroscopia molecular e ciência de materiais e superfície dos semicondutores. Fotocatálise é denominada como uma mudança na reação química ou no seu início quando esta sofre influência da radiação visível, ultravioleta ou infravermelho, na presença de um substrato, fotocatalisador, que se regenera a cada ciclo de reações [34].

A fotocatálise desenvolveu-se significativamente desde a descoberta da fotólise da água com a utilização de  $\text{TiO}_2$ , por Fujishima e Honda, em 1972. As reações fotocatalíticas vêm atraindo muito interesse dos pesquisadores devido às suas aplicações ambientais, como decomposição de poluentes orgânicos e

purificação do ar e da água, além de aplicada na fotólise da água e na conversão de energia solar em energia química [10, 34].

## 2.3 Fotocatálise de semicondutores

Um material pode ser classificado como condutor, semicondutor ou isolante, de acordo com a sua capacidade de conduzir corrente elétrica. Metais, em geral, são classificados como condutores devido à sua grande capacidade de condução. Polímeros, em geral, não são bons condutores, sendo considerados isolantes. Os semicondutores se caracterizam por terem uma condução intermediária entre os condutores e os isolantes. As propriedades dos semicondutores podem ser modificadas dentro de limites muito estreitos. Como resultado, o fluxo de elétrons pode ser controlado através da aplicação de tensões apropriadas para estes semicondutores modificados. Um semicondutor pode ser intrínseco ou dopado. O semicondutor intrínseco é o material puro que apresenta propriedades semicondutoras, e o semicondutor dopado é o material modificado, com a adição de outro elemento. Existem dois tipos de semicondutores dopados: o tipo  $p$  e o tipo  $n$ . O semicondutor do tipo  $p$  é o resultado da adição de um material com menos elétrons de valência que o material principal, enquanto que o semicondutor do tipo  $n$  resulta da adição de um material com mais elétrons de valência que o material principal [35, 36].

A estrutura de bandas eletrônicas que compõem um material pode determinar se um material é condutor ou não. A Banda de Valência (BV) é a banda de energia contendo elétrons, enquanto que a banda vazia é a banda de condução (BC). Um material que possui a banda de valência totalmente preenchida, separada por uma grande diferença de energia (*band gap*) da banda de condução é considerado isolante, pois a barreira energética impede a transferência de elétrons de uma banda para outra. Quando uma banda de valência é parcialmente ocupada, pouca energia é necessária para mover elétrons, facilitando a movimentação dos elétrons e das vacâncias, caracterizando o material como sendo condutor. Os semicondutores são caracterizados por terem uma banda de valência totalmente preenchida e uma banda de condução vazia, separadas por um pequeno *band gap* [35, 36].

A figura 01 mostra as estruturas das bandas de valência e de condução para condutor, isolante e semiconductor. Em (a), um exemplo de um isolante, pois possui uma banda de valência totalmente preenchida e uma banda de condução vazia, separadas por um grande *band gap*; uma banda de valência parcialmente preenchida em (b) e uma sobreposição de uma banda ocupada e uma vazia em (c), o que torna esses materiais condutores; em (d), uma banda de valência completamente preenchida e uma banda de condução vazia, mas separadas por um pequeno *band gap*, o que caracteriza o material como semiconductor [29].

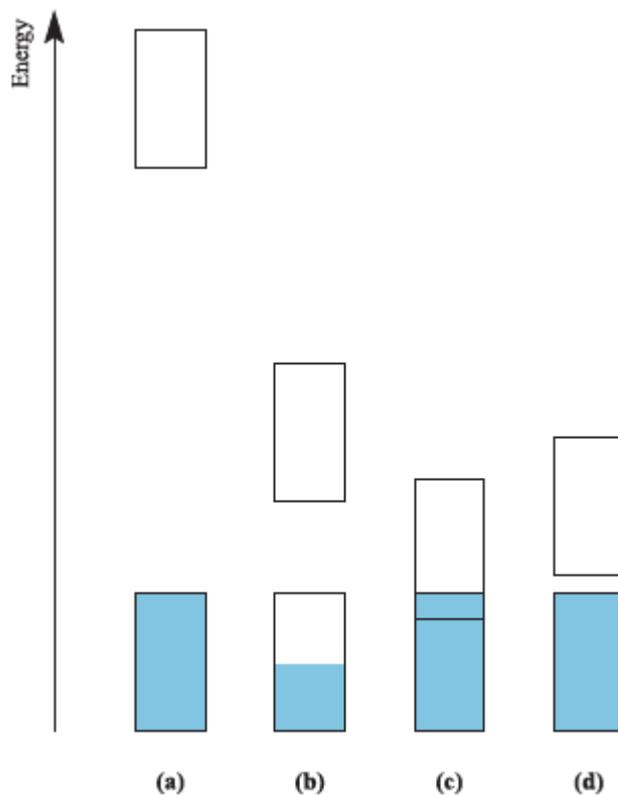


Figura 01: Diagrama de energia das bandas ocupadas e vazias em (a) isolante; (b) e (c) condutores; (d) semiconductor

Quando um semiconductor é irradiado por luz com fótons de energia maior ou igual à sua energia de *band gap*,  $E_g$ , elétrons são promovidos da banda de valência para a banda de condução, gerando lacunas na banda de valência ( $h^+_{BV}$ ), que são poderosos oxidantes, enquanto que os elétrons na banda de condução ( $e^-_{BC}$ ) são bons redutores. A estrutura dos semicondutores favorece a ação do par elétron-lacuna como mediadores em processos redox, de acordo com as etapas a seguir, também ilustradas na figura 02 [36, 37]:

1º passo: Semicondutor + $h\nu (>E_g) \rightarrow e^-_{BC} + h^+_{BV}$	(fs)	Equação 2.1
2º passo: $e^-_{BC} + h^+_{BV} \rightarrow$ calor	(10-100 ns)	Equação 2.2
3º passo: $Ox + e^-_{BC} \rightarrow Ox^-$	(ms)	Equação 2.3
4º passo: $Red + h^+_{BV} \rightarrow Red^+$	(100 ns)	Equação 2.4
5º passo: $Red^+ \rightarrow \rightarrow \rightarrow CO_2, Cl^-, H^+, H_2O$		Equação 2.5

- 1º passo: formação dos portadores de carga ( $h^+_{BV}$  e  $e^-_{BC}$ ) após a absorção de fótons;  
 2º passo: recombinação de portadores de carga com liberação de calor;  
 3º passo: início de um processo de redução por elétrons foto gerados;  
 4º passo: início de um processo oxidativo por lacunas foto geradas;  
 5º passo: reações térmicas e fotocatalíticas, originando produtos de mineralização.

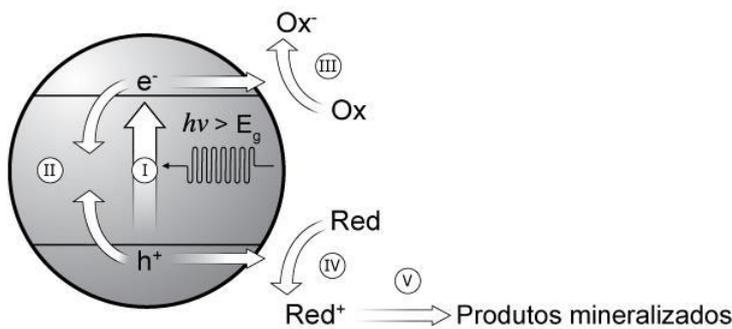


Figura 02: Passo a passo do mecanismo fotoeletroquímico

A força da ligação química é medida através da energia de *band gap*. Semicondutores estáveis sob a luz visível, em geral óxidos metálicos, possuem o topo da banda de valência localizado em +3V ou maior (vs EPH em pH = 0). Se o limiar da banda de condução de um óxido metálico está localizado num potencial mais negativo que o potencial de redução de hidrogênio ( $E^\circ = 0$  vs. EPH, em pH = 0), a energia de *band gap* do material torna-se maior que 3 eV, o que significa que o espaço entre as bandas é grande demais para absorver luz visível e a absorção inicia-se no ultravioleta [37].

Três requisitos são necessários para um semicondutor poder ser utilizado para a produção de hidrogênio sob luz visível:

- a energia de *band gap* deve ser inferior a 3,0 eV, para uma absorção de luz solar mais eficiente, considerando que a luz solar é composta por 43% de luz visível [11, 37, 38];
- o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução devem estar em posições que combinem com os níveis do potencial de oxidação e redução da água [11, 37, 38];
- devem possuir estabilidade química e fotoquímica em meio aquoso [11, 37, 38].

A figura 03 mostra alguns semicondutores e suas respectivas energias de *band gap*, em contato com solução aquosa em pH 1.

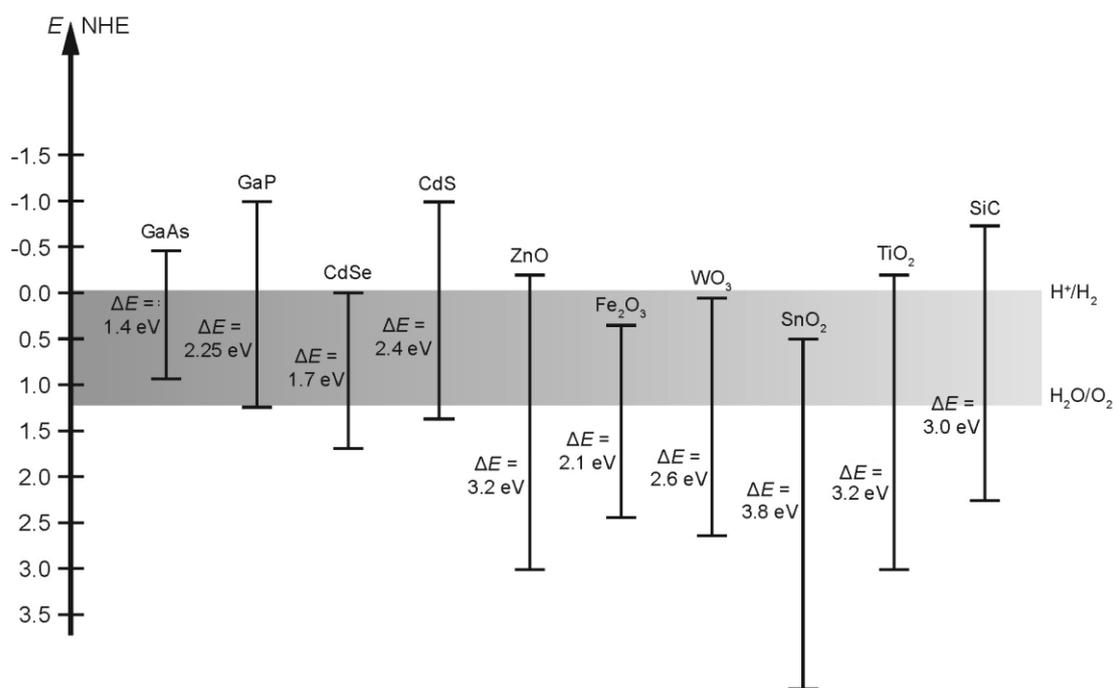


Figura 03: Posições das bandas dos semicondutores em solução de pH 1. A escala de energia é representada em elétron volts, utilizando EPH (NHE, na figura).

## 2.4 Fotorredução da água

A fotorredução da água foi realizada pela primeira vez empregando um sistema com um eletrodo de  $TiO_2$  conectado a um contraeletrodo de platina, e exposto à luz ultravioleta. Com a iluminação da superfície do  $TiO_2$ , os elétrons fluíram em direção ao contraeletrodo de platina através de um circuito externo. A direção da corrente mostrou que a reação de oxidação (formação de oxigênio) ocorreu no eletrodo de  $TiO_2$ , e a reação de redução (formação de hidrogênio)

ocorreu no eletrodo de Pt. A figura 04 mostra o funcionamento desta célula, em pH 2 [39]:

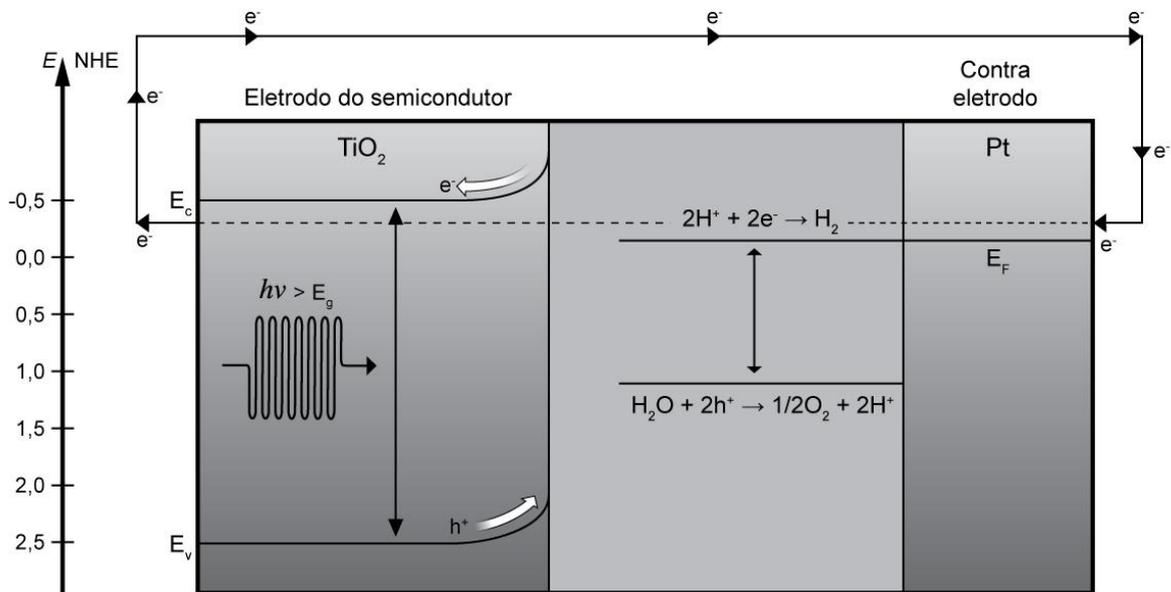
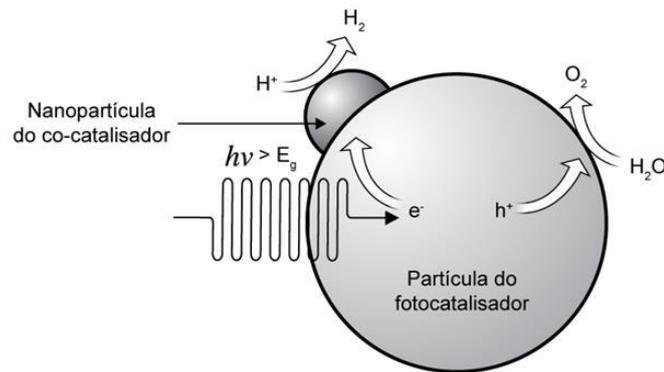


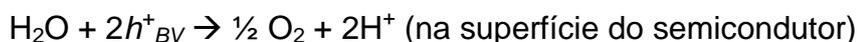
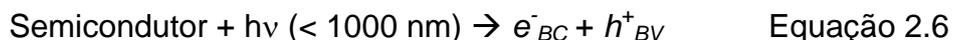
Figura 04: Princípio de funcionamento de uma célula fotoeletroquímica que gera hidrogênio através da fotodecomposição da água.

