



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
Departamento de Química geral e Inorgânica



## MEMORIAL

Requisito para a promoção funcional da Classe D  
à Classe E, denominação Professor Titular, da  
carreira de magistério superior da Universidade  
Federal da Bahia

LUCIANA ALMEIDA DA SILVA

Professora associada IV (classe D)

Matrícula SIAPE: 1299469

Salvador, Dez./2018

*Dedico este Memorial*

*Aos meus pais, os grandes responsáveis por esse momento;*

*Aos meus filhos, Pedro e Gustavo, que me ensinam a cada dia que amor não tem limite;*

*A Vinicius, grande companheiro e amor para toda a vida...*

## **Agradecimentos**

À Universidade Federal da Bahia, pela minha formação e por ter se tornado a minha casa.

Aos colegas e amigos do Instituto de Química, pelos anos de convivência, especialmente aos colegas do LPQ.

Aos meus alunos de Iniciação Científica, Mestrado e Doutorado, pela aprendizagem mútua, e por materializarem as ideias e propostas de pesquisa.

Ao CNPq, CAPES e FAPESB, pelas bolsas e apoio financeiro a Projetos de Pesquisa.

Ao Prof. Jailson Bittencourt de Andrade, por me acolher em seu laboratório, primeiro como aluna depois como colega, disponibilizando toda infraestrutura, mas respeitando as minhas escolhas.

## **Memorial**

Luciana Almeida da Silva, Bacharelado em Química Industrial pela Universidade Federal da Bahia (1995), Mestrado em Química pela Universidade Federal da Bahia (1997), Doutorado em Química pela Universidade Federal da Bahia (2001) e Pós-Doutorado em Ciência Ambiental e Engenharia pelo Caltech (California Institute of Technology) - Division of Engineering and Applied Science (2006/2007) - Estados Unidos; docente da UFBA desde 2002 e líder do Grupo de Fotocatálise e Materiais Semicondutores, atuando nas áreas de produção fotocatalítica de combustíveis sustentáveis e abatimento de poluentes persistente em águas residuais, apresenta nesta oportunidade Memorial à Comissão Examinadora indicada pelo Departamento de Química Geral e Inorgânica para consideração e análise de desempenho acadêmico com vistas à Promoção da Classe D nível IV para a Classe E, denominação Professor Titular, da Universidade Federal da Bahia, elaborado de acordo com a Resolução nº 04/2014 do CONSUNI.

## Formação

Sexta filha de caminhoneiro e dona de casa, nasci e passei toda minha infância e maior parte da adolescência em Ipirá, cidade do interior da Bahia, distante 200 km de Salvador. Fiz o pré-primário na Escola Raphael Azevedo e o primário (1ª a 4ª séries) no Grupo Escolar Professora Alzira Bela Brandão, ambas municipais. O ginásio (5ª a 8ª séries) cursei na Escola Polivalente de Ipirá, esta estadual, que tinha um projeto pedagógico interessante que se perdeu com o tempo. Além das disciplinas tradicionais, a escola oferecia aulas de técnicas agrícolas, comerciais, industriais e educação para o lar em laboratórios que simulavam os ambientes reais, com boa infraestrutura, além de uma horta. Naquela época não havia escolas particulares na cidade para atender às séries de 5ª a 8ª, de modo que todos estudavam na mesma instituição, independente da classe social, que oferecia uma boa qualidade de ensino e me proporcionou uma sólida formação básica. Ainda cursei o primeiro ano do ensino médio na cidade de Ipirá e em 1988, prestes a completar 16 anos, minha família e eu viemos morar em Salvador, onde havia mais oportunidades para dar continuidade aos estudos.



Ilustração 1. Em sentido horário: Localização de Ipirá no mapa da Bahia, comemoração do dia das mães na Escola Raphael Azevedo aos 6 anos e a praça da matriz em Ipirá.

Meu pai já trabalhava aqui em Salvador e meus dois irmãos mais velhos tinham vindo para cá estudar anos antes. Como os mais novos também estavam se aproximando da idade de entrar na Universidade, todos acharam por bem reunir novamente a família. Fui matriculada no Colégio Estadual da Bahia (CENTRAL), escola pública que em outros tempos oferecia um ensino de qualidade, mas que, infelizmente, entrou num processo de degradação desde aquela época. Cursei os segundo e terceiro anos do científico lá.

Ao término do ensino médio, prestei vestibular para matemática e, embora aprovada, preferi passar o ano seguinte me preparando para suprir deficiências do segundo grau em escola pública. No final do ano de 1990, fui aprovada nos cursos de Química Industrial na Universidade Federal da Bahia e Engenharia Civil na Universidade Católica do Salvador. Optei pelo primeiro.

A maioria das aulas das disciplinas do primeiro semestre (1991.1) dos cursos de Química (Bacharelado e Licenciatura em Química e Química Industrial) era ministrada no Pavilhão de Aulas da Federação (hoje PAF I). Com isso, tive pouco contato com as instalações do Instituto de Química, exceto a sala 218 no DQGI, hoje gabinetes de professores, onde eram ministradas aulas teóricas da disciplina Química Geral I (QUI 134) pela Professora Adelaide Viveiros, o laboratório onde aconteciam as aulas práticas dessa disciplina, ministradas pelo Professor Petronílio Cedraz, e a Biblioteca, ambos funcionaram no IQ até 2009, quando houve o incêndio que destruiu parte do Departamento de Físico-Química. A partir do terceiro semestre (1992.1), já fazendo Iniciação Científica e cursando três disciplinas específicas do curso de Química (QUI 013 – Físico-Química I ministrada pelo Professor José Luiz, QUI 138 – Química Orgânica Fundamental III ministrada pelo Professor Lafaiete Cardoso, e QUI 136 – Química Inorgânica Básica ministrada pelo querido Professor Oscar Reis), não tive mais dúvida, estava no lugar certo!

Neste período, as dificuldades financeiras enfrentadas por minha família eram muitas. Somos em nove filhos e, naquela época, eu e mais quatro irmãos estávamos cursando graduação na UFBA em período integral; assim sendo, sem condição de colaborar no orçamento doméstico. Mesmo assim, com sacrifícios e privações, fomos até o final. Posso afirmar que valeu a pena! Hoje, engenheiros, economistas e administradores de empresa, todos bem-sucedidos nas carreiras que escolheram seguir.

Em meados de 1991 (início do segundo semestre da graduação) tomei conhecimento que o Cofiq (Comitê de Fomento das Indústrias de Camaçari) concedia bolsas de estudos a alunos de baixa renda que apresentavam bom desempenho acadêmico, com a exigência de não haver reprovação alguma até o final do curso para sua manutenção. Candidatei-me a bolsa, fui selecionada e recebi esta ajuda de custo até a colação de grau. Com auxílio assegurado e mais

tarde complementado pela bolsa de Iniciação Científica, tive maior tranquilidade para me dedicar exclusivamente aos estudos. No ano seguinte, em 1992, iniciei minhas atividades em pesquisa como aluna de Iniciação Científica orientada pelo Professor Jailson Bittencourt de Andrade no projeto “Síntese e caracterização de novos sulfitos duplos de metais de transição *d* isomórficos com o sal de Chevrel”. O projeto era coorientado pela Professora Cláudia Rocha Martins, que mais tarde se tornou amiga e colega, e foi desenvolvido em conjunto com outra aluna, Suzimone de Jesus Correia, com bolsas inicialmente subsidiadas pela Fundação Mitsubishi, depois pelo CNPq. Com a Iniciação Científica vieram os Congressos, como o da foto abaixo na 15ª Reunião Anual da SBQ em Caxambu – MG com Jailson e o time feminino do LPQ da época (da esquerda para direita, Marta, Suzi, Heloisa, Tayane, eu e Márcia Veloso à frente).



Ilustração 2. Sentido horário: Cópia datilografada do meu 1º Projeto de IC, foto em Caxambu e certificado de participação na 15ª RA da SBQ.

O tempo foi passando e, a cada dia, estava mais envolvida com o ritmo e ambiente do Instituto de Química que, naquela época, vivia um clima mais harmonioso onde opiniões divergentes conseguiam conviver pacificamente no mesmo espaço, frequentemente, a cantina de Dona Lúcia. Logo que comecei a fazer iniciação científica fui convidada pelos colegas de laboratório (André Esteves, Marcelo Lyrio e Anselmo Elcana, apenas este permaneceu na área de Química) a participar do Clube da Química. O grupo era orientado pelos saudosos Professores Fernando Alves e Pedro Sarno, ambos do Departamento de Química Geral e Inorgânica, e se apresentava na própria instituição e em escolas secundaristas. Foram dois anos de muitos experimentos, aprendizagem e, por que não dizer, diversão.

Em 1993, fiz parte da composição de uma chapa para concorrer à gestão do Diretório Acadêmico de Química (DAQUI) daquele ano, formada majoritariamente pelos alunos da turma de 1991. Era chapa única e, obviamente, fomos eleitos. A gestão durou dois anos, já que no ano seguinte fomos reconduzidos. Durante esse período, além de integrar a diretoria do DAQUI, dividia o tempo em estudar (cursava em média seis disciplinas por semestre), participar do Clube da Química, trabalhar no laboratório em projetos de iniciação científica e, ainda, representar ao lado do colega Renato Camargo Matos (hoje professor da Universidade Federal de Juiz de Fora) os discentes no Colegiado de Graduação. As experiências vivenciadas neste período, que foi intenso, contribuíram profundamente para a minha formação profissional e pessoal, já que os amigos queridos de hoje conheci naquela época.



Ilustração 3. Posse do DA (1993), no sentido horário: Tayane, Maricleide, Suzi, eu, Márcio, Bruno, Rolemberg, Jô, Márcia Bispo e Renato.

Nesta fase, os resultados experimentais dos trabalhos de Iniciação Científica começaram a surgir e, assim, as apresentações de trabalhos em encontros, seminários e congressos. Em 1994, durante o XIII Seminário Estudantil de Pesquisa da Universidade Federal da Bahia, uma comissão formada por professores do Instituto de Química selecionou os melhores trabalhos de cada área apresentados no encontro. O nosso trabalho intitulado “Síntese e Caracterização de Novos Sulfitos Duplos Isomórficos com o Sal de Chevreur”, que teve a coautoria de Suzimone de Jesus Correia, então aluna de iniciação científica e hoje professora da UNEB, e orientação do Prof. Jailson Andrade, foi selecionado como o melhor da área de Química Inorgânica, concedendo-nos um valioso prêmio, o livro *Concepts and Models of Inorganic Chemistry* de B. Douglas, D. McDaniel e J. Alexander, muito útil até hoje.



Ilustração 4. Atestado de apresentação de trabalho no XIII Seminário Estudantil de Pesquisa e capa do livro *Concepts and Models of Inorganic Chemistry* (prêmio).

No primeiro semestre de 1995, cursando apenas as duas últimas disciplinas do curso, o convívio no IQ passou a ser menos intenso, pois iniciara o estágio curricular na Caraíba Metais que durou seis longos meses (ANEXO 1). O estágio era na área de pesquisa e desenvolvimento de novos produtos e processos na produção de cobre eletrolítico, bem como a otimização dos já existentes. Apesar do foco do trabalho ser interessante, não me sentia atraída pela rotina de uma fábrica, o que reforçou ainda mais a decisão de fazer mestrado. Colei grau em agosto de 1995, quando já tinha sido aprovada no processo seletivo para ingressar no curso de mestrado do Programa de Pós-Graduação em Química do IQ-UFBA na área de concentração em Química Inorgânica, sendo orientada pelo Prof. Jailson Andrade.



Ilustração 4. Laboratório na Carafba Metais (trabalho com lama anódica) e Colação de Grau com os amigos Silvestre, Dôra, Márcia Veloso, Artur, Suzi, Jô e Leo.

O tema da dissertação de mestrado foi definido com base no que já desenvolvia no âmbito da iniciação científica, que era relacionado à síntese e caracterização de sulfitos duplos de metais de transição *d* isomórficos ao sal de Chevrel. Na Pós-Graduação cursei as disciplinas Química Inorgânica Avançada (QUI 543), Catálise Heterogênea (QUI 533), Química do Estado Sólido (QUI 542), Introdução à Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (QUI 705) e Seminário Geral em Química (QUI 542), integralizando em dois semestres os quatorze créditos exigidos para o Curso de Mestrado, sem interromper os trabalhos experimentais relacionados ao tema da Dissertação. Após esta etapa, rumei para São Paulo onde fiz um estágio no LATIG (Laboratório de Análise Térmica Prof. Dr. Ivo Giolito) coordenado pelo Professor Jivaldo Matos, no Instituto de Química da USP, retornando mais tarde, em 1998, para finalizar o trabalho relacionado ao estudo termoanalítico dos sulfitos duplos, já no âmbito do Doutorado. O ritmo acelerado do trabalho experimental permitiu que o Mestrado fosse concluído em um ano e oito meses. A defesa ocorreu em abril de 1997, com o tema “Sulfitos Duplos de Cu(I) e um Metal de Transição M(II) do Tipo  $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{MSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [M = Cu, Mn, Fe e Cd]: Preparação e Seletividade na incorporação de M(II)”, tendo sido aprovada com menção distinção.

Os resultados do trabalho de mestrado foram submetidos à revista Química Nova em 05 de fevereiro de 1997, gerando minha primeira publicação em um periódico científico, tendo como coautores Suzimone de Jesus Correa, a Professora Claudia Rocha Martins e o Professor Jailson B. de Andrade (*Sulfitos duplos contendo cobre (I) e um metal de transição M(II) tipo  $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{M(II)SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [M(II) = Cu(II), Fe(II), Mn(II) e Cd(II)]: preparação e seletividade na incorporação de M(II)*). Química Nova, Brasil, v. 21, n.2, p. 151-156, 1998).

COMUNICADO DO RESULTADO DA DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Comunicamos a V.Sa., que a aluna LUCIANA ALMEIDA DA SILVA, perante a Banca Examinadora designada pelo Colegiado de Pós-graduação em Química, no dia 28 de abril de 1997 defendeu a Dissertação de Mestrado intitulada "SULFITOS DUPLOS CONTENDO COBRE (I) E METAL DE TRANSIÇÃO M(II) DO TIPO  $\text{Cu}_2\text{SO}_3\text{M}(\text{HSO}_3)_2\text{H}_2\text{O}$  [M(II) = Cu(II), Fe(II), e Cd(II)]: PREPARAÇÃO E SELETIVIDADE NA INCORPORAÇÃO DE M(II)", tendo sido aprovada com menção **DISTINÇÃO**.

Salvador, 28 de abril de 1998

Manoel de Jesus Correa  
Prof. Dr. Antônio Celso Spínola Costa  
Coordenador  
Prof. Dra. Mª da Glória Feres Veiros  
Vice-presidente do Colegiado de Pós-graduação em Química

- 1a. via: Pró-Reitoria
- 2a. via: Secretaria Geral dos Cursos
- 3a. via: Colegiado de Curso
- 4a. via: Aluno

**DOUBLE SULFITE CONTAINING COPPER (I) AND A METAL TRANSITION M(II) LIKE  $\text{Cu}_2\text{SO}_3\text{M}(\text{HSO}_3)_2\text{H}_2\text{O}$  [M(II) = Cu(II), Fe(II), Mn(II) AND Cd(II)]: SYNTHESIS AND SELECTIVITY IN M(II) INCORPORATION.** The metal-catalyzed autooxidation of S(IV) has been studied for more than a century without a consensus being obtained as to reaction rates, rate laws or mechanisms. The main objective in this work was to explore the reaction between Cu(II) and S(IV) in the presence of M(II), paying special attention to the formation of double sulfites like  $\text{Cu}_2\text{SO}_3\text{M}(\text{HSO}_3)_2\text{H}_2\text{O}$ . The two principal aspects studied were: i) a new way to prepare double sulfites with high purity degree and the selectivity in the M(II) incorporation during the salt formation.

**Keywords:** Chevreul's salt; sulfite; S(IV) autooxidation.

**INTRODUÇÃO**

A autooxidação do S(IV) catalisada por metais tem sido estudada por mais de um século sem que exista um consenso sobre as velocidades de reação e seus mecanismos. Nos últimos 20 anos tem crescido o interesse no estudo das reações entre S(IV) e metais de transição em fase aquosa, pois a oxidação do S(IV) em fase líquida é uma das principais rotas no ciclo biogênico do enxofre e da produção de ácido para a atmosfera. Neste sentido, os sulfitos duplos contendo o íon Cu(I) e metais de transição podem ser utilizados como compostos modelos para o entendimento de reações envolvendo o S(IV).

O primeiro sulfito duplo envolvendo metal de transição foi preparado por Chevreul em 1812<sup>1</sup>. O  $\text{Cu}_2\text{SO}_3\text{CuSO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , mais conhecido como Sal de Chevreul, contém dois centros metálicos de valência mista, Cu(I) e Cu(II). Sua estrutura cristalina foi determinada em 1965 por Kierkegaard e Nyberg<sup>2</sup>, utilizando técnica de difração de raios-X. Esta foi descrita em termos de coordenação de poliedros (pirâmides trigonais, SO<sub>3</sub> tetraedros, Cu(II)O<sub>5</sub> e octaedros, Cu(I)O<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>). O sulfito duplo de Cu(I) e Cu(II) apresenta estrutura monossulfita sendo a coordenação em torno do Cu(II) um tetraedro distorcido, formado por três átomos de oxigênio e um átomo de enxofre de quatro grupos sulfito diferentes, enquanto que o átomo em torno do Cu(I) é um octaedro distorcido, formado por dois átomos de oxigênio provenientes da água e por quatro átomos de oxigênio provenientes de diferentes grupos sulfito. Os íons sulfito, por sua vez, são pirâmides trigonais cujo ângulo O-S-O é de 106,0°. Os poliedros são ligados entre si para formar a estrutura tridimensional de modo que as pirâmides de SO<sub>3</sub> são ligadas a dois octaedros [Cu(II)O<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] e a um tetraedro [Cu(I)O<sub>4</sub>(S)] através do átomo de oxigênio e a outro tetraedro através do átomo de enxofre<sup>2</sup>. A célula unitária resultante da junção dos poliedros pertence ao grupo espacial P2<sub>1</sub>.

