



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**PAULA APARECIDA LIMA LOPES**

**APROVEITAMENTO DE RADIAÇÃO SOLAR E ÁGUA DO MAR NA  
GERAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE HIDROGÊNIO EMPREGANDO  
NANOPARTÍCULAS DE CALCOGENETOS METÁLICOS**

Salvador-BA

2020

**PAULA APARECIDA LIMA LOPES**

**APROVEITAMENTO DE RADIAÇÃO SOLAR E ÁGUA DO MAR NA  
GERAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE HIDROGÊNIO EMPREGANDO  
NANOPARTÍCULAS DE CALCOGENETOS METÁLICOS**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, área de concentração em Química Inorgânica, para obtenção do título de Doutora em Química.

Orientadora: Professora Dr. Luciana Almeida da Silva

Salvador-BA

2020

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Universitária de Ciências e Tecnologias Prof. Omar Catunda, SIBI - UFBA.

L864 Lopes, Paula Aparecida Lima

Aproveitamento de radiação solar e água do mar na geração fotocatalítica de hidrogênio empregando nanopartículas de calcogenetos metálicos/ Paula Aparecida Lima Lopes. – Salvador, 2020.

133 f.

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

Tese (Doutorado) – Universidade Federal da Bahia.  
Instituto de Química, 2020.

1. Hidrogênio. 2. Fotocatálise. 3. Água do mar. I. Silva, Luciana Almeida. II. Universidade Federal da Bahia. III. Título.

CDU 546.221.154

“Se Deus criou o mundo, sua principal preocupação certamente não era facilitar o entendimento para nós.”

Albert Einstein

## **AGRADECIMENTOS**

Sou imensamente grata a Deus pela minha vida. Agradeço às pessoas que eu mais amo neste mundo, meus pais, Edetino Vieira Lopes e Rita Lima Lopes, que nunca tiveram a oportunidade de sequer estudar a primeira série do ensino primário, mas são meus mestres eternos e com certeza me ensinaram o que há de mais importante nessa vida. Ao meu amado marido pelo incentivo com as palavras doces ou azedas nos momentos certos que, sem dúvida, fizeram toda diferença nessa caminhada. Agradeço aos meus irmãos, sobrinhos e cunhados por todo carinho.

Agradeço especialmente a minha professora orientadora Dr. Luciana Almeida da Silva por toda confiança em mim, em meu trabalho, pela orientação, ensinamentos e palavras que incentivaram ainda mais em prosseguir acreditando em mim mesma. Uma profissional que admiro muito por sua inteligência e dedicação admirável.

Aos professores e amigos do LPQ com quem aprendi muito. A seu Dorisvaldo por ter me ensinado muito sobre o CG e sempre me socorrido até mesmo por mensagens e aos amigos e amigas que eu sei que torceram por mim e tornaram o ambiente de trabalho no laboratório mais leve e prazeroso.

Agradeço aos amigos do LabCat e aos professores Heloysa e Artur pela disponibilização dos equipamentos de DRX, EDX e ASAP. Ao LAMUME-IF pelas imagens de MEV e EDX de superfície. A professora Zênis pelos espectros UV-vis (DRS). A Lucas Maia e ao LQES do Departamento de Química Inorgânica da UNICAMP pelas imagens de MET.

Agradeço especialmente a FAPESB e a CAPES pela bolsa concedida, pois foi essencial para minha permanência no doutorado.

## RESUMO

Energia e Ambiente ocupam posições de destaque dentre os grandes desafios da humanidade, que buscam gerar energia limpa a partir de fontes abundantes e com baixo custo. Neste cenário, sistemas fotocatalíticos utilizando água do mar, luz solar e derivados de biomassa para gerar hidrogênio a partir da fotoclivagem da molécula de água apresentam-se como um processo promissor partindo de fonte de energia renovável que pode se somar a outras estratégias para solucionar questões globais de sustentabilidade. O presente trabalho propõe desenvolver fotocatalisadores de banda estreita a base de calcogenetos metálicos puros (CdSe, ZnSe, CdTe) e soluções sólidas do tipo  $Cd_{(1-x)}Zn_xE$  (E= Se, SSe, Te, STe e  $0 \geq x \leq 1$ ) capazes de conduzir a reação de fotólise da água do mar para geração de hidrogênio com alta eficiência, maior aproveitamento do espectro de luz visível e que apresentem estabilidade à fotocorrosão. Para tanto, o método de coprecipitação em meio aquoso, atmosfera de argônio e temperatura ambiente foi usado para síntese de nanopartículas dos selenetos, sulfoselenetos, teluretos e sulfoteluretos de cádmio e zinco puros e soluções sólidas com diferentes razões Cd:Zn nas soluções de partida. As análises DRX confirmaram a obtenção da fase cúbica dos materiais puros e soluções sólidas. As micrografias dos selenetos e sulfoselenetos obtidas por MET revelaram a formação de nanoesferas com larga distribuição de tamanho. Os materiais ainda foram caracterizados por EDX, DRS, MEV e Adsorção de  $N_2$ . Todas as amostras foram fotoativas para produção de  $H_2$ . Parâmetros como pH e concentração do reagente de sacrifício (ácido láctico) foram estudados para aprimorar a produção de  $H_2$ . Os resultados confirmaram a viabilidade do uso da água do mar, naturalmente rica em eletrólitos, com uma produção de hidrogênio 16% maior comparada a água deionizada usando a amostra quaternária com excesso de zinco (CdZnSSe8). Além disso, a introdução de zinco na matriz esfalerita do CdSe e do CdTe e a presença de fases segregadas de zinco contribuíram para melhorar a atividade fotocatalítica e a estabilidade dos fotocatalisadores em meio aquoso. De todos os fotocatalisadores testados, a amostra quaternária CdZnSSe8, com maior teor de zinco na superfície, foi a que apresentou maior atividade na produção de  $H_2$  ( $395,1 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ ) seguida das amostras ZnSTe ( $378,85 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ ) e CdZnSTe1 ( $374,7 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ ).

Palavras-Chaves: Produção de Hidrogênio, fotocatalise, calcogenetos metálicos, água do mar natural, luz visível.

## ABSTRACT

Energy and Environment occupy prominent positions among the biggest challenges of humanity, that try to generate clean energy from abundant and low-cost sources. In this scenario, photocatalytic systems using seawater, sunlight and biomass derivatives to generate hydrogen from water splitting are a promising process based on a renewable energy source that can be added to other strategies to solve global sustainability issues. The present work proposes to develop narrow bandgap photocatalysts based on pure metal chalcogenides (CdSe, ZnSe, CdTe) and solid solutions type  $Cd_{(1-x)}Zn_xE$  ( $E = Se, SSe, Te, STe$  and  $0 \leq x \leq 1$ ) capable of conducting the photolysis reaction of seawater to generate hydrogen with high efficiency, high harvest of visible spectrum and stable to photocorrosion. For this purpose, the coprecipitation method in aqueous solution, argon atmosphere at room temperature was applied in the synthesis of nanoparticles of pure selenides, sulfoselenides, tellurides and sulfotellurides of cadmium and zinc and solid solutions with different ratios Cd:Zn in the start solutions. DRX analyses confirmed the formation of pure materials and solid solutions in cubic phase. The micrographs obtained by TEM revealed the formation of nanospheres of selenides and sulfoselenides with wide size distribution. The materials were also characterized by EDX, DRS, SEM and  $N_2$  adsorption. All samples were photoactive for  $H_2$  production. Parameters such as pH and concentration of the sacrificial reactant (lactic acid) were studied to improve  $H_2$  production. The results confirmed that the use of natural seawater, abundant in electrolytes, is viable for hydrogen production, with an increase of 16% in hydrogen production compared to deionized water when the quaternary sample with excess of zinc (CdZnSSe8) is used. Besides, the insertion of zinc and sulfur in the CdSe and CdTe sphalerite matrix as well as the presence of zinc segregated phases contributed to improve the photocatalytic activity and the stability of the photocatalysts in aqueous medium. Among all photocatalysts tested, the quaternary sample with the highest zinc content on the surface (CdZnSSe8,) was the one with the highest activity in hydrogen production ( $395.1 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ ) followed by samples ZnSTe ( $378.85 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ ) and CdZnSTe1 ( $374.7 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ ).

Keywords: Hydrogen production, photocatalysis, metal chalcogenides, natural seawater, visible light.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diferentes fontes primárias e processos de produção de hidrogênio (SOUZA, 2009).....	17
Figura 2: Representação esquemática da decomposição fotocatalítica da água sobre uma partícula de semicondutor associada à nanopartícula de metal (MELO e SILVA, 2011a). .....	24
Figura 3 - Número de publicações por ano de 1997 a julho de 2020 referente a trabalhos que utilizam água do mar natural para produzir hidrogênio (Web of Science). .....	33
Figura 4 - Representação esquemática das reações fotocatalíticas: a) Decomposição da água, b) Oxidação da biomassa, c) Reforma foto-induzida de biomassa (MELO e SILVA, 2011b). .....	39
Figura 5 - Fórmula estrutural dos isômeros puros e da mistura racêmica do ácido láctico. ....	39
Figura 6 - Ciclo de vida do ácido láctico produzido a partir da cana-de-açúcar (LUNELLI, 2015). .....	40
Figura 7: Estruturas cristalinas do CdSe. ....	42
Figura 8: Estruturas do ZnS: Wurtzita (hexagonal) e Blenda de Zinco (cúbica). .....	44
Figura 9 - Primeira etapa da síntese: redução do selênio. A) Selenito, B) Início da redução, C) Seleneto. ....	54
Figura 10 - Fluxograma da síntese do CdSe pelo método de coprecipitação em meio aquoso. ....	55
Figura 11 - Selenetos e sulfoselenetos obtidos pelo método de coprecipitação em meio aquoso. ....	57
Figura 12 - Primeira etapa da síntese: redução de telúrio. A) Te e B) $Te^{2-}$ . ....	58
Figura 13 - Teluretos e sulfoteluretos obtidos pelo método de coprecipitação em meio aquoso. ....	60
Figura 14 - Mistura confinada no reator sob irradiação visível. ....	67
Figura 15 - Difrátogramas de raios X dos selenetos comparadas aos padrões ICSD do CdSe e ZnSe cúbicos.....	71
Figura 16 - Difrátogramas das amostras CdZnSe1 e CdZnSe8 comparadas aos padrões ICSD das fases segregadas.....	72
Figura 17 - Difrátogramas dos sulfoselenetos e padrões ICSD; fases segregadas nas amostras: a) $Zn_6(OH)_8Cl_2.H_2O$ (ICSD #34904); b) $\gamma$ -Se (ICSD #40016); c) $\epsilon$ -Zn(OH) <sub>2</sub> (ICSD #50447); d) $\gamma$ -Zn(OH) <sub>2</sub> (ICSD #15008); e) $\beta$ -Se (ICSD #280666); f) Zn(OH)Cl (ICSD #15900). ....	73
Figura 18 - Pico (111) do CdSe com ajuste gaussiano. ....	75
Figura 19 - Espectros UV-Vis das amostras CdSe, CdZnSe,1 e CdZnSe8 e Eg pelo método geométrico (inserido).....	78

Figura 20 - Espectro UV-Vis do ZnSe e Eg pelo método geométrico (inserido).....	81
Figura 21 - Espectros UV-Vis dos sulfoselenetos CdSSe, CdZnSSe1, CdZnSSe8 e Eg do CdSSe pelo método geométrico (inserido).....	81
Figura 22 - Espectro UV-Vis do ZnSSe e Eg pelo método geométrico (inserido). ....	82
Figura 23 - Imagens MEV das amostras de selenetos e sulfoselenetos. ....	86
Figura 24 - Imagens MET, histograma e SAED das amostras de selenetos.....	87
Figura 25 - Imagens MET dos sulfoselenetos e histograma do CdSSe. ....	89
Figura 26 - Estudo da química de superfície pelo método de adsorção em água do mar natural para a amostra CdSe. ....	93
Figura 27 - Estudo da química de superfície pelo método de adsorção em água do mar natural para a amostra CdSSe, CdZnSe8 e CdZnSSe8. ....	95
Figura 28: Produção de H <sub>2</sub> da amostra CdSe em diferentes concentrações de ácido láctico em água do mar e pH 3. ....	96
Figura 29: Curva cinética de produção de H <sub>2</sub> em função do tempo de irradiação para as amostras de selenetos.....	96
Figura 30 - Curva cinética de produção de H <sub>2</sub> em função do tempo de irradiação para as amostras de sulfoselenetos. ....	97
Figura 31 - Taxa de produção de H <sub>2</sub> das amostras de selenetos e sulfoselenetos usando água do mar e da amostra CdZnSSe8 usando água deionizada em ácido láctico. ....	99
Figura 32 - Teste de estabilidade do CdSe e CdZnSSe8.....	100
Figura 33 - DRX das amostras de teluretos comparadas aos padrões ICSD; outras fases segregadas nas amostras: a) $\gamma$ -Zn(OH) <sub>2</sub> (ICSD #15008); ; b) $\epsilon$ -Zn(OH) <sub>2</sub> (ICSD #50447); ....	102
Figura 34 - DRX das amostras de sulfoteluretos comparadas aos padrões do ICSD e ao Te metálico usado como reagente. ....	104
Figura 35 - Imagens de MEV das amostras de teluretos e sulfoteluretos. ....	108
Figura 36 - Estudo da química de superfície pelo método de adsorção em água do mar natural para a amostra CdTe ....	109
Figura 37 - Curva cinética de produção de H <sub>2</sub> em função do tempo de irradiação para as amostras de teluretos. ....	110
Figura 38 - Curva cinética de produção de H <sub>2</sub> em função do tempo de irradiação para as amostras de sulfoteluretos.....	111
Figura 39 - Taxa de produção de H <sub>2</sub> das amostras de teluretos e sulfoteluretos usando água do mar e da amostra CdZnSTe1 usando água deionizada em ácido láctico. ...	112

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Abundância média dos elementos químicos presentes em água do mar..	27
Tabela 2: Concentração média dos principais íons em água do mar em ‰ (g Kg <sup>-1</sup> ).	29
Tabela 3: Resultados da produção de H <sub>2</sub> e da lixiviação de cádmio das amostras A, B e C em diferentes condições experimentais (BASTOS <i>et al.</i> , 2015).	35
Tabela 4 - Reagentes utilizados na síntese dos fotocatalisadores.....	51
Tabela 5 - Reagentes utilizados nas reações fotocatalíticas.....	51
Tabela 6 - Amostras sintetizadas e suas proporções relativas mol:mol. ....	53
Tabela 7 - Quantidades de reagentes, em mmol, usados na síntese dos selenetos e sulfoselenetos. ....	56
Tabela 8 - Quantidades de reagentes, em mmol, usados na síntese dos teluretos e sulfoteluretos.....	59
Tabela 9 - Condições do método cromatográfico para análise de hidrogênio.....	68
Tabela 10 - Composição Elementar dos selenetos e sulfoselenetos (%m/m) obtida por EDX: (a) bulk e (b) superfície. ....	75
Tabela 11 – Fórmula mínima estimada a partir dos dados de EDX do bulk e fórmula compatível com soluções sólidas dos tipo Cd <sub>(1-x)</sub> Zn <sub>x</sub> S <sub>y</sub> Se <sub>(1-y)</sub> .....	77
Tabela 12 - Energias de band gap do bulk (E <sub>gbulk</sub> ) e das nanopartículas (E <sub>gnano</sub> ) obtidas pelo método geométrico e diâmetro das nanopartículas (D <sub>nano</sub> ) obtidos pela Equação de Brus.....	84
Tabela 13 - Propriedades texturais dos selenetos e sulfoselenetos determinadas pelo método BET. ....	90
Tabela 14 - Salinidade, pH e concentração dos principais componentes na água no mar.....	91
Tabela 15 - Composição Elementar por EDX dos teluretos e sulfotelureto em %m/m: a) bulk; b) superfície.....	105
Tabela 16 - Fórmula mínima calculada a partir dos dados de EDX do bulk e fórmula compatível com soluções sólidas dos tipo Cd <sub>(1-x)</sub> Zn <sub>x</sub> S <sub>y</sub> Te <sub>(1-y)</sub> .....	107
Tabela 17: Produção de H <sub>2</sub> obtida em diferentes trabalhos usando água do mar natural ou simulada sob irradiação de luz visível. ....	114