O princípio da fotoeletrólise orientou a concepção de sistemas para a decomposição fotocatalítica da água. Uma célula fotocatalítica consiste basicamente numa partícula de semiconductor com uma pequena quantidade de platina depositada em sua superfície. Quando um metal é depositado num semiconductor, elétrons excitados do semiconductor migram para o metal até que ocorra o alinhamento dos níveis de Fermi. A barreira de Schottky formada na interface entre o metal e o semiconductor serve como uma armadilha eletrônica para impedir a recombinação do par elétron-lacuna fotogerado, aumentando a eficiência da reação fotocatalítica, como demonstrado na figura 05 [37].

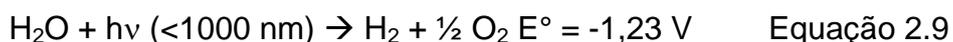


**Figura 05: Representação da decomposição fotocatalítica da água sobre uma partícula de semiconductor (fotocatalisador) associada a uma nanopartícula de metal.**

Conforme já citado, para a ocorrência da reação de decomposição fotocatalítica da água, o mínimo de energia da banda de condução do semiconductor deve estar localizado num potencial mais negativo que o potencial de redução do  $H^+$  a  $H_2$  ( $E^\circ = 0$ , vs EPH em pH = 0), enquanto o máximo da banda de valência deve estar num potencial mais positivo que o potencial de oxidação da água a oxigênio ( $E^\circ = 1,23V$  vs EPH). A reação global não é favorável do ponto de vista termodinâmico, pois  $\Delta G^\circ = +238 \text{ kJ mol}^{-1}$ , mas uma fonte de energia luminosa com comprimentos de onda inferiores a 1000 nm como, por exemplo, a luz visível, possui energia suficiente para proceder com a reação, sem a necessidade de outra fonte externa. A reação se processa de acordo com as seguintes equações [37]:



Equação geral:



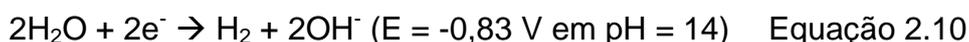
A atividade fotocatalítica depende fortemente do metal depositado na superfície do semiconductor. O metal nobre (cocatalisador) serve para evitar a recombinação de cargas. Reagentes de sacrifício, como  $Na_2S$  e  $Na_2SO_3$ , também

podem ser adicionados com este objetivo, pois estas espécies reagem de forma irreversível com as lacunas fotogeradas na banda de valência do fotocatalisador, contribuindo com o aumento do tempo de meia-vida dos elétrons na banda de condução e permitindo o uso de semicondutores de banda estreita, instáveis em meio aquoso. Desta maneira, a produção de hidrogênio torna-se mais eficiente com a utilização de reagentes de sacrifício [34].

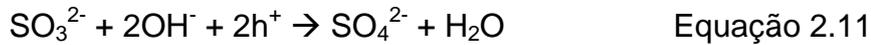
## 2.5 Reagentes de sacrifício $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$

Existem fotocatalisadores que se oxidam muito facilmente sob irradiação de luz visível em meio aquoso. Com o CdS, por exemplo, os íons  $\text{S}^{2-}$  são facilmente oxidados pelas lacunas fotogeradas, e os íons  $\text{Cd}^{2+}$  se dispersam pela solução. O potencial de redução padrão para o par  $\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}^0$  é igual a  $-0,4 \text{ V}$  [40], indicando uma tendência do  $\text{Cd}^{2+}$  em permanecer no estado oxidado em solução aquosa. Já o potencial padrão do par  $\text{S}_n^{2-}/\text{S}^{2-}$  é de  $\sim -0,77 \text{ V}$  [41], portanto suscetível à oxidação, o que favorece a fotocorrosão do sulfeto metálico suspenso em solução aquosa. A fotocorrosão é um problema comum aos sulfetos metálicos, por isso, a adição de reagentes de sacrifício é uma medida adotada para evitá-la.  $\text{Na}_2\text{S}$  e  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  são muito utilizados nas reações de fotocatalíticas, pois seus íons possuem afinidade com as lacunas da banda de valência do fotocatalisador, reagindo de forma irreversível com estas, evitando a fotocorrosão, melhorando o desempenho do fotocatalisador [18, 42, 43].

Sulfeto e sulfito de sódio também são utilizados em células fotoeletroquímicas, a exemplo do trabalho de Antoniadou e cols. [27], que se basearam na produção de hidrogênio através de uma célula fotoeletroquímica, em que foram desenvolvidos fotoânodos à base de  $\text{TiO}_2$  nanocristalino, com CdS e outros compostos depositado em sua superfície, e cátodos à base de carbono, com platina na superfície. De acordo com os autores, o eletrólito sulfeto/sulfito permite a utilização de semicondutores de pequena energia de *band gap*. O pH deste eletrólito é básico para evitar perdas de íons sulfeto na forma de  $\text{H}_2\text{S}^-$ . Hidrogênio é produzido no cátodo de platina através de reações de redução na ausência de oxigênio, de acordo com a equação 2.10:



Íons  $S^{2-}$  e  $SO_3^{2-}$  reagem no fotoânodo de CdS/TiO<sub>2</sub> nanocristalino em pH alto de acordo com as seguintes equações:



Mas íons sulfeto podem ser oxidados gerando íons polissulfetos:



Os íons polissulfetos retêm elétrons do cátodo:



Esta retenção de elétrons do cátodo reduz a produção de hidrogênio (equação 2.10). Como citado anteriormente, a presença de íons  $S^{2-}$  ajuda a manter o balanço de íons, repondo aqueles que foram perdidos na fotocorrosão do CdS, aumentando a vida útil do fotocatalisador. As reações acima mostram que as lacunas são consumidas no fotoânodo enquanto elétrons que chegam ao cátodo podem conduzir as reações de redução que produzem hidrogênio [27].

Outros trabalhos também utilizam Na<sub>2</sub>S e Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> como reagentes de sacrifício na produção fotocatalítica de hidrogênio em meio básico. Os trabalhos de Wang e cols. [17] e de Markovskaya e cols. [18] fizeram uma avaliação da produção de hidrogênio em função da concentração destes reagentes de sacrifício. Foi observado que existem concentrações destes reagentes com um máximo de produção, mas que o aumento na concentração do Na<sub>2</sub>S após este máximo gera um decréscimo de produção. Este decréscimo ocorre em função do aumento da concentração de  $S_2^{2-}$ , que age como filtro óptico e capturador de elétrons, prevenindo a redução da água (equação 2.15). Mas este processo é suprimido na presença de íons  $SO_3^{2-}$ , que reage com  $S_2^{2-}$ , produzindo  $S^{2-}$  e  $S_2O_3^{2-}$  (Equação 2.16):



## 2.6 Sulfeto de Cádmiu/Sulfeto de Zinco/Óxido de zinco

Sulfetos metálicos são bastante atrativos para a utilização na fotocatalise, sob irradiação de luz visível. Normalmente, a banda de valência de sulfetos metálicos tem grande contribuição de orbitais 3p do enxofre, que contribui para uma maior energia do topo da banda de valência, resultando em menor *band gap*, em comparação com óxidos metálicos. O CdS possui um *band gap* ideal para a fotólise da água sob irradiação de luz visível (2,4 eV). Na presença de reagentes de sacrifício doadores de elétrons, como  $S^{2-}$  ou  $SO_3^{2-}$ , CdS pode ser um excelente fotocatalisador para a produção de hidrogênio [42, 44, 45].

Existem duas fases cristalinas conhecidas do sulfeto de cádmio, a cúbica, fase formada a baixas temperaturas, e a hexagonal, predominante em altas temperaturas, como mostrado na figura 06:

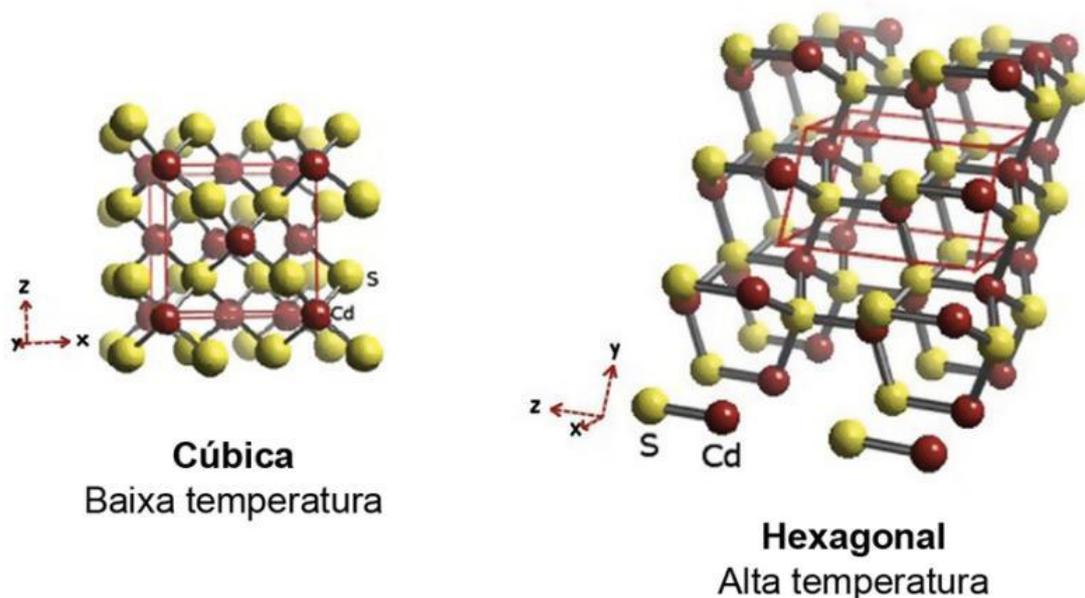


Figura 06: Estruturas cristalinas do CdS

Existem estudos que mostram a relação entre a produção fotocatalítica de hidrogênio e a estrutura cristalina do CdS. De acordo com o trabalho de Matsumura e cols. [46], a estrutura hexagonal apresenta uma eficiência maior na produção de hidrogênio em relação à estrutura cúbica, mas Silva e cols. [45] constataram que a

redução do tamanho de partícula do CdS, denominado CdS quântico e com predominância da fase cúbica, também aumenta a taxa de produção de hidrogênio.

O trabalho de Melo e Silva [38] comparou a taxa de produção de hidrogênio para cada fotocatalisador com deposição de platina como cocatalisador, na reforma fotoinduzida de glicerol sob irradiação de luz visível através de um simulador de luz solar, em pH 11, ajustado com solução de hidróxido de sódio (NaOH). Foi observado que o melhor resultado foi obtido com a utilização do CdS<sub>hex</sub>, cuja taxa de produção foi de 107  $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ , seguido do CdS/TiO<sub>2</sub>, com taxa igual a 65  $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ , e do TiO<sub>2</sub>/CdS, com taxa igual a 22  $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ . Estes resultados indicam que a deposição do TiO<sub>2</sub> na superfície de CdS<sub>hex</sub> não é benéfica. De acordo com os autores, o melhor desempenho do CdS<sub>hex</sub> em relação aos outros fotocatalisadores testados sugere que o mecanismo de produção de hidrogênio pode ter sido influenciado pelas reações de hidrólise na superfície do CdS, enquanto que o resultado inferior do CdS/TiO<sub>2</sub> pode ser atribuído ao fato de o limiar da banda de condução do TiO<sub>2</sub> ( $E_{CB} = -0,43\text{V vs EPH}$ ) ser mais positivo que o do CdS ( $E_{CB} = -0,75\text{V vs EPH}$ ), criando um gradiente de potencial na interface CdS/TiO<sub>2</sub>. Este gradiente também é criado na interface TiO<sub>2</sub>/CdS<sub>hex</sub>, mas as lacunas fotogeradas do CdS tornam-se menos acessíveis ao glicerol, resultando na fotocorrosão do semicondutor.

A toxicidade e a fotocorrosão são fatores limitantes das propriedades fotocatalíticas do CdS. Em consequência destes fatores, estudos vêm sendo feitos para melhorar as suas propriedades fotocatalíticas, como a deposição de metal nobre na superfície (Pt, por exemplo) e a mistura de outros elementos, a exemplo do Zn, na estrutura do CdS [13, 14, 20, 47].

O ZnS foi um dos primeiros semicondutores descobertos, além de uma grande promessa para diversas aplicações, como diodos emissores de luz (LEDs) e sensores. Uma das suas propriedades é a larga energia de *band gap*, que é aproximadamente de 3,7 eV. Esta propriedade é muito importante para aplicações como sensores e fotodetectores [48-50]. Para este trabalho, a utilização do ZnS puro seria inviável, porque o ZnS é ativo com luz ultravioleta, e luz visível é utilizada para ativar os fotocatalisadores.

O sulfeto de zinco ocorre de duas formas cristalinas, com o número de coordenação 4. A blenda de zinco é a forma mais comum, sendo a principal fonte de

zinco. Possui uma geometria semelhante à do diamante, com alternância entre átomos de Zn e S. A outra forma geométrica do ZnS é a wurtzita, que é formada em temperaturas mais altas que a blenda de zinco. Sua estrutura é de empacotamento compacto hexagonal. As estruturas polimórficas do ZnS são mostradas na figura 08 [29, 35, 51]:

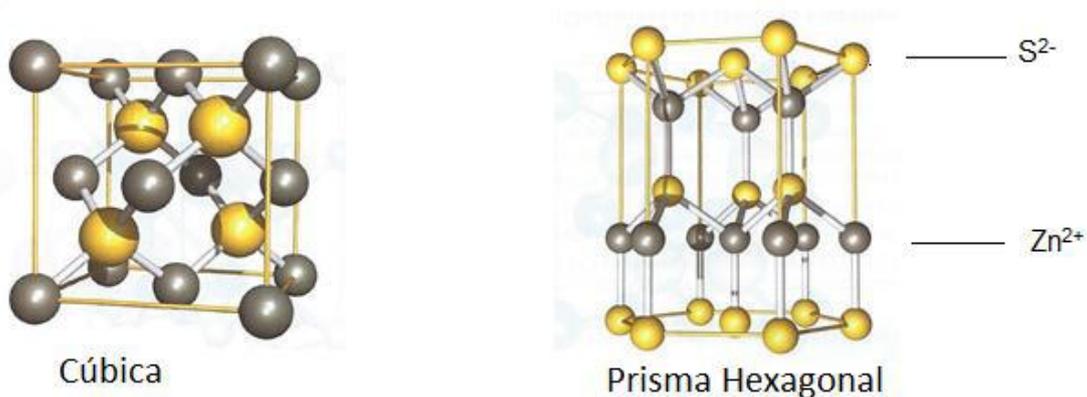


Figura 07: Estruturas do ZnS: a) Blenda e b) Wurtzita

Zinco e Cádmi são elementos pertencentes ao mesmo grupo (pertencem ao grupo 12), possuem o mesmo número de coordenação (4). O zinco é o primeiro elemento do grupo 12, e conseqüentemente, o átomo de cádmio é maior que o de zinco. Por conta das propriedades parecidas, átomos de cádmio podem ser substituídos por átomos de zinco na estrutura do CdS [51].

Compósitos baseados em ZnO vem ganhando importância por conta de suas vantagens, como facilidade de cristalização, não toxicidade, alta mobilidade eletrônica e simplicidade na adaptação da morfologia. A desvantagem do ZnO é a sua energia de *band gap* (3,37 eV), indicando atividade na região do ultravioleta. A combinação deste óxido com outros semicondutores de menor energia de *band gap*, como o CdS, é um caminho para melhorar a resposta do ZnO à luz visível. CdS é um dos semicondutores mais apropriados para a sensibilização do ZnO, devido ao seu alto coeficiente de absorção óptica e uma estrutura de rede similar à do ZnO [25, 52].