Posterior ao sal de Chevreul, foram preparados e caracterizados vários sulfitos simples de metais de transição - Zn, Ni, Ag, Pd, Co e Cd - e sulfitos duplos com metais de transição e um metal alcalino ou o íon amônio<sup>3,4</sup>. Várias tentativas foram feitas para preparar sulfitos duplos contendo Cu(I) e um íon metálico divalente da primeira série de transição utilizando

métodos da literatura para a preparação do sal de Chevreul, porém resultaram na formação de uma mistura de sulfitos, incluindo o sal de Chevreul<sup>5</sup>.

Em 1961, Cipriano<sup>6</sup> sintetizou e caracterizou um novo sulfito duplo de Cu(I) e Fe(II), bem como estabeleceu as melhores condições de síntese desse composto. O sal foi preparado com diferentes razões de concentrações iniciais de ferro e cobre em solução (razões Fe:Cu iguais a 1, 6, 8, 10, 12, 15, 16, 17 e 18). As análises demonstraram que a substituição do Cu(II) no sal de Chevreul pelo Fe(II) realmente ocorre, porém é pouco efetiva quando a razão das concentrações de ferro e cobre na solução inicial é igual a 1. A medida que a razão Fe:Cu cresce, a incorporação de Fe(II) em substituição ao Cu(II) aumenta progressivamente até atingir um patamar (razão Fe:Cu igual a 12), onde a substituição do Cu(II) pelo Fe(II) é completa.

O composto castanho amarelado obtido por Cipriano<sup>6</sup> foi caracterizado através de análises de difração de raios-X (método de pó), espectrometria na região do infravermelho e espectrofotometria de absorção atômica dos metais. Os resultados das análises demonstraram que o novo sulfito duplo de Cu(I) e Fe(II) apresenta fórmula química  $\text{Cu}_2\text{SO}_3\text{FeSO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e é isomorfo do Sal de Chevreul,  $\text{Cu}_2\text{SO}_3\text{CuSO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Miguel e col.<sup>7</sup>, em 1984, prepararam dois novos sulfitos duplos,  $\text{Cu}_2\text{SO}_3\text{MnSO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Cu}_2\text{SO}_3\text{CdSO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , sendo que o último foi o primeiro sulfito duplo obtido que contém um metal da segunda série de transição - 4d<sup>5</sup> - (Cd). A escolha dos metais, cádmio e manganês, deu-se em função destes apresentarem um estado de oxidação +2 estável e raios atômicos próximos ao do íon cobre(II).

Os novos sulfitos duplos de metais de transição foram caracterizados através de análises de cobre, manganês e cádmio por espectrometria de absorção atômica, espectrometria de absorção na região do infravermelho e por difração de raios-X (método de pó)<sup>7</sup>. Os resultados das análises confirmaram as fórmulas químicas dos novos sulfitos duplos, bem como o isomorfismo com o Sal de Chevreul.

Em 1986, Cox e col.<sup>8</sup> desenvolveram um modelo experimental sobre a estabilidade dos sulfitos no material particulado atmosférico. Nesse estudo, o sulfito duplo de cobre de valência mista,  $\text{Cu}_2\text{SO}_3\text{CuSO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Sal de Chevreul, foi usado como modelo para caracterizar a estabilidade de sulfitos em superfícies de partículas expostas ao ar. O estudo foi desenvolvido através de monitoramento, por mais de 600 dias,

Ilustração 5. Carta de resultado de defesa de Mestrado e folha de rosto do 1º artigo publicado.

Em fevereiro de 1997, ingressei no Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Química da UFBA ainda sob a orientação do Prof. Jailson Andrade. Embora permanecendo na mesma instituição e no mesmo grupo de pesquisa, tive a oportunidade nesse período de conhecer e realizar trabalhos experimentais em duas Universidades com históricos bem diferentes, a tradicional Universidade de São Paulo (USP) e a então muito jovem Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF), ainda em consolidação na época.

Como mencionei anteriormente, em 1998 retornei ao Instituto de Química da USP para dar continuidade ao trabalho iniciado em 1996. Permaneci em São Paulo durante oito produtivos meses, realizando grande parte do trabalho experimental da tese de doutorado, principalmente os estudos relacionados às análises termogravimétrica, calorimétrica e espectroscópica para a caracterização dos sulfitos de valência mista. Com a colaboração do Professor Jivaldo Matos realizamos análise térmica (TG e DSC) e identificação dos produtos intermediários e final de decomposição dos sulfitos de valência mista por espectroscopia de absorção na região do infravermelho e difratometria de raios X. Assim, foi possível propor um mecanismo de decomposição térmica dos sulfitos de valência mista, que sofre forte influência da estrutura de coordenação do íon sulfito (Figura 1). Os resultados revelaram que o fragmento do sulfito duplo coordenado ao metal através de átomos de oxigênio é mais facilmente oxidado a sulfato que o fragmento que se coordena ao metal através do enxofre, visto que essa ligação pode ser quebrada mais facilmente.

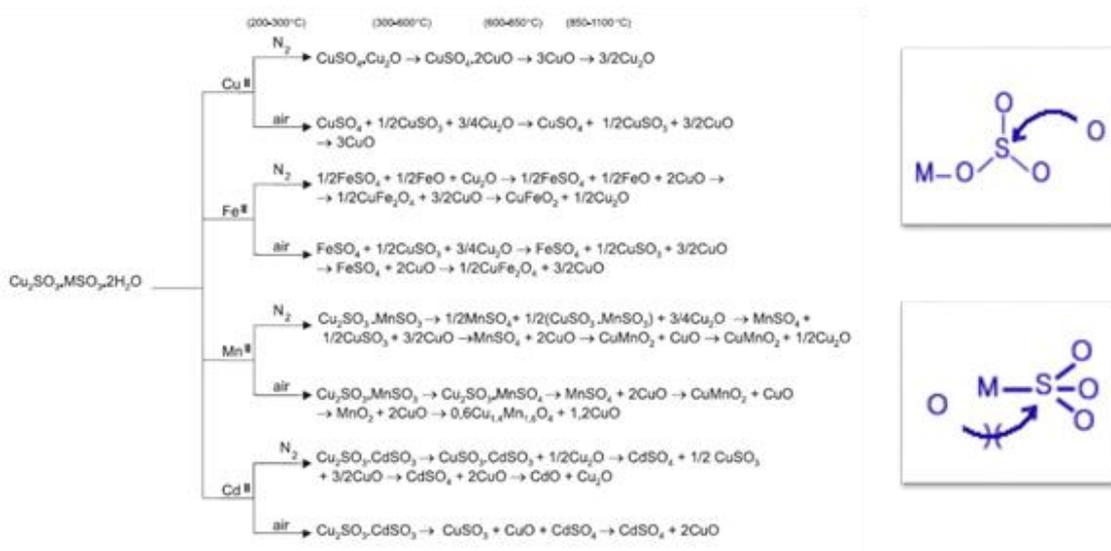


Figura 1. Mecanismo de decomposição térmica dos sulfitos duplos de valência mista.

Já os estudos relacionados à identificação do cromóforo,  $[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{SO}_3)_2(\text{SO}_3)_2]^{6-}$ , fragmento da estrutura dos sulfitos de valência mista responsável pela variedade de cores dos sais, foram realizados empregando espectroscópica de absorção na região do UV-NIR (Figura 2) e cálculos de modelagem molecular para atribuição de bandas. O espectro eletrônico do sal de Chevreur consiste de uma banda de transferência de carga em 425 nm associada ao cromóforo e duas transições de campo ligante a 785 e 1000 nm envolvendo distorção de Jahn-Teller dos níveis do Cu(II). Além disso, uma banda adicional de transferência de intervalência é observada em 500 nm, sendo responsável pela sua coloração vermelha característica. A substituição do íon Cu(II) pelos íons Fe(II), Mn(II) e Cd(II) não elimina a banda de absorção em 425 nm, associada à transição de transferência de carga centrada nos sítios Cu(I), porém a banda original em 500 nm desaparece, em concordância com a atribuição de transição de intervalência. Esta parte do trabalho contou com a colaboração do Professor Henrique Toma, também do Instituto de Química da USP.

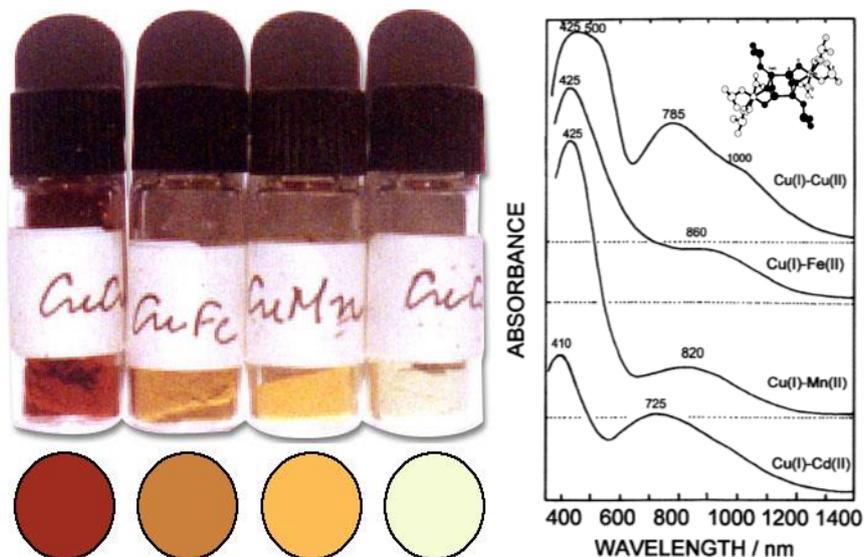


Figura 2. Aparência dos sulfitos duplos de valência mista e espectros eletrônicos na região do UV-NIR.

Como fruto desses trabalhos, foram publicados dois artigos, um relacionado à análise térmica (Silva, L. A.; Matos, J.; de Andrade, J. B. *Synthesis, Identification and Thermal Decomposition of Double Sulfites Like  $Cu_2SO_3 \cdot CuSO_3 \cdot 2H_2O$  ( $M = Cu, Fe, Mn$  or  $Cd$ )*. *Thermochimica Acta*, Inglaterra, v. 360, n.0, p. 17-27, 2000) e outro à caracterização espectroscópica (Silva, L. A.; de Andrade, Jailson B.; Toma, H. E. *Electronic Spectra of Chevrel's Salts*. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, Brasil, v. 13, n.5, p. 624-628, 2002).



Thermochimica Acta 360 (2000) 17–27

thermochimica  
acta

www.elsevier.com/locate/taca

### Synthesis, identification and thermal decomposition of double sulfites like $Cu_2SO_3 \cdot MSO_3 \cdot 2H_2O$ ( $M = Cu, Fe, Mn$ or $Cd$ )

L. A. Silva<sup>a</sup>, J.R. Matos<sup>b</sup>, J.B. de Andrade<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Campus Universitário de Ondina, 40170-290 Salvador, Bahia, Brazil  
<sup>b</sup>Instituto de Química, Universidade de São Paulo, Cidade Universitária, 05508-900 São Paulo, Brazil  
Received 22 January 2000; accepted 17 April 2000

#### Abstract

Double sulfites with empirical formula  $Cu_2SO_3 \cdot MSO_3 \cdot 2H_2O$  (where M is Cu, Fe, Mn, or Cd) were obtained by saturation with sulfur dioxide gas of an aqueous mixture of  $M^{II}$  sulfate and copper sulfate at room temperature. The salts obtained were identified by infrared spectra, X-ray powder diffraction and elemental analysis. The compounds studied are isostructural with the  $Cu^{II}$  replacement by  $Mn^{II}$ ,  $Fe^{II}$ , and  $Cd^{II}$  in Chevrel's salt ( $Cu_2SO_3 \cdot CuSO_3 \cdot 2H_2O$ ). The thermal behavior of the double sulfites was evaluated by thermogravimetry analysis (nitrogen and air atmospheres) and differential scanning calorimetry. These salts are thermally stable up to 200°C. The structures of sulfite ion coordination influence strongly the course of the thermal decomposition. The sulfite species coordinated to the metal through the oxygen are easier oxidized to sulfate than sulfur-coordinated species, leading to preferential formation of  $M^{II}SO_4$  and  $Cu_2O$  in the first step. The weight gain relative to the second step can be due to oxidation of  $Cu_2O$  to  $CuO$  and/or oxidation of  $M^{II}SO_3$  to  $M^{II}SO_4$  probably by self-generated atmosphere formed by dense volatile products liberated in the latter step. © 2000 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

**Keywords:** Double sulfite; Chevrel's salt; Thermal behavior; TGA; DSC

#### 1. Introduction

The atmospheric corrosion and catalytic oxidation of  $SO_2$  have been studied for more than a century and it was generally believed that the major S species in the atmospheric environment were  $H_2S$ ,  $SO_2$ , or particulate  $SO_2 \cdot 2$ . There is evidence, however, that a significant portion of the airborne S species emitted into the environment may be particulate  $SO_2 \cdot 2$  [1]. More recent studies indicated that solid metal sulfites and sulfite complexes in solution may play a role as intermediaries in these oxidation processes [2–4];

but there is no consensus about reaction rates, rate laws or mechanisms. Thus, metal sulfites may be used as model compounds to elucidate the reactions involving  $S^{IV}$ .

The mixed valence copper sulfite,  $Cu_2SO_3 \cdot CuSO_3 \cdot 2H_2O$ , Chevrel's salt, was used as a model compound for characterizing sulfite stability on particle surface exposed to air by monitoring the X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) for more than 600 days [5]. Several surface reactions of Chevrel's salt exposed to air with  $O_2$ , including possible oxidation of  $S^{IV}$  to  $S^{VI}$  and  $Cu^I$  to  $Cu^{II}$ , were considered. Since no  $SO_4^{2-}$  was detected by XPS in the final products, the reaction below is most likely to occur. This is consistent with the conclusions of Eitnerog et al. [1] that atmospheric  $S^{IV}$  species,

\*Corresponding author.  
E-mail address: jbalong@ufba.br (J.B. de Andrade).

#### Article

#### Electronic Spectra of Chevrel's Salts

Luciana A. da Silva<sup>a</sup>, Jailson B. de Andrade<sup>a,b</sup> and Henrique E. Toma<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Campus de Ondina, 40170-290 Salvador - BA, Brazil  
<sup>b</sup>Instituto de Química, Universidade de São Paulo, Cidade Universitária, 05508-900 São Paulo - SP, Brazil

A série isomérica de sulfitos duplos com fórmula empírica  $Cu_2SO_3 \cdot MSO_3 \cdot 2H_2O$  (onde M é Cu, Fe, Mn ou Cd) é preparada pela saturação de  $Cu^{II}$  no sal de Chevrel,  $Cu_2SO_3 \cdot CuSO_3 \cdot 2H_2O$ , por ions de metais de transição, tais como  $Fe^{II}$ ,  $Mn^{II}$  e  $Cd^{II}$ . Como consequência, as espécies isoméricas apresentam colorações distintas. Cálculos de modelagem molecular foram empregados para investigar o mecanismo de transição  $[Cu^{II}(SO_3)_2]^{2-}$ . O espectro eletrônico do sal de Chevrel consiste de uma banda de transferência de carga em 425 nm associada ao cromóforo  $[Cu^{II}(SO_3)_2]^{2-}$  e duas transições de campo ligante a 785 e 1000 nm envolvendo distorção de Jahn-Teller dos íons de  $Cu^{II}$ . Além disso, uma banda adicional de transferência de intervalência é observada em 860 nm, sendo responsável pela sua coloração vermelha característica. A substituição do ion  $Cu^{II}$  pelos ions  $Fe^{II}$ ,  $Mn^{II}$  e  $Cd^{II}$  não elimina a banda de absorção em 425 nm, associada à transição de transferência de carga restrita nos íons  $Cu^{II}$ , porém a banda original em 500 nm desaparece, em concordância com a substituição de transição intervalência.

The isomorphic series of double sulfites with empirical formula  $Cu_2SO_3 \cdot MSO_3 \cdot 2H_2O$  (where M is Cu, Fe, Mn, or Cd) have been prepared from the  $Cu^{II}$  replacement by transition metal ions such as  $Mn^{II}$ ,  $Fe^{II}$  and  $Cd^{II}$  ions in Chevrel's salt,  $Cu_2SO_3 \cdot CuSO_3 \cdot 2H_2O$ . As a consequence, the isomorphic species present distinct colors. Molecular modeling calculations were carried out for the dimeric  $[Cu^{II}(SO_3)_2]^{2-}$  center. The electronic spectra of the Chevrel's salt consist of a charge-transfer band around 425 nm associated with the  $[Cu^{II}(SO_3)_2]^{2-}$  chromophore and two ligand field transitions at 785 and 1000 nm involving the Jahn-Teller splitting of the  $Cu^{II}$  levels. An additional intervalence-transfer band, responsible for its characteristic red color, can be found at 860 nm. The replacement of the  $Cu^{II}$  ions by  $Fe^{II}$ ,  $Mn^{II}$  and  $Cd^{II}$  does not eliminate the absorption band at 425 nm, supporting its assignment as a charge transfer transition centered on the  $Cu^{II}$  sites; while the original band at 500 nm disappears, in agreement with its intervalence transfer nature.

**Keywords:** electronic spectra; Chevrel's salt; isomorphic salts

#### Introduction

The first known mixed valence sulfite complex,  $Cu_2SO_3 \cdot CuSO_3 \cdot 2H_2O$ , was prepared by M. Chevrel<sup>1</sup> in 1912. Its crystalline structure was described in terms of coordination polyhedra by Klejzner and Nyberg,<sup>2</sup> consisting of  $[SO_3]$  trigonal pyramids,  $[Cu^{II}(SO_3)_2]$  tetrahedra and  $[Cu^{II}(H_2O)_4]$  octahedra linked together, giving a three-dimensional network.