## LISTA DE SIGLAS OU ABREVIATURAS

<b>SIGLA, SÍMBOLOS OU ABREVIÇÃO</b>	<b>SIGNIFICADO</b>
BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
D	Diâmetro Médio de Cristalito
d	Distância Interplanar
DRS	Espectroscopia de Reflectância Difusa
DRX	Difratometria de Raios X
e <sup>-</sup>	Elétron
EDX	Espectroscopia de energia dispersiva de Raios X
E <sub>g</sub>	Energia de Band Gap
EPH	Eletrodo Padrão de Hidrogênio
eV	Elétron Volts
G	Energia Livre de Gibbs
h <sup>+</sup>	Lacuna
I	Intensidade de Absorção
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
pHzpc	pH no Ponto de Carga Zero
QDs	Quantum Dots
SAED	Difração de Elétrons de Área Seleccionada
UV-Vis	Ultravioleta-Visível
W	Watts
β	Largura a Meia Altura
λ	Comprimento de Onda

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1– CONSIDERAÇÕES INICIAIS .....</b>	<b>14</b>
1.1 INTRODUÇÃO .....	15
<b>CAPÍTULO 2 – OBJETIVOS.....</b>	<b>20</b>
2.1 OBJETIVO GERAL .....	21
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	21
<b>CAPÍTULO 3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>22</b>
3.1 FOTÓLISE DA ÁGUA .....	23
3.2 ÁGUA DO MAR .....	26
3.2.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA E SALINIDADE .....	26
3.2.2 PRESENÇA DE MATERIAL PARTICULADO.....	31
3.2.3 PRODUÇÃO FOTOCATALÍTICA DE HIDROGÊNIO .....	33
3.3 REFORMA FOTOCATALÍTICA DE DERIVADOS DE BIOMASSA.....	37
3.4 CALCOGENETOS METÁLICOS.....	41
3.4.1 CdS, CdSe, CdTe .....	41
3.4.2 SOLUÇÕES SÓLIDAS DO TIPO $Cd_{(1-x)}Zn_xE$ (E = Se, SSe, Te e STe).....	43
3.5 MÉTODO DE COPRECIPITAÇÃO EM MEIO AQUOSO E REDUÇÃO DE Se e Te.....	46
<b>CAPÍTULO 4 - EXPERIMENTAL.....</b>	<b>49</b>
4.1 METODOLOGIA.....	50
4.1.1 INSTRUMENTAÇÃO E ANÁLISES .....	50
4.1.2 REAGENTES .....	51
4.1.3 SÍNTESE DE CALCOGENETOS METÁLICOS PELO MÉTODO DE COPRECIPITAÇÃO .....	52
4.1.3.1 Síntese dos Selenetos e Sulfoselenetos .....	53
4.1.3.2 Síntese dos Teluretos e Sulfoteluretos .....	58
4.2 FOTODEPOSIÇÃO DE PLATINA (Pt).....	61
4.3 ANÁLISE DA ÁGUA DO MAR.....	61
4.4 PONTO DE CARGA ZERO ( $pH_{ZPC}$ ) .....	62
4.5 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	62
4.5.1 ESPECTROSCOPIA DE REFLETÂNCIA DIFUSA (DRS).....	62
4.5.2 ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR ENERGIA DISPERSIVA (EDX) .....	63
4.5.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E DE TRANSMISSÃO (TEM) .....	63
4.5.4 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX) .....	65
4.5.5 ADSORÇÃO DE $N_2$ PELO MÉTODO BET .....	66
4.6 TESTE FOTOCATALÍTICO.....	66
<b>CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>69</b>
5.1 SELENETOS E SULFOSELENETOS .....	70
5.1.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX) .....	70
5.1.2 ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR ENERGIA DISPERSIVA (EDX) .....	75
5.1.3 ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA - DRS .....	78

5.1.4	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) .....	85
5.1.5	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET) .....	87
5.1.6	ADSORÇÃO DE N <sub>2</sub> (MÉTODO BET) .....	90
5.1.7	ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA .....	91
5.1.7.1	<b>Análise da água do mar</b> .....	91
5.1.7.2	<b>Ponto de Carga Zero</b> .....	92
5.1.7.3	<b>Produção de H<sub>2</sub></b> .....	95
5.2	<b>TELURETOS E SULFOTELURETOS</b> .....	<b>100</b>
5.2.1	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX) .....	101
5.2.2	ESPECTRIMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR ENERGIA DISPERSIVA (EDX) .....	105
5.2.3	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) .....	107
5.2.4	ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA .....	109
	<b>CAPÍTULO 6 – CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	<b>115</b>
6.1	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	<b>116</b>
	<b>CAPÍTULO 7 - INDICADORES GERADOS</b> .....	<b>118</b>
	<b>CAPÍTULO 8 – PERSPECTIVAS FUTURAS</b> .....	<b>121</b>
8.1	<b>PERSPECTIVAS FUTURAS</b> .....	<b>122</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>123</b>
	<b>APÊNDICE</b> .....	<b>134</b>

# **CAPÍTULO 1– CONSIDERAÇÕES INICIAIS**

## 1.1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento e evolução da humanidade desde o início estão relacionados à energia, como a descoberta do fogo que possibilitou, dentre outras coisas, maior interação entre as pessoas ao redor das fogueiras. Passados os anos, a demanda por energia no mundo aumentou substancialmente devido ao crescimento da população e a evolução tecnológica. É importante notar que a população aumentou em 2 bilhões apenas em uma geração e grande contribuição para esse aumento foi dada pelos países em desenvolvimento. Há indicações de que as reservas energéticas se esgotarão em 2300 devido à crescente demanda (KANNAN e VAKEESAN, 2016). Por isso, a prevenção de uma crise energética é uma das questões mais abordadas do século 21.

Energia e Sustentabilidade foi o tema central do 4º Encontro Preparatório do Fórum Mundial de Ciências 2013 (*Science for a Global Development*) onde foi ratificado que o crescimento atual da demanda energética é significativo e não poderá ser suprido apenas pelas atuais fontes, em especial os combustíveis fósseis (petróleo, carvão e gás natural) que representam atualmente mais de 81% da matriz energética mundial e que nos próximos 40 anos essa demanda pode atingir cerca de 40-45 TW (4º ENCONTRO..., 2012). Neste cenário, a sustentabilidade ambiental requer cada vez mais um aumento da participação de fontes de energia limpas e renováveis. A queima de petróleo, carvão e gás natural têm contribuído fortemente com o crescimento das concentrações de dióxido de carbono na atmosfera refletindo de forma danosa no clima do planeta. Por isso, muitos dos problemas ambientais dependem diretamente da forma como a energia é produzida e/ou usada (FANTAZZINI *et al.*, 2011).

Segundo Souza, especialistas afirmam que a produção global de petróleo deve atingir seu pico entre 2020-2030, ou seja, metade das reservas recuperáveis de petróleo já terá sido processada (SOUZA, 2009). Quando isso ocorrer, caso a sociedade não esteja preparada, deverá recorrer a combustíveis ainda mais impuros, como o óleo pesado, carvão e a areia de alcatrão, o que representaria um aumento nas emissões de CO<sub>2</sub> e conseqüente agravamento do efeito estufa. Neste cenário, a sustentabilidade ambiental requer que as fontes sejam limpas e de baixo custo. Estes

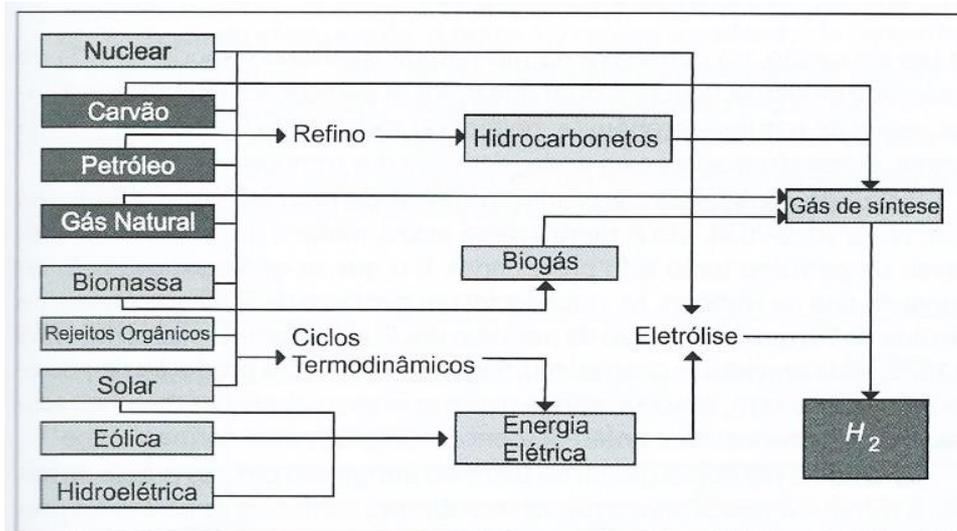
dados reforçam a necessidade de incremento da produção de energia através de outras fontes, como: biomassa, fissão e fusão nuclear, hidroelétrica, geotérmica, eólica e, especialmente, solar.

As limitações de recursos de origem fóssil e as consequências resultantes de alterações climáticas e ambientais globais proporcionaram oportunidades adequadas para a competitividade da energia solar frente a energias de combustíveis fósseis, especialmente em regiões com alto potencial desta energia renovável (BAHRAMI e ABBASZADEH, 2016). A luz solar, composta por cerca de 43% de luz visível, é o agente mais promissor a ser utilizado como fonte de energia, pois sabe-se que a Terra recebe em sua superfície  $3 \times 10^{24}$  J por ano e que a demanda humana é cerca de  $3 \times 10^{20}$  J/ano, o que corresponde a 0,01% do total de energia solar que atinge a superfície da terra. A reação fotossintética nas plantas verdes fixa apenas cerca de 0,1% da energia solar como energia química (MAEDA e DOMEN, 2007). Isso torna evidente que o desenvolvimento de sistemas fotovoltaicos e fotossintéticos capazes de converter apenas uma pequena parte da energia solar que incide na superfície do planeta em energia elétrica ou química seria suficiente para atender toda a demanda energética da vida moderna.

Devido a vários fatores, o hidrogênio é apontado como o mais promissor vetor energético do futuro e vem cada vez mais sendo foco de pesquisas visando melhorar o desempenho de produção com redução de custos e de forma sustentável (GUO *et al.*, 2019; LIU *et al.*, 2019; CHEN *et al.*, 2019; DAWOOD *et al.*, 2020). Hidrogênio é o elemento mais abundante do universo (75% de sua massa), estando presente em 70% da superfície do planeta, seja na forma de água ou compostos orgânicos. Além disso, apresenta flexibilidade de produção, podendo ser obtido a partir de diferentes matérias-primas e processos de produção (Figura 1) além de não ser tóxico e nem poluente. O hidrogênio, segundo previsões do Departamento de Energia dos Estados Unidos, deverá contribuir com cerca de 8-10% do mercado total de energia até 2025 e em 2050 deve atingir 35% (FANTAZZINI *et al.*, 2011). Atualmente, mais de 50 milhões de toneladas de hidrogênio é produzido em todo o mundo por ano. No entanto,

um valor estimado de 95% ou mais é a partir de combustíveis fósseis (ZHANG *et al.*, 2016).

Figura 1 - Diferentes fontes primárias e processos de produção de hidrogênio (SOUZA, 2009).



Conforme esquematizado na Figura 1, hidrogênio pode ser produzido a partir de diferentes fontes primárias e processos de produção (SOUZA, 2009; CONTE *et al.*, 2001). Como pode ser observado, as energias nuclear ou derivadas de fontes renováveis, como a energia hidroelétrica, solar ou eólica podem ser usadas para produzir hidrogênio através da eletrólise. Devido ao alto custo e tecnologia ainda incipiente, a eletrólise da água responde por apenas 4% da capacidade mundial de produção de H<sub>2</sub> (SOUZA, 2009).

Os combustíveis fósseis ainda representam a principal matéria-prima para a produção de hidrogênio, sendo o gás natural responsável por 48% da produção mundial, petróleo por 30% e carvão por 18%. O gás natural, devido ao seu maior conteúdo relativo de hidrogênio e reservas naturais excedentes ao petróleo, é, entre os combustíveis fósseis, o mais conveniente para a produção de H<sub>2</sub>. A reforma catalítica do metano com vapor d'água é o processo mais utilizado industrialmente, porém, dispendioso do ponto de vista energético, pois a reação é altamente endotérmica, requerendo altas temperaturas (> 800°C), além de provocar grandes emissões de CO<sub>2</sub> (cerca de 0,35 a 0,42 m<sup>3</sup> de CO<sub>2</sub> por m<sup>3</sup> de H<sub>2</sub> produzido) (SOUZA, 2009; BALAT e BALAT, 2009).

Entre as fontes renováveis, a biomassa tem ganhado destaque por ser usada diretamente para a produção de hidrogênio a partir de processos de gaseificação ou reforma, ou para a geração de eletricidade utilizada na eletrólise da água. O uso da biomassa como recurso energético garante vantagens, como ser a única fonte renovável de material carbonáceo e poder reduzir ou mesmo suprimir as emissões de CO<sub>2</sub>, já que consome CO<sub>2</sub> durante o crescimento.

Diferentemente dos combustíveis fósseis e da biomassa, o hidrogênio, assim como a eletricidade, não é uma fonte primária de energia, pois não existe livremente na natureza. O hidrogênio é uma fonte secundária ou portador de energia, e, como tal, alarga substancialmente o campo de utilização de energias renováveis. No momento, um dos grandes desafios para a consolidação da economia de hidrogênio é o desenvolvimento de tecnologias capazes de armazenar esse combustível de forma segura e acessível. O hidrogênio pode ser armazenado como gás, comprimido em tanques altamente pressurizados; como líquido, em tanques criogênicos; e como sólido, na forma de hidretos metálicos ou em materiais nanoestruturados (SILVA *et al.*, 2017; RUSMAN e DAHARI, 2016).

Os sistemas de armazenamento na forma de gás e líquido são pouco atrativos para aplicações em veículos devido à ocupação de grandes volumes e necessidade de resfriamento a 20 K, para o estado gasoso e líquido, respectivamente. Das tecnologias alternativas de armazenamento de hidrogênio existentes, o armazenamento no estado sólido tem despertado grande interesse em grupos de pesquisa ao redor do mundo, uma vez que o hidrogênio pode ser potencialmente armazenado em sua forma original a temperatura ambiente por adsorção em materiais nanoestruturados ou por absorção na formação de hidretos a baixa temperatura e pressão moderada (SILVA *et al.*, 2017; RUSMAN e DAHARI, 2016).

O hidrogênio constitui um excelente vetor energético de suprimentos contínuos para a sociedade. Porém, outra grande barreira para o desenvolvimento de sua economia são os altos custos de produção e a ainda utilização de fontes não renováveis no processo de produção. Neste cenário, sistemas fotocatalíticos utilizando água e luz solar para gerar hidrogênio a partir da fotoclivagem da molécula de água apresentam-se como um processo promissor a base de fonte de energia renovável que pode se somar a outras estratégias para solucionar questões globais de sustentabilidade (MELO e SILVA, 2011a; ZHANG *et al.*, 2015; WANG *et al.*, 2016).