Óxido de zinco é o composto de zinco mais fabricado, e um subproduto da fabricação do latão. É um sólido branco na forma wurtzita (estrutura semelhante à do ZnS, figura 07), a 298 K. Quando aquecido a altas temperaturas, o ZnO torna-se amarelo, por causa da sua estrutura, resultando numa fase não estequiométrica ( $Zn_{(1+x)}O$ ). ZnO é anfótero, se dissolve em ácidos, formando o complexo

$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , e em bases, formando zincatos, como  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ . ZnO é insolúvel em água e não tóxico [29, 48].

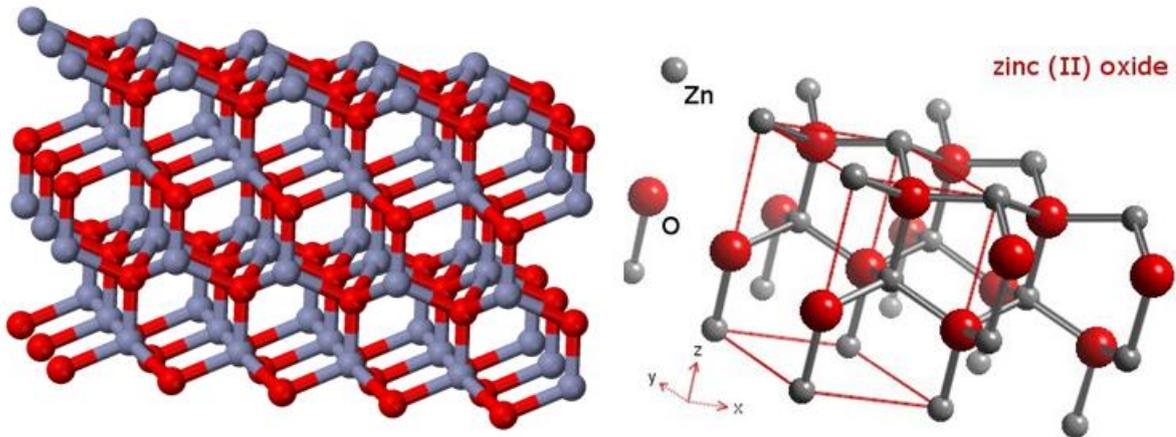


Figura 08: Estrutura cristalina do ZnO

## 2.7 Soluções $\text{Cd}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{S}$ e Compósitos CdS/ZnO

Como citado anteriormente, Zn e Cd possuem propriedades químicas semelhantes, de modo que soluções sólidas do tipo  $\text{Cd}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{S}$  e compósitos do tipo CdS/ZnO são preparados com o objetivo de melhorar a atividade fotocatalítica do CdS, que possui atividade limitada quando puro. Existem diversos métodos de preparo e utilização destas soluções sólidas e dos compósitos. Uma forma de utilização destes fotocatalisadores é na degradação de contaminantes orgânicos, como no trabalho de Li e cols. [53], que prepararam as amostras do tipo nanotubos de  $\text{TiO}_2$  combinadas com  $\text{Cd}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{S}$ , utilizando o método sonoquímico associado a um processo hidrotérmico, tendo acetatos de zinco e cádmio como precursores de Zn e Cd e  $\text{H}_2\text{S}$  como agente sulfurante. Os autores irradiaram a amostra com luz visível, e avaliaram a eficiência dos fotocatalisadores preparados na degradação de poluentes, utilizando-os repetidamente.

O trabalho de Li e cols. [54] também utiliza nanotubos de  $\text{TiO}_2$  combinados com  $\text{Cd}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{S}$  ( $x = 0,35$ ), mas utiliza apenas o método hidrotérmico, e tem como precursores dos metais os nitratos de zinco e cádmio, além da amônia como agente complexante. O agente sulfurante utilizado foi a tioureia  $((\text{NH}_2)_2\text{CS})$ . O parâmetro avaliado neste trabalho foi a influência da temperatura de aquecimento da mistura durante a sulfonação, feita pelo método hidrotérmico. O compósito cuja mistura foi

processada a 120 °C foi o que obteve o melhor resultado, com uma produção de 61740  $\mu\text{mol H}_2 \text{g}^{-1} \text{h}^{-1}$ , após 5 horas de irradiação de luz visível.

Outro trabalho que combina  $\text{Cd}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{S}$  com outros compostos é o de Macías-Sánchez e cols. [13], que utilizaram acetato de zinco e acetato de cádmio como precursores de Zinco e Cádmio e  $\text{Na}_2\text{S}$  como agente precipitante. O substrato mesoporoso SBA-16 foi utilizado como suporte. Os autores avaliaram a influência da concentração de zinco no fotocatalisador ( $x$  variando entre 0,05 e 0,3) para a produção de hidrogênio sob luz visível, e verificaram que o aumento no teor de zinco influencia positivamente até  $x = 0,2$ . Com este teor de zinco, foram produzidos 1420  $\mu\text{mol H}_2 \text{g}^{-1} \text{h}^{-1}$  após 5 horas de irradiação.

$\text{Cd}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{S}$  também já foi utilizado sem a combinação com outros compostos, a exemplo do trabalho de del Valle e cols. [55], que também avaliou a influência da concentração de zinco na atividade das soluções sólidas, e também utiliza acetatos como precursores e  $\text{Na}_2\text{S}$  como agente precipitante. A concentração de zinco variou entre 0,2 e 0,35 (valores de  $x$ ), com uma produção crescente de hidrogênio, até o máximo em 0,3. Após 5 horas de irradiação de luz visível, a amostra com este teor de Zn produziu aproximadamente 340  $\mu\text{mol H}_2 \text{g}^{-1} \text{h}^{-1}$ .

Compósitos com CdS e ZnO também são utilizados na fotocatalise, a exemplo do trabalho de Navarro e cols. [56], que sintetizou compósitos do tipo CdS-CdO-ZnO (CdS 90%, CdO e ZnO variando entre 0 e 10% cada). Foram analisados o efeito da temperatura de calcinação e da presença dos cocatalisadores Ru e Pt na produção de hidrogênio. O aumento na proporção de ZnO no compósito influenciou diretamente no crescimento da produção de hidrogênio. A platina foi o cocatalisador de melhor desempenho para produção de hidrogênio, comparado ao rutênio.

Outros elementos podem ser incorporados na estrutura do CdS disperso em ZnO, como no trabalho de Sasikala e cols. [57], que adicionou índio na estrutura cúbica do CdS, de modo a aumentar a atividade fotocatalítica. A adição de cocatalisador, além da mudança na estrutura do CdS, foram fatores avaliados neste trabalho. Outros trabalhos também utilizam cocatalisadores, geralmente metais nobres, para evitar a recombinação de cargas [54, 58].

Reagentes de sacrifício são utilizados em conjunto com estes fotocatalisadores para a produção de hidrogênio sob irradiação de luz visível. Nos trabalhos citados anteriormente, foram utilizados  $\text{Na}_2\text{S}$  e  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , que funcionam

como doadores de elétrons, diminuindo a fotocorrosão do CdS presente na solução sólida do tipo  $\text{Cd}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{S}$  e no compósito CdS/ZnO [13, 53-58]. No presente trabalho, os reagentes citados acima são utilizados em uma razão fixa, pois o objetivo deste trabalho é a avaliação da influência do teor de zinco no desempenho do fotocatalisador.

## 2.8 Métodos de Síntese

Os principais métodos de síntese empregados tanto na preparação de soluções sólidas do tipo  $\text{Cd}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{S}$  quanto dos compósitos CdS/ZnO são os de coprecipitação e hidrotérmico [15-24, 52, 56]. Recentemente, foi desenvolvido pelo nosso grupo um método sonoquímico de síntese de soluções sólidas do tipo  $\text{Cd}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{S}$  [14] e a proposta desse trabalho foi desenvolver um procedimento de preparação dos compósitos  $(\text{CdS})_x/(\text{ZnO})_y$  baseado no método dos precursores poliméricos para síntese de óxidos metálico. Uma vez obtidos, os óxidos foram submetidos a um processo de troca iônica.

O método dos precursores poliméricos utiliza ácidos hidrocarboxílicos, preferencialmente ácido cítrico em solução, para formar quelatos. Estes quelatos reagem com um poliálcool, geralmente etilenoglicol, formando um éster. A esterificação ocorre em temperatura próxima a 100 °C. Um aquecimento posterior em temperaturas maiores (300 °C) promove a poliesterificação, resultando numa resina polimérica. Este método tem como vantagem a distribuição atômica dos cátions por toda a estrutura do polímero, garantindo uma homogeneidade no composto obtido. A figura 09 mostra as principais etapas do método dos precursores poliméricos [59, 60].

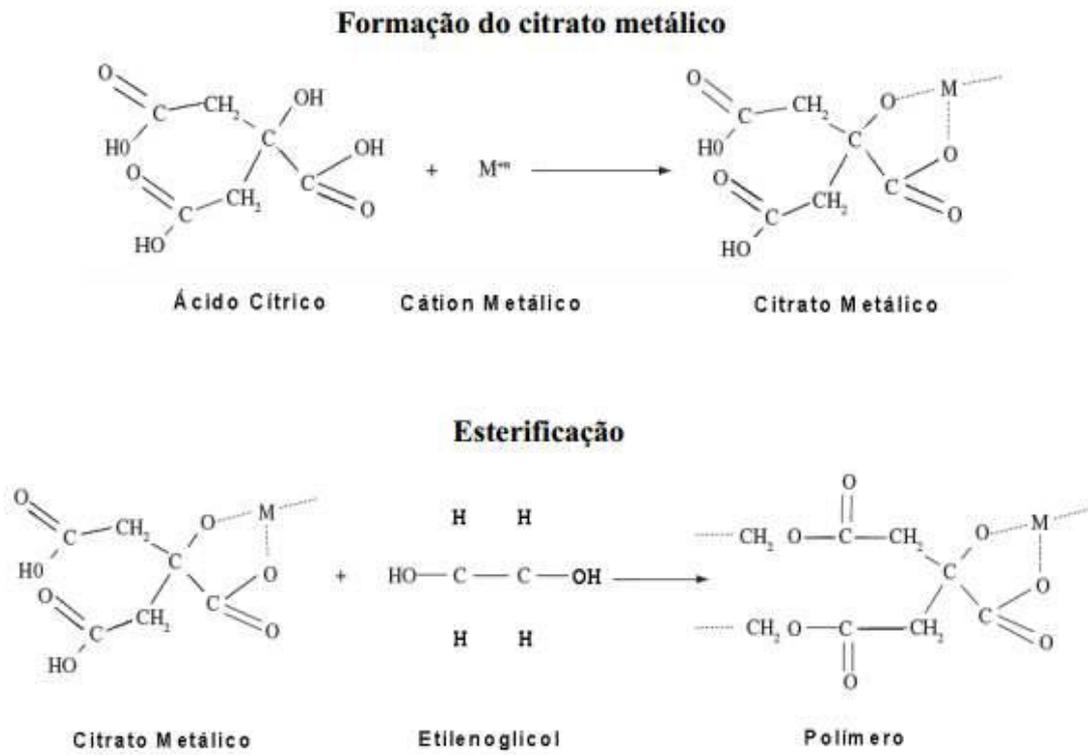


Figura 09: Representação das principais etapas do método dos precursores poliméricos

## 3 Objetivos

### 3.1 Geral

Desenvolver um procedimento de síntese de compósitos do tipo  $(\text{CdS})_x/(\text{ZnO})_y$  com base no método dos precursores poliméricos para síntese dos óxidos metálicos, seguido de troca iônica em solução contendo íons sulfeto. Em seguida, avaliar a atividade dos materiais obtidos como fotocatalisadores na geração de hidrogênio a partir da clivagem da molécula de água sob ação de luz visível, usando como reagente de sacrifício uma solução composta por sulfeto e sulfito de sódio em meio básico.

### 3.2 Específicos

Preparar os óxidos metálicos  $(\text{CdO})_x/(\text{ZnO})_y$  ( $y/x = 0; 0,2; 0,3; 0,6; 1,0$  e  $2,0$ ) através do método dos precursores poliméricos;

Realizar a troca iônica  $\text{O}^{2-}/\text{S}^{2-}$  nos compósitos óxidos  $(\text{CdO})_x/(\text{ZnO})_y$  em contato com soluções ricas em sulfeto;

Caracterizar os materiais obtidos por DRS, DRX, MEV, EDX;

Determinar as energias de *band gap* dos compósitos após troca iônica através do método geométrico;

Avaliar a atividade fotocatalítica de cada compósito após troca iônica na reação de fotólise da água em sistema confinado;

Avaliar a influência da razão molar  $y/x$  nas propriedades dos materiais sintetizados.

## 4 Experimental

Os compósitos foram preparados e submetidos a testes fotocatalíticos no Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento em Química (LPQ), coordenado pelo Prof. Dr. Jailson Bittencourt de Andrade.

Algumas colaborações foram necessárias para a realização deste trabalho. As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDX) foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica de Varredura (LAMUME), e as análises de Espectroscopia de Reflectância Difusa foram realizadas no LabCat, coordenado pela Profa. Dra. Heloysa Andrade. As análises dos materiais obtidos na forma de pó por Difractometria de Raios X (DRX) foram feitas no CiEnAm, na UFBA.

## 4.1 Síntese dos Materiais

### 4.1.1 Reagentes

Na Tabela 02 encontram-se descritos os reagentes utilizados na síntese dos materiais fotocatalisadores

Tabela 02: Reagentes utilizados na síntese dos fotocatalisadores

Reagente	Fórmula Molecular	Estado Físico	Pureza	Marca
Nitrato de Zinco Hexaidratado	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Sólido	96%	Synth
Cloreto de Cádmio	$CdCl_2$	Sólido	98%	Merck
Etilenoglicol	$C_2H_6O_2$	Líquido	-	Nuclear
Ácido Cítrico	$C_6H_8O_7$	Sólido	99,5%	Sigma-Aldrich
Etanol	$C_2H_6O$	Líquido	99,9%	J. T. Baker
Sulfeto de sódio nonaidratado	$Na_2S \cdot 9H_2O$	Sólido	98%	Sigma-Aldrich
Hidróxido de amônio	$NH_4OH$	Líquido	25%	Sigma-Aldrich

### 4.1.2 Síntese de $(CdS)_x/(ZnO)_y$

Foram preparadas 6 amostras de  $(CdO)_x/(ZnO)_y$ , com razões molares  $y/x = 0$ ; 0,2; 0,3; 0,6; 1,0 e 2,0, pelo método dos precursores poliméricos, em seguida, submetidas a um processo de troca iônica em solução aquosa de sulfeto de sódio para obter os compostos do tipo  $(CdS)_x/(ZnO)_y$ . As massas dos precursores de Zn e Cd bem como os valores teóricos das razões em quantidade de matéria  $y/x$  com os respectivos códigos das amostras são mostrados na tabela a seguir:

Tabela 03: Massas dos precursores de Cd e Zn nas soluções de partida para a síntese de  $(\text{CdO})_x/(\text{ZnO})_y$ , com respectivos valores teóricos de  $y/x$  e códigos das amostras.

y/x teórico	Massa $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (g)	Massa $\text{CdCl}_2$ Anidro (g)	Código das amostras	
			Antes da troca iônica	Depois da troca iônica
0	0	5,499	mc0STI	mc0CTI
0,2	7,127	17,564	mc02STI	mc02CTI
0,3	7,127	10,246	mc03STI	mc03CTI
0,6	7,127	6,587	mc06STI	mc06CTI
1,0	7,127	2,927	mc10STI	mc10CTI
2,0	7,127	1,098	mc20STI	mc20CTI

Para produzir a amostra mc02CTI, foi preparada inicialmente a solução de Etilenoglicol e Ácido Cítrico (solução EG/CA), que consistia na adição de 7,03 g de ácido cítrico dissolvido em 50 mL de água a 10 mL de etilenoglicol. 7,127 g de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  foram dissolvidos em 50 mL de etanol. Esta solução foi adicionada à solução EG/CA. Como precursor de cádmio, foram adicionados 17,564 g de  $\text{CdCl}_2$ . Formou-se uma solução. Em seguida, a solução foi aquecida sob agitação por 30 minutos a 80 °C, formando assim, o complexo metal-citrato. A mistura foi aquecida a 120 °C até adquirir uma consistência pastosa, o gel. Ao formar o gel, a amostra foi colocada num forno a 300 °C para a polimerização por 4 horas, e posteriormente foi retirada para a maceração, e, em seguida, calcinada a 500 °C por 4 horas. A amostra calcinada foi colocada numa solução de  $\text{Na}_2\text{S}$  0,5 mol L<sup>-1</sup>, sob agitação constante por 12 horas para a realização da troca iônica. Em seguida, a amostra foi filtrada e lavada com etanol e água, e seca a 60 °C por 12 horas. O procedimento base para a preparação de todas as amostras pode ser visualizado melhor no fluxograma da figura 10, exceto para mc0CTI, que segue o mesmo procedimento sem a adição do precursor de zinco.