Chevrel's salt derivatives have been prepared from the  $Cu^{II}$  replacement by transition metal ions such as  $Mn^{II}$ ,  $Fe^{II}$  and  $Cd^{II}$  ions.<sup>3,4</sup> In such cases, the X-ray diffraction data were similar to those of Chevrel's salt, with minor

changes in "d" spacings,<sup>5,6</sup> forming an isomorphic series, i.e.,  $Cu_2SO_3 \cdot CuSO_3 \cdot 2H_2O$ ,  $Cu_2SO_3 \cdot MnSO_3 \cdot 2H_2O$ ,  $Cu_2SO_3 \cdot FeSO_3 \cdot 2H_2O$  and  $Cu_2SO_3 \cdot CdSO_3 \cdot 2H_2O$ . As a consequence, a gradual substitution of the  $Cu^{II}$  ions by the transition metal ions is also possible, giving rise to a variety of mixed compositions.

Interestingly, the isomorphic species present distinct colors.<sup>7</sup> The intense red color of the Chevrel's salt changes to yellowish-brown, after the substitution of  $Cu^{II}$  by  $Fe^{II}$ . If the substitution is carried out with  $Mn^{II}$  instead of  $Fe^{II}$ , a gradual transition to yellow color is observed. On the other hand, if  $Cu^{II}$  is replaced by  $Cd^{II}$ , a faint yellow color is obtained.

Although the interest for this kind of compounds dates from the beginning of the 19<sup>th</sup> century, only recently the

\* e-mail: jbalong@ufba.br

No início de 2000, passei um período na Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF), Campos dos Goytacazes (norte do estado do Rio de Janeiro). Ali realizamos experimentos utilizando técnicas fototérmicas para determinação de propriedades físicas dos sulfitos de valência mista como difusividade térmica e capacidade calorífica. Esse trabalho foi realizado no Laboratório de Ciências Físicas (LCFis, CCT-UENF) coordenado pelo experiente Professor Helion Vargas e permitiu uma caracterização detalhada do material em estudo. Os resultados desse trabalho também rederam uma publicação (Silva, L. A.; de Andrade, J. B.; Araújo, C. M.; Nakamura, O.; Ferreira da Silva, A.; Massunaga, M. S. O.; Vargas, H. *Characterization of the double sulfites  $Cu_2SO_3.MSO_3.2H_2O$  ( $M = Cu, Fe, Mn$  and  $Cd$ ) by photothermal techniques*. PCCP. Physical Chemistry Chemical Physics, Estados Unidos, v. 3, p. 4800-4805, 2001).



Ilustração 7. Folhas de rosto de artigos publicados e Carta de resultado de defesa de Doutorado.

Em fevereiro de 2001 defendi a Tese de Doutorado intitulada “Síntese, Caracterização e Estudo das Propriedades Ópticas e Térmicas de Alguns Sulfitos de Valência Mista”, também sendo aprovada com menção distinção. Além dos três artigos mencionados acima, ainda publicamos um artigo de revisão, reunindo todas as nossas contribuições para a elucidação das propriedades dos sulfitos de valência mista, além dos conhecimentos prévios gerados por outros grupos de pesquisa (Silva, L. A.; de Andrade, J. B. *Isomorphous Series of Double Sulfites of the  $Cu_2SO_3.MSO_3.2H_2O$  ( $M = Cu, Fe, Mn, and Cd$ ) Type – A Review*. J. Braz. Chem. Soc., v. 15, n. 2, p. 170-177, 2004). Mais tarde, complementamos os estudos relacionados à estrutura primitiva desses materiais empregando a técnica de EPR com a colaboração do Professor Antônio Sálvio

Mangrich, então professor da UFPR. Neste estudo, o íon paramagnético  $\text{Cu}^{\text{II}}$  foi avaliado como íon sonda para distinguir os sítios de complexação dos íons  $\text{M}^{\text{I}}$  e  $\text{M}^{\text{II}}$  na estrutura de  $\text{Cu}'_2\text{SO}_3\cdot\text{Cd}^{\text{II}}\text{SO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , já que resultados indicaram que este sal é dopado com íons  $\text{Cu}^{\text{II}}$  nas duas posições dos íons metálicos. Esse trabalho fechou o ciclo dos sulfitos de valência mista e foi publicado em um artigo no JBCS (Silva, L. A.; de Andrade, J. B. Mangrich, A. S. *Use of  $\text{Cu}^{2+}$  as a Metal Ion Probe for the EPR Study of Metal Complexation Sites in the Double Sulfite  $\text{Cu}'_2\text{SO}_3\cdot\text{Cd}^{\text{II}}\text{SO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$* . J. Braz. Chem. Soc., v. 18, n. 3, p. 607-610, 2007).

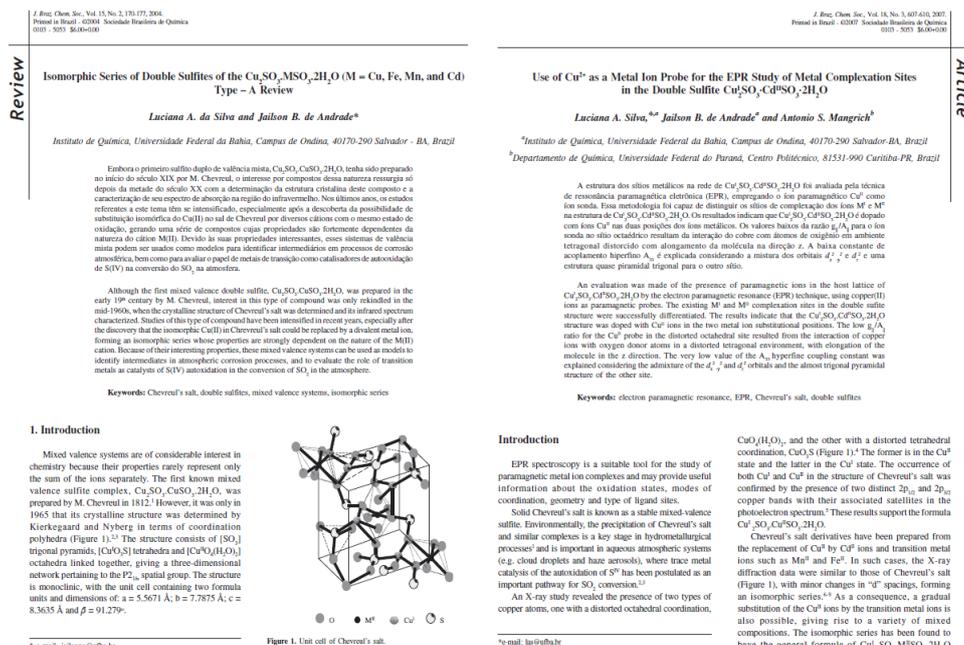


Ilustração 8. Folhas de rosto de artigos publicados

Já como docente do Instituto de Química da UFBA realizei estágio Pós-doutoral no Caltech (California Institute of Technology), em Pasadena – CA, Estados Unidos, na Divisão de Engenharia e Ciência Aplicada. O tema do projeto aprovado pela CAPES foi relacionado ao desenvolvimento de “Sistemas fotoquímicos híbridos para produção de  $\text{H}_2$ ”, sob a supervisão do Professor Michael Hoffmann.

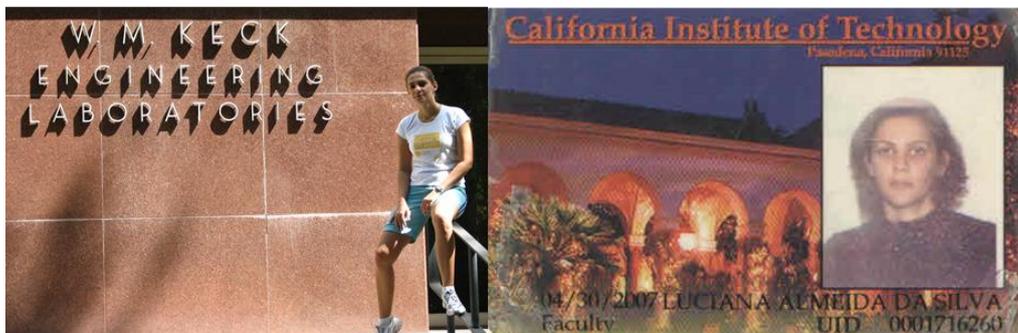


Ilustração 9. Em frente ao prédio que abriga laboratórios de ciência ambiental e engenharia (Keck Labs) e carteira de identificação do Caltech.

Das várias linhas de pesquisa nas quais Mike (é assim chamado pelo Grupo) atua, a que eu escolhi para trabalhar foi a relacionada ao uso de tecnologias emergentes para geração de energia e tratamento de efluentes. Nessa área, que tem abordagem na fotocatalise e eletrofotocatalise, atuavam, principalmente, pesquisadores vindos da Coreia do Sul. Mais tarde, a equipe liderada por Michael Hoffmann desenvolveu um banheiro solar, integrando um reator eletroquímico para tratar águas residuais, fornecendo uma maneira segura e barata de eliminar os dejetos humanos. Esse projeto ganhou a competição de inovação “Reinvented Toilet Challenge” da Fundação Bill e Melinda Gates em 2012.



Ilustração 10. Sentido anti-horário: Festa de despedida na casa de Mike com tema verde e amarelo, com Vinicius em frente ao Beckman Institute (o Instituto de Química) e Mike recebendo o prêmio “Reinvented Toilet Challenge” das mãos de Bill Gates.

Cheguei aos Estados Unidos em abril de 2006, recém-casada, e Vinicius me acompanhou nessa aventura. Retornamos em fevereiro de 2007, mas não antes de uma animada despedida em Las Vegas! No final deste ano nasceu nosso primeiro filho, Gustavo.

Ao retornar ao Brasil, recebi de Mike uma carta de agradecimento pelo trabalho realizado em seu grupo de pesquisa que me deixou muito lisonjeada. Os resultados do trabalho intenso durante o tempo no Caltech foram publicados no Journal of Physical Chemistry C Letters com a participação de alguns colegas de laboratório (**Silva, L. A.**; Ryu S. Y.; Choi, J.; Choi, W.; Hoffmann, M. *Photocatalytic Hydrogen Production with Visible Light over Pt-Interlinked Hybrid Composites of Cubic-Phase and Hexagonal-Phase CdS*. Journal of Physical Chemistry. C, v. 12, p. 12069-12073, 2008).



22 March 2007

Dr. Luciana Almeida da Silva  
Instituto de Química  
Universidade Federal da Bahia  
Campus de Ondina  
40170 290 Salvador, Bahia  
Brazil

Dear Luciana:

I am writing to thank you for your outstanding research contributions and diligent work at Caltech over the last 12 months, which was graciously supported by a Brazilian CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) Fellowship. The specific research project that you explored during your brief tenure as a visiting professor and researcher at Caltech had the broad title of "Hybrid Photochemical Systems for H<sub>2</sub> Production." Within this context, you discovered a new hybrid photocatalytic system based on a mixed-phase cadmium sulfide matrix composed of cubic and hexagonal CdS interlinked with elemental platinum deposits. This unusual hybrid composite catalyst proved to be highly efficient for the photochemical production of molecular, gaseous hydrogen from water with visible light irradiation.

My research group appreciated your very active involvement in our research group meetings and seminars. We were invigorated by your enthusiastic participation and insightful contributions during the last year. In this regard, we are grateful for the support provided by the CAPES Fellowship.

I hope that our scientific collaboration can continue into the future. Thus, I am looking forward to the submission of our joint research paper and extending the focus of our joint activities to possible practical applications in Brazil. Thank you again for the valuable time that you spent at Caltech and for your exciting experimental contributions and the contributions of your keen analytical skills to our collective efforts.

Sincerely,

*Michael R. Hoffmann*

Michael R. Hoffmann  
Dean of Graduate Studies &  
James Irvine Professor

Photocatalytic Hydrogen Production with Visible Light over Pt-Interlinked Hybrid Composites of Cubic-Phase and Hexagonal-Phase CdS

Luciana A. Silva,<sup>1</sup> Su Young Ryu,<sup>1</sup> Jina Choi,<sup>1</sup> Wonyong Choi,<sup>1,4</sup> and Michael R. Hoffmann<sup>2,3</sup>

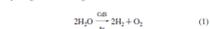
<sup>1</sup>Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Campus de Ondina, 40170-290 Salvador, BA, Brazil, and W. M. Keck Laboratories, California Institute of Technology, 91125 Pasadena, California

Received: April 29, 2008; Revised Manuscript Received: June 25, 2008

A hybrid photocatalytic system, which is based on a mixed-phase cadmium sulfide matrix composed of nanoparticulate cubic-phase CdS (c-CdS) with average particle diameters of 13 nm and a bandgap energy of 2.6 eV, is coupled with bulk-phase hexagonal CdS (hex-CdS) that has a bandgap energy of 2.3 eV and is interlinked with elemental platinum deposits. The resulting hybrid nanocomposite catalysts are photocatalytically efficient with respect to hydrogen gas production from water with visible light irradiation at  $\lambda > 420$  nm. Rates of H<sub>2</sub> production approaching 1.0 mmol H<sub>2</sub> g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> are obtained with a c-CdS/hex-CdS composite photocatalyst, in the presence of a mixed sodium sulfide and sodium sulfite background electrolyte system at pH 14. In contrast, the same composite produces H<sub>2</sub> at a rate of 0.15 mmol g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> at pH 7 in a water-saturated solvent system. The relative order of reactivity for the synthesized hybrid catalyst was found to be c-CdS/hex-CdS > Pt-c-CdS/hex-CdS > Pt/hex-CdS > hex-CdS > c-CdS/hex-CdS > quantum-sized c-CdS. A mechanism involving enhanced lifetimes of electron-hole trapping states that are dependent on the surface chemistry of hydrated CdS involving surface hydroxyl (>C(OH)) and sulfinoyl groups (>C(SH)) are invoked.

Introduction

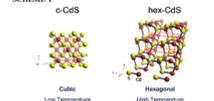
Photocatalytic splitting of water using metal oxide or metal sulfide semiconductors and sunlight may provide an alternative approach to convert water into hydrogen and oxygen. For example, bulk-phase cadmium sulfide in the cubic form, c-CdS, which has a nominal band gap energy of 2.4 eV and appropriate band positions, has the thermodynamic potential to drive water-splitting with visible light illumination.<sup>1-3</sup>



Cubic-phase CdS (c-CdS) is readily obtained by sol-gel procedures using mixed aqueous solutions of an appropriate cadmium salt mixed with sodium sulfide at low temperatures. In contrast, the synthesis at high temperature results in the formation of hexagonal-phase CdS (hex-CdS) in a "wurtzite" crystal structure. Masumura et al.<sup>4</sup> reported that higher H<sub>2</sub> production rates and higher photoefficiencies are obtained with bulk-phase hex-CdS when compared to bulk-phase c-CdS suspensions (Schemes 1 and 2).

In the case of quantum-sized (Q-sized) c-CdS produced by sol-gel methods, the band-edges are able to yield larger overall redox potentials.<sup>5-10</sup> For example, Hoffman et al. prepared c-CdS as quantum-sized particles with average particle diameters of 4 nm and band gap energies shifted to 3.1 eV.<sup>11</sup> The increased thermodynamic driving force of the 3.1 eV particles should increase the net

SCHEME 1



rate of interfacial charge transfer in the normal Marcus regime,<sup>12,13</sup> and thus result in higher rates and efficiencies of photocatalysis.<sup>14</sup> In this regard, Hoffman et al.<sup>15</sup> reported a 10-fold increase in the photoefficiency for production of H<sub>2</sub> on quantum-sized ZnO as the particle diameters were decreased from 40 to 2 nm, whereas similar effects were observed during the photopolymerization of methyl methacrylate (MMA) as initiated by ZnO, ZnS, and TiO<sub>2</sub>. In each case, the photoinduced polymerization of MMA on quantum-sized particles of CdS, ZnO, and TiO<sub>2</sub> resulted in much higher quantum yields and mass production rates, when compared to their bulk-phase counterparts at the same total surface area.<sup>16,17</sup>

In an effort to increase the photoactivity of CdS with respect to hydrogen production from water in the presence of sacrificial electron donors, we have synthesized a series of hybrid catalytic systems that couple the higher efficiency hexagonal-phase CdS (hex-CdS) in the bulk-phase size domain with quantum-sized cubic-phase CdS interlinked with elemental Pt deposits. The overall goal is to increase higher photoefficiencies for water splitting with hybrid catalytic systems.

\*Corresponding author. E-mail: mhoffmann@caltech.edu  
<sup>1</sup>Universidade Federal da Bahia  
<sup>2</sup>California Institute of Technology  
<sup>3</sup>On sabbatical leave from Pohang University of Science and Technology, Pohang, Korea

Ilustração 11. Carta enviada por Mike e Folha de rosto do artigo publicado

A experiência no Caltech foi enriquecedora e serviu de base para que eu redirecionasse a minha linha de pesquisa, agora focada na produção fotocatalítica de combustíveis sustentáveis e abatimento de poluentes persistente em águas residuais. A decomposição direta da água em hidrogênio e oxigênio e a reforma foto-induzida de solução aquosa de biomassa usando luz solar com auxílio de um semicondutor são formas de imitar a fotossíntese das plantas e se configuram como processos promissores com grande potencial de aplicação em larga escala na produção de hidrogênio. Diversos estudos apontam que é possível obter hidrogênio a partir da reforma fotocatalítica de solução aquosa de derivados de biomassa, como glicerol, em condições ambientes. Além de derivados de biomassa há ainda possibilidade da utilização de águas residuais com alto teor de matéria orgânica e compostos reduzidos de enxofre como agentes de sacrifício (*hole scavengers*) num tratamento fotocatalítico na ausência de oxigênio. No cenário nacional, destacam-se os efluentes líquidos de usinas sucroalcooleiras e de curtumes de couro e, no cenário regional, o efluente líquido da produção de farinha de mandioca. Todos apresentam características adequadas para tal finalidade. Com esse objetivo, o nosso Grupo de Pesquisa desenvolve semicondutores de banda estreita capazes de melhor aproveitar a luz solar, para aplicação em processos de tratamento fotocatalítico de soluções aquosas de glicerol e águas residuais para geração de hidrogênio. O tratamento fotocatalítico de águas residuais ainda agrega um grande ganho ambiental, visto que reduz a carga de poluentes nos efluentes, que são mineralizados durante o processo de geração de hidrogênio.