Vários estudos apontam que o hidrogênio pode ser produzido em condições ambientes de temperatura e pressão através de um processo de baixo custo, eficiente e ecologicamente correto (ZHA *et al.*, 2016; BASHIRI *et al.*, 2016; WANG *et al.*, 2019, LIU *et al.*, 2019). Este processo baseia-se nas células fotossintéticas que trabalham com dois sistemas redox. Em uma etapa tem-se a reação de oxidação das espécies químicas presentes no meio pelas lacunas foto geradas no eletrodo semicondutor, após excitação por luz. A outra, trata-se da redução de espécies químicas em contato com elétrons foto gerados que migram para o contraeletrodo da célula fotossintética. Na produção fotocatalítica de hidrogênio a partir de uma solução aquosa de glicerol (derivado de biomassa), por exemplo, este é oxidado a dióxido de carbono e água no fotoanodo (o semicondutor) e a água é reduzida a hidrogênio no fotocátodo (contraeletrodo, geralmente, nanopartículas de metais ou de óxidos metálicos aderidas à superfície do semicondutor), tendo como produtos da reação global hidrogênio e dióxido de carbono, semelhante a uma reação de reforma (MELO e SILVA, 2011a; BASTOS *et al.*, 2015)

Neste processo, o uso de eletrólito facilita o transporte de cargas em solução. Alguns estudos já demonstraram que o uso de solução contendo cloreto de sódio melhora a produção fotocatalítica de hidrogênio (BASTOS *et al.*, 2015; JI *et al.*, 2007; NAM *et al.*, 2010; NIU *et al.*, 2016). Neste contexto, por conter uma grande quantidade de íons dissolvidos (cerca de 56% de  $\text{Cl}^-$  e 28% de  $\text{Na}^+$ ), a água do mar é apropriada para uso em sistemas fotocatalíticos para a produção de hidrogênio.

Nesse contexto, a presente tese tem como foco apresentar e discutir os resultados de síntese, caracterização e atividade fotocatalítica na produção de hidrogênio de fotocatalisadores de banda estreita (aptos a absorver luz visível que corresponde a 43% da luz solar) a base de nanopartículas de calcogenetos metálicos puros e soluções sólidas do tipo  $\text{Cd}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{E}$  (E = Se, SSe, Te e STe,  $0 \leq x \leq 1$ ), usando água do mar natural e ácido láctico (derivado de biomassa) como reagente de sacrifício sob irradiação de luz visível.

## **CAPÍTULO 2 – OBJETIVOS**

## 2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver, caracterizar e avaliar fotocatalisadores de banda estreita a base de nanopartículas de calcogenetos metálicos puros e soluções sólidas do tipo  $Cd_{(1-x)}Zn_xE$  (E= Se, SeS, Te, TeS e  $0 \leq x \leq 1$ ) capazes de conduzir a reação de fotólise da água do mar para geração de hidrogênio com alta eficiência, com aproveitamento de uma ampla faixa do espectro visível e que apresentem estabilidade à fotocorrosão.

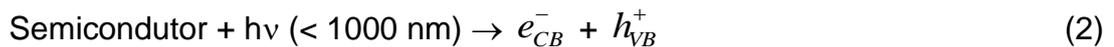
## 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Substituir cádmio por zinco na estrutura de CdSe, CdSSe, CdTe e CdSTe;
2. Analisar a influência da incorporação de zinco nas propriedades estruturais, texturais, morfológicas e espectroscópicas dos selenetos, sulfoselenetos, teluretos e sulfoteluretos;
3. Avaliar a influência de S e Zn nos grupos funcionais da superfície dos materiais;
4. Aumentar a estabilidade e fotoatividade dos fotocatalisadores em meio aquoso;
5. Avaliar o pH ideal para máxima produção de hidrogênio através do estudo da química de superfície pelo método de adsorção em água do mar natural
6. Propor um mecanismo fotoeletroquímico para a geração de hidrogênio, fotooxidação do reagente de sacrifício e regeneração dos sítios ativos na superfície do fotocatalisador;
7. Avaliar a produção de hidrogênio usando água do mar natural e água deionizada;
8. Avaliar a melhor concentração do reagente de sacrifício para a máxima produção de hidrogênio;
9. Avaliar a atividade fotocatalítica dos diferentes fotocatalisadores para geração de hidrogênio nas melhores condições reacionais usando solução de ácido láctico em água do mar natural sob irradiação de luz visível usando um simulador de luz solar.

## **CAPÍTULO 3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### 3.1 FOTÓLISE DA ÁGUA

A reação para produzir hidrogênio e oxigênio a partir da decomposição da molécula de água (equação 1) é não espontânea ( $\Delta G > 0$ ) e para que esta reação ocorra na superfície de um semicondutor (equações 2-5), é necessário que o limiar da banda de condução do semicondutor esteja posicionado em potenciais mais negativos que o potencial de redução do íon  $H^+$  a  $H_2$  ( $E^0 = 0$  V vs EPH em pH 0), enquanto que o limiar da banda de valência deve estar posicionado em potenciais mais positivos (considerando-se o potencial de redução) que aquele de oxidação de  $H_2O$  a  $O_2$  ( $E^0 = 1,23$  V vs EPH).



A reação global é:



As equações de 2 a 4 representam os seguintes processos na reação de decomposição da água em presença de um fotocatalisador:

(2) Ao absorver luz com comprimento de onda menor que 1000 nm, o semicondutor é excitado, gerando o par elétron-lacuna ( $e_{CB}^- + h_{VB}^+$ );

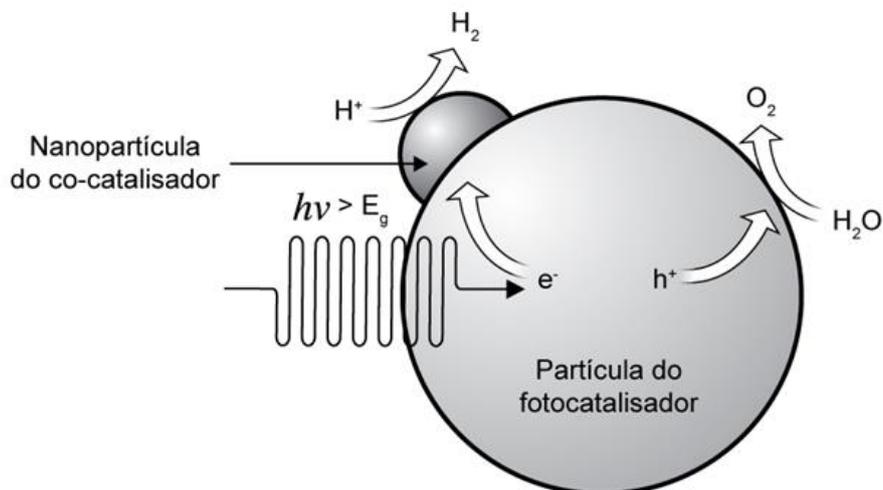
(3) Na superfície do semicondutor, a lacuna fotogerada na banda de valência ( $h_{VB}^+$ ) é um receptor de elétron proveniente da molécula de água;

(4) Os elétrons migram para a banda de condução ( $e_{CB}^-$ ) e, em seguida, para a superfície de nanopartículas de metal (neste caso a Pt) aderidas ao semicondutor, evitando, assim, a recombinação de cargas, e auxiliam na redução de íons  $H^+$  a  $H_2$ .

A reação global é desfavorável termodinamicamente ( $\Delta G^\circ = +238 \text{ kJ mol}^{-1}$  e  $E^\circ_{\text{redox}} = -1,23 \text{ V}$ ), porém pode ser conduzida por um semicondutor com potenciais de banda adequados e incidência de luz com comprimento de onda menor que 1000 nm (ou seja, 1,23 eV corresponde à energia de fótons na faixa do infravermelho próximo) que é a energia requerida para a decomposição da água. Sendo assim, fótons com energia necessária para a fotodecomposição da água em hidrogênio e oxigênio estão presentes na radiação solar (MELO e SILVA, 2011a).

No processo de geração de portadores de carga ( $e_{CB}^-$  e  $h_{VB}^+$ ) é possível a ocorrência de recombinação destas, o que dificulta a produção fotocatalítica de hidrogênio. Estes portadores de cargas são instáveis e sua recombinação pode ocorrer rapidamente. Para tentar minimizar este problema, nanopartículas de metais são aderidas à superfície do semicondutor, agindo como um aprisionador de elétrons e, simultaneamente, como cocatalisador (Figura 2). Neste caso, o semicondutor é o anodo e o cocatalisador é o catodo.

Figura 2: Representação esquemática da decomposição fotocatalítica da água sobre uma partícula de semicondutor associada à nanopartícula de metal (MELO e SILVA, 2011a).



A presença do cocatalisador é muito importante nas reações fotocatalíticas, pois:

- Evita recombinação de cargas devido à migração dos elétrons fotoexcitados do semicondutor para o metal até alinhamento dos níveis de Fermi e, então, a barreira de Schottky formada na interface semicondutor/metal age como uma armadilha eletrônica impedindo a recombinação do par elétron-lacuna, o que aumenta a fotoeficiência da reação fotocatalítica;
- Serve como sítio ativo para a produção de  $H_2$ , onde os elétrons aprisionados são transferidos para os prótons ( $H^+$  que podem ser resultantes de reações de hidrólise de superfície de óxidos e sulfetos semicondutores, em pH 7) para produzir  $H_2$ .

Pelo exposto, fica claro que a atividade fotocatalítica é fortemente dependente do tipo de metal depositado na superfície do semicondutor. Além da presença do metal nobre (cocatalisador) para evitar a recombinação das cargas fotogeradas, reagentes de sacrifício podem também ser adicionados ao meio reacional minimizando tal problema. Reagentes de sacrifício são doadores de elétrons tais como: metanol,  $Na_2S$ ,  $Na_2SO_3$ , EDTA. Essas espécies reagem irreversivelmente com as lacunas fotogeradas na banda de valência do fotocatalisador, contribuindo para aumentar o tempo de meia-vida dos elétrons na banda de condução e permitir o uso de semicondutores de banda estreita, instáveis em meio aquoso. Deste modo, o uso de um reagente de sacrifício melhora a eficiência na geração de hidrogênio, e um potencial reagente de sacrifício ambientalmente benigno é o glicerol derivado de biomassa (SUIB, 2013).

Aliada a estes reagentes, o uso de uma solução eletrolítica que contenha íons  $Na^+$  e  $Cl^-$  pode facilitar a mobilidade das cargas no meio promovendo uma melhora na evolução de hidrogênio. Por essa razão, a água do mar, abundante e rica em sais dissolvidos, é uma alternativa importante na busca de soluções energéticas para o futuro.

## 3.2 ÁGUA DO MAR

### 3.2.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA E SALINIDADE

A água cobre mais de 70% da superfície terrestre e é imprescindível para toda a vida no planeta. É a substância mais abundante da natureza, ocorrendo nos rios, lagos, oceanos, mares e nas calotas polares. Quase toda a água da Terra (97,2%) está no oceano, sendo esta um bem mineral e uma fonte sustentável de elementos economicamente importantes, como por exemplo, Cl, Na, Mg, K, Br, Sr e B (BROWN *et al.*, 2005). A vasta camada de água salgada que cobre a maior parte do planeta está conectada, e, geralmente, possui composição constante. Em muitos países, a água do mar constitui a principal fonte de sal para consumo humano, como é o caso do Brasil, que extrai todo seu sal de cozinha (NaCl) a partir da evaporação da água do mar proveniente das salinas do Nordeste e do Rio de Janeiro (GOMES e CLAVICO, 2005).

Em termos de reservas mundiais, a oferta de sal é considerada ilimitada. A quantidade de sais dissolvidos nos oceanos é praticamente inesgotável. Muitas nações costeiras produzem comercialmente sal marinho e cerca de 60 países ainda o fazem, seja por processos industriais ou por evaporação solar. Cerca de 40 milhões de toneladas de sódio são extraídas da água do mar anualmente em todo o mundo, alguns para consumo, mas a maior parte para a fabricação de produtos químicos. Hidróxido de magnésio é precipitado quimicamente da água do mar e usado para produzir cerca de 600 mil toneladas de magnésio e seus compostos anualmente. Bromo é liberado por eletrólise como um gás e depois condensado e sua produção é de cerca de 30 mil toneladas (SUCKOW *et al.*, 1995).

A água do mar é uma solução aquosa e a lista de elementos presentes em sua composição é muito extensa. Entretanto, a maioria está presente apenas em concentrações muito baixas, mas o volume total de água do mar é tão grande que estes elementos existem em toneladas. Esforços para extrair elementos valiosos como ouro e urânio são realizados, mas até então nenhuma técnica se mostrou economicamente viável (SUCKOW *et al.*, 1995). Dos 92 elementos naturais, a maioria foi medida ou detectada na água do mar, e o restante é provavelmente mais sensível às técnicas analíticas disponíveis, por isso não foram detectados. Os elementos até

então determinados apresentam uma vasta gama de concentrações, como pode ser visto na Tabela 1 (SUCKOW *et al.*, 1995).

Tabela 1: Abundância média dos elementos químicos presentes em água do mar.

Elemento		Concentração (mgL <sup>-1</sup> , ppm)	Prováveis Compostos dissolvidos	Montante Total nos Oceanos (Toneladas)
Cloro	Cl	1,95 x 10 <sup>4</sup>	Cl <sup>-</sup>	2,57 x 10 <sup>16</sup>
Sódio	Na	1,077 x 10 <sup>4</sup>	Na <sup>+</sup>	1,42 x 10 <sup>16</sup>
Magnésio	Mg	1,290 x 10 <sup>3</sup>	Mg <sup>2+</sup> , MgSO <sub>4</sub> , MgCO <sub>3</sub>	1,71 x 10 <sup>15</sup>
Enxofre	S	9,05 x 10 <sup>2</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NaSO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1,2 x 10 <sup>15</sup>
Cálcio	Ca	4,12 x 10 <sup>2</sup>	Ca <sup>2+</sup>	5,45 x 10 <sup>14</sup>
Potássio	K	3,80 x 10 <sup>2</sup>	K <sup>+</sup>	5,02 x 10 <sup>14</sup>
Bromo	Br	67	Br <sup>-</sup>	8,86 x 10 <sup>13</sup>
Carbono	C	28	HCO <sub>3</sub> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , gás CO <sub>2</sub>	3,7 x 10 <sup>13</sup>
Nitrogênio	N	11,5	Gás N <sub>2</sub> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1,5 x 10 <sup>13</sup>
Estrôncio	Sr	8	Sr <sup>2+</sup>	1,06 x 10 <sup>13</sup>
Oxigênio	O	6	Gás O <sub>2</sub>	7,93 x 10 <sup>12</sup>
Boro	B	4,4	B(OH) <sub>3</sub> , B(OH) <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> BO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	5,82 x 10 <sup>12</sup>
Silício	Si	2	Si(OH) <sub>4</sub>	2,64 x 10 <sup>12</sup>
Flúor	F	1,3	F <sup>-</sup> , MgF <sup>+</sup>	1,72 x 10 <sup>12</sup>
Argônio	Ar	0,43	Gás Ar	5,68 x 10 <sup>11</sup>
Lítio	Li	0,18	Li <sup>+</sup>	2,38 x 10 <sup>11</sup>
Rubídio	Rb	0,12	Rb <sup>+</sup>	1,59 x 10 <sup>11</sup>
Fósforo	P	6 x 10 <sup>-2</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	7,93 x 10 <sup>10</sup>
Iodo	I	6 x 10 <sup>-2</sup>	IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , I <sup>-</sup>	7,93 x 10 <sup>10</sup>
Bário	Ba	2 x 10 <sup>-2</sup>	Ba <sup>2+</sup>	2,64 x 10 <sup>10</sup>
Molibdênio	Mo	1 x 10 <sup>-2</sup>	MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1,32 x 10 <sup>10</sup>
Urânio	U	3,2 x 10 <sup>-3</sup>	UO <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>4-</sup>	4,23 x 10 <sup>9</sup>
Vanádio	V	2 x 10 <sup>-3</sup>	H <sub>2</sub> VO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , HVO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2,64 x 10 <sup>9</sup>
Arsênio	As	2 x 10 <sup>-3</sup>	HAsO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , H <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	2,64 x 10 <sup>9</sup>
Titânio	Ti	1 x 10 <sup>-3</sup>	Ti(OH) <sub>4</sub>	1,32 x 10 <sup>9</sup>
Zinco	Zn	5 x 10 <sup>-4</sup>	ZnOH <sup>+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , ZnCO <sub>3</sub>	6,61 x 10 <sup>8</sup>
Níquel	Ni	4,8 x 10 <sup>-4</sup>	Ni <sup>2+</sup> , NiCO <sub>3</sub> , NiCl <sup>+</sup>	6,35 x 10 <sup>8</sup>
Alumínio	Al	4 x 10 <sup>-4</sup>	Al(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	5,29 x 10 <sup>8</sup>
Césio	Cs	4 x 10 <sup>-4</sup>	Cs <sup>+</sup>	5,29 x 10 <sup>8</sup>
Cromo	Cr	3 x 10 <sup>-4</sup>	Cr(OH) <sub>3</sub> , CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NaCrO <sub>4</sub>	3,97 x 10 <sup>8</sup>
Antimônio	Sb	2 x 10 <sup>-4</sup>	Sb(OH) <sub>6</sub>	2,64 x 10 <sup>8</sup>
Krypton	Kr	2 x 10 <sup>-4</sup>	Gás Kr	2,64 x 10 <sup>8</sup>
Selênio	Se	2 x 10 <sup>-4</sup>	SeO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , SeO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2,64 x 10 <sup>8</sup>
Neônio	Ne	1,2 x 10 <sup>-4</sup>	Gás Ne	1,59 x 10 <sup>8</sup>
Cádmio	Cd	1 x 10 <sup>-4</sup>	CdCl <sub>2</sub>	1,32 x 10 <sup>8</sup>
Cobre	Cu	1 x 10 <sup>-4</sup>	CuCO <sub>3</sub> , Cu(OH) <sup>+</sup> , Cu <sup>2+</sup>	1,32 x 10 <sup>8</sup>
Tungstênio	W	1 x 10 <sup>-4</sup>	WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1,32 x 10 <sup>8</sup>
Ferro	Fe	5,5 x 10 <sup>-5</sup>	Fe(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup> , Fe(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	7,27 x 10 <sup>7</sup>
Xenônio	Xe	5 x 10 <sup>-5</sup>	Gás Xe	6,61 x 10 <sup>7</sup>
Manganês	Mn	3 x 10 <sup>-5</sup>	Mn <sup>2+</sup> , MnCl <sup>+</sup>	3,97 x 10 <sup>7</sup>
Zircônio	Zr	3 x 10 <sup>-5</sup>	Zr(OH) <sub>4</sub>	3,97 x 10 <sup>7</sup>
Nióbio	Nb	1 x 10 <sup>-5</sup>	Nb(OH) <sub>6</sub> <sup>-</sup>	1,32 x 10 <sup>7</sup>
Tálio	Tl	1 x 10 <sup>-5</sup>	Tl <sup>+</sup>	1,32 x 10 <sup>7</sup>
Tório	Th	1 x 10 <sup>-5</sup>	Th(OH) <sub>4</sub>	1,32 x 10 <sup>7</sup>
Háfnio	Hf	7 x 10 <sup>-6</sup>	Hf(OH) <sub>5</sub> <sup>-</sup>	9,25 x 10 <sup>6</sup>