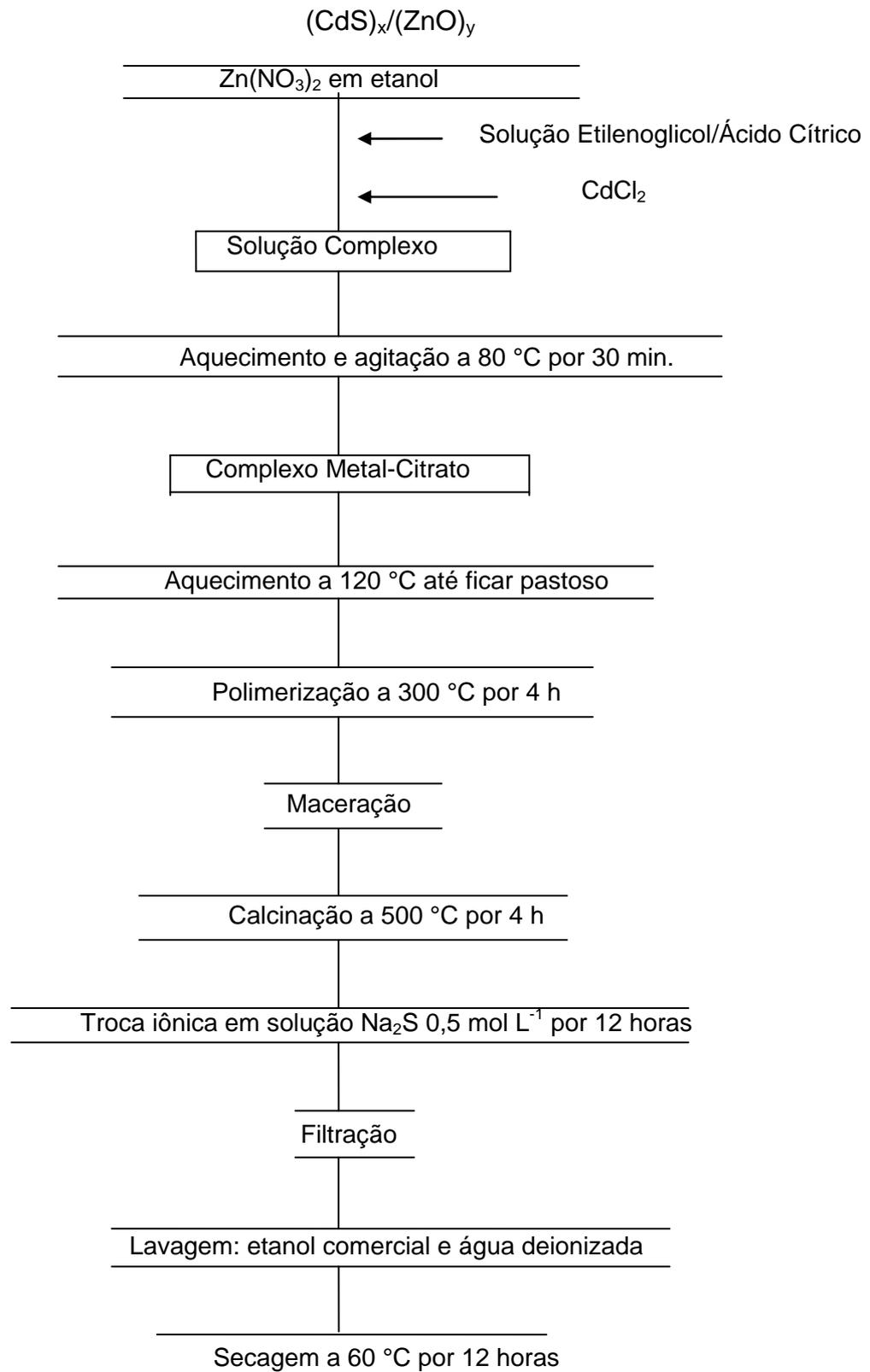


Figura 10: Fluxograma da síntese de  $(\text{CdS})_x/(\text{ZnO})_y$  pelo método dos precursores poliméricos seguido de troca iônica.

### 4.1.3 Deposição de Platina (Pt)

A deposição de platina (Pt) foi feita *in situ*, na mistura da reação fotocatalítica, pela redução da  $Pt^{4+}$  a  $Pt^0$ . O precursor de platina foi o ácido hexacloroplatínico ( $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ ) a 8% m/m. Foram adicionados 66,7  $\mu L$  do precursor.

## 4.2 Caracterização dos materiais

### 4.2.1 Espectroscopia de reflectância difusa (DRS)

As amostras foram analisadas no espectrômetro Evolution 600 UV-Vis Thermo Scientific Praying Martins™. Foram registrados espectros na faixa de 200 a 800 nm à temperatura ambiente. Os espectros obtidos foram utilizados para determinar os valores das energias de *band gap* ( $E_g$ ) dos materiais, através do Método Geométrico. Os valores de energia de *band gap* foram calculados a partir da construção do gráfico  $I^2 \times E$  (eV), onde  $E$  é a energia do fóton e  $I$  é a intensidade. O valor de  $E$  foi determinado através da equação 4.1:

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

Equação 4.1

### 4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens obtidas foram feitas por elétrons secundários, com alcance de até 10.000 vezes (parâmetro estabelecido) utilizando um microscópio modelo Hitachi S-3400 N, disponibilizado pelo LAMUME-IF, UFBA. As amostras foram previamente recobertas com ouro.

### 4.2.3 Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDX ou EDS)

A quantificação dos elementos foi feita 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.

### 4.2.4 Difractometria de Raios X

As amostras foram analisadas na forma de pó, utilizando um equipamento da Shimadzu®, modelo XRD6000, com geometria  $\theta$ - $2\theta$  operando com radiação  $\text{Cu}_{K\alpha}$  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  $40 \text{ kV}$  e  $30 \text{ mA}$ . Os difratogramas das amostras foram comparados com os padrões da base de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database).

## 4.3 Teste fotocatalítico

### 4.3.1 Reagentes

Na tabela 04, encontram-se descritos os reagentes utilizados nos testes fotocatalíticos:

Tabela 04: Reagentes utilizados nos testes fotocatalíticos

Reagente	Fórmula Molecular	Estado Físico	Pureza	Marca
Água	H <sub>2</sub> O	Líquido	Deionizada (18,2 MΩ cm)	-
Sulfeto de sódio nonaidratado	Na <sub>2</sub> S.9H <sub>2</sub> O	Sólido	98%	Sigma-Aldrich
Sulfito de sódio	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	Sólido	98%	Merck
Hidróxido de sódio	NaOH	Sólido	99%	Merck
Ácido hexacloroplatínico hexaidratado	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> .6H <sub>2</sub> O	Líquido	8% m/m	Sigma-Aldrich

Os testes fotocatalíticos foram realizados em um reator de capacidade de 180 mL. Em cada teste, foram adicionados 100 mL de solução de NaOH 1 mol L<sup>-1</sup> (4 g NaOH), 100 mg do fotocatalisador, 66,7 µL de ácido hexacloroplatínico 8% m/m, 2,4 g de sulfeto de sódio (0,1 mol L<sup>-1</sup>) e 0,252 g de sulfito de sódio (0,02 mol L<sup>-1</sup>).

Cada mistura foi confinada num reator com canais de entrada e saída de gás, conectados a um cromatógrafo a gás Shimadzu GC-2014. Os testes foram conduzidos sob atmosfera inerte de argônio e irradiação de luz visível, utilizando uma fonte de luz de arco-xenônio, que simulava a luz solar, com potência de 500 W e auxílio de filtros de corte de água para a radiação infravermelha, da Newport, com refrigeração por meio de um banho termostático da Quimis e um filtro óptico que corta radiação ultravioleta ( $\lambda \leq 418$  nm). Foi feito um borbulhamento de argônio por 1 hora antes da irradiação, para a retirada de oxigênio, pois este poderia concorrer com a água pelos elétrons foto gerados da banda de condução e formar radical superóxido. Cada mistura foi irradiada por 6 horas, com coleta e análise da fase gasosa a cada hora, e também nos 30 minutos iniciais, totalizando 7 injeções no cromatógrafo a gás (CG).

A injeção das alíquotas de gás no CG foi feita com o auxílio de uma bomba de gás SCHARZER, modelo PN SP625EC. Em cada injeção, a bomba é ligada por 30 segundos, e a amostra é levada para as colunas cromatográficas, a uma temperatura de 60 °C. O hidrogênio possui um tempo de retenção de 3 minutos. O hidrogênio produzido é quantificado por cromatografia a gás com detector de condutividade térmica (TCD), utilizando argônio como gás de arraste, devido ao fato

deste gás possuir valor de condutividade térmica diferente do hidrogênio. As condições do método cromatográfico para análise de hidrogênio estão descritas na Tabela 05. A quantidade de matéria (n) produzida foi calculada através da área de pico gerada no cromatograma, comparando com um padrão de calibração contendo H<sub>2</sub> a 5% diluído em argônio. A equação 4.3 mostra o procedimento para o cálculo de n:

$$n_{H_2} = \left( \frac{\text{Pico } H_2 \times 0,05}{\text{Pico Padrão} \times \text{Fator Diluição}} \right) \times \left( \frac{\text{Volume Headspace}}{22,4 \text{ L}} \right) \quad \text{Equação 4.3}$$

Onde:

0,05 = concentração (v/v) de H<sub>2</sub> no padrão;

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

A determinação do fator de diluição é feita a partir de sucessivas injeções do padrão de calibração (H<sub>2</sub> 5%).

Tabela 05: Condições de análise de hidrogênio pelo método cromatográfico.

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

## 5 Resultados e Discussão

### 5.1 Difratometria de Raios X (DRX)

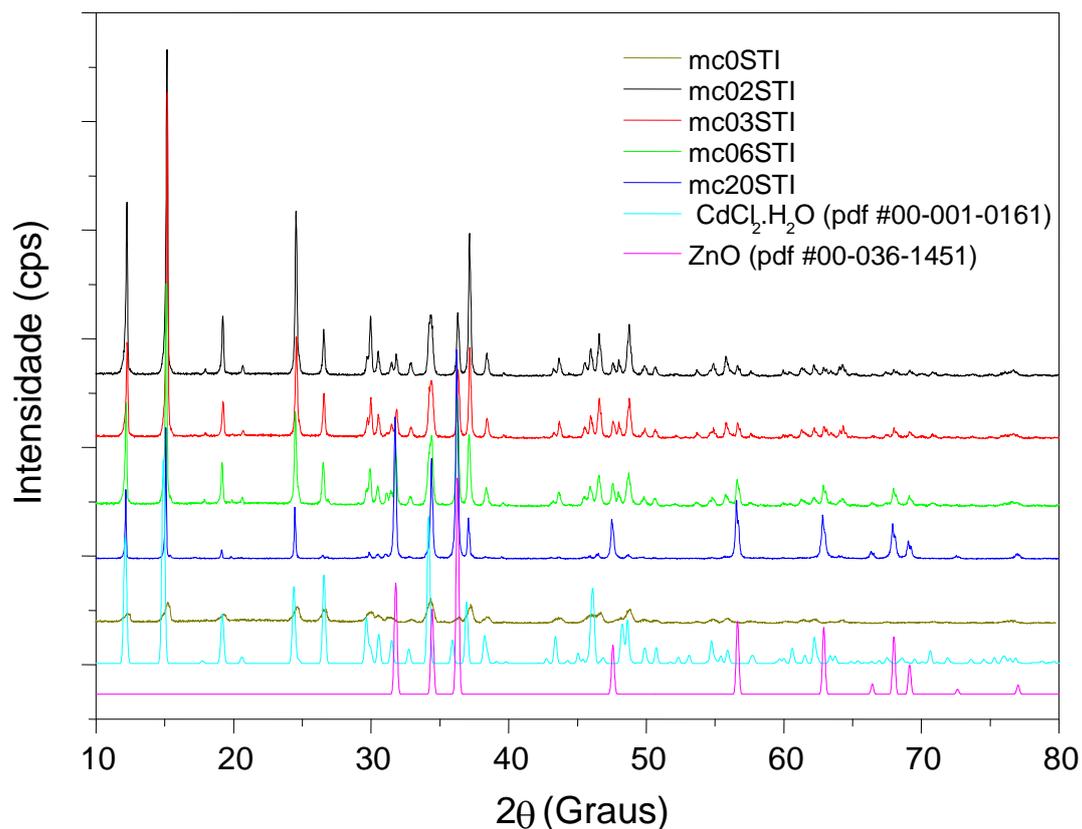


Figura 11: difratogramas de raios X das amostras sintetizadas antes da troca iônica, exceto mc10STI, e os padrões ICSD para CdCl<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O e ZnO

A figura 11 mostra os difratogramas de raios X das amostras sintetizadas (exceto a amostra mc10STI) antes da troca iônica feita em solução de Na<sub>2</sub>S. Os picos de difração das amostras são bem definidos, sugerindo elevada cristalinidade, com exceção apenas da amostra mc0STI. Os padrões de difração das amostras são condizentes com os padrões de óxido de zinco e cloreto de cádmio da base de dados ICSD, indicando que o óxido de cádmio não está presente em nenhum dos compósitos. Como esperado, a amostra mc0STI não apresenta picos associados ao ZnO e está presente apenas a fase cloreto de cádmio do precursor, apresentando

picos largos que podem indicar a presença de nanopartículas. A amostra mc20STI apresenta picos relativos ao cloreto de cádmio nítidos em baixos ângulos, os demais estão, possivelmente, encobertos pelos picos intensos relativos ao óxido de zinco, que aparecem significativamente mais nítidos em relação às outras amostras.

O difratograma de raios X da amostra mc10STI antes da troca iônica é apresentado na figura 12 e revela um perfil bem diferente das outras amostras. Os picos relativos ao cloreto de cádmio e ao óxido de zinco são os mais destacados, mas picos relativos às fases hidroxicloretos de cádmio e zinco também estão presentes. A presença de hidroxicloretos pode ser justificada pelos compostos orgânicos hidroxilados presentes na etapa de complexação, que reagiram parcialmente com os precursores e não foram eliminados completamente nas etapas de polimerização e calcinação.