## Atividades didáticas e de orientação

Minha carreira docente teve início no ano de 1999 como professora substituta na disciplina Química Analítica ofertada para o curso Técnico em Química do então Centro Federal de Educação Tecnológica da Bahia (CEFET-BA), hoje Instituto Federal da Bahia (IFBA). Lá permaneci de maio de 1999 a junho de 2000 (ANEXO 2). Foi uma grande e gratificante aprendizagem. Em agosto de 2001 fui contratada pela Faculdade de Tecnologia e Ciências (FTC) para ministrar aulas da disciplina Química Geral e Experimental aos alunos dos cursos de engenharia oferecidos pela faculdade (ANEXO 3). Permaneci como docente da FTC até fevereiro de 2002, quando fui convocada para assumir o cargo de professora adjunta do Departamento de Química Geral e Inorgânica da Universidade Federal da Bahia em função da minha aprovação no concurso público, tomando posse no dia 12 de abril de 2002. Iniciei lecionando teoria e prática da disciplina Química Geral (QUI 037) oferecida para o curso de Engenharia Química. Ministrei aulas nessa disciplina até o semestre 2013.1, depois assumi a disciplina Química Inorgânica Básica (QUI A14) oferecida para o mesmo curso, permanecendo até a presente data. No retorno do pós-doutorado, propus a criação de um Tópico Especial em Química Inorgânica para abordar os princípios da Fotocatálise de Semicondutores (QUI B25 – TEQI), oferecido para os cursos do Programa de Pós-Graduação em Química (ANEXO 4).

A partir de 2004, publiquei em colaboração com o Professor Jailson e participação dos Professores Cláudia Martins, Pedro Afonso, Wilson Lopes e Luís Carvalho uma série de artigos na sessão de Educação da revista Química Nova, abordando de forma didática conceitos relacionados à solubilidade. O primeiro artigo da série registrava em seu título uma provocação à discussão: “Por que todos os nitratos são solúveis?”. Esse artigo foi reproduzido no portal QNInt, com mais de 54.000 vistas até a presente data, sendo o sexto artigo mais visitado do portal. O segundo artigo trazia a indagação “Sulfetos: Por que nem todos são insolúveis?” A solubilidade dos compostos orgânicos também foi tratada nessa série, no artigo: “Solubilidade de substâncias orgânicas”, porém sem a minha participação, que à época estava de licença maternidade de meu segundo filho, Pedro, nascido em maio de 2012. A série de discussão envolvendo os conceitos de solubilidade foi concluída com o artigo “Solubilidade e reatividade de gases”, abrangendo as fases condensadas e gasosa da matéria; contribuindo, assim, para uma melhor compreensão desse importante fenômeno (Silva, L. A.; Martins, C. R.; de Andrade, J. B. *Por que todos os nitratos são solúveis?* Química Nova, Brasil, v. 27, n.6, p. 1016-1020, 2004; Martins, C. R.; Silva, L. A.; de Andrade, J. B. *Sulfetos: por que nem todos são insolúveis?* Química Nova (Impresso), v. 33, p. 2283-2286, 2010; Silva, L. A.; Carvalho, L. S.; Lopes, W. A.; Pereira, P. A. P.; de Andrade, J. B. *Solubilidade e Reatividade de Gases*. Química Nova, v. 40, p. 824-832, 2017).

POR QUE TODOS OS NITRATOS SÃO SOLÚVEIS?

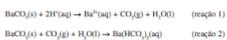
Luciana Almeida Silva, Cláudia Rocha Martins, Wilson Brito e de Andrade\*
Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Campus de Ondina, 40170-290 Salvador - BA
Recebido em 2/2003; aceito em 20/04; publicado na web em 9/08/04

WHY ARE ALL NITRATES SOLUBLE? The solubility rules presented in the majority of introductory texts of chemistry usually do not comprise a systematic analysis of the dissolution processes, neither from a microscopic nor from a macroscopic point of view. The solubility of nitrate in aqueous solution is discussed in this article, focusing on its thermodynamic data and the properties of the nitrate ion.

Keywords: solubility; nitrate; thermodynamic properties.

INTRODUÇÃO

O "desaparecimento" de uma substância quando misturada a outra é um interessante fenômeno que fascina cientistas há anos, além de despertar interesse cotidiano: é, até mesmo, de saúde pública. Um exemplo recente que abalou a sociedade brasileira foi a suspeita de contaminação de um contrato à base de BaCO3 usado em radiografia e radiografia para detectar drogas, que pode ter causado a morte de pelo menos 21 pessoas. O sulfato de bário é usado para este fim por ser um sal praticamente insolúvel em água (0,0002/100 g de água) e em soluções ácidas diluídas. Análises de amostras deste medicamento, produzido por um determinado fabricante, constataram a presença de BaCO3. Entretanto, o bário apresenta também baixa solubilidade em água (0,002/100 g de água), então sal é solúvel em soluções ácidas diluídas como o suco gástrico, um fluido digestivo ácido que contém ácido clorídrico em sua composição (1). Além disso, BaCO3, em presença de CO2 e H2O, forma bicarbonato de bário, que é um sal aquossolúvel (reação 2).



Como todos os compostos de bário solúveis em água são tóxicos e venenosos, o BaCO3 apresenta efeito deletério à saúde humana. Esse caso ilustra bem a importância do conhecimento da solubilidade, pois o engano com relação ao meio reacional pode ter sido o motivo que levou várias pessoas à morte.

SOLUBILIDADE

Solubilidade, por definição, é a concentração de soluto dissolvido em um solvente em equilíbrio com o soluto não dissolvido à temperatura e pressão especificadas, ou seja, é a medida da quantidade máxima de soluto que pode ser dissolvida em um determinado solvente. O tamanho molecular (ou iônico), a polaridade (ou carga), força dispersiva e dipolares, ligações de hidrogênio e a temperatura são fatores que se destacam na determinação da solubilidade e devem ser considerados no seu entendimento. Entretanto, é comum encontrar em livros textos de química destinados ao ensino médio, e em vários outros dedicados ao ensino superior, tabelas de regras de

\*e-mail: jpb@ufba.br

solubilidade (o tipo mais frequente é mostrado na Tabela 1) que apresentam uma série de compostos iônicos, classificando-os simplesmente como solúveis ou insolúveis em água. Normalmente, tais regras não vêm acompanhadas de uma análise sistemática do processo de dissolução, tanto do ponto de vista microscópico quanto do ponto de vista macroscópico.

Com o objetivo de contribuir para a correção desta falha, iniciamos uma discussão em termos de afirmações muito comuns, porém inconsistentes, como todos os nitratos são solúveis, enquanto a maioria dos carbonatos apresenta baixa solubilidade em água.

Tabela 1. Regras de solubilidade para compostos iônicos em água a 298 K

Table with 2 columns: Compostos solúveis and Exceções. It lists various salts and their solubility exceptions.

ENTALPIA DE DISSOLUÇÃO

Para que um composto iônico se dissolva em um dado solvente, a entalpia criotérmica entre os íons no retículo deve ser superada. Entretanto, a água de solvatação de íons em partículas carregadas, a princípio, poderia ser um contra-senso por conta das fortes interações intermoleculares. Por exemplo, se tentássemos separar completamente os

SULFETOS: POR QUE NEM TODOS SÃO INSOLÚVEIS?

Cláudia Rocha Martins, Luciana Almeida Silva e Wilson Brito e de Andrade\*
Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Campus de Ondina 40170-290 Salvador - BA, Brasil
Recebido em 22/10/10; aceito em 8/9/10; publicado na web em 3/11/10

SULFIDES WITH ARE NOT ALL INSOLUBLE? The solubility of sulfides is discussed in this article based on the factors that can influence this property, such as predominant type of chemical bonds and structures formed in many compounds. For soluble sulfides, considerations are made on the thermodynamic parameters and the acid-base equilibrium, since the sulfide anion is extensively hydrated in aqueous solutions. On the other hand, for the insoluble sulfides, the discussion concerned the influence of structural factors that will be determinant for the low solubility.

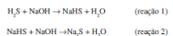
Keywords: solubility; ionic sulfides; transition metal sulfides.

INTRODUÇÃO

An contrário dos nitratos, os sulfetos, compostos formados pelo enxofre e um grande número de elementos químicos, são conhecidos de maneira geral pela baixa solubilidade. Na verdade, tais compostos apresentam valores de solubilidade em água que variam de mais de cem ordens de grandeza, enquanto o sulfeto de sódio, Na2S, é extremamente solúvel, o produto de solubilidade do sulfeto de bismuto, Bi2S3, é 1,0 x 10^-70. Tabelas de regras de solubilidade, normalmente encontradas em livros textos, tratam os sulfetos como compostos insolúveis, exceto os sulfetos dos íons NH4+, Ca2+, Sr2+ e dos metais alcalinos.

A solubilidade de muitos sulfetos é uma propriedade importante que permite a separação dos mesmos em diversos processos. Assim, por formar compostos insolúveis, o produto de solubilidade dos metais pesados, a precipitação dos sulfetos é usada na "nativação" destes (por exemplo, mercúrio, chumbo, cobre).

Um dos métodos para fabricação do sulfeto de sódio, substância inorgânica que atinge importância papel na indústria química orgânica, envolve a saturação de uma solução de hidrossulfeto de sódio com sulfeto de hidrogênio, de acordo com as reações:



Como os sulfetos de vários metais podem ser retirados da solução aquosa por filtração, é possível obter o produto desejado, Na2S, com elevado grau de pureza.

Uma das ilustrações mais interessantes em análise inorgânica qualitativa é encontrada na precipitação seletiva do sulfeto insolúvel: sulfeto de cobre (CuS, Ksp = 8 x 10^-36) e sulfeto de zinco (ZnS, Ksp = 1,2 x 10^-21) podem ser precipitados de uma solução contendo Cu2+ e Zn2+ por meio do controle da concentração do íon sulfeto, de maneira que o Ksp do CuS seja ultrapassado, mas não o do ZnS, ou íon Cu2+ podem ser removidos de forma seletiva com Zn2+ na solução.2

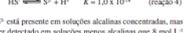
Mas o que torna grande parte dos sulfetos insolúveis? Para responder tal questão, o texto a seguir faz uma análise dos fatores que estão relacionados com a solubilidade ou insolubilidade destes compostos.

\*e-mail: jpb@ufba.br

Artigo em homenagem ao Prof. Hans Vuerker

SULFETOS: ESTRUTURA E LIGAÇÃO QUÍMICA

É comum encontrar em livros de química tabelas de regras de solubilidade para compostos iônicos do tipo mais frequente é mostrado na Tabela 1, que apresenta uma série de compostos iônicos, classificando-os como compostos solúveis ou insolúveis em água. Como pode ser observado, na Tabela 1, os sulfetos são classificados como insolúveis, exceto os sulfetos dos íons NH4+, Ca2+, Sr2+ e dos metais alcalinos. No entanto, nem todos os sulfetos são compostos predominantemente iônicos.3 Somente os alcalinos e alcalinos terrosos formam sulfetos iônicos, sendo, juntamente com o sulfeto de amônio, os únicos sulfetos solúveis em água. Praticamente, somente o íon HS- está presente em solução aquosa, devido ao baixo valor da segunda constante de dissociação do H2S:



O íon S2- está presente em soluções alcalinas concentradas, mas não pode ser detectado em soluções menos alcalinas que 8 mol L-1 em NaOH devido à reação:4



Os sulfetos dos metais alcalinos e alcalinos terrenos cristalizam em retículo iônico simples como, por exemplo, o retículo da antiferita para os sulfetos alcalinos (Figura 1), o retículo do cloreto de sódio para os alcalinos terrenos.

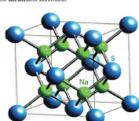


Figura 1. Estrutura cristalina do sulfeto de sódio, Na2S

Screenshot of the 'Química Nova Interativa' website interface. It shows a search bar, navigation tabs, and a search result for 'Por que todos os nitratos são solúveis?'. The interface includes a search box, a list of search results, and a detailed view of the article titled 'Por que todos os nitratos são solúveis?' with a view count of 54,029 views. The website header includes the logo and name of the journal.

http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.2003034

Quim. Nova, Vol. 40, No. 7, 824-832, 2017

SOLUBILIDADE E REATIVIDADE DE GASES

Luciana Almeida Silva, Luiz Souza Carvalho, Wilson Araújo Lopes, Pedro Afonso de Paula Pereira e Jilhon B. de Andrade\*
Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, 40170-115 Salvador - BA, Brasil
Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia de Energia e Ambiente, Universidade Federal da Bahia, 4070-290 Salvador - BA, Brasil
Recebido em 17/10/2016; aceito em 17/01/2017; publicado na web em 24/03/2017

REACTIVITY AND SOLUBILITY OF GASES. This paper deals with the ability and reactivity of gases, especially in water, covering the main aspects that influence the dissolution process, namely polarizability of atoms or molecules in gas phase and their ability to react with the solvent. The discussion highlights the importance of solubility of gases in several biological processes, such as expiration and photosynthesis, hydrogen storage and industrial processes, as in the production of carbonated beverages. The discussion also addresses the importance of gas solubility in atmospheric chemistry and aquatic environments.

Keywords: solubility of gases; biological processes; respiration; photosynthesis; carbonated beverages; hydrogen storage.

INTRODUÇÃO

Há cerca de dois bilhões de anos alguns organismos passaram a respirar aeróbicamente, o que demonstrava uma grande evolução dos seres vivos. A crescente concentração de gases oxigênio nos oceanos e oxigênio e oxigênio na água troponas obrigou os organismos a se refugiarem na água. Com o aumento progressivo da pressão parcial na atmosfera, o oxigênio foi lentamente sendo dissolvido na água e desta forma os organismos foram se adaptando ao novo ambiente, até que nos últimos 500 milhões de anos saíram da água para povoar a superfície da Terra evoluindo para muitas classes de gases. Os gases que compõem a atmosfera mantêm as condições ideais na superfície do planeta para a criação e manutenção da vida como, por exemplo, o oxigênio, vital para os seres aeróbicos, o dióxido de carbono, usado na fotossíntese e o nitrogênio, convertido pelas bactérias fixadoras de nitrogênio e utilizado pelas plantas, sendo essencial na formação de biomoléculas, além de atuar como um extintor protetor contra radiação cósmica de alta energia.1 Muitos desses processos ocorrem em meio aquoso e são dependentes da capacidade de dissolução desses gases em água.

Os gases são definidos como um conjunto de moléculas ou átomos, muito espaçados entre si, em movimento permanente e aleatório, com trajetórias pouco influenciadas por forças intermoleculares ou intermoleculares. O comportamento de cada gás pode ser descrito por uma equação que estabelece a relação entre as quatro variáveis que definem seu estado: volume (V), quantidade de matéria (n), temperatura (T) e pressão (p, p = RT/V n). Mas condições de temperatura e pressão ordinárias (25 °C e 1 atm), o estado gasoso predomina quando a força intermolecular ou intermolecular é insignificante (gases perfeitos) ou de baixa intensidade, a exceção das forças de dispersão de London, que são as únicas responsáveis pela formação de dipolos instantâneos, ligação entre moléculas apolares. No entanto, vale ressaltar que o estado gasoso não é exclusivo de moléculas apolares (Quadro 1); há diversos tipos de gases constituídos por moléculas polares, nas condições ordinárias de temperatura e pressão, como são os casos do dióxido de enxofre, dos halogênios e da amônia, cuja interação do tipo dipolo-dipolo, ou até mesmo ligações de hidrogênio, não são suficientemente intensas para levá-los à forma condensada.

As interações intermoleculares fracas também irão limitar a

\*e-mail: jpb@ufba.br

solubilidade de gases em fases de dispersão líquidas ou sólidas. Por outro lado, quando a fase de dispersão é um gás, a formação da mistura independente de interações intermoleculares e os gases serão miscíveis em qualquer proporção.

SOLUBILIDADE DE GASES

SOLUBILIDADE EM ÁGUA

Quando a fase de dispersão, o solvente, é um líquido, a solubilidade do gás é governada pela Lei de Henry, proposta em 1803 pelo químico inglês William Henry, a qual pode ser escrita como na equação 1:

cg = KpPg (1)

em que cg é a solubilidade do gás, Kp a constante de Henry e Pp a pressão parcial do gás.

A constante de Henry, Kp, depende da natureza do gás, do solvente e da temperatura. A Tabela 1 lista os valores de Kp de alguns gases.

Os valores de Kp mostrados na Tabela 1 são referentes a soluções formadas por gases constituídos de átomos isolados, caso dos gases nobres, ou por moléculas apolares dispersas em um solvente polar, a água, a uma dada temperatura. Fixando-se dois parâmetros, como temperatura e tipo de solvente, é possível perceber que a magnitude do valor de Kp é dependente da intensidade das forças que atuam entre átomos ou moléculas do gás e moléculas do líquido, sendo que predomina as interações do tipo-dipolo permanente-dipolo induzido. A intensidade destas interações dependerá da polarizabilidade das moléculas ou átomos que compõem o gás. A polarizabilidade de uma espécie química é uma grandeza física que indica a facilidade com que a sua densidade eletrônica pode ser deslocada, formando uma distribuição assimétrica, os dipolos instantâneos ou induzidos.2 No caso dos gases nobres, por exemplo, a solubilidade em água é muito baixa, tornando-se maior à medida que aumenta a população de elétrons no átomo, o que permite maior polarizabilidade (Tabela 2).