Fonte: SUCKOW *et al.*, 1995.

Elemento		Concentração (mgL <sup>-1</sup> , ppm)	Prováveis Compostos dissolvidos	Montante Total nos Oceanos (Toneladas)
Hélio	He	6,8 x 10 <sup>-6</sup>	He gás	8,99 x 10 <sup>6</sup>
Germânio	Ge	5 x 10 <sup>-6</sup>	Ge(OH) <sub>4</sub> , H <sub>3</sub> GeO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	6,61 x 10 <sup>6</sup>
Rênio	Re	4 x 10 <sup>-6</sup>	ReO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	5,29 x 10 <sup>6</sup>
Cobalto	Co	3 x 10 <sup>-6</sup>	Co <sup>2+</sup>	3,97 x 10 <sup>6</sup>
Lantânio	La	3 x 10 <sup>-6</sup>	La(OH) <sub>3</sub> , La <sup>3+</sup> , LaCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	3,97 x 10 <sup>6</sup>
Neodímio	Nd	3 x 10 <sup>-6</sup>	Nd(OH) <sub>3</sub> , NdCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> , Nd <sup>3+</sup>	3,97 x 10 <sup>6</sup>
Cério	Ce	2 x 10 <sup>-6</sup>	Ce(OH) <sub>3</sub> , CeCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> , Ce <sup>3+</sup>	2,64 x 10 <sup>6</sup>
Chumbo	Pb	2 x 10 <sup>-6</sup>	PbCO <sub>3</sub> , Pb(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2-</sup> , Pb <sup>2+</sup>	2,64 x 10 <sup>6</sup>
Prata	Ag	2 x 10 <sup>-6</sup>	AgCl <sub>2</sub>	2,64 x 10 <sup>6</sup>
Gálio	Ga	2 x 10 <sup>-6</sup>	Ga(OH) <sub>4</sub>	2,64 x 10 <sup>6</sup>
Tântalo	Ta	2 x 10 <sup>-6</sup>	Ta(OH) <sub>5</sub>	2,64 x 10 <sup>6</sup>
Ítrio	Y	1 x 10 <sup>-6</sup>	YCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> , Y <sup>3+</sup>	1,32 x 10 <sup>6</sup>
Mercúrio	Hg	1 x 10 <sup>-6</sup>	HgCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , HgCl <sub>2</sub>	1,32 x 10 <sup>6</sup>
Disprósio	Dy	9 x 10 <sup>-7</sup>	Dy(OH) <sub>3</sub> , DyCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> , Dy <sup>3+</sup>	1,19 x 10 <sup>6</sup>
Érbio	Er	8 x 10 <sup>-7</sup>	Er(OH) <sub>3</sub> , ErCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> , Er <sup>3+</sup>	1,06 x 10 <sup>6</sup>
Ítérbio	Yb	8 x 10 <sup>-7</sup>	Yb(OH) <sub>3</sub> , YbCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	1,06 x 10 <sup>6</sup>
Gadolínio	Gd	7 x 10 <sup>-7</sup>	Gd(OH) <sub>3</sub> , GdCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> , Gd <sup>3+</sup>	9,25 x 10 <sup>5</sup>
Praseodímio	Pr	6 x 10 <sup>-7</sup>	Pr(OH) <sub>3</sub> , PrCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> , Pr <sup>3+</sup>	7,93 x 10 <sup>5</sup>
Samário	Sm	6 x 10 <sup>-7</sup>	Sm(OH) <sub>3</sub> , SmCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> , Sm <sup>3+</sup>	7,93 x 10 <sup>5</sup>
Estanho	Sn	6 x 10 <sup>-7</sup>	SnO(OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup>	7,93 x 10 <sup>5</sup>
Escândio	Sc	6 x 10 <sup>-7</sup>	Sc(OH) <sub>3</sub>	7,93 x 10 <sup>5</sup>
Hólmio	Ho	3 x 10 <sup>-7</sup>	Ho(OH) <sub>3</sub> , HoCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> , Ho <sup>3+</sup>	3,97 x 10 <sup>5</sup>
Berílio	Be	2 x 10 <sup>-7</sup>	BeOH <sup>+</sup>	2,64 x 10 <sup>5</sup>
Lutécio	Lu	2 x 10 <sup>-7</sup>	Lu(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup> , LuCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	2,64 x 10 <sup>5</sup>
Europio	Eu	2 x 10 <sup>-7</sup>	Eu(OH) <sub>3</sub> , EuCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> , Eu <sup>3+</sup>	2,64 x 10 <sup>5</sup>
Índio	In	2 x 10 <sup>-7</sup>	In(OH) <sub>2</sub> <sup>2+</sup> , In(OH) <sub>3</sub>	2,64 x 10 <sup>5</sup>
Túlio	Tm	2 x 10 <sup>-7</sup>	Tm(OH) <sub>3</sub> , TmCO <sub>3</sub> , Tm <sup>3+</sup>	2,64 x 10 <sup>5</sup>
Térbio	Tb	1 x 10 <sup>-7</sup>	Tb(OH) <sub>3</sub> , TbCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> , Tb <sup>3+</sup>	1,32 x 10 <sup>5</sup>
Paládio	Pd	5 x 10 <sup>-8</sup>	Pd <sup>2+</sup> , PdCl <sup>+</sup>	6,61 x 10 <sup>4</sup>
Ouro	Au	2 x 10 <sup>-8</sup>	AuCl <sub>2</sub>	2,64 x 10 <sup>4</sup>
Bismuto	Bi	2 x 10 <sup>-8</sup>	BiO <sup>+</sup> , Bi(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	2,64 x 10 <sup>4</sup>
Telúrio	Te	1 x 10 <sup>-8</sup>	Te(OH) <sub>6</sub>	1,32 x 10 <sup>4</sup>
Rádio	Ra	7 x 10 <sup>-11</sup>	Ra <sup>2+</sup>	92,5
Protactínio	Pa	5 x 10 <sup>-11</sup>	Não conhecido	66,1
Radônio	Rn	6 x 10 <sup>-16</sup>	Gás Rn	7,93 x 10 <sup>-4</sup>
Polônio	Po	5 x 10 <sup>-16</sup>	Po <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , Po(OH) <sub>2</sub> ?	6,61 x 10 <sup>-4</sup>

Fonte: SUCKOW *et al.*, 1995.

Os principais constituintes da água do mar representam mais de 99,9% dos sais dissolvidos nos oceanos e ocorrem em concentrações superiores a cerca de 1 ppm (0.001g Kg<sup>-1</sup>). Nitrogênio, oxigênio e sílica, apesar de suas concentrações relativamente elevadas (Tabela 1), não são geralmente incluídas porque os dois primeiros são gases dissolvidos e o terceiro é um nutriente (sílica ou silicato) usado para construir os esqueletos de plantas planctônicas (diatomáceas) e animais (radiolários). A sílica secretada por organismos é uma forma amorfa e hidratada, sua

fórmula é comumente escrita como  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Depois que os organismos morrem ou são consumidos, os detritos esqueléticos afundam na coluna de água e lentamente se dissolvem em águas profundas. As concentrações de oxigênio e sílica, em particular, são não conservativas uma vez que estas sofrem grandes variações ao longo do tempo (SUCKOW *et al.*, 1995)

Carbono também é um constituinte que sofre alteração em sua concentração e o dióxido de carbono desempenha papel importante e natural na definição do pH da água do mar. Ele atua como um ácido fraco de Lewis que reage com água para produzir diferentes espécies em solução em equilíbrio conforme representado na equação 6 (SILVA *et al.*, 2017). Por isso, o dióxido de carbono possui elevada solubilidade em água (90,1 mL/100g de  $\text{H}_2\text{O}$  a  $20^\circ\text{C}$ ) e as espécies predominantes em solução dependem do pH do meio e das respectivas constantes de equilíbrio (SILVA *et al.*, 2017). As águas superficiais dos oceanos são ligeiramente alcalinas, com um pH médio de 8,2, embora isso varie em  $\pm 0,3$  unidades, devido a variações sazonais (ROYAL SOCIETY, 2005).

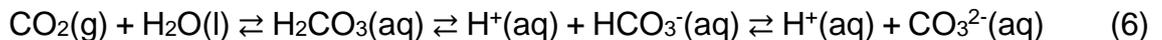


Tabela 2: Concentração média dos principais íons em água do mar em ‰ (g Kg<sup>-1</sup>).

Íon	‰ por peso	
Cloreto, Cl <sup>-</sup>	18.980	Total de íons negativos (ânions) = 21,861‰
Sulfato, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2.649	
Bicarbonato, *HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,14	
Brometo, Br <sup>-</sup>	0,065	
Borato, H <sub>2</sub> BO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,026	
Fluoreto, F <sup>-</sup>	0,001	
Sódio, Na <sup>+</sup>	10.556	Total de íons positivos (cátions) = 12,621‰
Magnésio, Mg <sup>2+</sup>	1.272	
Cálcio, Ca <sup>2+</sup>	0,4	
Potássio, K <sup>+</sup>	0,38	
Estrôncio, Sr <sup>2+</sup>	0,013	
<b>Salinidade total geral</b>	<b>34,482‰</b>	

Fonte: SUCKOW *et al.*, 1995. \* Inclui carbonato, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>

A Tabela 2 lista os 11 íons principais que juntos compõem a salinidade da água do mar. A salinidade pode ser representada pela quantidade de sais dissolvidos na água do mar sendo seu valor em média de  $35 \text{ g L}^{-1}$ , logo, para cada litro de água são dissolvidos 35 gramas de sais (também representado como 35‰ - 35 partes por mil).

A água é classificada de acordo com a sua salinidade, conforme a resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente, em águas doces, salobras e salinas (RESOLUÇÃO CONAMA N° 357, 2005). São consideradas águas doces àquelas que apresentam valores de salinidade iguais ou inferiores a 0,50‰, águas salobras com valores entre 0,50 e 30,0‰ e salinas as de valores iguais ou superiores a 30,0‰.

Em meados de 1960 foi feita uma definição formal de salinidade baseada em muitas formulações determinadas empiricamente envolvendo um padrão de condutividade (SUCKOW *et al.*, 1995). A condutividade, R, é definida pela Equação 7 e a salinidade de uma amostra de água do mar, a  $15^\circ\text{C}$  e 1 atm de pressão, relacionada à condutividade, R, passou então a ser definida pela Equação 8 (SUCKOW *et al.*, 1995):

$$R = \frac{\text{Condutividade da amostra da água do mar}}{\text{Condutividade da solução padrão de KCl}} \quad (7)$$

$$S = 0,0080 - 0,1692R_{15}^{1/2} + 25,3851R_{15} + 14,0941R_{15}^{3/2} - 7,0261R_{15}^2 + 2,7081R_{15}^{5/2} \quad (8)$$

O valor de salinidade determinado pela condutividade depende da temperatura e da pressão nas quais a condutividade é medida. Dessa forma, a ideia simples, mas fundamental, de salinidade como sendo o total de sais dissolvidos numa amostra de água do mar é removida. Porém, de fato, para a água do mar, os dois estão intimamente relacionados: a concentração de sais totais dissolvidos, em  $\text{g kg}^{-1}$ , na água do mar é  $1,00510 \times S$ , onde S é definido na equação 8.

A condutividade elétrica da água representa a facilidade ou dificuldade de passagem da eletricidade. Os compostos orgânicos e inorgânicos contribuem ou interferem na condutividade, de acordo com sua concentração na amostra, e a medida

correta da temperatura é um fator preponderante na medição correta da condutividade elétrica.

A geometria e a distribuição de cargas na molécula de água facilitam a dissolução dos sais. Em um sal, os íons são unidos por atração eletrostática com ligações de caráter iônico e quando em contato com a água dissociam-se, devido ao elevado momento de dipolo da água ( $\mu = 1,85 \text{ D}$ ). Os íons solvatados são, então, envolvidos por estas moléculas, através de interações do tipo íon-dipolo permanente, e como consequência, aumenta muito a condutividade e a capacidade de transferência de carga em relação à água pura. A condutividade da água pura é relativamente baixa ( $5,5 \times 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ ,  $20^\circ \text{C}$ ), mas a da água do mar (cerca de  $3,39 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ , a  $25^\circ \text{C}$ ) é alta, tendo valores entre o da água pura e do cobre ( $6,17 \times 10^5 \text{ S cm}^{-1}$ ,  $20^\circ \text{C}$ ), um excelente condutor metálico.

Íons sódio e cloreto são as espécies predominantes na água do mar sendo a concentração destes íons cerca de mil vezes menor na água doce. Ao contrário dos elementos que participam da dinâmica do sistema hidrosfera-atmosfera-litosfera, fazendo parte, muitas vezes, da biosfera, sódio e cloreto permanecem na água do mar, pois ambos não apresentam reações secundárias com a água. Porém, nem todas as espécies existentes na água do mar são solúveis como sódio e cloreto, por exemplo, e a presença de materiais particulados oriundos de reações secundárias ou não é inevitável nesse meio (SUCKOW *et al.*, 1995)

Sendo o maior e principal componente da água do mar, os efeitos do eletrólito NaCl na atividade fotocatalítica de diversos fotocatalisadores para a produção de hidrogênio a partir da clivagem da molécula de água vêm sendo investigados (LI *et al.*, 2011a; SIMAMOA *et al.*, 2012; BASTOS *et al.*, 2014). Pelo exposto, não há dúvidas que a água do mar, uma solução eletrolítica natural e abundantemente disponível, pode ser usada para melhorar o processo de produção fotocatalítica de hidrogênio.