A presença do cloreto de cádmio em todas as amostras após calcinação está associada à elevada estabilidade térmica desse composto, cuja temperatura de fusão é de 568 °C, portanto, superior à temperatura de calcinação do precursor polimérico que é de 500 °C. O cloreto de cádmio não sofre decomposição térmica, permanecendo estável até sua temperatura de ebulição a 960 °C [61]. A presença do cloreto de cádmio disperso nos compósitos favorece a troca iônica, uma vez que o  $\text{CdCl}_2$  é solúvel em água, enquanto que o  $\text{CdO}$  é insolúvel, além disso, o primeiro tem maior caráter iônico que o segundo, tornado mais fácil a substituição de íons  $\text{Cl}^-$ , quando comparados aos íons  $\text{O}^{2-}$ , pelos íons  $\text{S}^{2-}$ .

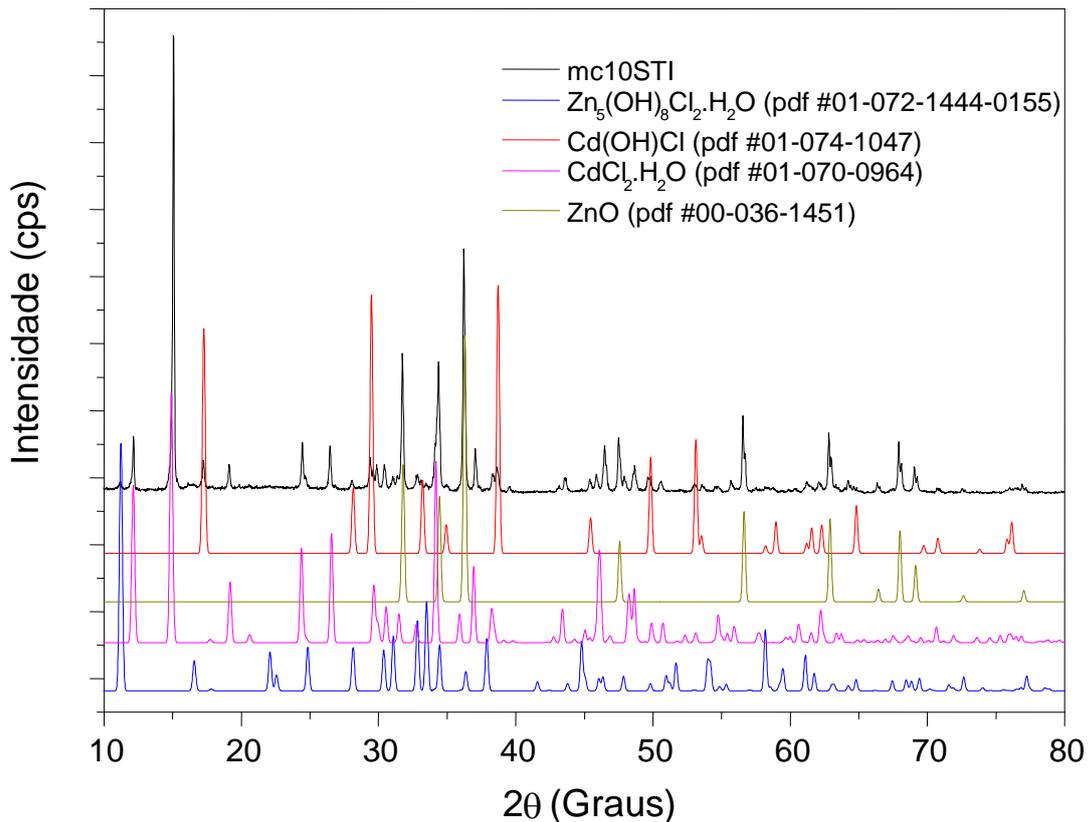


Figura 12: difratograma de raios X da amostra mc10STI antes da troca iônica e os padrões ICSD para CdCl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, Cd(OH)Cl, ZnO e Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O

Após a etapa de troca iônica, os difratogramas de todas as amostras apresentaram picos característicos de fase sulfeto, principalmente CdS (Figuras 13-17). O difratograma da amostra mc0CTI (figura 13) mostra picos largos associados ao CdS na fase cúbica, e picos menos intensos relativos à presença de Cd<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Na amostra mc02CTI (figura 14) ocorre também a formação de CdS, mas em fase hexagonal. Nesta amostra, o difratograma mostra que a fase ZnO permanece após a etapa de troca iônica e há evidências da presença de Cd(OH)Cl. Já o difratograma da amostra mc03CTI (figura 15) apresenta apenas picos relativos a CdS na fase cúbica e ZnO, com picos bem definidos em comparação com os respectivos padrões.

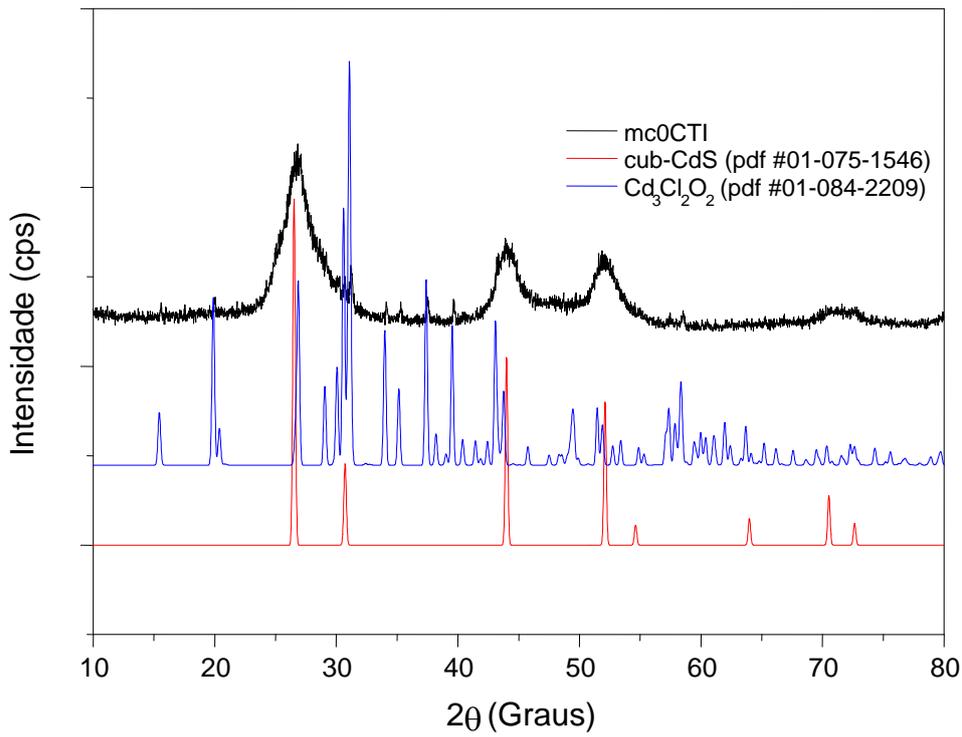


Figura 13: difratograma de Raios X para a amostra mc0CTI após a troca iônica e os padrões ICSD para cub-CdS e  $\text{Cd}_3\text{Cl}_2\text{O}_2$ .

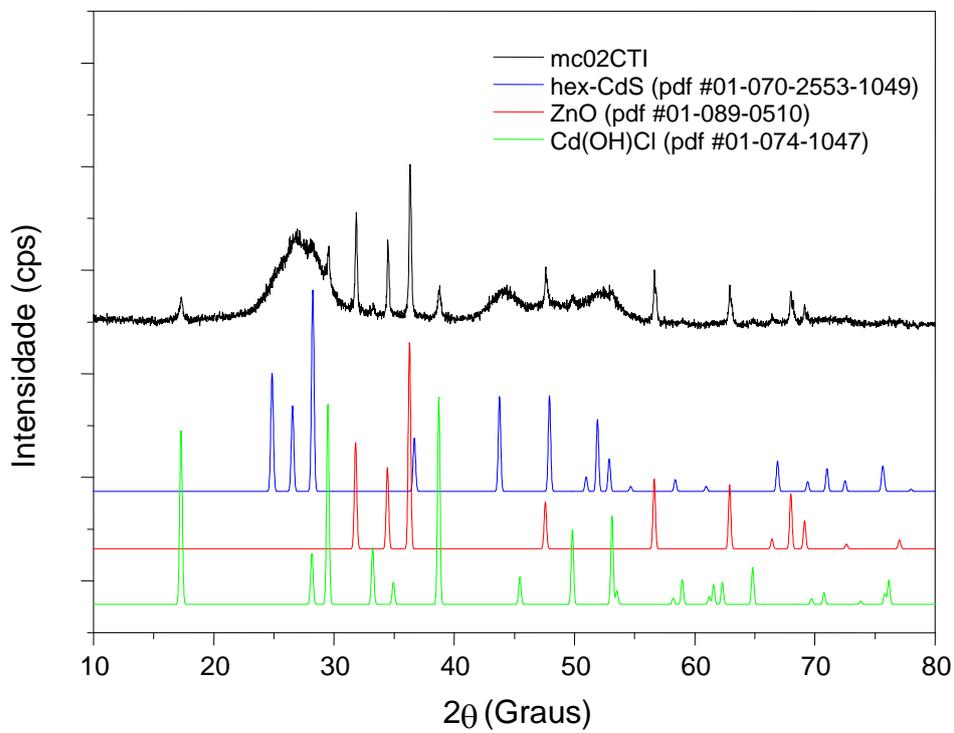


Figura 14: difratograma de Raios X para a amostra mc02CTI após a troca iônica e os padrões ICSD para hex-CdS, ZnO e  $\text{Cd}(\text{OH})\text{Cl}$ .

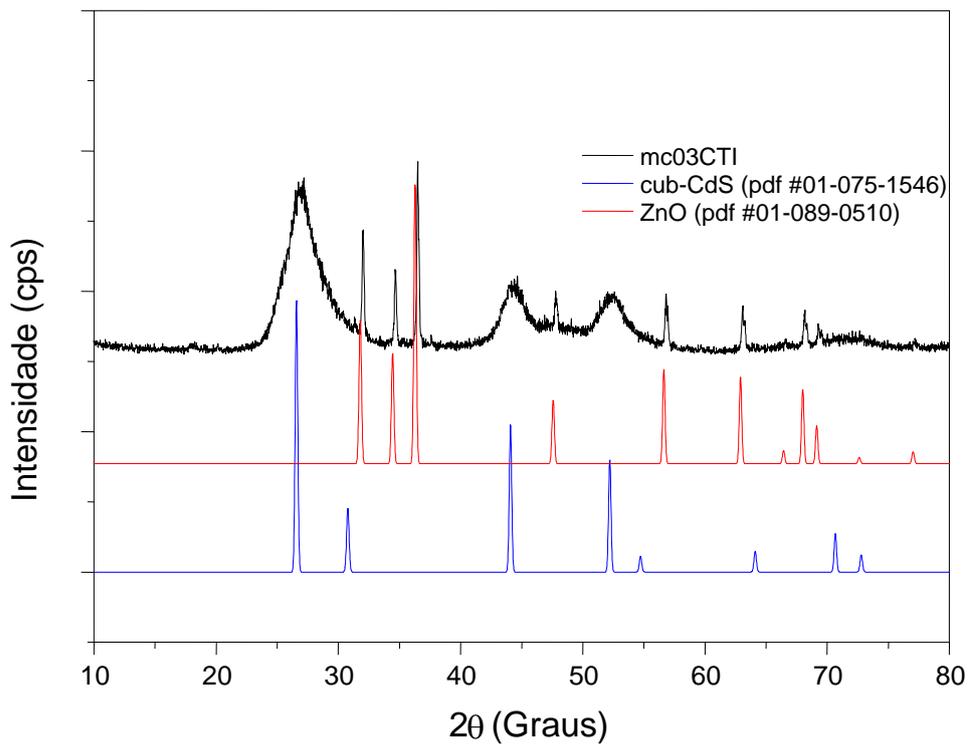


Figura 15: difratograma de raios X para a amostra mc03CTI após a troca iônica e os padrões ICSD para cub-CdS e ZnO

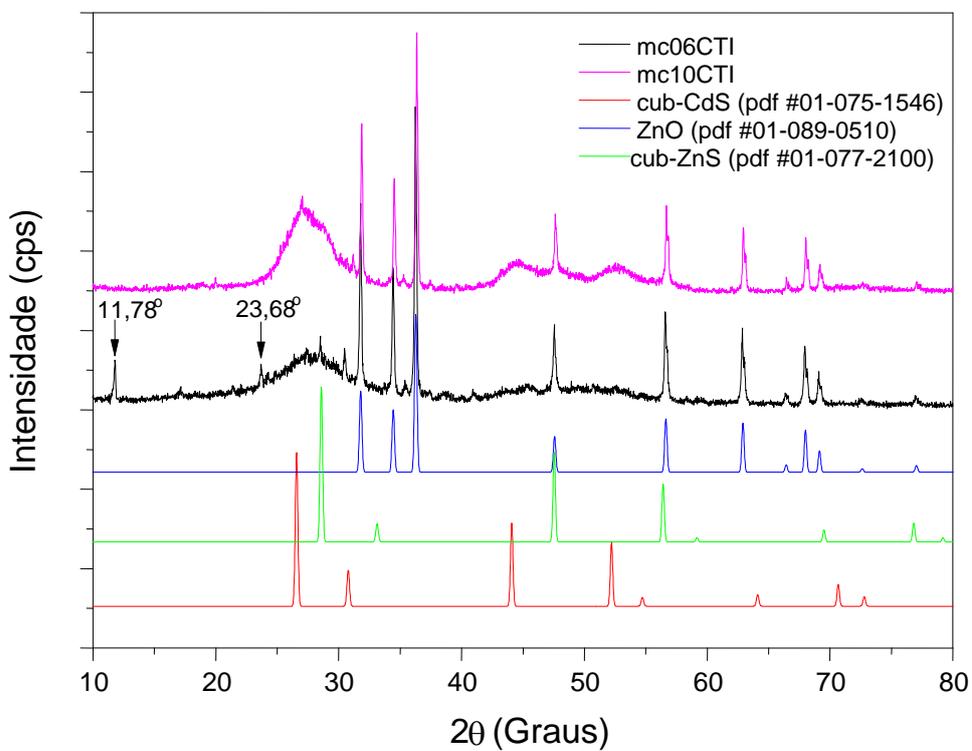


Figura 16: difratogramas de raios X para as amostras mc06CTI e mc10CTI e os padrões ICSD para cub-CdS, ZnO e cub-ZnS

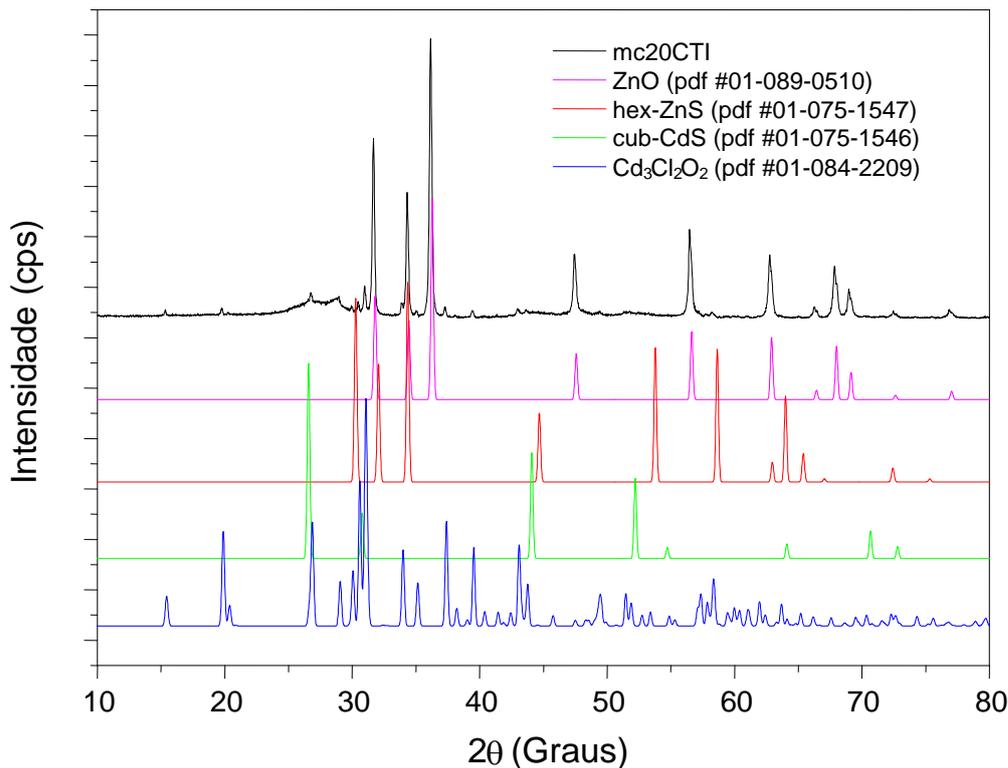


Figura 17: difratograma de raios X para a amostra mc20CTI e os padrões ICSD para hex-ZnS, cub-CdS e Cd<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

A amostra mc06CTI (figura 16) é a primeira a apresentar picos relativos a fase ZnS. Porém, o perfil é distinto dos picos associados ao CdS em fase cúbica, indicando que não houve formação de solução sólida do tipo Cd<sub>(1-x)</sub>Zn<sub>x</sub>S e sim duas fases segregadas, CdS e ZnS. A fase ZnS começa a surgir com o aumento do teor de zinco nas amostras. Os picos relativos ao ZnO mostram-se intensos e bem definidos, sugerindo elevada cristalinidade desta fase. O difratograma da amostra mc06CTI também mostra um pico em baixo ângulo em 11,78° e outro em 23,68° 2θ, sugerindo a formação de estrutura lamelar, [62-66].