A baixa solubilidade dos gases nobres em água é usada, por exemplo, para reduzir riscos em mergulhos profissionais. Os clululose de se comprimido que mantém nitrogênio para fazer o balança de mergulho não são adequados para serem usados em mergulhos de nitrogênio pois em uma situação compacta, pouco suscetível à polarização, visto que grande parte dos elétrons de valência está compartilhada com a ligação

Ilustração 12. Folhas de rosto de artigos publicados e cópia do portal QNInt (acessada em 30/11/2018).

Ainda na área de educação, publicamos em 2003 um artigo de apresentação do segundo caderno temático da Revista Química Nova na Escola dedicado à Química Ambiental (Silva, L. A.; de Andrade, J. B. Química a serviço da humanidade, QNEsc, n. 5, 2003) e em 2010 um artigo na sessão "In the Laboratory" do Journal of Chemical Education com a proposta de aulas experimentais de Química Inorgânica, explorando a influência do tamanho de cátions na estabilidade da estrutura cristalina, tomando como referência os sulfetos duplos de valência

mista, além de abordar técnicas de caracterização de sólidos (Silva, L. A.; de Andrade, J. B. *Preparation, Characterization, and Selectivity Study of Mixed-Valence Sulfites*. Journal of Chemical Education, v. 87, p. 530-532, 2010).

# Química

a serviço da HUMANIDADE

Luciana Almeida Silva e Jailson B. de Andrade

Este texto discute o papel da Química na melhoria da qualidade de vida e conforto da população e estabelece ligações entre o primeiro Caderno Temático dedicado à Química Ambiental, publicado em 2001, e este volume. Os temas abordados são relevantes à compreensão das constantes transformações que ocorrem no planeta, envolvendo um ciclo que abrange os três grandes compartimentos do globo terrestre: atmosfera, hidrosfera e litosfera.

► química, qualidade de vida, cadernos temáticos ◀

A Química, de forma ampla, pode ser definida como o ramo da ciência dedicado à observação, transformação e construção, pois o trabalho do Químico geralmente inclui a observação e/ou determinação da estrutura ou composição de espécies químicas presentes nos seres vivos, no ambiente e nos materiais, bem como a transformação e construção de novas moléculas.

Tradicionalmente, a Química compreende quatro divisões didáticas: Química Analítica, Química Inorgânica, Química Orgânica e Físico-Química que, atualmente, estão em crescente desuso. Novas sub-áreas temáticas estão emergindo e representam de forma ampla os principais focos atuais da Química. Por exemplo, a Química dos Materiais, Química Medicinal e Química Ambiental são divisões interdisciplinares, bastante abrangentes, e englobam, majoritariamente, os diversos campos de estudo e os desafios contemporâneos da química.

No Quadro 1 estão representadas

algumas das principais missões da Química, que demonstram a importância desta área do conhecimento para a humanidade. O século passado presenciou o maior aumento na expectativa de vida do ser humano, que saltou de cerca de 40 anos para aproximadamente 70 anos, e parte significativa deste salto foi devido aos avanços da química. Entretanto, uma parcela significativa dos atuais seis bilhões de habitantes do planeta não têm acesso a alimentos em quantidade e qualidade adequadas. Também, cerca de 1 bilhão de pessoas não têm acesso à água potável de boa qualidade e 1,3 bilhão vivem em locais em que a qualidade do ar é imprópria. Vale ressaltar que os danos ao ambiente e a preocupação com a questão ambiental não são tão atuais. Na Roma Antiga, atividades como curtiças, matadouros, lavande-

rias e fabricação de azeite, só eram permitidas em locais desabitados e, na Grécia Antiga, era exigida autorização especial para a construção de curtumes e fundições de prata.

A química ambiental é uma das áreas da ciência que mais tem crescido nas últimas décadas. Ela procura entender a composição e o comportamento do solo, da água e do ar, quais as interações complexas entre esses sistemas, como eles são influenciados pelas atividades humanas e quais são as suas consequências. Os conhecimentos acumulados com esses estudos têm contribuído de forma significativa na prevenção e correção de problemas ambientais, por exemplo, pela produção de plásticos (usados em embalagem e utensílios) que se degradam facilmente no ambiente, a descoberta de produtos usados como propelentes e em sistemas de refrigeração que não danificam

A Química, de forma ampla, pode ser definida como o ramo da ciência dedicado à observação, transformação e construção.

Cadernos Temáticos da Química Nova na Escola

Química a serviço da Humanidade

Nº 5 - Novembro 2003

1.00 química humana.pdf

3



171003\_0800

## In the Laboratory

### Preparation, Characterization, and Selectivity Study of Mixed-Valence Sulfites

Luciana A. Silva\* and Jailson B. de Andrade

Instituto de Química, Universidade Federal do Bahia, Campus de Ondina, 40170-290 Salvador, BA, Brazil \*lsilva@ufba.br

Chemists are generally excited to characterize their own preparations and so are chemistry students! In this regard, we developed a project involving the synthesis and characterization of three isomorphous double sulfites and a selectivity-evaluation study of the replacement of Cu(II) by Fe(II) or Mn(II) during the formation of the salt. The double sulfite selected are  $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{Ca}(\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{Fe}^{50}\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , and  $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{Mn}^{50}\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Mixed-valence systems are of considerable interest in chemistry because their properties rarely represent only the sum of the properties of the separate ions. Currently, these mixed-valence sulfites show promising potential as infrared detectors owing to their semiconductor properties they exhibit a room temperature band gap in the interval of 0.85–0.95 eV, and by comparison, narrow band gap semiconductors have band gaps of <3.0 eV. Modifying the electronic and chemical formulation of the semiconductors can result in band gap engineering that is, changing the metal cation, M(II), in the crystal structure of the mixed-valence sulfites smoothly changes the band gap energy. We have noted in this series that the band gap energies are strongly dependent upon the M(II) cation electronegativity (1).

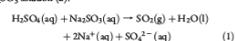
In this compound series, the well-known mixed-valence sulfite complex,  $\text{Ca}_2\text{SO}_3 \cdot \text{Ca}(\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , was prepared by Chevreul (2). Chevreul's salt derivatives have been prepared by the replacement of Cu(II) with transition-metal ions, such as Mn(II) and Fe(II), giving rise to a variety of mixed compositions. The intense red color of Chevreul's salt changes to yellowish-brown after the substitution of Cu(II) by Fe(II). If the substitution is carried out with Mn(II) instead of Fe(II), a gradual transition to a yellow color is observed. The isomorphous series has the general formula  $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{M}^{50}\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . The structure consists of original pyramidal  $[\text{SO}_3]$ , tetrahedral  $[\text{Ca}(\text{SO}_3)_2]$ , and octahedral  $[\text{M}^{50}\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  linked together, giving a three-dimensional network with a monoclinic crystal structure, pertaining to the  $P2_1/c$  spatial group and a unit cell (Figure 1) with two formula units ( $Z = 2$ ).

Selectivity-evaluation studies on the incorporation of M(II) during the formation of salt have shown that the replacement of Cu(II) by M(II) preferentially occurs in increasing order of ionic radii of the M(II) cation (2). The unit-cell volumes of several double sulfites, calculated by considering isomorphous substitution as a function of the M(II) ionic radius, are shown in Figure 2. It is worth noting that, with the incorporation of M(II), the unit cell expands proportionally with the increase in ionic radius, conferring a supplementary flexibility to the sulfite network. Nevertheless, this replacement only occurs if there is an excess of M(II) cations.

This compound series is suitable for approaching several chemical concepts and analytical techniques in inorganic chemistry. The compounds can be prepared by mixing aqueous solutions of copper sulfate with divalent metal sulfate followed by saturation with sulfur dioxide gas.

#### Preparation of the Double Sulfites

Solutions of copper sulfate, copper and manganese sulfates, or copper and iron sulfates (see the compositions in Table 1) are saturated with sulfur dioxide gas at room temperature using the apparatus shown in Figure 3. Sulfur dioxide gas is generated from a reaction between 30%  $\text{H}_2\text{SO}_3$  solution (1) and a saturated  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  solution (2):



The  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  solution is heated to 90 °C with constant stirring, and the sulfuric acid solution is slowly added to it. The gas that is generated is collected in a two-neck flask containing the mixed-metal sulfate solution (3). The excess sulfur dioxide is neutralized by 20% sodium carbonate solution (4) as shown in Figure 3.

When the pH reaches approximately 1, the metal sulfate solution (3) is heated to 78 ± 2 °C. The sulfur dioxide flow is stopped, and the system can be opened and placed on a magnetic stirrer. The pH of the solution is raised to 3.0–3.5 by dropwise addition of a 20% sodium carbonate solution with vigorous stirring. Precipitation of the double sulfites starts at about pH 3.0. The crystalline materials are immediately filtered, washed with deionized water, rinsed with ethanol, and air-dried. The same synthetic procedure and chemical quantities are used in the selectivity study, but in this case, the starting solution contains the three different metallic ions, Cu(II), Mn(II), and Fe(II), present in the same ratio used for a single synthesis.

The metallic compositions of each compound can be determined by modern analytical techniques, such as inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES) and atomic absorption spectrometry. However, we suggest that students use classical quantitative analysis of the colored cations. Total copper and iron content can be determined by colorimetric analysis (3), using the dark blue color of the copper–ammonia complex and the red-orange color of the complex that forms between iron(II) and 1,10-phenanthroline, respectively. The manganese content can be determined by colorimetry after oxidation to permanganate (3). Turbidity procedures can be reasonably successful in the determination of sulfite

530

Journal of Chemical Education • Vol. 87, No. 5, May 2010 • pubsonline.org/jchemeduc • © 2010 American Chemical Society and Division of Chemical Education, Inc. 10.1021/9800167n Published on Web 05/10/2010

## Ilustração 13. Folhas de rosto de artigos publicados

Em 2002, submeti ao PIBIC, e foi aprovado, meu primeiro projeto na condição de orientadora com o tema “Síntese e caracterização de novos sulfitos duplos do tipo  $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{MSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Zn}$  e  $\text{Mg}$ )”, sendo concedida uma bolsa do CNPq ao estudante Marcos Andrade de Araújo, meu primeiro aluno de Iniciação Científica. Marcos era um aluno tímido, considerado um pouco desajeitado no laboratório pelo seu tamanho, mas muito dedicado e com desempenho acadêmico excepcional. Em 2005, alcançou nota máxima nacional de Engenharia Química no Exame Nacional de Desempenho dos Estudantes. Em 2007, publicamos um artigo com parte dos bons resultados obtidos com seu trabalho durante a iniciação científica, que teve a colaboração dos Professores Ferreira, Iuri e outros do Instituto de Física da UFBA (Silva, L. A.; Araújo, M. A.; de Andrade, J. B.; Silva, K. A.; David, D. G. F.; Ferreira da Silva, A.; Pepe, I. *Optical Properties of the New Potential Infrared-detectors  $\text{Cu(I)}_2\text{SO}_3 \cdot \text{M(II)SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $M = \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Mn}$  and  $\text{Cd}$ ) Series and the Influence of M(II) Exchange*. Chemical Physics Letters (Print), v. 442, p. 84-88, 2007). Mas em 2008, recebi a triste notícia de seu falecimento vítima de leucemia. Deixo aqui os meus agradecimentos e homenagem a Marcos!



Of. 086/2002 - Seleção de Bolsas PIBIC - UFBA

Salvador, 04 de setembro de 2002

Ilmo(a). Sr(a). Luciana Almeida da Silva  
Instituto de Química

Título do Projeto:

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS SULFITOS DUPLOS DO TIPO  
Cu<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>.MSO<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O (M = Mg, Co, Ni, Zn)

Bolsistas indicados:

Marcos Andrade de Araújo

Nesta

Senhor(a) Professor(a) Pesquisador(a):

O Comitê Local do Programa Institucional de Iniciação Científica da Universidade Federal da Bahia (PIBIC-UFBA), devidamente assessorado pelo Comitê Externo, analisou a sua solicitação de bolsa(s) para o período 2002/2003.

O projeto acima indicado foi considerado adequado, tendo ao mesmo sido concedida(s) a(s) seguinte(s) bolsa(s):

Marcos Andrade de Araújo - bolsa financiada por CNPq

Nesta oportunidade, informamos não ser possível mudança do projeto de pesquisa, sendo necessário o acompanhamento contínuo e cuidadoso do bolsista durante todo o período de vigência da bolsa, no caso de agosto de 2002 a julho de 2003.

Coordenadora  
Prof. Dr. José Sérgio Gabriel de Azevedo  
Pró-Reitor de Pesquisa e Pós-Graduação

Optical properties of the new potential infrared-detectors  
Cu(I)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> · M(II)SO<sub>3</sub> · 2H<sub>2</sub>O (M = Cu, Fe, Mn, and Cd)  
series and the influence of M(II) exchange

Luciana A. Silva <sup>a,\*</sup>, Marcos A. de Araújo <sup>a</sup>, Jailson B. de Andrade <sup>a</sup>, Kelly A. Silva <sup>b</sup>,  
Denis G.F. David <sup>b</sup>, Antônio Ferreira da Silva <sup>a</sup>, Iuri Pepe <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Campus Universitário de Ondina, Salvador 41.710-290, Bahia, Brazil  
<sup>b</sup> Instituto de Física, Universidade Federal da Bahia, Campus Universitário de Ondina, Salvador 41.210-540, Bahia, Brazil

Received 22 February 2007; in final form 20 April 2007  
Available online 16 May 2007

Abstract

The optical absorption of mixed-valence sulfites such as Cu(I)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> · M(II)SO<sub>3</sub> · 2H<sub>2</sub>O (M = Cu, Fe, Mn, or Cd) were studied and the influence of the M(II) cation on this parameter. A transmission spectroscopy technique was used to measure the optical band gap energies ( $E_g$ ) in the infrared region and the  $E_g$  of Cu(I)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> · Cu(II)SO<sub>3</sub> · 2H<sub>2</sub>O was estimated using a numerical fitting method that can be described empirically by  $E_g(\lambda) = -0.02\lambda^2 + 1.38\lambda - 0.5$ , where  $\lambda$  is Pauling's electronegativity of metal M. The obtained values were in the interval 0.85–0.95 eV, representing a narrow  $E_g$ , which can identify these compounds as potential infrared-detectors.  
© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Chevreul's salt, Cu(I)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> · Cu(II)SO<sub>3</sub> · 2H<sub>2</sub>O, and Chevreul's salt derivatives, Cu(I)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> · M(II)SO<sub>3</sub> · 2H<sub>2</sub>O (M = Fe, Mn, or Cd) are known as stable mixed-valence sulfites forming an isomorphous series [1–8]. An X-ray study has shown the presence of two kinds of metal atomic sites with a distorted octahedral coordination [M(II)O<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] and the other with a distorted tetrahedral coordination [Cu(I)SO<sub>3</sub>] linked together to form a three-dimensional network with monoclinic structure pertaining to the  $P2_1/n$  spatial group [1]. X-ray diffraction data also provided evidence of the replacement of Cu(II) by Mn(II), Fe(II), or Cd(II) in Chevreul's salt [2–7].

This system is of considerable interest in chemistry. Besides sulfites ion in Chevreul's salts being stable to air oxidation, as determined by XPS [8], the properties of mixed-valence compounds rarely represent the sum of separate

ions, but depend on the M(II) ionic radii. The selectivity of M(II) incorporation during salt formation has shown that replacement of Cu(II) with M(II) takes place preferentially in a decreasing order of hardness [3]. In this isomorphous series, the unit cell volume exhibits proportionality with the M(II) ionic radii ( $R = 0.9585$ ) and the thermal conductivity decreases with the ionic radii of M(II) cations ( $R = 0.9922$ ) [5].

There is evidence that Cu(I) and Cu(II) cations interact strongly. The electronic spectrum of Chevreul's salt shows an intervalence transfer transition band at 500 nm from the tetrahedral Cu(I) ions to the empty  $3d_{x^2-y^2}$  level of  $e_g$  symmetry of the Cu(II) ions [9]. In addition to being responsible for the salt's red color, this band explains the linear correlation with the thermal conductivity observed when one considers the weighted average (88 pm) of the ionic radius of Cu(I) and Cu(II) [5,7]. Clearly, therefore, the properties of these compounds are strongly influenced by the divalent cation nature [4–7].

Mixed-valence sulfites can be useful as radiation detectors. Although Ge and Si radiation detectors were developed quite some time ago, the development of mixed

\* Corresponding author. Fax: +55 71 3283 6066.  
E-mail address: laj@ufba.br (L.A. Silva).

Ilustração 14. Parecer Pibic 2002 e Folha de rosto de artigo publicado

Depois de Marcos vieram mais de 20 alunos de iniciação científica, além de orientação de Trabalhos de Conclusão de Curso, listados abaixo:

Iniciação Científica (ANEXO 5)

1. Victória de Jesus Macedo. Remediação de pesticidas organofosforados empregando compósitos TiO<sub>2</sub>/Tauá (argila natura) como fotocatalisadores. Início: 2018 (em andamento). Iniciação científica (Graduando em Engenharia Química) - Universidade Federal da Bahia, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico.
2. Elton Bomfim. Remediação de pesticidas organofosforados empregando compósitos Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Tauá (argila natura) como fotocatalisadores. Início: 2018 (em andamento). Iniciação científica (Graduando em Engenharia Química) - Universidade Federal da Bahia, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia.
3. Jucimara dos Santos da Silva. Desenvolvimento de Novas Rotas de Síntese e Avaliação das Propriedades Optoeletrônicas de Sulfetos Nanoestruturados. 2014. Iniciação Científica. (Graduando em Química) - Universidade Federal da Bahia, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico.
4. Sheila Aparecida da Silva Ferreira. Síntese via rota sonoquímica de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dopados com Cu e avaliação da atividade fotocatalítica na geração de hidrogênio. 2014. Iniciação Científica. (Graduando em Química) - Universidade Federal da Bahia, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico.