### 3.2.2 PRESENÇA DE MATERIAL PARTICULADO

Há presença de vários materiais particulados na água do mar como algas, materiais orgânicos e inorgânicos, além de compostos orgânicos pigmentados de cor

vermelha dissolvidos que constitui o chamado Séston, o qual apresenta grande importância na difusão da luz na água (SUCKOW *et al.*, 1995). A luz é uma forma de radiação eletromagnética e pode se propagar num meio material e também no vácuo viajando a uma velocidade  $3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$  no vácuo e cerca de  $2 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$  na água do mar (SUCKOW *et al.*, 1995). Quando a luz se propaga através da água, sua intensidade diminui exponencialmente com a distância da fonte. A perda exponencial de intensidade luminosa é chamada atenuação e as principais causas são absorção e dispersão.

A absorção envolve a conversão de energia eletromagnética em outras formas, geralmente calor ou energia química (por exemplo, fotossíntese) e a dispersão muda a direção da radiação incidente devido às múltiplas reflexões das partículas em suspensão.

A grande variedade de partículas presentes na água do mar pode dificultar a determinação da concentração de alguns elementos e a absorção de radiação luminosa. Por isso é preciso distinguir o que constitui material verdadeiramente em solução (isto é, dissolvido na água) e o que é matéria em partículas (isto é, em suspensão). Elementos como o Si e Al que na crosta terrestre apresentam as maiores concentrações, na água possuem concentrações baixas. Isto se deve à baixa solubilidade de seus compostos. O Fe, Mn, Ni e outros, são extraídos de rochas, mas sofrem processos de precipitação e sorção. Estes elementos, muitas vezes, são transportados e depositados principalmente em partículas de areia e argila. Outros, como o sódio, cálcio e potássio, são relativamente solúveis e são transportados principalmente em solução.

A separação de partículas por filtração através de membranas com poros de diâmetros  $0,45 \mu\text{m}$ , por exemplo, é um procedimento muito utilizado e proporciona uma separação satisfatória entre matéria dissolvida e particulada. Para as formas hidratadas  $\text{Al(OH)}_3$ ,  $\text{Si(OH)}_4$ ,  $\text{Fe(OH)}_2$  e  $\text{Fe(OH)}_3$ , por exemplo, que apresentam baixa solubilidade e tendem a formar coloides, é obtida uma separação satisfatória e essas espécies podem, portanto, ser retidas pela membrana (SUCKOW *et al.*, 1995).

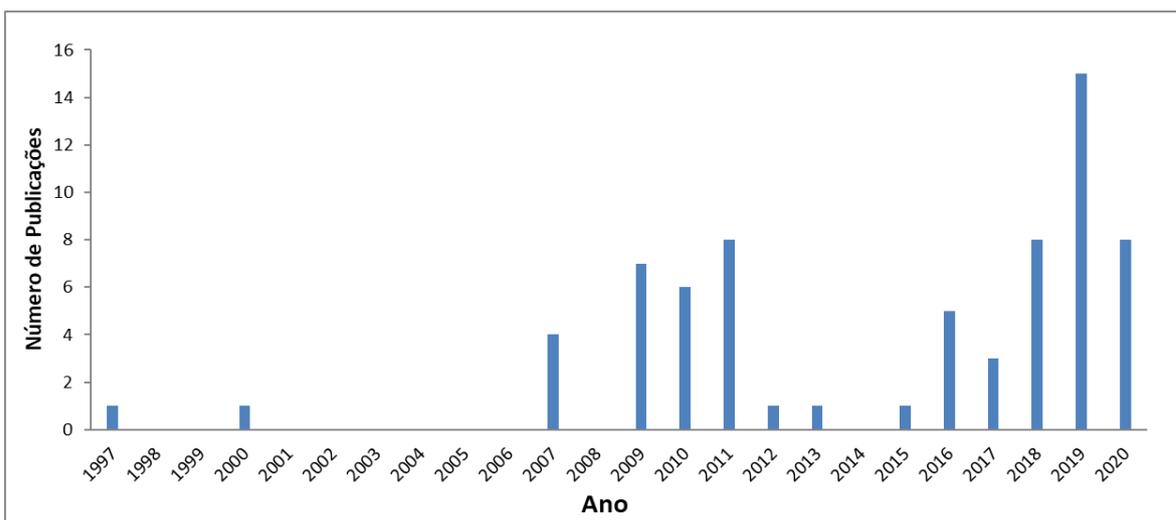
O aproveitamento da água do mar como fonte para a produção de hidrogênio através da incidência de radiação luminosa se apresenta como uma proposta viável e promissora. Entretanto, a presença de material particulado na água do mar pode

atenuar a intensidade do feixe luminoso e impedir que o mesmo seja totalmente utilizado no processo de excitação dos elétrons da banda de valência do semiconductor e/ou ainda recobrir os sítios ativos. Por isso, há a necessidade de um pré-tratamento da água do mar antes de irradiar a mesma com luz solar em presença do fotocatalisador. Para tanto, uma simples filtração é capaz de reter sólidos e/ou coloides presentes na amostra de água salina. Entretanto, há estudos em que a água do mar foi utilizada sem nenhum tratamento prévio em presença de  $\text{TiO}_2$  na fase anatásio com bons resultados na evolução de hidrogênio usando luz solar (ICHIKAWA, 1997).

### 3.2.3 PRODUÇÃO FOTOCATALÍTICA DE HIDROGÊNIO

O uso da água do mar, devido à grande concentração de íons sódio e cloreto, se apresenta como uma solução de baixo custo e abundantemente disponível para a produção fotocatalítica de hidrogênio. Até então, há poucos trabalhos na literatura que utilizam a água do mar natural ou deionizada com cloreto de sódio dissolvido na produção fotocatalítica de hidrogênio.

Figura 3 - Número de publicações por ano de 1997 a julho de 2020 referente a trabalhos que utilizam água do mar natural para produzir hidrogênio (Web of Science).



Palavras-chave: Seawater hydrogen production; Seawater hydrogen Evolution; (Pesquisa por título).

A Figura 3 apresenta o número de publicações por ano de 1997 a julho 2020 referente a trabalhos que utilizam água do mar natural para produzir hidrogênio seja

por sistemas fotocatalíticos (LOPES *et al.*, 2020), fotoeletroquímicos (KUMARI *et al.*, 2016; NAM *et al.*, 2011), biológicos (TAIKHAO *et al.*, 2015; MAEDA *et al.*, 2000), eletroquímicos (EL-MONEIM, 2011; KATO *et al.*, 2009), etc.

Ichikawa, em 1997, mostrou pela primeira vez, que hidrogênio poderia ser produzido em uma célula fotoeletrocatalítica a partir da água do mar natural sob irradiação de luz solar à temperatura ambiente usando como fotocatalisador um filme fino transparente de dióxido de titânio (fase anatásio) combinado a uma fina película de platina (eletrocatalisador). A taxa de produção de hidrogênio obtida neste trabalho pioneiro foi de  $0,396 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ , sendo considerado pelo pesquisador um bom resultado, embora com baixa eficiência na absorção da energia solar (ICHIKAWA, 1997).

Em trabalho anterior desenvolvido pelo nosso grupo (BASTOS *et al.*, 2015) foi feito um planejamento experimental para estudar as condições da reação de fotodecomposição da água na geração de hidrogênio usando Pt/hex-CdS (CdS em fase hexagonal decorado com nanopartículas de platina) como fotocatalisador em presença de solução aquosa de glicerol irradiado por luz visível. Os parâmetros avaliados foram o tempo de irradiação, massa de fotocatalisador, concentração de glicerol, pH e concentração do eletrólito NaCl. O planejamento fatorial fracionário ( $2^{5-1}$ ) de dois níveis aplicado mostrou que os parâmetros investigados têm efeitos significativos sobre a produção de hidrogênio. A concentração do eletrólito NaCl foi inserida como um fator no modelo experimental a fim de avaliar a viabilidade do uso de recursos naturais para a produção de hidrogênio. O estudo permitiu identificar o pH 4 como o ideal para a máxima produção de  $\text{H}_2$ . Sabe-se que a hidrólise na superfície de CdS gera grupos funcionais, tais como hidroxil e tiol, que podem assumir as suas formas protonada e desprotonada, a depender do pH (SILVA *et al.*, 2008). Deste modo, foi realizado um estudo de identificação dos grupos funcionais desenvolvidos na superfície de CdS, em diferentes condições de pH e salinidade, fatores que exercem influência significativa.

Os resultados obtidos através do planejamento experimental desenvolvido por Bastos e colaboradores (2015) mostraram que a maior quantidade de hidrogênio produzido foi obtida em pH 4, 55% de glicerol e  $1,5 \text{ mol L}^{-1}$  de NaCl. A quantidade de hidrogênio produzido usando essa condição de reação foi  $141,82 \text{ } \mu\text{mol}$  em três horas, que é equivalente a  $394 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$  contra  $107 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$  obtido por Melo e Silva (2011) usando o mesmo fotocatalisador (Pt/hex-CdS) e doador de elétrons (glicerol).

Constatou-se um aumento de 270% na quantidade de hidrogênio produzido com o ajuste dos parâmetros reacionais.

Neste mesmo trabalho (BASTOS *et al.*, 2015) também foi avaliada a produção de hidrogênio sob as condições de pH 4, 45% de glicerol e 0,6 mol L<sup>-1</sup> de NaCl (o que corresponde a aproximadamente a salinidade da água do mar natural). A quantidade de hidrogênio obtido foi 117 μmol, o que corresponde a 324 μmol g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>. Este resultado é comparável aos 394 μmol g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> obtidos na melhor condição, sugerindo que é possível utilizar a água do mar natural para produzir hidrogênio sem diminuir significativamente a fotoatividade.

Além disso, os autores observaram que com o ajuste do pH, salinidade e concentração de glicerol, a estabilidade de CdS tende a aumentar devido a diminuição da solubilidade do mesmo em meio aquoso. Para avaliar o teor de cádmio lixiviado após irradiação, Bastos e colaboradores (2015) analisaram os efluentes líquidos de três amostras por ICP-OES. As condições experimentais das amostras selecionadas para análise, bem como a produção de hidrogênio e o teor de Cd lixiviado são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Resultados da produção de H<sub>2</sub> e da lixiviação de cádmio das amostras A, B e C em diferentes condições experimentais (BASTOS *et al.*, 2015).

Condições Experimentais					
Amostra	pH	Glicerol (%)	NaCl (molL <sup>-1</sup> )	H <sub>2</sub> (μmol g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	Cd lixiviado (%)
A	2	55	1,0	314	10,3 ± 0,2
B	4	55	1,5	394	5,24 ± 0,01
C	4	45	0,6	324	3,8 ± 6,1 x10 <sup>-3</sup>

As amostras selecionadas para análise foram as que apresentaram maior produção de hidrogênio, sendo o experimento realizado com a amostra C o que simula a água do mar. Os resultados mostrados na Tabela 3 revelam elevada lixiviação de cádmio, principalmente em menor pH, e maior estabilidade do CdS nas condições em que a concentração de NaCl simula a água do mar e em pH 4. A tendência no aumento

da estabilidade de CdS expande perspectivas de uso do CdS em ambientes hídricos abundantemente disponíveis como a água do mar.

No entanto, devido à água do mar conter outros íons solvatados, como  $Mg^{2+}$  e  $Ca^{2+}$ , pode ocorrer a formação de precipitados ( $Mg(OH)_2$  e  $CaSO_3$ ) no meio reacional prejudicando a atividade fotocatalítica de produção de hidrogênio quando uma solução  $Na_2S/Na_2SO_3$  é usada como reagente de sacrifício, como relatado por Li e colaboradores (2013) e Ji e colaboradores (2007). Parte dos precipitados formados, como descrito anteriormente, pode recobrir sítios ativos do fotocatalisador e/ou ainda absorver parte da radiação. Mas, Li e colaboradores (2013) relataram que o efeito prejudicial dos precipitados diminuiu quando o fotocatalisador  $ZnS_{1-x-0.5y}O_x(OH)_y-ZnO$  foi modificado com NiS. O NiS aumenta as cargas superficiais do fotocatalisador modificando tornando a superfície mais negativa, o que levou à diminuição do recobrimento da superfície do fotocatalisador pelas partículas de precipitado devido a maior repulsão eletrostática. Assim, o efeito negativo diminuiu e, com isso, constatou-se que a geração fotocatalítica de hidrogênio foi mais elevada na presença do precipitado (usando água do mar artificial) do que quando foi utilizada água pura.

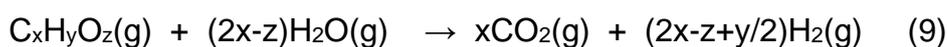
Li e colaboradores (2011b) estudaram os efeitos do eletrólito NaCl sobre a evolução de hidrogênio na presença de etanol como doador de elétrons e do fotocatalisador Pt/TiO<sub>2</sub> e constatou que sob condição ácida íons Cl<sup>-</sup> são adsorvidos à superfície de TiO<sub>2</sub>, enquanto sob condições neutra e básica os íons Na<sup>+</sup> são adsorvidos. Desta forma, concluíram que a adsorção de Na<sup>+</sup> em TiO<sub>2</sub> sob condições básicas é benéfica para a evolução de hidrogênio devido ao aumento da força de ligação de hidrogênio entre o etanol, reagente de sacrifício, e os grupos titanol da superfície.

De uma maneira geral, existem poucos estudos com foco na produção de hidrogênio a partir da água do mar natural, especialmente, usando fotocatalisadores de banda estreita que absorvem radiação na região visível, podendo ser excitados diretamente por luz solar natural.

### 3.3 REFORMA FOTOCATALÍTICA DE DERIVADOS DE BIOMASSA

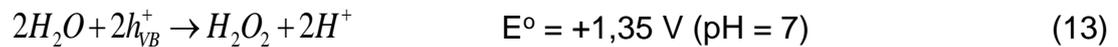
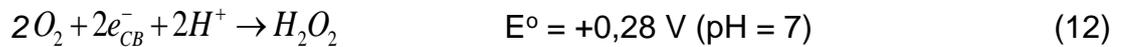
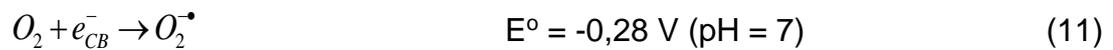
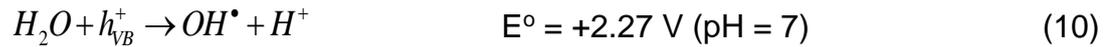
Atualmente, mais de 90% do hidrogênio produzido são a partir de combustíveis fósseis, como visto na introdução deste trabalho. Nos últimos anos, vários métodos foram propostos para produzir hidrogênio a partir de biomassa como, por exemplo, reforma a vapor (SÁNCHEZ *et al.*, 2010), gaseificação (HASHAIKEH *et al.*, 2006), reforma autotérmica (AUTHAYANUN *et al.*, 2010), reforma em fase aquosa (WEN *et al.*, 2008), reforma eletroquímica (MARSHALL *et al.*, 2008), fotofermentação (SABOURIN-PROVOST *et al.*, 2009), reforma do glicerol (BASTOS *et al.*, 2015). No entanto, a maioria desses estudos tem como foco rotas térmicas, onde são requeridas altas temperaturas (ADHIKARI *et al.*, 2009). O processo fotocatalítico que envolve a fotooxidação de um composto orgânico com simultânea fotorredução da água com auxílio de um semicondutor irradiado, apresenta grande potencial para ser utilizado na geração de hidrogênio, seguindo os princípios de utilização de fontes primárias renováveis ou inesgotáveis e baixo custo de produção, condições necessárias para que a economia de hidrogênio se estabeleça (MELO e SILVA, 2011a; ZHANG *et al.*, 2015; WANG *et al.*, 2016; GUO *et al.*, 2019; LIU *et al.*, 2019).