O difratograma da amostra mc10CTI apresenta os picos característicos da fase CdS cúbico e picos alargados quase superpostos relativos ao ZnS, sem evidências de formação de solução sólida do tipo Cd<sub>(1-x)</sub>Zn<sub>x</sub>S. Os picos relativos à fase ZnO continuam aparecendo com intensidade, indicando que esta é a fase cristalina majoritária em todas as amostras contendo zinco.

A amostra mc20CTI é a que apresenta o maior teor de zinco e maior cristalinidade (figura 17). O difratograma sugere a formação de ZnS em fase hexagonal e CdS em fase cúbica, também com padrões de difração distintos,

portanto, sem evidências de formação de solução sólida do tipo  $\text{Cd}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{S}$ . Há ainda uma fase minoritária associada à presença de  $\text{Cd}_3\text{Cl}_2\text{O}_2$ .

As análises de DRX sugerem a formação dos compósitos  $(\text{CdS})_x/(\text{ZnO})_y$ , com destaque para amostra mc03CTI que apresentou apenas as fases CdS e ZnO. Em amostras com elevado teor de zinco, a fase ZnS surge além do compósito. Há também uma tendência clara na preferência de formação de CdS em relação ao ZnS, principalmente, por duas razões: i) a persistência do  $\text{CdCl}_2$  após calcinação, facilitando a troca iônica e ii) a menor solubilidade de CdS ( $K_{ps} = 1,0 \times 10^{-28}$ ) em relação ao ZnS ( $K_{ps} = 1,2 \times 10^{-23}$ ) em meio aquoso.

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

Tabela 06: Valores experimentais da composição elementar em % (m/m) obtidos por EDX e valores teóricos, considerando a formação de  $(\text{CdS})_x/(\text{ZnO})_y$

Amostra	Experimental (%)				Teórico (%)			
	Cd	S	Zn	O	Cd	S	Zn	O
mc0CTI	78,1	21,9	0,0	0,0	77,8	22,2	0,0	0,0
mc02CTI	55,9	12,5	16,0	15,6	69,9	19,9	8,1	2,0
mc03CTI	60,1	18,3	14,9	6,7	66,6	18,9	11,6	2,8
mc06CTI	51,51	10,8	21,4	16,3	58,2	16,6	20,3	5,0
mc10CTI	41,7	16,8	30,7	10,7	49,8	14,2	28,9	7,1
mc20CTI	19,7	8,9	56,9	14,5	36,6	10,4	42,6	10,4

Os valores experimentais do teor de Cd, Zn, S e O em cada amostra foram determinados pela análise elementar por EDX e encontram-se descritos na Tabela 06, bem como os valores teóricos considerando a formação dos compósitos  $(\text{CdS})_x/(\text{ZnO})_y$ , como sugerido pelos resultados de DRX. Para a amostra mc0CTI, constatou-se a formação de CdS puro, como sugerido pelo DRX, com valores experimentais de 78,1% de Cd e 21,9% de S, muito próximos dos valores teóricos. A

razão molar zinco/cádmio foi aumentada gradativamente, de modo a avaliar o desempenho do fotocatalisador em função da concentração de zinco.

A tabela 07 mostra os valores experimentais e teóricos da razão  $y/x$  e a razão molar cádmio/enxofre determinadas a partir dos valores experimentais das percentagens mássicas para esses elementos. Em todos os casos, a exceção de mc0CTI, os valores experimentais de  $y/x$  são superiores aos valores teóricos, indicando que houve lixiviação do cádmio durante o processo de troca iônica. Já a razão molar  $n(\text{Cd})/n(\text{S})$ , indica valores próximos de 1 quando o teor de cádmio é elevado, sugerindo uma relação estequiométrica entre cádmio e enxofre na formação de sulfeto de CdS, especialmente para a amostra mc03CTI, onde  $y/x$  é exatamente igual a 1. Para as demais amostras, há um excesso de cádmio em relação ao enxofre, que de acordo com as análises de raios X, pode encontrar-se também na forma de cloreto ou hidroxocloreto. Para a amostra com teor muito elevado de zinco (mc20CTI), o valor da razão  $y/x$  difere significativamente do valor teórico, indicando considerável perda de cádmio por lixiviação. Para as amostras mc10CTI e mc20CTI, os valores da razão molar  $n(\text{Cd})/n(\text{S})$  são muito inferiores à unidade, isso pode ser atribuído à formação de ZnS, identificado nos difratogramas dessas amostras.

**Tabela 07: Valores experimentais e teóricos da razão  $y/x$  e as razões molares cádmio/enxofre determinadas a partir dos valores experimentais das percentagens mássicas desses elementos**

Amostra	$y/x$	$y/x$	$n(\text{Cd})/n(\text{S})$
	experimental	teórico	
mc0CTI	0	0	1,3
mc02CTI	0,5	0,2	1,2
mc03CTI	0,4	0,3	1,0
mc06CTI	0,7	0,6	1,2
mc10CTI	1,3	1,0	0,6
mc20CTI	5,0	2,0	0,2

### 5.3 Espectroscopia de reflectância difusa (DRS)

Os espectros das amostras obtidas após troca iônica são mostrados na figura 16. As amostras apresentam um limiar de absorção dentro da faixa do visível, com início da absorção entre 550 e 630 nm, valores coerentes, considerando os valores encontrados na literatura para CdS (550 e 570 nm) [38, 45]. As amostras possuem limiares de absorção diferentes e há uma tendência no deslocamento destes limiares em se aproximarem do ultravioleta (*blue shift*) à medida que aumenta o teor de zinco, embora haja algumas exceções.

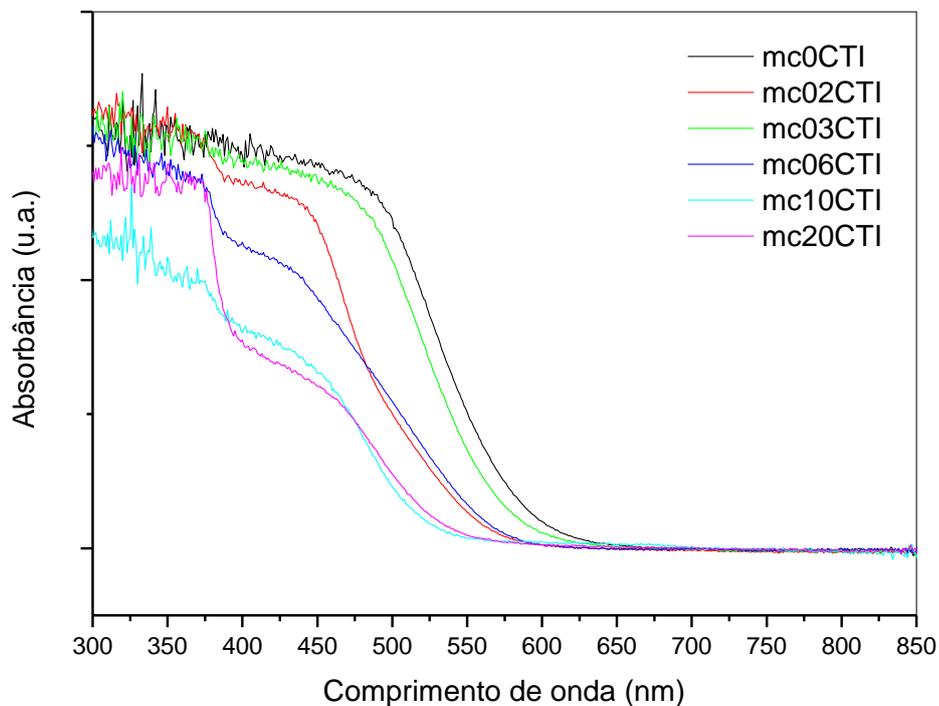


Figura 18: Espectros UV-Vis das amostras sintetizadas

O método geométrico foi utilizado para o cálculo das energias de *band gap* dos semicondutores sintetizados. Para efetuar o cálculo, inicialmente foi construído um gráfico com o quadrado da intensidade de absorção ( $I^2$ ) em função da energia do fóton ( $E$ ), que foi calculado a partir do comprimento de onda. Uma vez construído o gráfico, traçam-se duas retas tangentes à curva. O ponto de interseção das retas é considerado como sendo o início da absorção. Através deste ponto, determina-se a

energia de *band gap* de cada amostra. A Figura 19 ilustra o método utilizado para a determinação de  $E_g$ , para a amostra mc0CTI:

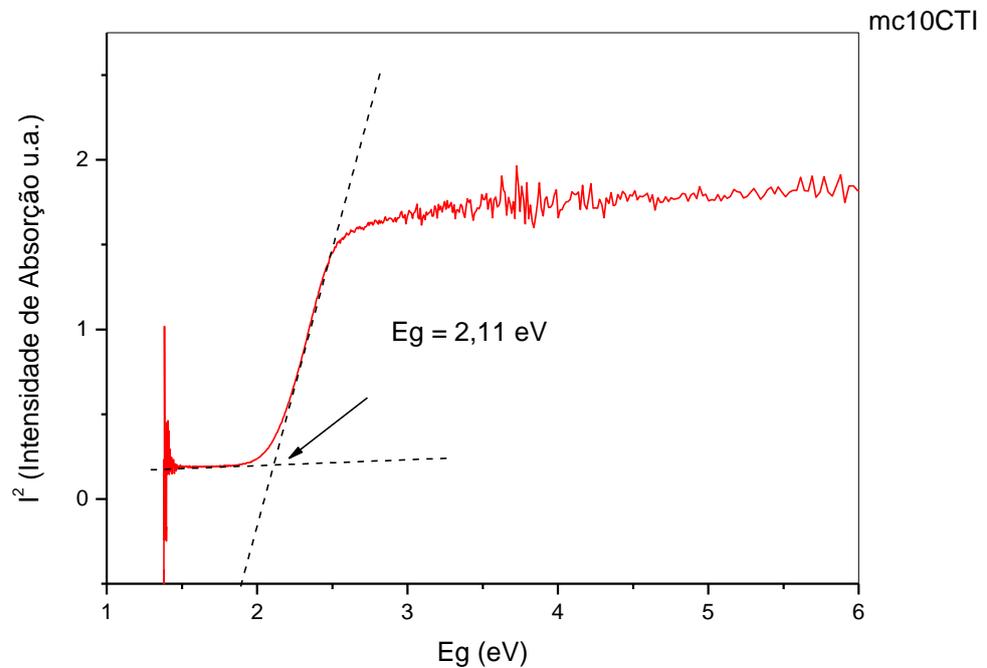


Figura 19: Procedimento para determinação da energia de *band gap* da amostra mc0CTI pelo método geométrico

A tabela 08 mostra os valores das energias de *band gap* das amostras sintetizadas. Não houve uma linearidade na variação dos valores das energias de *band gap* em função do aumento do teor de zinco. A amostra mc0CTI apresentou um valor de *band gap* inferior, mas próximo do valor teórico para o CdS puro (~2,4 eV). Nenhuma das amostras apresentou um *band gap* próximo ao do ZnS (~3,7 eV) ou ZnO (~3,2 eV). A amostra que apresentou maior valor de *band gap* foi a amostra mc10CTI, cujo valor é aproximadamente igual ao valor teórico do CdS puro. Os valores das energias de *band gap* encontrados podem ser explicados pelos difratogramas de raios X, onde apenas a amostra mc03CTI apresentou um difratograma sem fases contaminantes. A explicação para os maiores valores de *band gap* das amostras mc10CTI e mc20CTI pode ser a presença de ZnS na sua estrutura, pois foram as amostras que apresentaram picos relativos ao ZnS em fases cúbica e hexagonal, respectivamente.

**Tabela 08: Valores de *band gap* das amostras sintetizadas calculados através do método geométrico.**

<b>Composto</b>	<b>Eg Calculado (eV)</b>
mc0CTI	2,11
mc02CTI	2,21
mc03CTI	2,16
mc06CTI	2,16
mc10CTI	2,38
mc20CTI	2,30

## 5.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A figura 20 apresenta as imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras mc0CTI (A), mc02CTI (B), mc03CTI (C), mc06CTI (D), mc10CTI (E) e mc20CTI (F). As micrografias apresentam morfologia irregular em todas as amostras, exibindo placas, predominantes em amostras com baixo teor de zinco, e, bastões em amostras com maior teor de zinco; além de material com aspecto esponjoso, sugerindo a presença de nanopartículas.