5. Igor Vieira Dantas Silva. Síntese, caracterização e avaliação da atividade fotocatalítica de compósito CdS/Grafeno na reação de reforma fotoinduzida de derivados de biomassa. 2014. Iniciação Científica. (Graduando em Engenharia Química) - Universidade Federal da Bahia, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia.
6. Rafael Galiza Yoshimura. Avaliação da atividade fotocatalítica de óxidos metálicos dopados com ametais na reação de reforma fotoinduzida de derivados de biomassa. 2014. Iniciação Científica. (Graduando em Engenharia Química) - Universidade Federal da Bahia, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia.
7. Hinah de Brito Ribeiro. Fotossensibilização de óxidos metálicos com cromóforos orgânicos e avaliação da atividade fotocatalítica na geração de hidrogênio. 2013. Iniciação Científica. (Graduando em Engenharia Sanitaria e Ambiental) - Universidade Federal da Bahia, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico.
8. Juciamara dos Santos da Silva. Fotossensibilização de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com cromóforos orgânicos e avaliação da atividade fotocatalítica na geração de hidrogênio. 2013. Iniciação Científica. (Graduando em Química) - Universidade Federal da Bahia, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico.
9. Samantha Alvarenga Lima Bastos. Síntese, caracterização e avaliação da atividade fotocatalítica de compósito CdS/Grafeno. 2012. Iniciação Científica. (Graduando em Engenharia Química) - Universidade Federal da Bahia, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia.
10. Rafael Galiza Yoshimura. Avaliação da Atividade Fotocatalítica de TiO<sub>2</sub> e Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dopados com Molibdênio e Nitrogênio na Reação de Reforma Foto-induzida de Biomassa. 2012. Iniciação Científica. (Graduando em Engenharia Química) - Universidade Federal da Bahia, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico.
11. Rafael Galiza Yoshimura. Avaliação da Atividade Fotocatalítica de BiNbO<sub>4</sub> e BiTaO<sub>4</sub> dopados com Molibdênio na Reação de Reforma Foto-induzida de Biomassa. 2011. Iniciação Científica. (Graduando em Química) - Universidade Federal da Bahia, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico.
12. Djalma Lucas de Sousa Maia. Desenvolvimento de Células Fotoeletroquímicas para Geração de Hidrogênio a partir de Água e Luz Visível - Parte 2. 2011. Iniciação Científica. (Graduando em Química) - Universidade Federal da Bahia, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico.

13. Samantha de Alvarenga Lima Bastos. Avaliação de parâmetros reacionais na reforma foto-induzida de glicerol utilizando CdS e luz visível. 2011. Iniciação Científica. (Graduando em Engenharia Química) - Universidade Federal da Bahia, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico.
14. Rafael Yoshimura. Dopagem de semicondutores quânticos com metais e avaliação da atividade fotocatalítica na geração de hidrogênio. 2010. Iniciação Científica. (Graduando em Bacharelado em Química) - Universidade Federal da Bahia, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico.
15. Ricardo Oliveira. Desenvolvimento de Células Fotoeletroquímicas para Geração de Hidrogênio a partir de Água e Luz Visível. 2010. Iniciação Científica. (Graduando em Química) - Universidade Federal da Bahia.
16. Cristiane Gomes Almeida. Dopagem de semicondutores quânticos com metais e ametais. 2009. Iniciação Científica. (Graduando em Bacharelado em Química) - Universidade Federal da Bahia, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico.
17. Djalma Lucas de Sousa Maia. Fotossensibilização de semicondutores quânticos com cromóforos orgânicos. 2009. Iniciação Científica. (Graduando em Química) - Universidade Federal da Bahia, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico.
18. Paulo Roberto Ribeiro de Mesquita. Síntese de Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanoestruturado usando líquidos iônicos como template. 2009. Iniciação Científica. (Graduando em Química) - Universidade Federal da Bahia, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia.
19. Cristiane Gomes Almeida. Desenvolvimento de semicondutores nanoestruturados aplicados a produção fotocatalítica de hidrogênio a partir da água. 2009. Iniciação Científica. (Graduando em Química) - Universidade Federal da Bahia, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico.
20. Rafael Dourado. Proposta do mecanismo de fotólise de solução aquosa de álcool isopropílico assistida por Q-CdS/Pt/CdS(hex) e luz visível. 2009. Iniciação Científica. (Graduando em Engenharia Química) - Universidade Federal da Bahia.
21. Cristiane Gomes Almeida. Sistemas fotoquímicos híbridos para produção de H<sub>2</sub> a partir de água. 2008. Iniciação Científica. (Graduando em Bacharelado em Química) - Universidade Federal da Bahia, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia.

22. Tatiana Bárbara Freire Guimarães. Estudo do sistema redox Sn(II)-Sn(IV) em presença de Cu. 2005. Iniciação Científica. (Graduando em Engenharia Química) - Universidade Federal da Bahia, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico.
23. Marcos Andrade de Araújo. Síntese e caracterização de novos sulfitos duplos do tipo  $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{MSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (M = Ni, Co, Zn e Mg). 2002. 0 f. Iniciação Científica. (Graduando em Engenharia Química) - Universidade Federal da Bahia, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico.

#### *Trabalho de Conclusão de Curso (ANEXO 6)*

1. Diego Pereira de Andrade. Produção de Hidrogênio por Ciclo Termoquímico Cobre-Cloro. 2016. Trabalho de Conclusão de Curso. (Graduação em Engenharia Elétrica) - Universidade Federal da Bahia.
2. Djalma Lucas de Sousa Maia. Desenvolvimento de Células Fotoeletroquímicas Miniaturizadas para Geração de Hidrogênio a partir de Água e Luz Visível. 2014. Trabalho de Conclusão de Curso. (Graduação em Química) - Universidade Federal da Bahia.
3. Cristiane Gomes Almeida. Desenvolvimento de Semicondutores Nanoestruturados com Potencial Aplicação na Geração de Hidrogênio. 2010. Trabalho de Conclusão de Curso. (Graduação em Química) - Universidade Federal da Bahia.
4. Paulo Roberto Ribeiro de Mesquita. Sulfeto de Bismuto Nanoestruturado: Propriedades, Métodos de Síntese e Aplicações na Produção Fotocatalítica de Hidrogênio. 2010. Trabalho de Conclusão de Curso. (Graduação em Química) - Universidade Federal da Bahia.

Solicitei credenciamento junto ao Programa de Pós-Graduação em Química no mesmo ano que ingressei na UFBA como docente (2002). A solicitação foi acolhida pelo Colegiado e desde então sou membro permanente do Programa. Em 2003, em função da minha experiência relacionada à química do enxofre, o Professor Jailson sugeriu que eu coorientasse sua aluna de doutorado Luciana Cavalcanti de Azevêdo, cujo tema da tese era o “Estudo de Compostos Carbonílicos e os Respectiveiros Ácidos Hidroxialquilsulfônicos em Vinho”. A tese foi defendida em 2007 (ANEXO 7) e resultou na publicação de três artigos em periódicos (Azevêdo, L. C.; Reis, M. M.; **Silva, L. A.**; de Andrade, J. B. *Efeito da presença e concentração de compostos*

carbonílicos na qualidade de vinhos. Química Nova, v. 30, p. 1968-1975, 2007; Adevêdo, L. C.; Reis, M. M.; Motta, L. F.; Rocha, G. O.; **Silva, L. A.**; de Andrade, J. B. *Evaluation of the Formation and Stability of Hydroxyalkylsulfonic Acids in Wines*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 55, p. 8670-8680, 2007; Azevêdo, L. C.; Reis, M. M.; Pereira, G. E.; da Rocha, G. O.; **Silva, L. A.**; de Andrade, J. B. *A liquid chromatographic method optimization for the assessment of low and high molar mass carbonyl compounds in wines*. Journal of Separation Science (Print), v. 32, p. 3432-3440, 2009).

O fato de não ministrar disciplinas para os cursos de graduação em Química dificultou o acesso aos potenciais alunos de Pós-Graduação, o que retardou as minhas atividades de orientação em nível de Mestrado e Doutorado. Em 2008, fui procurada pelo aluno Marcos de Oliveira Melo interessado em fazer mestrado com o tema relacionado ao desenvolvimento de semicondutores aplicados à produção fotocatalítica de hidrogênio. Esse tema já era objeto de estudo de um projeto de Iniciação Científica que foi considerado um dos cinco destaques dos 888 trabalhos de IC apresentados no XXVII Seminário Estudantil de Pesquisa e Pós-Graduação, concedendo a aluna Cristiane Gomes Almeida uma premiação, um *pendrive*.

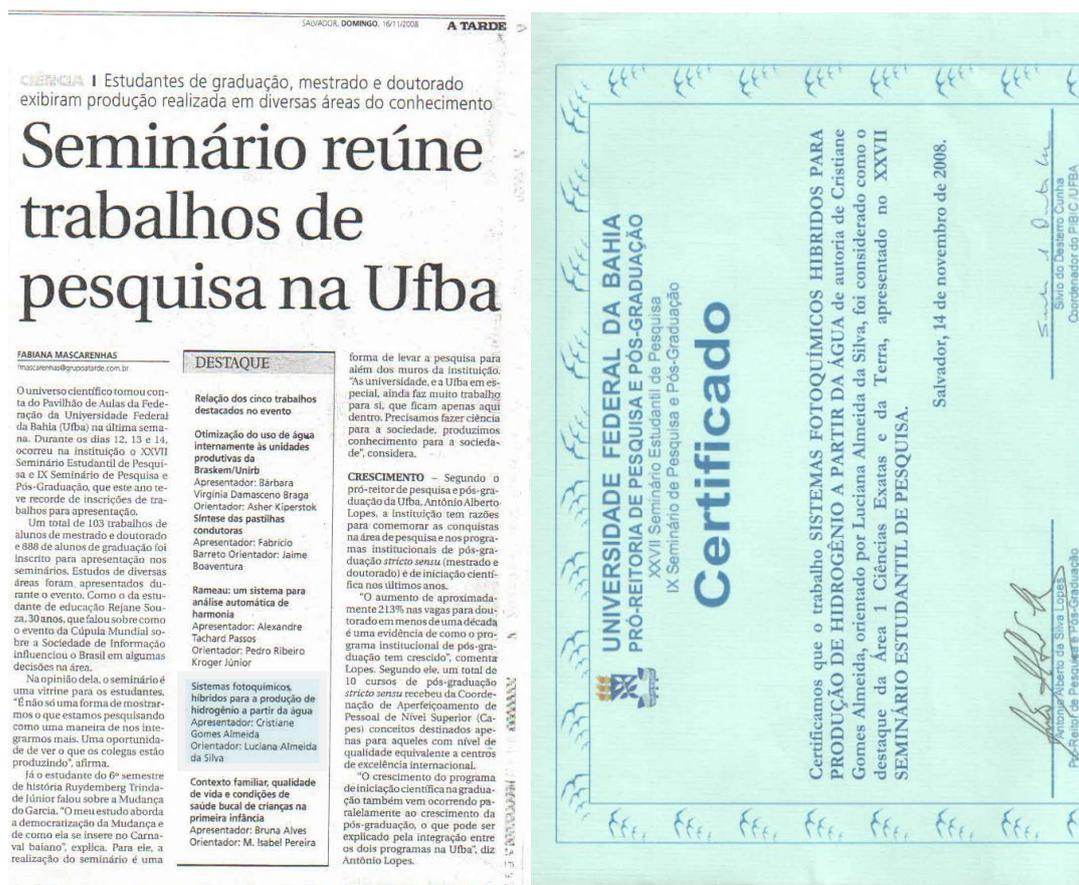


Ilustração 15. Matéria do Jornal A Tarde de 16/11/2008 e certificado de trabalho destaque

Marcos defendeu o Mestrado em 2011 com o tema de Dissertação “Produção fotocatalítica de hidrogênio a partir de solução aquosa de glicerol”. Esse trabalho rendeu a publicação de dois artigos científicos (Melo, M. O.; **Silva, L. A.** *Photocatalytic production of hydrogen: an innovative use for biomass derivatives*. Journal of the Brazilian Chemical Society, p. 1399-1406, 2011; 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, v. 26, p. 36-41, 2011). Depois de Marcos vieram mais oito alunos que defenderam o Mestrado sob minha Orientação (ANEXO 8):

1. Djalma Lucas de Sousa Maia. Síntese hidrotérmica de niobato e tantalato de bismuto e avaliação da evolução das fases cristalinas por difratometria de raios X empregando estratégias de análise *ex situ* e *in situ*. 2017. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Bahia, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico.
2. Tuany Nascimento dos Santos Trindade. Síntese e caracterização de compósitos do tipo Cd<sub>(1-x)</sub>SnO<sub>2</sub>/(CdS)<sub>x</sub> e aplicação na geração fotocatalítica de hidrogênio sob ação de luz visível. 2017. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Bahia, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia.
3. 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. 2016. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Bahia, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico.
4. Larissa Rocha dos Santos. Síntese e Caracterização do compósito TiO<sub>2</sub>/Tauá (argila) e avaliação da atividade fotocatalítica na degradação de corante assistida por luz visível. 2016. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Bahia, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
5. Elisson Andrade Souza. Aproveitamento de luz solar na produção fotocatalítica de hidrogênio a partir de águas residuais provenientes de curtume de couro. 2015. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Bahia, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia.
6. Paula Aparecida Lima Lopes. Aproveitamento de radiação solar na geração de hidrogênio empregando fotocatalisadores do tipo CdS, ZnS e Cd<sub>(1-x)</sub>Zn<sub>x</sub>S. 2014. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Bahia, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico.

7. Cristiane Gomes Almeida. Síntese, caracterização e avaliação da atividade fotocatalítica de  $\text{BiTa}(\text{Nb})\text{O}_4$  dopados com cromo e molibdênio na geração de hidrogênio. 2013. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Bahia, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico.
8. Paulo Roberto Ribeiro de Mesquita. Síntese via rota sonoquímica e caracterização de nanopartículas de sulfeto de bismuto. 2012. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Bahia.
9. Marcos de Oliveira Melo. Produção fotocatalítica de hidrogênio a partir de solução aquosa de glicerol. 2011. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Bahia.

Cristiane, que fizera Iniciação Científica e Mestrado sob minha orientação, foi aprovada na seleção para ingresso no Doutorado do PGQUIM-UFBA em 2013, tornando-se minha primeira aluna de Doutorado como orientadora principal. O tema da Tese foi “Avaliação do papel do óxido de grafeno (GO) e da influência do zinco na geração fotocatalítica de hidrogênio empregando fotocatalisadores híbridos binários (GO-CdS e GO- $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ ) e ternários (Pt-GO-CdS e Pt-GO- $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ )” defendida em julho de 2018 (ANEXO 9). Parte dos resultados da Tese foi publicada em um artigo na Química Nova (Almeida, C. G., Trindade, T. N. S., Silva, M. V. S., **Silva, L. A.** *Avaliação do papel do óxido de grafeno (GO) na geração fotocatalítica de hidrogênio em sistemas binários (GO-CdS) e ternários (Pt-GO-CdS)*. *Quim. Nova*, v. 41, n. 7, p. 748-755, 2018) e a outra parte, relacionada a influência do zinco na produção fotocatalítica de hidrogênio, está em fase de escrita.

Atualmente, oriento seis alunos de Doutorado com projetos de tese relacionados ao desenvolvimento de materiais semicondutores capazes de atuar como fotocatalisadores na geração de hidrogênio pela decomposição fotocatalítica da água e no abatimento de poluentes em águas residuais, como água de manipueira, lodo de caleiro e água contaminada com pesticidas, listados abaixo (ANEXO 10).

1. Tuany Nascimento dos Santos Trindade. Síntese e caracterização de compósitos do tipo  $\text{Bi}_{(1-2x)}\text{SnO}_2/(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x$  para aplicação na geração fotocatalítica de hidrogênio assistida por luz solar. Início: 2017. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal da Bahia.
2. Elisson Andrade de Souza. Fotocatalisadores bifuncionais para o tratamento de resíduo de curtume de couro com geração simultânea de hidrogênio. Início: 2015. Tese

- (Doutorado em Química) - Universidade Federal da Bahia, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico.
3. Dalila dos Santos Monteiro. Geração fotocatalítica de hidrogênio empregando nitreto de carbono grafítico (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>). Início: 2015. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal da Bahia, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico.
  4. Klebson Souza Santos. Abatimento fotocatalítico de cianeto em água de manipueira com geração simultânea de eteno empregando TiO<sub>2</sub> dopado com níquel. Início: 2014. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal da Bahia.
  5. Paula Aparecida Lima Lopes. Aproveitamento de radiação solar na geração fotocatalítica de hidrogênio empregando calcogenetos metálicos do tipo Cd<sub>(1-x)</sub>Zn<sub>x</sub>E (E = S, Se e Te). Início: 2014. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal da Bahia, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior. (Orientador).
  6. Leila Maria Mendes Santos. Remediação de pesticidas organofosforados empregando compósitos M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/Tauá (argila natural) como fotocatalisadores. Início: 2013. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal da Bahia.

### **Projetos de Pesquisa**

A minha primeira proposta de pesquisa independente na condição de coordenadora foi relacionada ao estudo do equilíbrio redox Sn(II)-Sn(IV) em meio aquoso e a influência da presença de Cu(II). Este projeto foi submetido ao Programa de Apoio à Instalação de Jovens Doutores no Estado da Bahia (9ª Chamada da 2ª Etapa do PRODOC/FAPESB/Edital 001/99) e contemplado com recursos para custear pequenas despesas. Com os recursos comprei meu primeiro computador. Esse tema também foi explorado em outro projeto submetido e contemplado no âmbito do Edital PPP – Primeiros Projetos de Pesquisa da FAPESB. A proposta visava estudar a possível substituição do Cu(II) pelo Sn(II) no retículo cristalino do sulfito duplo de fórmula empírica Cu<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>.MSO<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O, em função das características peculiares do estanho, bem como visava a obtenção de compostos de valência mista contendo cobre e estanho com elevado grau de cristalinidade e potencial aplicação como material semiconductor. Os resultados indicaram a formação do semiconductor SnO<sub>2</sub> dopado com Cu<sup>0</sup> e/ou Cu<sup>2+</sup>, a depender do conteúdo de cobre na solução de partida, refletindo dessa forma, nas propriedades eletrônicas do semiconductor. Esse trabalho resultou em um artigo publicado no *Journal of Alloys and Compounds* e contou com a participação de Tatiana Bárbara F. Guimarães, que participou do projeto como aluna de Iniciação Científica (Guimarães, T. B. F.; Pepe, I.; Ferreira da Silva, A.;

Mangrich, A. S.; de Andrade, J. B.; Silva, L. A. *Optical properties of colloids formed in copper-tin sulfate solution containing Rhodamine B*. Journal of Alloys and Compounds, v. 481, p. 654-658, 2009).