A geração de hidrogênio renovável a partir de um composto orgânico como o glicerol, por exemplo, baseia-se na clivagem da ligação C-C e C-H, mas, em geral, a ligação C-O é preservada (SUFFREDINI *et al.*, 2017; PAPAGERIDIS *et al.*, 2016). A combinação das reações de fotorredução da água e de fotooxidação de compostos orgânicos em uma célula fotocatalítica em condições anaeróbicas leva à produção de H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>. O composto orgânico, reagente de sacrifício, é oxidado a dióxido de carbono e água e a água é reduzida a hidrogênio molecular. A reação global de reforma fotoinduzida de um composto orgânico pode ser escrita conforme equação 9.



A fotooxidação de compostos orgânicos ocorre na presença de oxigênio, com a participação de lacunas foto-geradas, que atuam direta ou indiretamente através da geração de radicais hidroxil (*HO*<sup>•</sup>) levando à produção de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. No TiO<sub>2</sub>, por

exemplo, o potencial redox das lacunas fotogeradas em solução aquosa é +2,53 V (vs. EPH) em pH 7. Ao reagir com a água, tais lacunas podem produzir radicais hidroxil ( $HO^\bullet$ ) conforme a equação 10 e os elétrons foto-gerados podem ser consumidos por oxigênio quimissorvido para formar radicais superóxido ( $O_2^{\bullet-}$ ) ou formar peróxido de hidrogênio como mostra as equações 11 e 12, respectivamente.



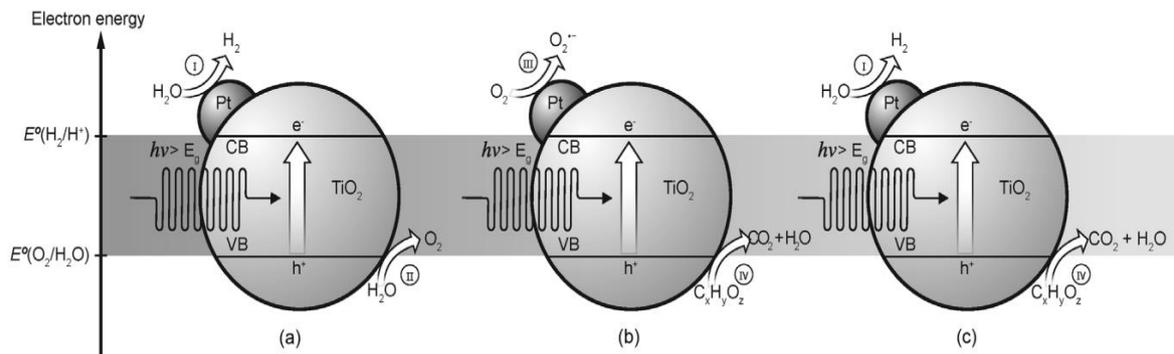
Peróxido de hidrogênio também pode ser formado, de acordo com os potenciais redox do par elétron-lacuna, quando lacunas fotogeradas reagem com água, como sugere a equação 13. O peróxido de hidrogênio pode contribuir na degradação de doadores de elétrons orgânicos e inorgânicos, agindo como um receptor direto de elétrons ou como fonte de radicais hidroxil em consequência da cisão homolítica (MELO e SILVA, 2011b).

O processo de reforma foto-induzida proposto por Melo e Silva (2011b) combina as reações de fotólise da água e de oxidação fotocatalítica de compostos orgânicos. O tratamento fotocatalítico de soluções aquosas de componentes e derivados de biomassa (com fórmula geral  $C_xH_yO_z$ ) ocorre sob condições anaeróbicas em uma célula fotocatalítica cujo desenho é resumido na Figura 4.

Na reforma foto-induzida (Figura 4c), os oxidantes fotogerados ( $HO^\bullet$  e  $H_2O_2$ ) das equações 10 e 13 oxidam o substrato orgânico a  $CO_2$  (reação IV da Figura 4). Estas reações são acompanhadas pela produção de  $H_2$  proveniente da água (reação I da Figura 4), representada pela equação 4, enquanto as etapas II (equação 3) e III (equações 11 e 12), são suprimidas.

Um dos principais compostos orgânicos derivado de biomassa, o ácido 2-hidroxiopropiônico, conhecido como ácido lático é um ácido  $\alpha$ -hidroxilcarboxílico de

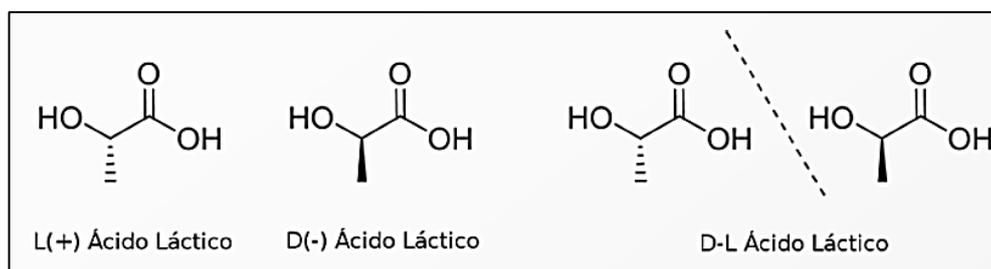
Figura 4 - Representação esquemática das reações fotocatalíticas: a) Decomposição da água, b) Oxidação da biomassa, c) Reforma foto-induzida de biomassa (MELO e SILVA, 2011b).



função mista ácido carboxílico-álcool, com fórmula molecular  $C_3H_6O_3$ , que possui uma variedade de aplicações na indústria química, alimentícia, farmacêutica e de cosméticos. Devido a sua dupla função (hidroxila e carboxila) ele é reativo, possui baixa volatilidade, é miscível em água, biodegradável e apresenta atividade óptica.

O ácido láctico pode ser produzido por diferentes rotas: síntese química, fermentação microbiana (JIANG *et al.*, 2019) e conversão catalítica (LI *et al.*, 2019). A síntese química produz, a partir de uma fonte petroquímica, uma mistura racêmica do ácido láctico (D-L ácido láctico). A fermentação microbiana e a conversão catalítica produzem, através da fermentação de carboidratos de fontes renováveis, isômeros puros de ácido láctico destrógiro (D (-)) ou levógiro (L (+)). A Figura 5 mostra a fórmula estrutural dos isômeros puros e da mistura racêmica do ácido láctico.

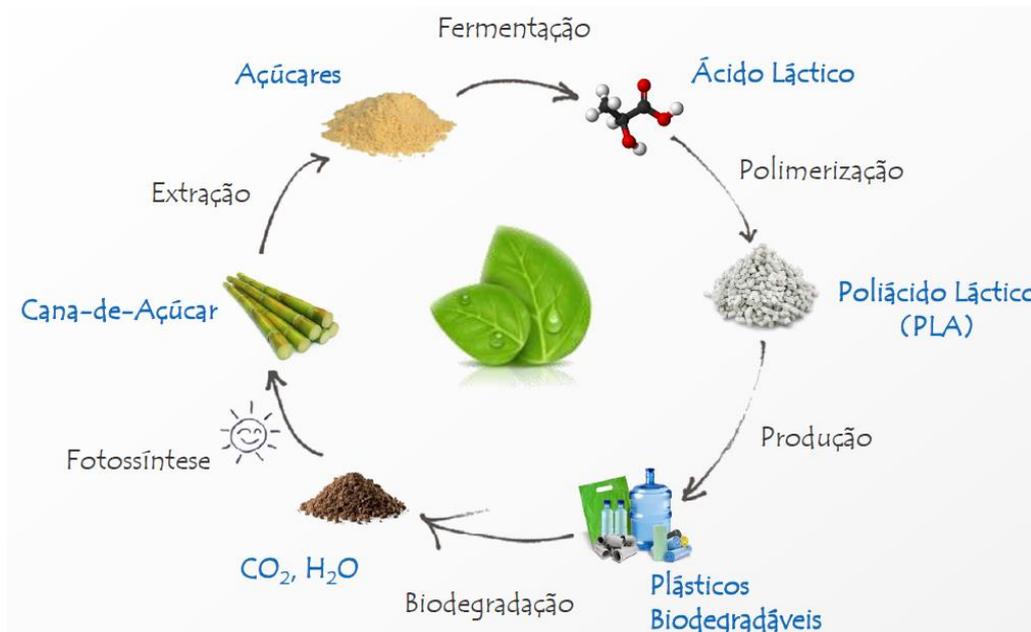
Figura 5 - Fórmula estrutural dos isômeros puros e da mistura racêmica do ácido láctico.



A produção anual de ácido láctico é estimada em 260 mil toneladas, mas prevê-se que em 2020 mais de 600 mil toneladas sejam produzidos para suprir a demanda do mercado (LI *et al.*, 2019; DUSSELIER *et al.*, 2013). O Brasil, como um país de diversificadas culturas agrícolas, apresenta grande potencial em produção de biomassa como a cana-de-açúcar, por exemplo. A Figura 6 mostra um ciclo de vida

do ácido láctico produzido a partir da cana-de-açúcar. Portanto, o ácido láctico pode ser obtido por fonte renovável e ambientalmente amigável.

Figura 6 - Ciclo de vida do ácido láctico produzido a partir da cana-de-açúcar (LUNELLI, 2015).



Li e colaboradores (2018) estudaram a produção de hidrogênio usando ácido láctico como reagente de sacrifício em presença do fotocatalisador NiS/CdS e obtiveram uma produção de  $1085,9 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ . Já Li e colaboradores (2011) produziram  $1,12 \text{ mmol h}^{-1}$  de hidrogênio usando clusters de CdS depositados em nano folhas de grafeno e ácido láctico como doador de elétrons. Zhu e colaboradores (2019) avaliaram a atividade fotocatalítica de compósitos CdS/CDs (Dots de Carbono) em água do mar e pura e obtiveram uma produção de  $\text{H}_2$  de  $4,64 \text{ mmol h}^{-1} \text{g}^{-1}$  e  $6,70 \text{ mmol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ , respectivamente.

Pelo exposto, fica claro que o ácido láctico apresenta grande potencial para ser utilizado na geração de hidrogênio. No entanto, até então, poucos trabalhos foram desenvolvidos utilizando o ácido láctico como reagente de sacrifício na geração de hidrogênio, principalmente usando luz visível e/ou solar como fonte de excitação do fotocatalisador em água do mar.

### 3.4 CALCOGENETOS METÁLICOS

#### 3.4.1 CdS, CdSe, CdTe

Os calcogenetos formam uma importante classe de materiais que se destacam pela vasta aplicação em várias áreas de interesse tecnológico como dispositivos optoeletrônicos (SCHLAMP et al., 1997; GAO et al., 2000), fotovoltaicos (YANG et al., 2016), amplificadores de mídia para telecomunicações (HARRISON et al., 2000), marcadores biológicos ou diagnósticos na área médica (GOTO et al., 2016; YANG et al., 2017) e produção fotocatalítica de hidrogênio (BISWAL e PARIDA, 2013).

A atenção sobre materiais semicondutores capazes de absorver radiação solar, entre os quais vários compostos semicondutores dos grupos 12-16, incluindo CdS, CdSe, CdTe etc., é proeminente devido às propriedades como intervalo de bandas (bandgap) adequado, coeficiente de absorção elevado e fácil obtenção. A química do selênio e telúrio assemelha-se à do enxofre. As diferenças existentes estão relacionadas ao tamanho e ao caráter metálico, ambos aumentam com o número atômico. Os compostos de selênio e telúrio com elementos metálicos são parecidos com os sulfetos metálicos correspondentes, porém são mais covalentes, visto que os íons  $\text{Se}^{2-}$  e  $\text{Te}^{2-}$  são maiores e mais polarizáveis que o  $\text{S}^{2-}$  (MAHAN e MYERS, 1995).

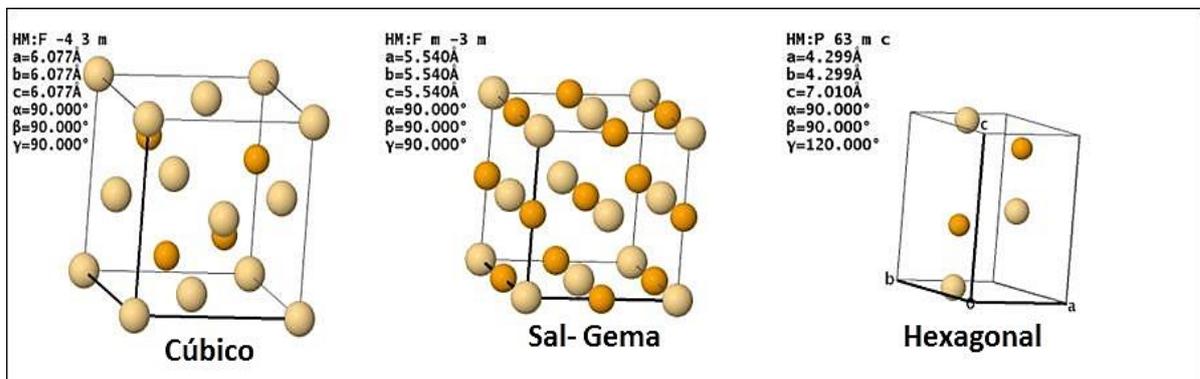
Sulfetos, selenetos e teluretos nanoestruturados têm sido amplamente estudados visando estabelecer uma relação entre estrutura, tamanho e propriedades ópticas (ZHU e ZÄCH, 2009). Os selenetos e teluretos de cádmio são semelhantes ao CdS quanto à estrutura e fotosensibilidade. A substituição de S por Se e Te muda a banda de absorção para comprimentos de onda maiores tornando possível uma melhor exploração da luz solar. O estreitamento do bandgap pode ser atribuído ao aumento da energia dos orbitais de valência que irão contribuir para a formação das bandas e à diminuição da eletronegatividade do calcogênio com aumento do número atômico.

O seleneto de cádmio é um sólido preto com energia de banda de 1,7 eV e o telureto de cádmio é um sólido cristalino preto amarronzado com energia de banda de 1,44-1,5 eV. A maioria das pesquisas sobre seleneto e telureto de cádmio está concentrada em nanopartículas. Nanocristais de seleneto e telureto de cádmio são

preparados por diferentes métodos como: sonoquímico (ZHU et al., 2003), eletrólise (BECDELIÈVRE et al., 1970), deposição a vácuo (RUSSAK et al., 1980), spray-pirólise (LIU e WANG, 1982), sol-gel (PTATSCHEK et al., 1997), hidrotérmico em maiores temperatura e pressão (CAMBI e ELLI, 1968), coloidal aquoso (VIOL et al., 2011), etc.

Existem três formas cristalinas de CdSe: hexagonal (wurtzita), cúbica (esfalerita) e cúbica (sal-gema) (Figura 7). CdTe apresenta forma cristalina esfalerita. A estrutura esfalerita é convertida à forma wurtzita após aquecimento moderado a 700 °C. A estrutura de sal-gema é obtida somente sob alta pressão.

Figura 7: Estruturas cristalinas do CdSe.



Fonte 1: <https://icsd.fiz-karlsruhe>.

Dentre as partículas coloidais de CdS, CdSe e CdTe, o CdSe tem se destacado por apresentar uma janela espectral de cores de emissão ainda mais larga, variando do azul ao infravermelho próximo, o que o torna um dos semicondutores mais interessantes para a absorção de energia solar (VIOL *et al.*, 2011). Estudos recentes demonstram que o semicondutor CdSe é fotoativo para a produção de hidrogênio sob irradiação de luz visível, mas até então poucos trabalhos foram desenvolvidos para investigar a atividade fotocatalítica tanto de CdSe quanto de CdTe na produção de hidrogênio molecular.

Grigioni e colaboradores (2016) irradiaram com luz visível uma suspensão coloidal de *quantum dots* de CdSe (QD-CdSe) em uma solução aquosa de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> e obtiveram uma evolução de hidrogênio de 630 μmol g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>. Biswal e Parida (2013), irradiaram com luz visível por 3 horas o composto CdSe(QDs)/ZTP em solução aquosa de Na<sub>2</sub>S 0,02 mol L<sup>-1</sup> e a produção foi de 905,4 μmol de H<sub>2</sub>. Zhang e

colaboradores (2015) avaliaram a atividade fotocatalítica do nanohíbrido mesoporoso CdSe(QDs)/ZnCr-LDH obtendo  $2196 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$  de  $\text{H}_2$ .