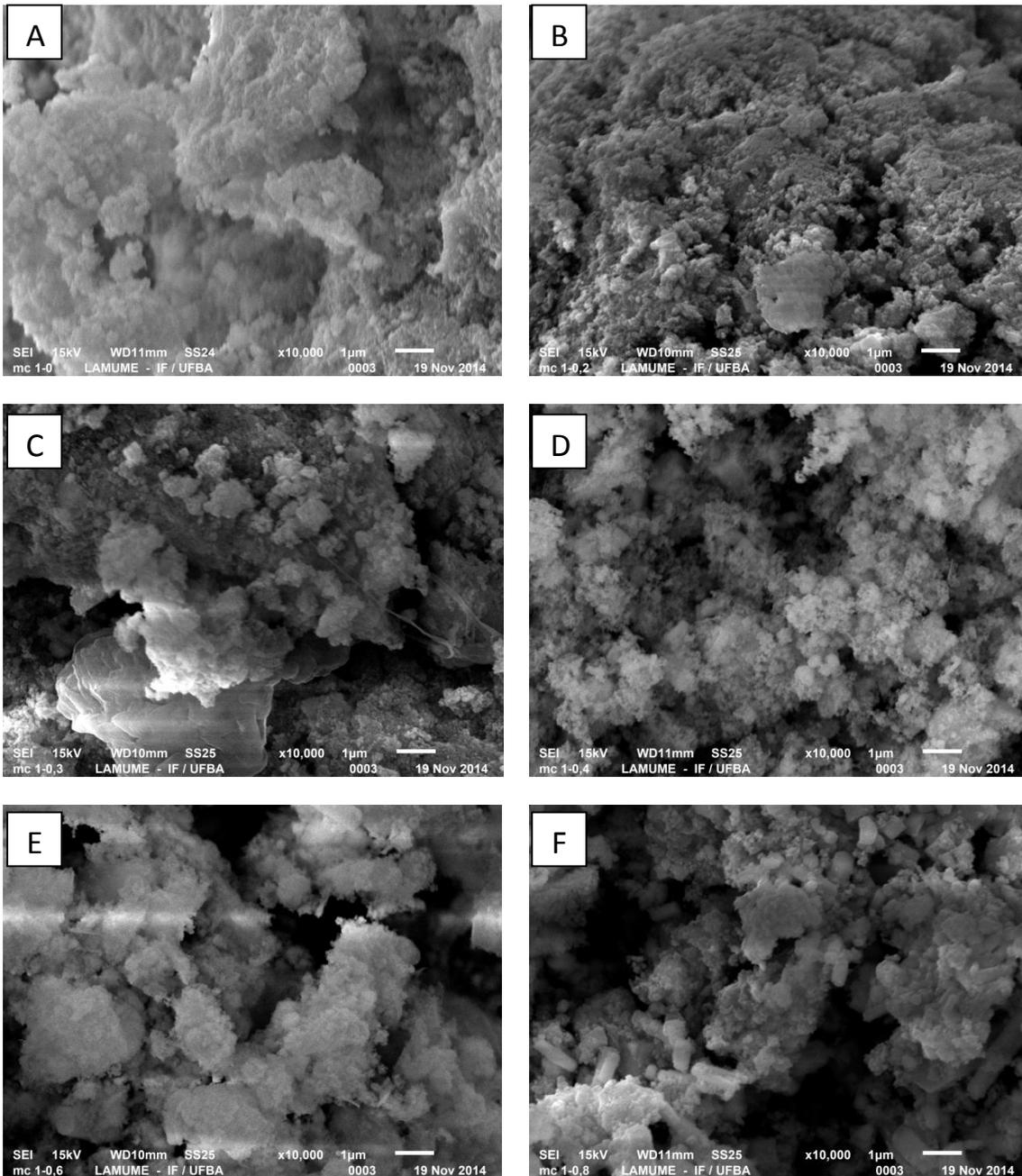


Figura 20: Imagens de MEV para as amostras: A) mc0CTI, B) mc02CTI, C) mc03CTI, D) mc06CTI, E) mc10CTI, F) mc20CTI

## 5.5 Teste Fotocatalítico

Os testes fotocatalíticos foram realizados com todas as amostras para avaliar a atividade na produção de hidrogênio em sistema contendo sulfito/sulfeto em meio básico. A figura 21 mostra o perfil de evolução de gás hidrogênio em função do tempo de irradiação para os fotocatalisadores testados.

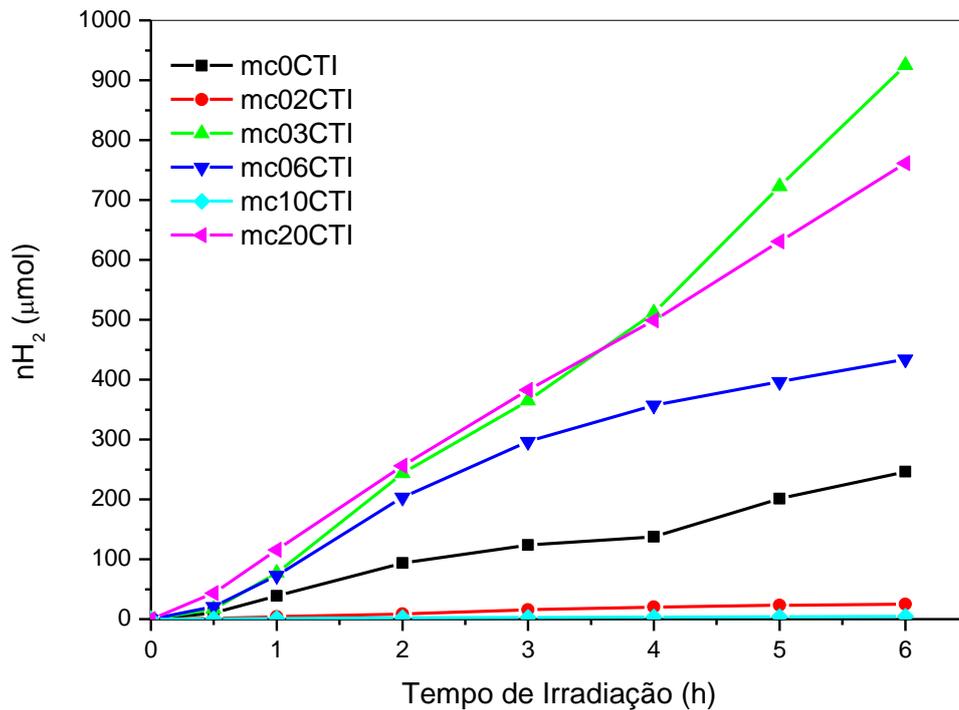


Figura 21: Curva cinética de produção de hidrogênio em função do tempo de irradiação empregando diferentes fotocatalisadores

Todas as amostras testadas apresentaram atividade fotocatalítica na geração de hidrogênio, sendo o fotocatalisador mc03CTI o de maior atividade nas condições avaliadas. A tabela 09 mostra os valores das taxas de produção de hidrogênio para os diferentes fotocatalisadores. Os valores foram calculados de acordo com os valores de área de pico encontrados, e com base na equação 4.3.

Tabela 09: Taxa média de produção de hidrogênio

Amostra	$d[H_2]/dt$ ( $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ )
mc0CTI	410,65
mc02CTI	41,05
mc03CTI	1541,18
mc06CTI	723,64
mc10CTI	7,45
mc20CTI	1268,74

A análise de raios X revelou que a amostra mc03CTI foi a única que apresentou apenas as fases CdS e ZnO, sem fases contaminantes. Além disso, os resultados de EDX para essa amostra revelam uma boa concordância entre os valores experimentais e teóricos, embora com evidência de lixiviação de cádmio. A taxa de produção de hidrogênio para a amostra mc03CTI foi de  $1541,18 \mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$ . O valor obtido é superior ao encontrado por Sasikala e cols. [57], que sintetizaram CdInS/ZnO com 5% de In em massa na estrutura do CdS, obtendo uma produção média de  $750 \mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$ , irradiando com luz visível sobre o fotocatalisador em solução aquosa, por 12 horas, tendo um período de indução de 1 h, utilizando Pd como cocatalisador. O valor encontrado no presente trabalho é inferior ao encontrado por Li e cols. [54], que utilizaram  $\text{Cd}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{S}$  ( $x = 0,35$ ) depositado em nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , com Pt como cocatalisador, obtendo uma taxa de produção de  $12348 \mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$ , tendo sido irradiada luz visível por 5 horas. O período de indução neste trabalho foi de 0,5 h, e a irradiação se procedeu por 6 horas, e do mesmo modo que nos trabalhos acima, foram utilizados  $\text{Na}_2\text{S}$  e  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  como reagentes de sacrifício.

Outra amostra que merece destaque é a mc20CTI que apresentou elevada taxa de produção de hidrogênio ( $1268,64 \mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$ ). Essa é a amostra com menor teor de cádmio e com padrão de difração sugerindo maior cristalinidade e formação de ZnS em fase hexagonal, que podem contribuir para elevada atividade.

A tabela 10 mostra alguns trabalhos relatados na literatura para a produção de hidrogênio, com as condições utilizadas para cada um. Todos estes trabalhos utilizaram  $\text{Na}_2\text{S}$  e  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  como reagentes de sacrifício:

Tabela 10: comparativo da taxa de produção de hidrogênio entre os diferentes tipos de fotocatalisador

Fotocatalisador	Condições de Reação	$d[H_2]/dt$ ( $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ )	Referência
<b>Cd(0,65)Zn(0,35)S-TNT</b>	0,1 g catalisador 80 mL solução 300 W lamp. Xe Filtro de corte UV Cocatalisador: Pt	12348	[54]
<b>CdInS/ZnO</b>	0,05g catalisador 25 mL solução 288 W lamp. Fluorescente Cocatalisador: Pd	750	[57]
<b>CdS/ZnO</b>	$m_{\text{cat}} = 0,1\text{g}$ $V_{\text{solução}} = 100\text{ ml}$ 500 W lamp. Xe Filtro de corte UV pH= 14	1541	Este trabalho
<b>CdS/TiO<sub>2</sub></b>	$m_{\text{cat}} = 0,1\text{g}$ $V_{\text{solução}} = 100\text{ ml}$ 350 W lamp. Hg Filtro de corte UV pH= ?	6400	[43]

O sulfeto, como reagente de sacrifício, contribuiu significativamente para uma produção maior de hidrogênio, minimizando o efeito de fotocorrosão do CdS presente na mistura, repondo os íons  $S^{2-}$  que são oriundos do fotocatalisador, o que favorece a manutenção da fase sólida CdS. Diversos trabalhos mostram que a utilização de reagentes de sacrifício como sulfeto e sulfito de sódio melhora significativamente a produção de hidrogênio sob irradiação de luz visível, a exemplo do trabalho de Markovskaya e cols. [18], que mostrou a relação entre a produção de hidrogênio e a quantidade de cada reagente de sacrifício.

A figura 22 mostra a relação entre o valor da razão  $y/x$  e a atividade fotocatalítica. Não é possível observar uma relação linear entre esse parâmetro e a atividade de cada fotocatalisador. Pode-se constatar que para razões  $y/x$  inferiores a 1, há uma tendência de aumento da atividade, atingindo um máximo quando este valor é de 0,4, depois decresce. Para amostra mc20CTI, com elevada razão  $y/x$ , o comportamento difere drasticamente e merece melhor investigação.

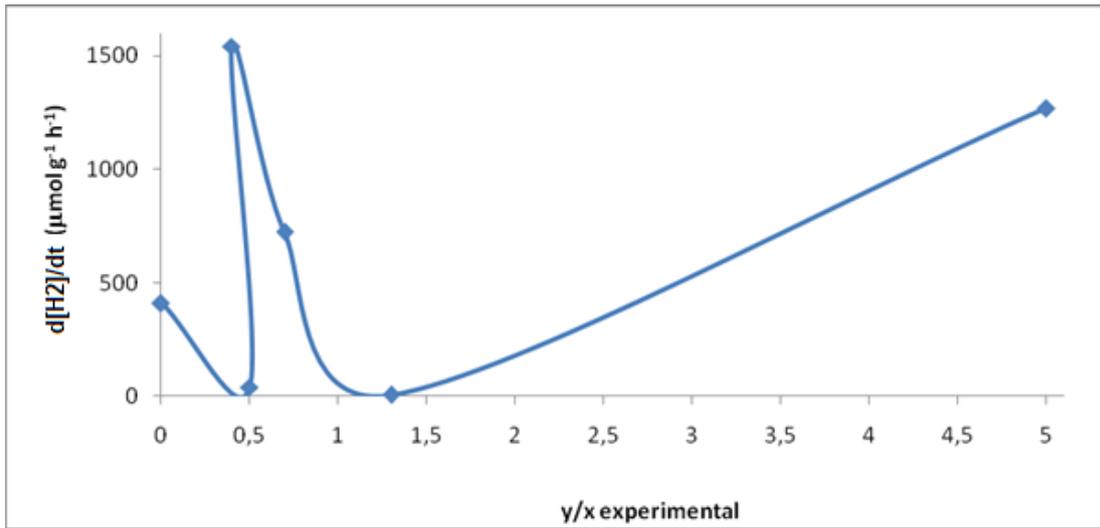


Figura 22: Relação da atividade fotocatalítica em função da razão  $y/x$  experimental

## 6. Conclusão

O método dos precursores poliméricos seguido de troca iônica mostrou-se satisfatório na síntese dos fotocatalisadores do tipo  $(\text{CdS})_x/(\text{ZnO})_y$ , pois todas as amostras apresentaram as fases relativas ao sulfeto de cádmio e óxido de zinco. Os elevados teores de enxofre em todas as amostras indicam que o processo de troca iônica foi eficiente e pode ser atribuído, principalmente, à estabilidade do cloreto de cádmio após o procedimento de síntese dos óxidos.

Apesar de alguns compósitos sintetizados apresentarem impurezas, foi possível constatar que os compósitos  $(\text{CdS})_x/(\text{ZnO})_y$  são mais ativos que sulfeto de cádmio puro, pois as amostras de melhor desempenho possuíam óxido de zinco na sua estrutura.

A amostra que apresentou melhor atividade fotocatalítica com irradiação de luz visível possuía a relação  $y/x$  teórica igual a 0,3, obtendo uma taxa de produção de hidrogênio de  $1541,18 \mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$ . Isto indica que a formação do compósito CdS/ZnO resulta em um efeito sinérgico que pode estar associado à maior eficiência de separação de cargas fotogeradas com a fotoexcitação do semicondutor. Merece destaque também a amostra cuja relação  $y/x$  teórica é igual a 2, que apresentou elevada taxa de produção de hidrogênio ( $1268,64 \mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$ ) com o menor teor de cádmio, elemento tóxico. A ausência ou baixo teor de impurezas melhora a atividade fotocatalítica, aumentando a estabilidade e resistência à fotocorrosão. A adição de reagentes de sacrifício durante a reação aumentou ainda mais a estabilidade e resistência.

## 7 Referências

- [01] SHAMIM, R. O.; DINCER, I.; NATERER, G. F.; ZAMFIRESCU, C.. Experimental investigation of a solar tower based photocatalytic hydrogen production system. **International Journal of Hydrogen Energy**, Vol. 39, p. 5546-5556, 2014.
- [02] BP Statistical Review of World Energy 2013 – BP. Disponível em <bp.com/statisticalreview> Acesso em: 12 nov. 2014, 09:58h.
- [03] BP Statistical Review of World Energy 2014 – BP. Disponível em <bp.com/statisticalreview> Acesso em: 11 dez. 2015, 11:52h.
- [04] MELIÁN, E. P.; LÓPEZ, C. R.; MÉNDEZ, A. O.; DÍAZ, O. G.; SUÁREZ, M. N.; RODRÍGUEZ, J. M. D.; NAVÍO, J. A.; HEVIA, D. F. Hydrogen production using Pt-loaded TiO<sub>2</sub> photocatalysts. **International Journal Of Hydrogen Energy**, Vol. 38, p.11737-11748, 2013.
- [05] Balanço energético, Relatório Final. Ministério de Minas e Energia. Balanço Energético Nacional - BEN 2014.
- [06] CHAUBEY, R.; SAHU, S.; JAMES, O. O.; MAITY, S. A review on development of industrial processes and emerging techniques for production of hydrogen from renewable and sustainable sources. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Vol. 23 p. 443–462, 2013.
- [07] SHERIF, S. A.; BARBIR, F.; VEZIROGLU, T. N. Wind energy and the hydrogen economy-review of the technology. **Solar Energy**, Vol. 78, p. 647–660, 2005.
- [08] CHOWDHURY, P.; GOMAA, H.; RAY, A. K.; Factorial design analysis for dye-sensitized hydrogen generation from water. **International Journal Of Hydrogen Energy**, Vol. 36, p.13442-13451, 2011.