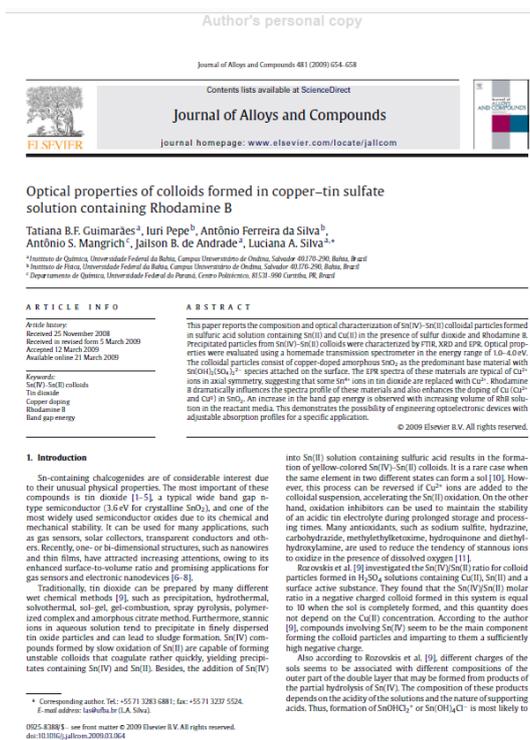


Ilustração 16. Folha de rosto de artigo publicado

O término da vigência desse projeto coincidiu com a minha ida aos Estados Unidos realizar o estágio pós-doutoral. Ao retornar, redirecionei minha linha de pesquisa para geração fotocatalítica de hidrogênio e mantive a linha de síntese inorgânica, agora totalmente voltada para o preparo de materiais semicondutores. Em 2008 submeti o projeto “Desenvolvimento de Semicondutores Nanoestruturados Aplicados à Produção Fotocatalítica de Hidrogênio sob Ação de Luz Visível” em atendimento a chamada de um edital do CNPq direcionado a jovens pesquisadores em nanotecnologia - NanJovPesq-Edital MCT/CNPq nº 62/2008 - Jovens Pesquisadores (Nanotecnologia). Fui contemplada e com os recursos do projeto consegui montar a infraestrutura básica para dar continuidade ao trabalho iniciado no pós-doc. Esse Projeto teve vigência no período de 2009 a 2012 e foi um marco na minha trajetória como pesquisadora independente. Nesta época também tive um projeto aprovado no âmbito do edital Universal 2008 do CNPq e fui contemplada com bolsa de Produtividade em Pesquisa (2009-2012). Na mesma ocasião, também tive outro projeto FAPESB aprovado com o tema “Produção fotocatalítica de hidrogênio a partir de fontes renováveis de energia” (Edital 011/2011 - APP0046/2011), com vigência de 2011 a 2014.

Considero que este tenha sido o período de franca ascensão da minha carreira como pesquisadora e tive reconhecimento com a indicação pela Vice-Presidência regional do Nordeste e Espírito Santo da Academia Brasileira de Ciências como Membro Afiliado da ABC no quinquênio 2010-2014, sendo diplomada em dezembro de 2009.

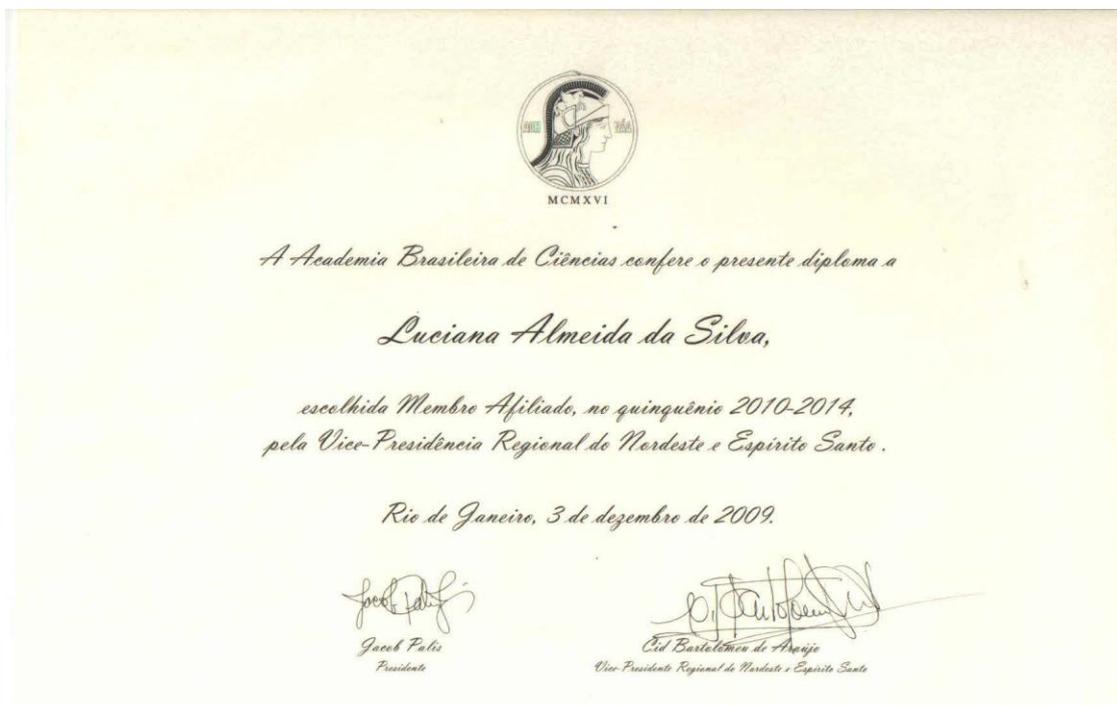


Ilustração 17. Diploma de membro afiliado concedido pela Academia Brasileira de Ciências

O envolvimento em diversos projetos aumentou em demasia a carga de trabalho e o tempo dedicado ao meu filho, ainda muito pequeno, não estava sendo suficiente. Tomei a decisão de priorizar a família naquele momento e decidi desacelerar. Tenho a plena consciência de ter acertado na minha decisão, porém, sofri algumas consequências. Em 2012, no período de renovação da bolsa de produtividade em pesquisa, não atingi os indicadores necessários para permanecer no sistema e não tive a bolsa renovada. Neste mesmo ano tive meu segundo filho e a situação se repetiu. Submeti projetos ao CNPq nos anos subsequentes e recebi a negativa em todos os casos. Somente em 2014 voltei a ter um projeto Universal do CNPq aprovado com o tema “Aproveitamento de energia solar para produção de hidrogênio” e vigência de 2014 a 2017. Em 2015 tive um projeto aprovado no âmbito do Edital 05/2015 (Edital Universal FAPESB) com tema “Fotossíntese artificial para produção de combustíveis sustentáveis: Estudo da fotorredução de CO<sub>2</sub>”; porém, a primeira parcela dos recursos só foi liberada em meados de 2018 e o período de vigência prorrogado para 2020. Abaixo estão listados todos os projetos aprovados como coordenadora e com financiamento de agências de fomento (ANEXO 11):

1. Edital Universa FAPESB 2015: Fotossíntese artificial para produção de combustíveis sustentáveis: Estudo da fotorredução de CO<sub>2</sub>. Período de vigência: 2018-2020. Valor financiado: R\$ 79.700,00 (Termo de outorga TO APP050/2016, 1º TERMO ADITIVO Nº 235/2018).
2. MCTI/CNPQ/Universal 14/2014 - Faixa B: Aproveitamento de energia solar para produção de hidrogênio. Período de vigência: 2014-2017. Valor financiado: R\$ 59.760,00 (Processo: 442840/2014-4).
3. Edital PROPCI-PROPG/UFBA 01/2013 – PROPI (Programa Pesquisador UFBA Bolsa UFBA de Produtividade CNPq).
4. Edital FAPESB 011/2011: Produção fotocatalítica de hidrogênio a partir de fontes renováveis de energia. Período de Vigência: 2012-2015. Valor financiado: R\$ 66.240,00 (Termo de Outorga APP0046/2011 e 1º termo aditivo nº 057/2014).
5. MCT/CNPq nº 62/2008 - Jovens Pesquisadores (Nanotecnologia): Desenvolvimento de Semicondutores Nanoestruturados Aplicados à Produção Fotocatalítica de Hidrogênio sob Ação de Luz Visível. Período de vigência: 2009-2012. Valor financiado: R\$ 119.820,00 (Processo: 577188/2008-9).
6. PQ 10/2008 - Produtividade em Pesquisa – PQ-2008: Desenvolvimento de Semicondutores Quânticos Sensibilizados Aplicados à Produção Fotocatalítica de Hidrogênio. Período de vigência: 2009-2012 (Processo 307259/2008-0).
7. MCT/CNPq 14/2008 Universal Faixa A: Desenvolvimento de Semicondutores Quânticos Sensibilizados Aplicados à Produção Fotocatalítica de Hidrogênio. Período de vigência: 2008-2010. Valor financiado: 15.600,00 (Processo 472249/2008 8).
8. PPP – FAPESB/CNPq: Projeto: Estudo do sistema redox Sn(II)-Sn(IV) em presença de Cu(II) e SO<sub>2</sub>. Período de vigência: 2004-2005. Valor financiado: R\$ 52.000,00 (Convênio Nº 160/2003).
9. PRODOC/FAPESB/FAPEX: Estudo do Equilíbrio Redox Sn(II)-Sn(IV) em Solução Aquosa e a Influência de Íons Cobre em Presença de SO<sub>2</sub>. Período de vigência: Período: 2003-2005. Valor financiado: R\$ 12.000,00 (PRODOC 03.2237/03).

### **Artigos publicados, índice H e citações**

Ao longo da minha carreira como pesquisadora, publiquei 39 artigos científicos, 27 dos quais sou autora principal ou para correspondência. Uma visão panorâmica de citações nos

últimos 10 anos indica um aumento crescente do interesse nos nossos artigos, acumulando 575 citações até dezembro de 2018 com índice h igual a 13.

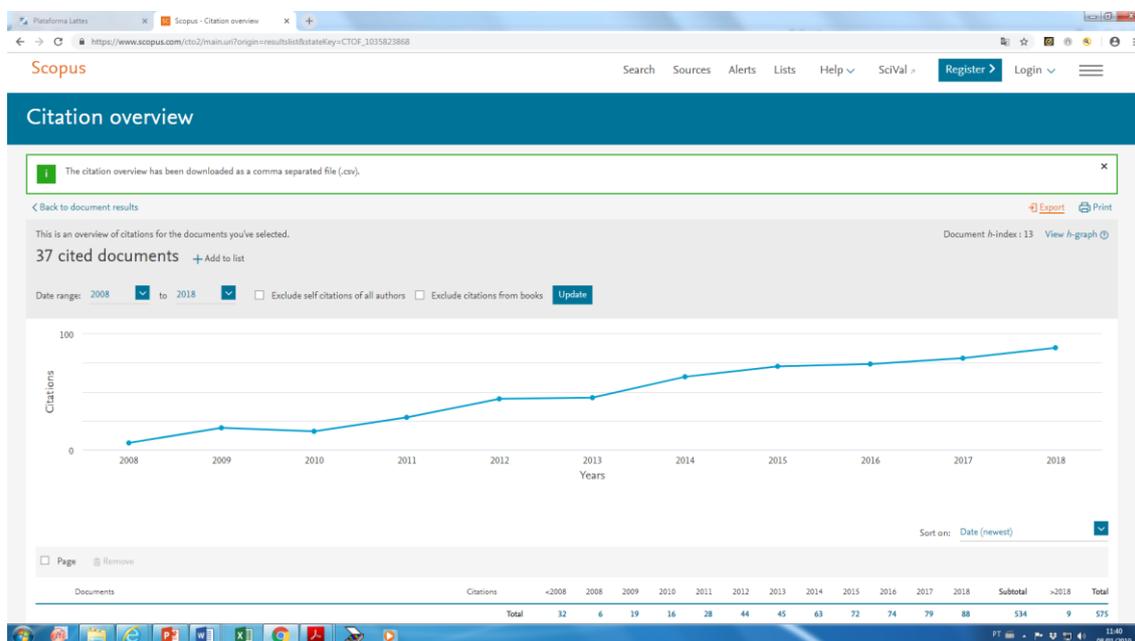


Ilustração 18. Cópia da página da Scopus (*Citation Overview*).

Abaixo estão listados todos os artigos publicados até dezembro de 2018 (ANEXO 12).

1. Ferreira, S. L. C.; Cruz Junior, R. A.; Chagas, A. V.; Felix, C. S.; Souza, R. C.; **Silva, L. A.**; Lemos, V. A. A closed inline system for sample digestion using 70% hydrogen peroxide and UV radiation. Determination of lead in wine employing ETAAS. *Talanta*, v. 191, p. 479-484, 2019.
2. Trindade, T. N. S.; **Silva, L. A.** Cd-doped SnO<sub>2</sub>/CdS heterostructures for efficient application in photocatalytic reforming of glycerol to produce hydrogen under visible light irradiation. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 735, p. 400-408, 2018.
3. Alcantara, M. L.; Silva, J. S.; Soares, R. O.; Andrade, H. M. C.; **Silva, L. A.**; Mascarenhas, A. J. S. Hydrothermal synthesis of bismuth niobates and their application in azo-dyes photo-discoloration. *Materials Research Bulletin*, v. 103, p. 166-172, 2018.
4. Almeida, C. G., Trindade, T. N. S., Silva, M. V. S., **Silva, L. A.** Avaliação do papel do óxido de grafeno (GO) na geração fotocatalítica de hidrogênio em sistemas binários (GO-CdS) e ternários (Pt-GO-CdS). *Química Nova*, v. 41, p. 748-755, 2018.

5. Santos, L. R.; Mascarenhas, A. J. S.; **Silva, L. A.** Preparation and evaluation of composite with a natural red clay and TiO<sub>2</sub> for dye discoloration assisted by visible light. *Applied Clay Science (Print)*, v. 135, p. 603-610, 2017.
6. **Silva, L. A.**; Carvalho, L. S.; Lopes, W. A.; Pereira, P. A. P.; de Andrade, J. B. Solubilidade e Reatividade de Gases. *Química Nova*, v. 40, p. 824-832, 2017.
7. Souza, E. A.; **Silva, L. A.** Energy recovery from tannery sludge wastewaters through photocatalytic hydrogen production. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 4, p. 2114-2120, 2016.
8. Sousa, E. T.; **Silva, L. A.**; de Andrade, J. B. Direct determination of quinones in fine atmospheric particulate matter by GC-MS. *Microchemical Journal (Print)*, v. 118, p. 26-31, 2015.
9. 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*, v. 649, p. 332-336, 2015.
10. Almeida, C. G.; Araújo, R. B.; Yoshimura, R. G.; Mascarenhas, A. J. S.; Ferreira da Silva, A.; Araújo, C. M.; **Silva, L. A.** Photocatalytic hydrogen production with visible light over Mo and Cr-doped BiNb(Ta)O<sub>4</sub>. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 39, p. 1220-1227, 2014.
11. Wang, B.; Nisar, J.; Almeida, C. G.; Mascarenhas, A. J. S.; **Silva, L. A.**; David, D. G. F.; Bargiela, P.; Araújo, C. M.; Ahuja, R.; Ferreira da Silva, A. Optical and electronic properties of nanosized BiTaO<sub>4</sub> and BiNbO<sub>4</sub> photocatalysts: Experiment and theory. *Physica Status Solidi. B, Basic Research*, v. 251, p. 1034-1039, 2014.
12. Bastos, S. A. L.; Santos, F. N. ; Lopes, P. A. L.; **Silva, L. A.** Experimental design as a tool to study the reaction parameters in hydrogen production from photoinduced reforming of glycerol over CdS photocatalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 39, p. 14588-14595, 2014.
13. Lopes, P. A. L.; Santos, M. B.; Mascarenhas, A. J. S.; **Silva, L. A.** Synthesis of CdS nano-spheres by a simple and fast sonochemical method at room temperature. *Materials Letters (General ed.)*, v. 136, p. 111-113, 2014.
14. Mesquita, P. R. R.; Almeida, J. S.; Teixeira, L. S. G.; Silva, Ferreira da Silva, A.; **Silva, L. A.** A Fast Sonochemical Method to Prepare 1D and 3D Nanostructures of Bismuth Sulfide. *Journal of the Brazilian Chemical Society (Impresso)*, v. 24, p. 280-284, 2013.