Os calcogenetos metálicos, como CdS, CdSe e CdTe são utilizados em matrizes como  $\text{TiO}_2$  para aumentar seu desempenho fotocatalítico na região visível. Uma vez que o  $\text{TiO}_2$  possui uma energia de banda elevada (3,2 eV) sendo fotoativo apenas por radiação UV, a inserção de calcogenetos QDs (semicondutores de banda estreita) modifica a estrutura eletrônica do  $\text{TiO}_2$  (semicondutor de banda larga) maximizando suas propriedades de transferência de elétrons sob irradiação, tornando-o fotoativo sob luz visível (XING *et al.*, 2016). No entanto, como relatado por Liu e colaboradores (2014), QD-CdS e QD-CdSe quando co-depositados em nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , se agregam facilmente podendo bloquear os nanotubos, o que desfavorece a separação do par elétron-lacuna, inibindo, assim, a atividade fotocatalítica.

Melo e Silva (2011a) e Bastos e colaboradores (2015) já constataram que o CdS hexagonal é um excelente fotocatalisador para geração de hidrogênio sob irradiação de luz visível em presença de glicerol como reagente de sacrifício. Biswal e Parida (2013) avaliaram a atividade fotocatalítica de QD-CdSe na fase hexagonal enquanto Zhang e colaboradores (2015) usaram fase cristalina cúbica de QD-CdSe e todos concluíram que as fases são fotoativas para produção de  $\text{H}_2$ .

Embora o CdS seja amplamente estudado, os calcogenetos metálicos CdSe e CdTe ainda merecem investigação, visto que estes apresentam propriedades eletrônicas adequadas capazes de conduzir a reação de fotodecomposição da água para geração de hidrogênio sob irradiação de luz visível.

### 3.4.2 SOLUÇÕES SÓLIDAS DO TIPO $\text{Cd}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{E}$ (E = Se, SSe, Te e STe)

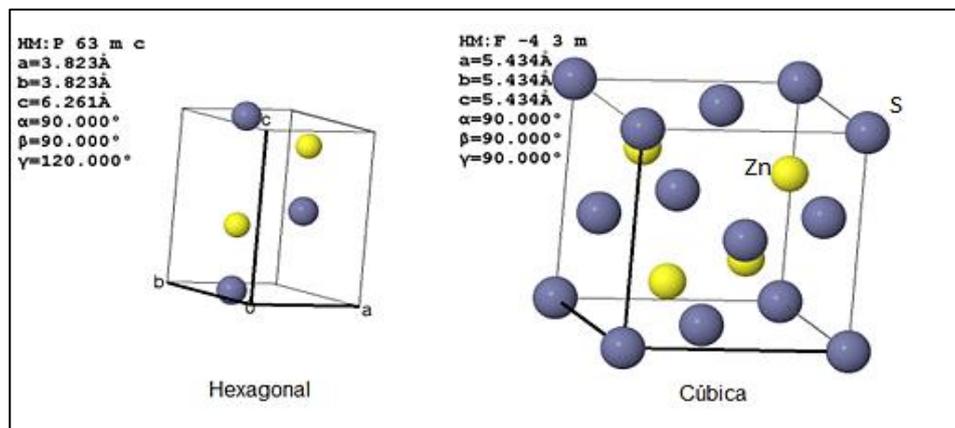
Para que a decomposição fotocatalítica da água assistida por energia solar ocorra é importante que o fotocatalisador possua potenciais de bandas adequados, bem como ser química e fotoquimicamente estável em meio aquoso. As principais limitações do CdS, como relatado por Melo e Silva (2011a) e por Lopes colaboradores (2015), são a toxicidade e a propensão à fotocorrosão, resultando numa rápida perda de atividade. Na tentativa de minimizar esses efeitos, esforços consideráveis estão sendo realizados para tornar o CdS mais estável em meio aquoso. Como relatado

anteriormente, Bastos e colaboradores (2015), a partir de um estudo com planejamento experimental, propuseram que a associação de fatores como ajuste do pH, salinidade e concentração de glicerol melhoram a resistência à fotocorrosão do CdS. Já Lopes e colaboradores (2015) propuseram a substituição de alguns átomos de cádmio por átomos de zinco na estrutura cristalina que resultou num sistema eficiente para a produção de hidrogênio e com a estabilidade desejada nas condições reacionais.

Uma vez que muitos sólidos adotam o mesmo arranjo estrutural, por exemplo, CdS, CdSe, CdTe e ZnS, é energeticamente possível substituir um tipo de átomo ou íon por outro. Uma solução sólida substitucional envolve a substituição, na estrutura, de um tipo de átomo por outro. As substituições ocorrem aleatoriamente ao longo do sólido e as células unitárias individuais contêm um número arbitrário dos átomos substituintes. Uma solução sólida ocorre quando há um único tipo de estrutura para uma faixa de composição e há pouca variação nos parâmetros de rede ao longo de toda a faixa (SHRIVER e ATKINS, 2008).

O sulfeto de zinco ocorre naturalmente tanto como blenda de zinco (também denominada esfalerita) quanto como wurtzita, embora a blenda seja mais abundante e o principal minério para a produção de zinco metálico. A estrutura da blenda de zinco é baseada numa rede de ânions de empacotamento compacto cúbico (ecc) expandida, mas, neste caso, os cátions ocupam um tipo de sítio tetraédrico. A wurtzita é derivada de um arranjo de empacotamento compacto hexagonal (ech) expandido dos ânions, mas, como na esfalerita, os cátions ocupam um tipo de sítio tetraédrico. As duas estruturas polimórficas estão expostas na Figura 8 (ICSD, 2017).

Figura 8: Estruturas do ZnS: Wurtzita (hexagonal) e Blenda de Zinco (cúbica).



Fonte 2: <https://icsd.fiz-karlsruhe>

Sabe-se que ZnS é eficaz na produção de hidrogênio, porém, por ser um semicondutor de banda larga ( $E_g \sim 3,8$  eV) é fotoativo somente sob irradiação ultravioleta. Uma estratégia muitas vezes utilizada para preparar semicondutores sensíveis à luz visível é a formação de solução sólida, associando fotocatalisadores de banda larga (ZnS) com outro de banda estreita (VALLE *et al.*, 2009; VILLORIA *et al.*, 2010).

O cádmio é quimicamente muito parecido com o zinco, e quaisquer diferenças são atribuídas aos tamanhos maiores do átomo de Cd e do íon  $Cd^{2+}$  em relação ao Zn e ao  $Zn^{2+}$ . Como CdS cúbico e a blenda de zinco e o CdS hexagonal e a matriz wurtzita possuem parâmetros de rede semelhantes, sendo ambos compostos com ligações parcialmente iônicas e covalentes, é possível a substituição de Cd(II) por Zn(II) na estrutura do sólido. Os sulfetos metálicos CdS e ZnS formam uma contínua série de soluções sólidas do tipo  $Cd_{(1-x)}Zn_xS$  em que os átomos dos metais podem ser mutuamente substituídos na mesma rede cristalina, por isso Zn torna-se um elemento particularmente adequado para ser incorporado na estrutura do CdS (LYUBINA *et al.*, 2013).

Segundo estudos realizados por Macías-Sánchez e colaboradores (2013), as soluções sólidas  $Cd_{(1-x)}Zn_xS$  com combinação de Zn na fase cúbica apresentam maior evolução fotocatalítica de  $H_2$  com luz visível em relação ao CdS puro, usando  $Na_2S$  e  $Na_2SO_4$  como reagente de sacrifício.

Em trabalhos anteriores (LOPES *et al.*, 2014 e 2015), foi constatado que soluções sólidas do tipo  $Cd_{(1-x)}Zn_xS$  são capazes de conduzir a reação de reforma fotoinduzida do glicerol, levando a produção de hidrogênio assistida por um simulador de luz solar. Para tanto, um método sonoquímico de síntese foi usado para produzir nanopartículas dos sulfetos puros e das soluções sólidas com diferentes razões Cd:Zn:S. Os resultados obtidos neste trabalho, como a produção crescente de hidrogênio sem perda de atividade no período avaliado, sugeriram um aumento da estabilidade dos fotocatalisadores em meio aquoso com a introdução do zinco.

A inserção de elementos como selênio e telúrio a essas estruturas pode ampliar a faixa espectral de absorção dos fotocatalisadores. Neste sentido, uma avaliação da atividade fotocatalítica de soluções sólidas do tipo  $Cd_{(1-x)}Zn_xE$  ( $E = Se, SSe, Te, STe$ ), com diferentes razões estequiométricas Cd:Zn:E, para produção de hidrogênio a partir

da água do mar, ácido láctico e luz visível sob condições anaeróbicas, pode garantir uma melhora na atividade dos fotocatalisadores em comparação aos sulfetos.

### 3.5 MÉTODO DE COPRECIPITAÇÃO EM MEIO AQUOSO E REDUÇÃO DE Se e Te

Os elementos do Grupo 16 (O, S, Se, Te e Po) apresentam uma tendência normal de aumento no caráter metálico com o aumento do número atômico. Isso se reflete nas suas reações, nas estruturas e na crescente tendência em formar compostos assumindo estados de oxidação +2 e +4 com concomitante decréscimo da estabilidade dos íons  $X^{2-}$ . A configuração eletrônica  $ns^2np^4$  do grupo sugere um número de oxidação máximo de +6 e que a estabilidade também pode ser alcançada com número de oxidação -2. Vale ressaltar que os estados hipervalentes não são possíveis para o oxigênio por ser um elemento do segundo período e são menos estáveis para o polônio em função do efeito do par inerte.

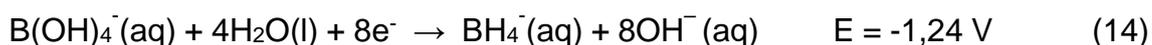
Selênio e telúrio, do mesmo modo que enxofre, podem apresentar cinco diferentes estados de oxidação, mas o enxofre apresenta maior estabilidade com  $N_{ox} -2$ . Em ambientes oxidantes, selenato,  $Se(VI)$ , é a espécie predominante e sofre poucos efeitos de adsorção e precipitação. Espécies análogas de  $Te(VI)$  também são formadas nessas mesmas condições. Em meio moderadamente oxidante, selenito,  $Se(IV)$ , é a espécie majoritária e está associada a fenômenos de adsorção em superfícies sólidas como oxi-hidróxidos e matéria orgânica. Na mesma faixa de potencial para o telúrio, as espécies de  $Te(IV)$  também predominam, porém, são menos estáveis em solução e tendem a precipitar como  $TeO_2$  em meio ácido (EMSLEY, 1993).

Em ambientes redutores, selênio elementar,  $Se(0)$ , é insolúvel e pode existir sob uma larga faixa de pH; já em ambientes fortemente redutores, os selenetos,  $Se(-II)$ , são termodinamicamente estáveis e ocorrem como selenetos metálicos pouco solúveis. Quando em solução aquosa, o íon seleneto prevalece somente em condições muito básicas. Em condições neutras o íon  $HSe^-$  é mais comum, já em condições ácidas, seleneto de hidrogênio,  $H_2Se$ , é formado (PUC, 2016). Comportamento semelhante apresenta o telúrio, porém, dentre os calcogenetos, os

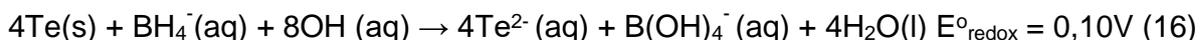
teluretos são os mais difíceis de se obter e estabilizar na forma reduzida. Em meio ácido, o telúrio também forma telureto de hidrogênio,  $H_2Te$ ; porém, em ambiente moderadamente redutor, a espécie diatômica  $Te_2^{2-}$  pode ser formada com  $Te(-I)$  (EMSLEY, 1993). Em geral, o ditelureto está presente em compostos organotelurados como o ditelureto de difenila, um importante intermediário de reações de síntese orgânica, em especial de drogas contendo telúrio (MUÑIZ ÁLVAREZ *et al.*, 2005). Em meio básico e fortemente redutor, o telureto,  $Te(-II)$ , predomina e pode ser estabilizado como teluretos metálicos.

Os íons  $Se^{2-}$  e  $Te^{2-}$  podem ser formados mediante reação de redução partindo de suas espécies com elevados números de oxidação. Soluções redutoras de tetrahidroborato de sódio ( $NaBH_4$ ) estabilizadas em meio alcalino são muito utilizadas para determinação de Se, Te, As, Sb, Bi, Pb, Tl, In, Ge, Sn. Seu uso é baseado na geração de hidretos moleculares a partir da reação do tetrahidroborato ( $BH_4^-$ ) com um ácido, sendo o ácido clorídrico (HCl) o mais frequentemente usado. A decomposição do  $BH_4^-$  em meio ácido é muito rápida o que resulta na rápida redução do analito contido na solução da amostra (CRISPINO, 2005). Com esse processo de geração de hidreto é possível determinar selênio e telúrio, por exemplo, através da formação de  $H_2Se$  e  $H_2Te$ , respectivamente.

Solução redutora de tetrahidroborato de sódio pode ser usada para obtenção de íons  $Se^{2-}$  e  $Te^{2-}$  e posterior formação de seleneto e telureto de cádmio. Mas devido à sua instabilidade, a solução de  $NaBH_4$  deve ser preparada em meio alcalino (NaOH), atuando este como agente estabilizante da solução, evitando sua rápida decomposição. Além disso, ele age como protetor das espécies reduzidas em solução. Em pH 14 (condições extremamente alcalinas) o potencial da meia-reação é -1,24 V (SHRIVER e ATINKS, 2008).



Com esse potencial o íon tetrahidroborato é capaz de reduzir íons selenito ( $Se^{4+}$ ) a seleneto ( $Se^{2-}$ ) ( $E^\circ = -0,44 \text{ V}$  em meio básico) e telúrio metálico ( $Te^0$ ) a telureto ( $Te^{2-}$ ) ( $E^\circ = -1,14 \text{ V}$  em meio básico), embora haja maior resistência à redução do telúrio.



Os íons  $\text{Se}^{2-}$  e  $\text{Te}^{2-}$  reagem em meio aquoso com os íons  $\text{Cd}^{2+}$  formando os sólidos CdSe e CdTe:



O meio reacional deve permanecer alcalino, livre da presença de ácidos para evitar a formação de  $\text{H}_2\text{Se}$  ou  $\text{H}_2\text{Te}$ , uma vez que estes compostos voláteis são 100 vezes mais tóxicos que o HCN (LEE, 1999), e assim todo o selênio ou telúrio na forma reduzida é usado para a formação do sólido CdSe ou CdTe.

O  $\text{NaBH}_4$  é o agente mais utilizado no processo de redução do telúrio para formação de quantum dots (QDs) por ser eficiente e rápido, além de agir como protetor das espécies reduzidas em solução (RIBEIRO *et al.*, 2013). No entanto, a maioria das sínteses que utilizam o método de coprecipitação usa aquecimento (VIOL *et al.*, 2011; DAI *et al.*, 2012). Segundo Duan e colaboradores (2015), o uso de agentes redutores fortes como  $\text{NaBH}_4$  não necessita de aquecimento e possibilita a obtenção de nanopartículas pequenas e com estreita distribuição de tamanhos. Neste trabalho, a síntese das nanopartículas dos calcogenetos metálicos foi realizada em meio aquoso, como os procedimentos apresentados na literatura, porém com algumas modificações que serão descritas na parte experimental desta tese.