- [09] ISMAIL, A. A.; BAHNEMANN, D. W. Photochemical splitting of water for hydrogen production by photocatalysis: A review. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, Vol. 128 p. 85–101, 2014.
- [10] NAKATA, K.; OCHIAIA, T.; MURAKAMIA, T.; FUJISHIMA, A. Photoenergy conversion with TiO<sub>2</sub> photocatalysis: New materials and recent applications. **Electrochimica Acta**, Vol. 84, p. 103-111, 2012.
- [11] NISAR, J.; SILVA, L. A.; ALMEIDA, C. G.; MASCARENHAS, A. J. S.; WANG, B.; ARAÚJO, C. M.; AHUJA, R.; PEPE, I.; ALMEIDA, J. S.; SILVA, A. F. Study of electronic and optical properties of BiTaO<sub>4</sub> for photocatalysis. **Phys. Status Solidi C**, Vol. 9, No. 7, p. 1593–1596, 2012.
- [12] YAO, W.; SONG, X.; HUANG, C.; XU, Q.; WU, Q. Enhancing solar hydrogen production via modified photochemical treatment of Pt/CdS photocatalyst. **Catalysis Today**, vol. 199, p. 42– 47, 2013.
- [13] 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. Cd<sub>(1-x)</sub>Zn<sub>x</sub>S supported on SBA-16 as photocatalysts for water splitting under visible light: Influence of Zn concentration. **International Journal of Hydrogen Energy**, Vol. 38, p. 11799-11810, 2013.
- [14] LOPES, P. A. L.; MASCARENHAS, A. J. S.; SILVA, L. A. Sonochemical synthesis of Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S solid solutions for application in photocatalytic reforming of glycerol to produce hydrogen. **Journal of Alloys and Compounds**, Vol. 649, p. 332-336, 2014.
- [15] ZHANG, X.; JING, D.; LIU, M.; GUO, L. Efficient photocatalytic H<sub>2</sub> production under visible light irradiation over Ni doped Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S microsphere photocatalysts. **Catalysis Communications**, Vol. 9, p. 1720–1724, 2008.

- [16] KIMI, M.; YULIATI, L.; SHAMSUDDIN, M. Photocatalytic hydrogen production under visible light over  $\text{Cd}_{0.1}\text{Sn}_x\text{Zn}_{0.9-2x}\text{S}$  solid solution photocatalysts **International Journal of Hydrogen Energy**, Vol. 36, p. 9453–9461, 2011.
- [17] WANG, L.; WANG, W.; SHANG, M.; YIN, W.; SUN, S.; ZHANG, L. Enhanced photocatalytic hydrogen evolution under visible light over  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  solid solution with cubic zinc blend phase. **International Journal of Hydrogen Energy**, Vol. 35, p. 19–25, 2010.
- [18] MARKOVSKAYA, D. V.; CHEREPANOVA, S. V.; SARAIEV, A. A.; GERASIMOV, E. Y.; KOZLOVA, E. A. Photocatalytic hydrogen evolution from aqueous solutions of  $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$  under visible light irradiation on  $\text{CuS}/\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  and  $\text{Ni}_z\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}_{1+z}$ . **Chemical Engineering Journal**, vol. 262, p. 146–155, 2015.
- [19] LI, J.; WU, L.; LONG, L.; XI, M.; LI, X. Preparation of titania nanotube- $\text{Cd}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{S}$  nanocomposite by a hydrothermal sulfuration method for efficient visible-light-driven photocatalytic hydrogen production *Applied Surface Science*, Vol. 322, p. 265–271, 2014.
- [20] LYUBINA, T. P.; MARKOVSKAYA, D. V.; KOZLOVA, E. A.; PARMON, V. N. Photocatalytic hydrogen evolution from aqueous solutions of glycerol under visible light irradiation. **International Journal of Hydrogen Energy**, Vol. 38, p. 14172–14179, 2013.
- [21] KOZLOVA, E. A.; MARKOVSKAYA, D. V.; CHEREPANOVA, S. V.; SARAIEV, A. A.; GERASIMOV, E. Y.; PEREVALOV, T. V.; KAICHEV, V. V.; PARMON, V. N.; Novel photocatalysts based on  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}/\text{Zn}(\text{OH})_2$  for the hydrogen evolution from water solutions of ethanol. **International Journal of Hydrogen Energy**, vol. 39 p. 18758–18769, 2014.
- [22] XU, J.; CAO, X. Characterization and mechanism of  $\text{MoS}_2/\text{CdS}$  composite photocatalyst used for hydrogen production from water splitting under visible light. **Chemical Engineering Journal**, vol. 260, p. 642–648, 2015.

- [23] MIN, Y.; FAN, J.; XU, Q.; ZHANG, S. High visible-photoactivity of spherical  $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$  coupled with graphene composite for decolorizing organic dyes. *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 609, p. 46–53, 2014.
- [24] LI, Y.; GAO, D.; PENG, S.; LU, G.; LI, S. Photocatalytic hydrogen evolution over  $\text{Pt}/\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$  from saltwater using glucose as electron donor: An investigation of the influence of electrolyte  $\text{NaCl}$ . ***International Journal of Hydrogen Energy***, vol. 36, p. 4291–4297, 2011.
- [25] ZOU, Z.; XIE, C.; ZHANG, S.; YANG, C.; ZHANG, G.; YANG, L.  $\text{CdS}/\text{ZnO}$  nanocomposite film and its enhanced photoelectric response to UV and visible lights at low bias. ***Sensors and Actuators B: Chemical***, Vol 188, p. 1158-1166, 2013.
- [26] JING, D.; GUO, L.. A Novel Method for the Preparation of a Highly Stable and Active  $\text{CdS}$  Photocatalyst with a Special Surface Nanostructure. ***J. Phys. Chem. B***, vol. 110, p. 11139-11145, 2006
- [27] ANTONIADOU, M.; SFAELOU, S.; LIANOS, P. Quantum dot sensitized titania for photo-fuel-cell and for water splitting operation in the presence of sacrificial agents. ***Chemical Engineering Journal***, Vol. 254, p. 245–251, 2014
- [28] LINARDI, M. Hidrogênio e Células a Combustível. ***Economia e Energia***, no. 66, Mar. 2008. Disponível em: [http://ecen.com/eee66/eee66p/hidrogenio\\_e\\_celulas\\_a\\_combustivel.htm#\\_ftn1](http://ecen.com/eee66/eee66p/hidrogenio_e_celulas_a_combustivel.htm#_ftn1). Acesso em: 30 abr. 2015, 11:00h.
- [29] HOUSECROFT, C. E.; SHARPE, A. G. ***Inorganic Chemistry***. 2. ed. Londres, Pearson, 2005.
- [30] ACAR, C.; DINCER, I. Comparative assessment of hydrogen production methods from renewable and non-renewable sources. ***International Journal Of Hydrogen Energy***, Vol. 39, p. 1-12, 2014.

- [31] RATLAMWALA, T.A.H.; DINCER, I. Comparative energy and exergy analyses of two solar-based integrated hydrogen production systems. **International Journal of Hydrogen Energy**, vol. XXX, p. 1-11, 2014.
- [32] TARASOV, B. P.; LOTOTSKII, M. V.. Hydrogen Energetics: Past, Present, Prospects. **Russian Journal of General Chemistry**, vol. 77, no. 4, 2007.
- [33] WANG, Z.; NATERER, G. F. Integrated fossil fuel and solar thermal systems for hydrogen production and CO<sub>2</sub> mitigation. **International Journal Of Hydrogen Energy**, Vol. 39, p. 14227-14233, 2014.
- [34] 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.
- [35] MIESSLER, G. L.; TARR, D. A. **Inorganic Chemistry**. 3. ed. Londres, Pearson, 2003.
- [36] HOFFMANN, M. R., MARTIN, S. T., CHOI, W., BAHNEMANNT, D. W. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. **Chem. Rev.** Vol. 95, No. 1, p.69-96, 1995.
- [37] MELO, M. O.; SILVA, L. A. Photocatalytic Production of Hydrogen: an Innovative Use for Biomass Derivatives. **J. Braz. Chem. Soc.**, Vol. 00, No. 00, p. 1-8, 2011.
- [38] MELO, M. O.; SILVA, L. A. Visible light-induced hydrogen production from glycerol aqueous solution on hybrid Pt–CdS–TiO<sub>2</sub> photocatalysts. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, vol. 226, p. 36– 41, 2011.
- [39] FUJISHIMA, A.; ZHANG, X.; TRYK, D. A.. Heterogeneous photocatalysis: Fromwater photolysis to applications in environmental cleanup. **International Journal of Hydrogen Energy**, Vol. 32, p. 2664 – 2672, 2007.

[40] ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios De Química - Questionando A Vida Moderna e o Meio Ambiente**, 5ª Ed, Porto Alegre, 2011.

[41] BESSEKHOUAD, Y.; MOHAMMEDI, M.; TRARI, M. Hydrogen photoproduction from hydrogen sulfide on Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> catalyst. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, vol. 73, p. 339–350, 2002.

[42] ZHU, J.; ZÄCH, M. Nanostructured materials for photocatalytic hydrogen production. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, Vol. 14, p. 260–269, 2009.

[43] JANG, J. S.; JI, S. M.; BAE, S. W.; SON, H. C.; LEE, J. S. Optimization of CdS/TiO<sub>2</sub> nano-bulk composite photocatalysts for hydrogen production from Na<sub>2</sub>S/Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> aqueous electrolyte solution under visible light ( $\lambda \geq 420$  nm). **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, vol. 188p. 112–119, 2007

[44] MUTHUKUMAR, V. S.; REPERT, J.; SANDEEP, C. S. S.; KRISHNAN, S. S. R.; PODILA, R.; KUTHIRUMMAL, N.; SAI, S. S. S.; VENKATARAMANIAH, K.; PHILIP, R.; RAO, A. M. **Optics Communications**, Vol. 283, p. 4104–4107, 2010.

[45] SILVA, L. A.; RYU, S. Y.; CHOI, J.; CHOI, W.; HOFFMANN, M. R.. Photocatalytic Hydrogen Production with Visible Light over Pt-Interlinked Hybrid Composites of Cubic-Phase and Hexagonal-Phase CdS. **J. Phys. Chem. C**, Vol. 112, No. 32, 2008.

[46] MATSUMURA, M.; FURUKAWA, S.; SAHO, Y.; TSUBOMURA, H. Cadmium Sulfide Photocatalyzed Hydrogen Production from Aqueous Solutions of Sulfite: Effect of Crystal Structure and Preparation Method of the Catalyst. **The Journal of Physical Chemistry**, Vol. 89, No. 8, 1985.

[47] XING, C.; ZHANG, Y.; YAN, W.; GUO, L. Band structure-controlled solid solution of Cd<sub>(1-x)</sub>Zn<sub>x</sub>S photocatalyst for hydrogen production by water splitting. **International Journal of Hydrogen Energy**, Vol. 31, p. 2018 – 2024, 2006.

[48] FANG, X.; ZHAI, T.; GAUTAM, U. K.; LI, L.; WUA, L.; BANDO, Y.; GOLBERG, D.. ZnS nanostructures: From synthesis to applications. **Progress in Materials Science**, Vol. 56 p. 175–287, 2011.

[49] LIU, W. Low temperature synthesis of hexagonal phase ZnS nanocrystals by thermolysis of an air-stable single-source molecular precursor in air. **Materials Letters**, vol. 60, p. 551–554, 2006.

[50] ZHANG, Y. C.; WANG, G. Y.; HU, X. Y.; SHI, Q. F.; QIAO, T.; YANG, Y. Phase-controlled synthesis of ZnS nanocrystallites by mild solvothermal decomposition of an air-stable single-source molecular precursor. **Journal of Crystal Growth**, Vol. 284, p. 554–560, 2005.

[51] GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A. **Chemistry of the elements**. 2. ed. Nova York, 1997.

[52] JANA, T.K.; PAL, A.; CHATTERJEE, K. Self assembled flower like CdS–ZnO nanocomposite and its photo catalytic activity. *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 583 p. 510–515, 2014.

[53] LI, X.; YIN, D.; KANG, S.; MUB, J.; WANG, J.; LI, G.; Preparation of cadmium-zinc sulfide nanoparticles modified titanate nanotubes with high visible-light photocatalytic activity. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, vol. 384, p. 749– 751, 2011.

[54] LI, J.; WU, L.; LONG, L.; XI, M.; LI, X.; Preparation of titania nanotube- $\text{Cd}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{S}$  nanocomposite by a hydrothermal sulfuration method for efficient visible-light-driven photocatalytic hydrogen production. **Applied Surface Science**, vol. 322, p. 265–271, 2014.

[55] DEL VALLE, F.; ISHIKAWA, A.; DOMENB, K.; DE LA MANO, J. A. V.; SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, M. C.; GONZÁLEZ, I. D.; HERRERAS, S.; MOTA, N.; RIVAS, M. E.; GALVÁN, M. C. A.; FIERRO, J. L. G.; NAVARRO, R. M.; **Catalysis Today**, vol. 143, p. 51–56, 2009.

- [56] NAVARRO, R. M.; DEL VALLE, F.; FIERRO, J. L. G. Photocatalytic hydrogen evolution from CdS–ZnO–CdO systems under visible light irradiation: Effect of thermal treatment and presence of Pt and Ru cocatalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, Vol. 33, p. 4265-4273, 2008.
- [57] SASIKALA, R.; GAIKWAD, A. P.; SUDARSAN, V.; GUPTA, N.; BHARADWAJ, S. R. Cubic phase indium doped cadmium sulfide dispersed on zinc oxide: Enhanced photocatalytic activity for hydrogen generation from water. **Applied Catalysis A: General**, vol. 464– 465, p. 149– 155, 2013.
- [58] PENG, S.; AN, R.; LI, Y.; LU, G.; LI, S.; Remarkable enhancement of photocatalytic hydrogen evolution over Cd<sub>0,5</sub>Zn<sub>0,5</sub>S by bismuth-doping. **International Journal of Hydrogen Energy**, Vol. 37, p. 1366-1374, 2012.
- [59] PARIS, E. C.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A.. Synthesis of PbTiO by use of polymeric precursors. **Materials Letters**, Vol. 37, p. 1–5, 1998.
- [60] RANGEL, J. H. G.; GONÇALVES JR., P. R. G.; OLIVEIRA, M. M.; BERNARDI, M. I. B.; LONGO, E.; SOLEDADE, L. E. B.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G. Nanometric Pb<sub>(1-x)</sub>La<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> (x = 0, 0.13 and 0.27) powders obtained by the polymeric precursor method. **Materials Research Bulletin**, Vol. 43, p. 825–835, 2008.
- [61] LIDE, D. R., editor-in-chief; **Handbook of Chemistry and Physics**, 78<sup>a</sup> ed., CRC Press, Inc: Cleveland, 1997- 1998
- [62] MAA, W.; LV, T.; SONG, X.; CHENG, Z.; DUAN, S.; XIN, G.; LIU, F.; PAN, D. Characteristics of selective fluoride adsorption by biocarbon-Mg/Al layered double hydroxides composites from protein solutions: Kinetics and equilibrium isotherms study. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 268 p. 166–176, 2014.
- [63] LI, M.; LIU, F.; CHENG, J. P.; YING, J.; ZHANG, X. B.. Enhanced performance of nickel–aluminum layered double hydroxide nanosheets/carbon nanotubes composite for supercapacitor and asymmetric capacitor. **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 635, p. 225–232, 2015.

[64] SHIGUIHARA, Ana Lucia. **Hexaniobato lamelar: Estudos de esfoliação e intercalação**. 2004. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/46/46134/tde-06122006-071327/>>.

Acesso em: 11 mai. 2015.

[65] PIRES, C. T. G. V. M. T.; **Síntese e pilarização dos ácidos silícicos lamelares**. 2010. Tese (Doutorado em Química Inorgânica) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.

[66] ZHANG, L.; LI, F. Synthesis of carbon nanotubes/metal oxide composites over layered double hydroxides and application in electrooxidation of ethanol. **Applied Clay Science**, vol. 50, p. 64–72, 2010.