15. Sousa, E. T.; Silva, M. M.; de Andrade, S. J.; Cardoso, M. P.; **Silva, L. A.**; de Andrade, J. B. Evaluation of thermal stability of quinones by thermal analysis techniques. *Thermochemica Acta (Print)*, v. 529, p. 1-5, 2012.
16. Maia, D.L.S.; Pepe, I.; Silva, Ferreira da Silva, A.; **Silva, L. A.** Visible-light-driven photocatalytic hydrogen production over dye-sensitized  $\beta$ -BiTaO<sub>4</sub>. *Journal of Photochemistry and Photobiology. A, Chemistry*, v. 243, p. 61-64, 2012.
17. Nisar, J.; **Silva, L. A.**; Almeida, C. G.; Mascarenhas, J. A. S.; Wang, B.; Moysés Araújo, C.; Pepe, I.; Ahuja, R.; Almeida, J. S.; Ferreira da Silva, Antônio. Study of electronic and optical properties of BiTaO<sub>4</sub> for photocatalysis. *Physica Status Solidi. C, Current Topics in Solid State Physics (Print)*, v. 9, p. 1593-1596, 2012.
18. Gordilho, V.; Dantas, G.; Bello, L.; **Silva, L. A.** Painting with 'Tauá' at the Village of Coqueiros, Brazil: Possible Approaches Between Art and Chemistry in the 'BTS Project'. *Revista Virtual de Química*, v. 4, p. 534-550, 2012.
19. Melo, M. O.; **Silva, L. A.** Photocatalytic production of hydrogen: an innovative use for biomass derivatives. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, p. 1399-1406, 2011.
20. 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*, v. 26, p. 36-41, 2011.
21. **Silva, L. A.**; de Andrade, J. B. Preparation, Characterization, and Selectivity Study of Mixed-Valence Sulfites. *Journal of Chemical Education*, v. 87, p. 530-532, 2010.
22. Almeida, C. G.; Andrade, H. M. C.; Mascarenhas, A. J. S.; **Silva, L. A.** Synthesis of nanosized beta-BiTaO<sub>4</sub> by the polymeric precursor method. *Materials Letters (General ed.)*, v. 64, p. 1088-1090, 2010.
23. Martins, C. R.; **Silva, L. A.**; de Andrade, J. B. Sulfetos: por que nem todos são insolúveis? *Química Nova (Impresso)*, v. 33, p. 2283-2286, 2010.
24. Guimarães, T. B. F.; Pepe, I.; Ferreira da Silva, A.; Mangrich, A. S.; de Andrade, J. B.; **Silva, L. A.** Optical properties of colloids formed in copper-tin sulfate solution containing Rhodamine B. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 481, p. 654-658, 2009.
25. Azevedo, L. C.; Reis, M. M.; Pereira, G. E.; da Rocha, G. O.; **Silva, L. A.**; de Andrade, J. B. A liquid chromatographic method optimization for the assessment of low and high molar mass carbonyl compounds in wines. *Journal of Separation Science (Print)*, v. 32, p. 3432-3440, 2009.

26. Silva, V. M.; **Silva, L. A.**; de Andrade, J. B.; Veloso, M. C. C.; Santos, G. V. Determination of moisture content and water activity in algae and fish by thermoanalytical techniques. *Química Nova*, v. 31, p. 901-905, 2008.
27. **Silva, L. A.**; Ryu S. Y.; Choi, J.; Choi, W.; Hoffmann, M. Photocatalytic Hydrogen Production with Visible Light over Pt-Interlinked Hybrid Composites of Cubic-Phase and Hexagonal-Phase CdS. *Journal of Physical Chemistry. C*, v. 12, p. 12069-12073, 2008.
28. **Silva, L. A.**; Korn, M.; de Andrade, J. B. Influence of ultrasonic waves in the reduction of nitrate to nitrite by hydrazine-Cu(II). *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 14, p. 275-280, 2007.
29. **Silva, L. A.**; Araújo, M. A.; de Andrade, J. B.; Silva, K. A.; David, D. G. F.; Ferreira da Silva, A.; Pepe, I. Optical Properties of the New Potential Infrared-detectors  $\text{Cu(I)}_2\text{SO}_3\cdot\text{M(II)SO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (M = Cu, Fe, Mn and Cd) Series and the Influence of M(II) Exchange. *Chemical Physics Letters (Print)*, v. 442, p. 84-88, 2007.
30. **Silva, L. A.**; de Andrade, J. B.; Mangrich, A. S. Use of  $\text{Cu}^{2+}$  as a metal ion probe for the EPR study of metal complexation sites in the double sulfite  $\text{Cu}^{\text{I}}_2\text{SO}_3\cdot\text{Cd}^{\text{II}}\text{SO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 18, p. 607-610, 2007.
31. Azevêdo, L. C.; Reis, M. M.; Motta, L. F.; Rocha, G. O.; **Silva, L. A.**; de Andrade, J. B. Evaluation of the Formation and Stability of Hydroxyalkylsulfonic Acids in Wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 55, p. 8670-8680, 2007.
32. Azevêdo, L. C.; Reis, M. M.; **Silva, L. A.**; de Andrade, J. B. Efeito da presença e concentração de compostos carbonílicos na qualidade de vinhos. *Química Nova*, v. 30, p. 1968-1975, 2007.
33. **Silva, L. A.**; de Andrade, J. B. Isomorphic series of double sulfites of the  $\text{Cu}_2\text{SO}_3\cdot\text{MSO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (M = Cu, Fe, Mn, and Cd) Type: a review. *Journal of the Brazilian Chemical Society (Impresso)*, Brasil, v. 15, n.2, p. 170-177, 2004.
34. **Silva, L. A.**; Martins, C. R.; de Andrade, J. B. Por que todos os nitratos são solúveis? *Química Nova*, Brasil, v. 27, n.6, p. 1016-1020, 2004.
35. Silva, L. A.; de Andrade, J. B. *Química a Serviço da Humanidade*. *Química Nova na Escola*, Brasil, v. 5, n.5, p. 03-06, 2003.
36. **Silva, L. A.**; de Andrade, Jailson B.; Toma, H. E. Electronic Spectra of Chevrel's Salts. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, Brasil, v. 13, n.5, p. 624-628, 2002.

37. **Silva, L. A.**; de Andrade, J. B.; Araújo, C. M.; Nakamura, O.; Ferreira da Silva, A.; Massunaga, M. S. O.; Vargas, H. Characterization of the double sulfites  $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{MSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (M = Cu, Fe, Mn and Cd) by photothermal techniques. PCCP. Physical Chemistry Chemical Physics, Estados Unidos, v. 3, p. 4800-4805, 2001.
38. **Silva, L. A.**; Matos, J.; de Andrade, J. B. Synthesis, Identification and Thermal Decomposition of Double Sulfites Like  $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (M= Cu, Fe, Mn or Cd). Thermochemica Acta, Inglaterra, v. 360, n.0, p. 17-27, 2000.
39. **Silva, L. A.**; Correa, S. J.; Martins, C. R.; Andrade, J. B. Sulfitos duplos contendo cobre (I) e um metal de transição M(II) tipo  $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{M(II)SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [M(II) = Cu(II), Fe(II), Mn(II) e Cd(II)]: preparação e seletividade na incorporação de M(II). Química Nova, Brasil, v. 21, n.2, p. 151-156, 1998.

### Capítulos de livros publicados

Uma inusitada colaboração com a Professora Viga Gordilho da Escola de Belas Artes como parte do Projeto BTS resultou na publicação de um livro com a minha participação. A professora Viga liderava uma das ações dentro do Projeto BTS em diversas comunidades no entorno da Baía de Todos os Santos. Essa ação contou com a participação de representantes de diferentes áreas que se articularam para solucionar problemas da Baía, numa demonstração de que é possível fazer uma conexão entre ciência e arte e a convergência entre atividades de ensino, pesquisa e extensão. O trabalho do qual participei tinha como foco o uso de uma argila natural conhecida na região como *tauá* (palavra indígena que significa barro vermelho) para construir uma palheta de cores e utilizar na coloração de peças artesanais criadas por moradores locais. Nós fizemos a caracterização cristalográfica da argila com a identificação dos minerais responsáveis pela coloração, hematita e goetita, que primeiro fez parte de um artigo publicado na Revista Virtual de Química (Gordilho, V.; Dantas, G.; Bello, L.; **Silva, L. A.** *Pintando com o Tauá na Comunidade de Coqueiros: Possíveis Aproximações entre Arte e Química no “Projeto BTS”*. Revista Virtual de Química, v. 4, p. 534-550, 2012) e depois integrou um capítulo do livro BTS em retalhos (Gordilho, V.; Bello, L.; Dantas, G.; **Silva, L. A.** *PORTO IV - Coqueiros. Mulheres de barro e adocicadas crianças*. In: Viga Gordilho. (Org.). BTS em retalhos. 1ed. Salvador: EDUFBA, 2013, p. 127-146, ISBN: 978-85-232-1069-4). Atualmente, a argila é utilizada como fotossensibilizador em compósitos com diferentes óxidos metálicos que são empregados como fotocatalisadores para remediação de pesticidas organofosforados, sendo o tema de uma tese de doutorado e dois planos de trabalho de um projeto de iniciação científica.

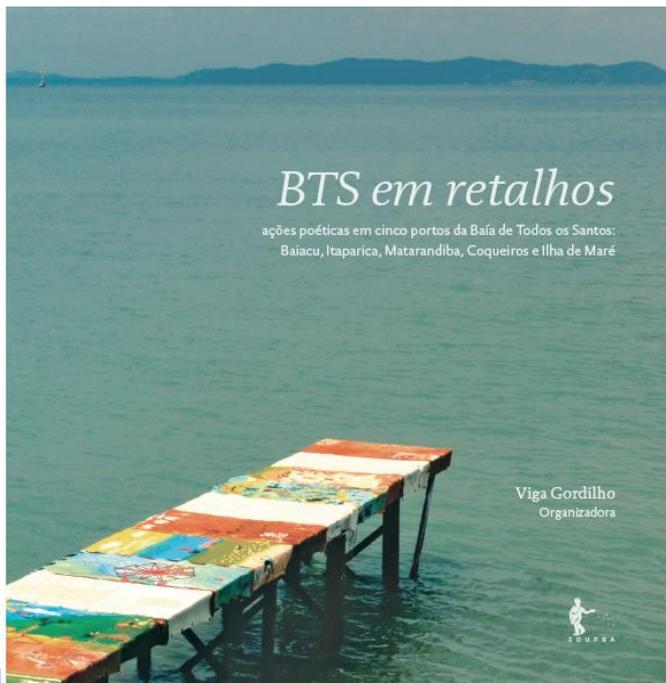
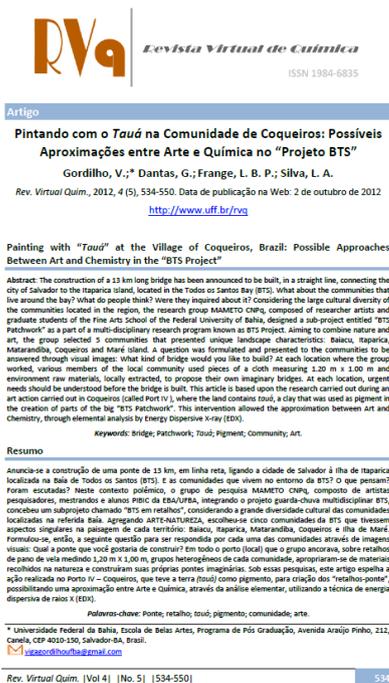


Ilustração 19. Folha de rosto de artigo publicado e capa do livro BTS em retalhos

## Palestras

Ao longo dos anos como docente da UFBA proferi palestras com temas relacionados à produção fotocatalítica de hidrogênio tendo como foco principal o processo de ‘Water Splitting’”, bem como à redução fotocatalítica de CO<sub>2</sub> visando obter hidrocarbonetos de cadeia curta com potencial aplicação como combustíveis. As palestras estão listadas abaixo:

1. Fotossíntese artificial: um caminho para geração de combustíveis sustentáveis. VIII Semana de Ciência e Tecnologia – IFBA, Campus Camaçari, 2015, Camaçari-BA.
2. Produção fotocatalítica de hidrogênio: uma utilização inovadora de derivados de biomassa. 6º Simpósio Nacional de Biocombustíveis – BIOCUM, 24 – 26 de abril de 2013, Canoas-RS.
3. Fotossíntese artificial: um caminho para geração de combustíveis sustentáveis. 2º Encontro Nacional de Membros Afiliados da Academia Brasileira de Ciências, 2013, Petrópolis-RJ.
4. Estratégias para o desenvolvimento de fotocatalisadores aplicados à geração de hidrogênio assistida por luz solar. Simpósio Jovens Pesquisadores da Bahia. Academia Brasileira de Ciências Regional NE, 2011, Salvador-BA.

5. Development of Nanostructured Semiconductors Applied to Photocatalytic Production of Hydrogen. 7th Regional Conference of Young Scientists of TWAS-ROLAC. Academia Brasileira de Ciências, 2010, Rio de Janeiro-RJ.
6. Desenvolvimento de semicondutores nanoestruturados aplicados à produção fotocatalítica de hidrogênio a partir de água. Simpósio da Academia Brasileira de Ciências – Regional Nordeste, 2010, Recife – PE
7. Sulfitos duplos de valência mista: obtenção, caracterização e aplicações. Simpósio da Academia Brasileira de Ciências – Regional Nordeste, 2010, Salvador – BA.
8. Hydrogen Production over CdS composites with visible light response. Swedish-Brazilian Workshop on Advanced Functional Materials (SBWAFM). Uppsala University-Sweden e Universidade Federal da Bahia, 2007, Salvador-BA.
9. Emprego de compósitos híbridos de CdS na fotoclivagem da água para produção de hidrogênio com luz visível. 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007, Águas de Lindóia-SP.
10. Hydrogen Production over CdS composites with visible light response. California Institute of Technology, 2007, Pasadena-CA, Estados Unidos.

#### **Premiações e honrarias (ANEXO 13)**

1. Prêmio Public 2014. Almeida, C. G.; Araújo, R. B.; Yoshimura, R. G.; Mascarenhas, A. J. S.; Ferreira da Silva, A.; Araújo, C. M.; Silva, L. A. Photocatalytic hydrogen production with visible light over Mo and Cr-doped BiNb(Ta)O<sub>4</sub>. International Journal of Hydrogen Energy, v. 39, p. 1220-1227, 2014 (orientação do aluno de IC Rafael Galiza Yoshimura que resultou na publicação do artigo premiado)
2. Prêmio Public 2012. Maia, D.L.S.; Pepe, I.; Silva, Ferreira da Silva, A.; Silva, L. A. Visible-light-driven photocatalytic hydrogen production over dye-sensitized β-BiTaO<sub>4</sub>. Journal of Photochemistry and Photobiology. A, Chemistry, v. 243, p. 61-64, 2012 (orientação do aluno de IC Djalma Lucas Sousa Maia que resultou na publicação do artigo premiado)
3. Membro Afiliado da Academia Brasileira de Ciências 2010-2014
4. Trabalho destaque da área de ciências exatas e da terra no XXVII Seminário Estudantil de Pesquisa da UFBA (orientadora da aluna Cristiane Gomes Almeida) 2008

### **Representações em órgãos colegiados**

Iniciei as atividades de representação docente no Colegiado de Engenharia Elétrica como representante do Departamento de Química Geral e Inorgânica no período de 2004 e 2005, depois representei o departamento no Colegiado de Engenharia Química no período de 2005 a 2006. No período de 2008 a 2010 fui membro titular da Congregação do Instituto de Química na condição de representante docente. No Colegiado dos Cursos de Pós-Graduação em Química fui membro titular em dois períodos, no biênio 2014-2016 como representante do DQGI e, atualmente, sou representante dos docentes (biênio 2018-2020). Neste período, também fui eleita Vice-Coordenadora do Colegiado do PGQUIM. (ANEXO 14)

### **Revisora de artigos, parecerista de projetos e participação em banca de concurso**

Desde o início da minha carreira como docente da UFBA atuei como revisora de vários periódicos indexados e como parecerista *ad hoc* de projetos de pesquisa solicitados por agências de fomento, além de ter participado de bancas de concursos públicos para contratação de professor. Algumas revistas e agências de fomento para as quais emiti pareceres, bem como bancas de concursos públicos estão listadas abaixo:

*Revistas* (ANEXO 15)

1. International Journal of Hydrogen Energy
2. Journal of Alloys and Compounds
3. ChemComm
4. Catalysis Communications
5. Applied Catalysis B: Environmental
6. Química Nova
7. Anais da Academia Brasileira de Ciências
8. Brazilian Journal of Chemical Engineering
9. Chemical Engineering Journal
10. Journal of the Brazilian Chemical Society
11. Food Chemistry
12. Analytical Methods

*Agências de fomento (ANEXO 16)*

1. Consultor *Ad hoc* de Programas Institucionais de Bolsas de Iniciação Científica: PIBIC-UFBA
2. Consultor *Ad hoc* de Programas Institucionais de Bolsas de Iniciação Científica: PIBIC-IF Sertão-PE
3. Assessor *Ad hoc* CAPES
4. Assessor *Ad hoc* CNPq
5. Assessor *Ad hoc* FAPITEC/SE – Fundação de Apoio à Pesquisa e Inovação Tecnológica do Estado de Sergipe
6. Assessor *Ad hoc* FAPES – Fundação de Apoio à Pesquisa do Espírito Santo

*Concursos (ANEXO 17)*

1. Concurso Público para Admissão de Professor Adjunto A, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia - Área do conhecimento Química Inorgânica, Edital 01/2016.
2. Concurso Público para Admissão de Professor Adjunto, Centro de Formação de Professores, Universidade Federal do Recôncavo da Bahia - Área do conhecimento Química Geral e Inorgânica, 2009.
3. Concurso Público para Admissão de Professor, Unidade de Ensino Descentralizada de Vitória da Conquista, Centro de Educação Tecnológica Federal da Bahia (CEFET-BA)- Área do conhecimento Química Inorgânica, Edital 04/2005.

## **O futuro**

A busca por tecnologias limpas para geração de energia de forma sustentável bem como a necessidade de remediação de poluentes ambientais são motivações para continuar concentrando esforços em projetos de pesquisa que contemplem essas áreas. O panorama global mostra que há ainda um longo caminho a percorrer e também uma grande demanda por recursos humanos qualificados para multiplicar ações nesse sentido, razões pelas quais o nosso Grupo de Pesquisa tem investido na formação de recursos humanos em nível de Iniciação Científica, Mestrado e Doutorado nessa área. Os desafios que vem pela frente são vários, especialmente, neste momento quando a composição do laboratório do qual faço parte passa por profundas transformações no seu quadro de pessoal e naturalmente, em breve, assumirá novo formato. Como será o futuro? A experiência, maturidade e serenidade adquiridas ao longo desses anos me dão segurança para seguir em frente, mas a resposta para essa pergunta só o tempo dará.