## **CAPÍTULO 4 - EXPERIMENTAL**

## 4.1 METODOLOGIA

### 4.1.1 INSTRUMENTAÇÃO E ANÁLISES

Os calcogenetos puros e as soluções sólidas com substituições catiônicas e aniônicas foram preparados no Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento em Química (LPQ), assim como os testes fotocatalíticos. Os equipamentos existentes em seu parque de instrumentação que foram empregados neste trabalho incluem: uma lâmpada de arco Xe da Newport de amplo espectro e alta potência, um cromatógrafo a gás, Shimadzu CG-2014, com detectores de condutividade térmica (TCD) e ionização por chama (FID) com metanador, uma centrífuga DT-4000 Daiki, um medidor portátil de pH Qualxtron-Qx110, um agitador magnético IKA C-MAG HSF e um banho termostático da Quimis.

O trabalho também contou com as colaborações do Laboratório Multi-Usuário de Microscopia Eletrônica de Varredura (LAMUME), onde foram realizadas as análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX) de superfície; do LabCat e LabMulti, onde foram realizadas as análises de Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX) do corpo massivo do material (*bulk*), Adsorção-Desorção de N<sub>2</sub> e Difractometria de Raios X (DRX) e do Grupo de Pesquisa em Química de Coordenação (GPQC) do Departamento de Química Geral e Inorgânica da UFBA, onde foi realizada a análise Espectroscopia de Refletância Difusa na Região Ultravioleta-visível (DRS). As imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) foram feitas no Laboratório de Química do Estado Sólido do Departamento de Química Inorgânica da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

#### 4.1.2 REAGENTES

Os reagentes utilizados na síntese dos fotocatalisadores e nos testes fotocatalíticos estão descritos nas Tabelas 4 e 5.

Tabela 4 - Reagentes utilizados na síntese dos fotocatalisadores.

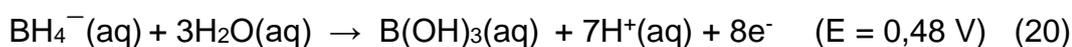
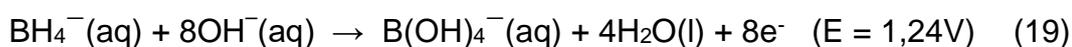
Reagentes	Fórmula Molecular	Estado Físico	Função	Pureza	Marca
Cloreto de Cádmio	CdCl <sub>2</sub>	Sólido	Fonte de Cd	98%	Merck
Cloreto de Zinco	ZnCl <sub>2</sub>	Sólido	Fonte de Zn	99%	Sigma-Aldrich
Tiosulfato de Sódio	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sólido	Fonte de S	-	-
Selenito de Sódio	Na <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>	Sólido	Fonte de Se	99%	Sigma-Aldrich
Telúrio	Te	Sólido	Fonte de Te	99%	Nuclear
Tetrahidroborato de Sódio	NaBH <sub>4</sub>	Sólido	Redutor	PA	Neon
Água deionizada	H <sub>2</sub> O	Líquido	Solvente	18,2 MΩ cm	-
Hidróxido de sódio	NaOH	Sólido	Estabilizar	98%	Anidrol

Tabela 5 - Reagentes utilizados nas reações fotocatalíticas.

Reagentes	Fórmula Molecular	Estado Físico	Função	Pureza	Marca
Água do mar	H <sub>2</sub> O	Líquido	Fonte de H	-	-
Ácido Láctico L(+)	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	Líquido	Reagente de sacrifício	80 %	Sigma-Aldrich
Ác. Hexacloroplatínico	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> .6H <sub>2</sub> O	Líquido	Co-catalisador	8%(m/m)	Sigma-Aldrich
Sulfito de Sódio	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	Sólido	Reagente de sacrifício	98%	Merck
Hidróxido de Sódio	NaOH	Sólido	Meio básico	98%	Anidrol

#### 4.1.3 SÍNTESE DE CALCOGENETOS METÁLICOS PELO MÉTODO DE COPRECIPITAÇÃO

Os nanocristais de calcogenetos metálicos foram preparados em meio aquoso segundo procedimentos típicos descrito na literatura, porém com algumas modificações (MIR *et al.*, 2017; VIOL *et al.*, 2011; PINTO *et al.*, 2012). Ao contrário do procedimento usual para sintetizar pontos quânticos de calcogeneto, os nanocristais neste trabalho foram sintetizados à temperatura ambiente durante todo o processo e o pH da solução foi ajustado em 12 antes de reduzir o calcogênio com tetra-hidrobórato. Sob condições alcalinas, o poder redutor de  $\text{BH}_4^-$  aumenta (equações 19 e 20) e o meio alcalino estabiliza os calcogenetos em solução, impedindo a formação de gases tóxicos como  $\text{H}_2\text{Se}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  ou  $\text{H}_2\text{Te}$ . Os selenetos, sulfoselenetos, teluretos e sulfotelureto metálicos formados após a adição de cátions metálicos são pouco solúveis e termodinamicamente estáveis sob essas condições.



Amostras de selenetos, sulfoselenetos, teluretos e sulfoteluretos de cádmio e de zinco puros e soluções sólidas foram sintetizadas pelo método de coprecipitação em meio aquoso, em um reator fechado mantido em atmosfera de argônio e a temperatura ambiente, considerando CdSe e CdTe como matrizes.

Para a síntese dos materiais puros foram mantidas as relações estequiométricas. A estequiometria 1:1 Cd:Se (mol:mol) foi usada visto que trabalhos relatados na literatura apresentaram melhores resultados de produção fotocatalítica de hidrogênio quando sistemas contendo QD-CdSe na razão 1:1 Cd:Se foram empregados (ZHANG *et al.*, 2015a; BISWAL e PARIDA, 2013; GRIGIONI *et al.*, 2016). A razão molar S:Se e S:Te nos sulfoselenetos e sulfoteluretos, respectivamente, foram fixadas em 1:1 (mol:mol). Neste trabalho não foram sintetizadas amostras de CdS e ZnS puras e soluções sólidas CdZnS, pois as mesmas já apresentam estudos bem estabelecidos em trabalhos anteriores (LOPES *et al.*, 2014, 2015) com resultados de

produção de hidrogênio consideráveis. Por esta razão, enxofre foi adicionado a rede dos selenetos e teluretos com objetivo de avaliar a atividade fotocatalítica resultante da mistura destes calcogenetos sem, no entanto, diminuir significativamente a faixa de absorção do espectro visível.

Nas soluções sólidas ternárias e quaternárias do tipo  $Cd_{(1-x)}Zn_xE$  ( $E = Se, S_ySe_{(1-y)}, Te, S_yTe_{(1-y)}$ ), zinco foi adicionado para substituir cádmio, com razões molares Cd:Zn 1:1 e 1:8, visando garantir e avaliar a influência da incorporação deste metal na estrutura da matriz. O uso do grande excesso de zinco se justifica por conta da baixa tendência de incorporação desse elemento na matriz de CdSe, provavelmente, em função da substituição de átomos de  $Cd^{2+}$  por  $Zn^{2+}$  ser limitada, uma vez que a diferença entre seus raios atômicos é de cerca de 24%, sendo, teoricamente, 15% a máxima diferença para uma fácil substituição (ZHANG *et al.*, 2008b). Além disso, a constante de solubilidade do CdSe ( $K_{ps} = 1,4 \times 10^{-35}$ ) é muito menor que a do ZnSe ( $K_{ps} = 3,6 \times 10^{-26}$ ). Na Tabela 6 são apresentadas as 16 amostras sintetizadas e suas razões molares (mol:mol).

Tabela 6 - Amostras sintetizadas e suas proporções relativas mol:mol.

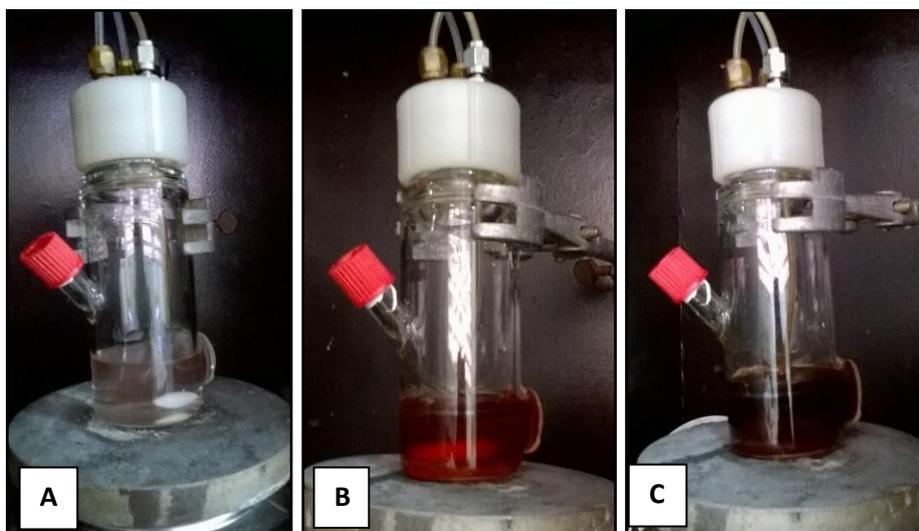
SELENETOS		SULFOSELENETOS		TELURETOS		SULFOTELURETOS	
Amostra	mol:mol	Amostra	mol:mol	Amostra	mol:mol	Amostra	mol:mol
CdSe	1:1	CdSSe	1:1:1	CdTe	1:1	CdSTe	1:1:1
ZnSe	1:1	ZnSSe	1:1:1	ZnTe	1:1	ZnSTe	1:1:1
CdZnSe1	1:1:1	CdZnSSe1	1:1:1:1	CdZnTe1	1:1:1	CdZnSTe1	1:1:1:1
CdZnSe8	1:8:1	CdZnSSe8	1:8:1:1	CdZnTe8	1:8:1	CdZnSTe8	1:8:1:1

#### 4.1.3.1 Síntese dos Selenetos e Sulfoselenetos

Os nanocristais de CdSe foram obtidos seguindo-se um processo de duas etapas. A primeira etapa envolve a preparação de uma solução precursora de selênio estabilizada em meio alcalino (pH 12) onde prevalece o íon seleneto ( $Se^{2-}$ ) conforme representado na reação de oxirredução (Reação 15).

Para síntese de 1 g de CdSe, razão molar  $\text{Cd}^{2+}/\text{Se}^{2-}$  1:1, inicialmente, adicionou-se em um reator 50 mL de água deionizada e ajustou-se o pH em 12 usando aproximadamente 1 mL de solução  $\text{NaOH}$   $1\text{ mol L}^{-1}$ . Em seguida, foram dissolvidos nessa solução 16 mmol de tetraidroborato de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ) sólido e 5,30 mmol de selenito de sódio ( $\text{Na}_2\text{SeO}_3$ ) sólido, em uma razão molar  $\text{BH}_4^-:\text{Se}^{4+}$  de 3:1. O  $\text{NaBH}_4$  foi adicionado em excesso em relação a estequiometria da reação de oxirredução (Reação 15) para garantir completa redução do selenito ( $\text{Se}^{4+}$ ) à seleneto ( $\text{Se}^{2-}$ ). Este sistema foi mantido à temperatura ambiente sob agitação magnética constante e atmosfera de argônio em reator completamente vedado por cerca de 1h hora até a solução mudar de incolor para castanho escuro, conforme Figura 9. O meio anaeróbico facilita a redução do selênio e a temperatura ambiente evita sua volatilização.

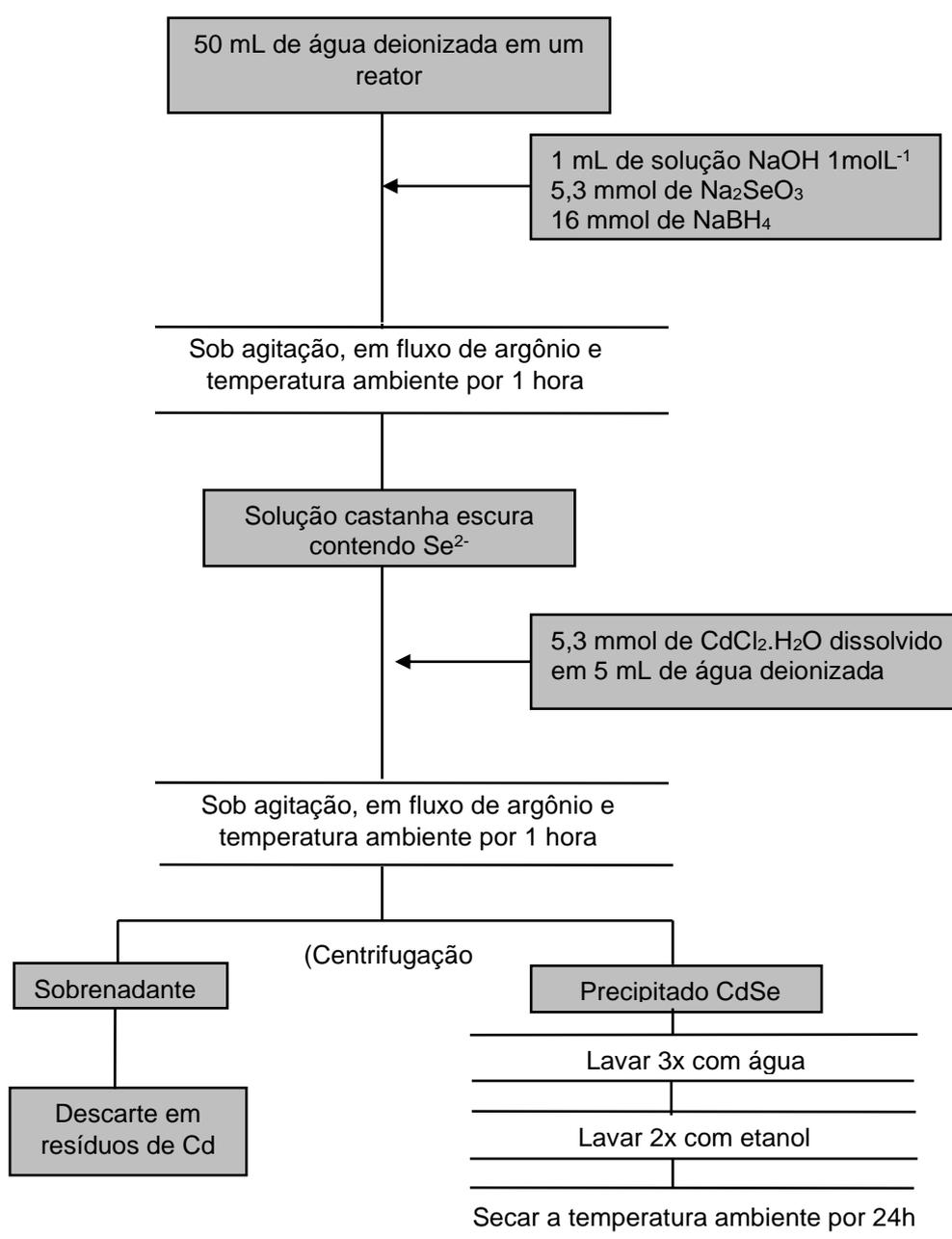
Figura 9 - Primeira etapa da síntese: redução do selênio. A) Selenito, B) Início da redução, C) Seleneto.



A segunda etapa da reação consiste na adição de solução de cloreto de cádmio ( $\text{CdCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) à solução precursora contendo o íon seleneto. Foram dissolvidos 5,30 mmol de  $\text{CdCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Merck, 98%) sólido em 5 mL de água deionizada. Esta solução foi adicionada à solução castanha escura contendo os íons selenetos através do septo em uma das entradas do reator, com auxílio de uma seringa. A reação (representada na reação 17) ocorre instantaneamente ao misturar as duas soluções, resultando na formação de cristais de CdSe de coloração castanho escuro.

O sistema permaneceu sob fluxo de argônio e agitação constante por mais 1 hora para maturação do cristal. Após esse período, todo o conteúdo resultante foi centrifugado a  $3 \times 10^3$  rpm por 8 minutos. O sobrenadante foi devidamente descartado em recipiente para resíduos de cádmio e o precipitado castanho escuro formado foi lavado três vezes com água deionizada para eliminar impurezas. Em seguida, lavou-se o sólido mais duas vezes com álcool etílico absoluto (PA) e o mesmo foi seco à temperatura ambiente por 24 horas. Depois de seco, o sólido foi pesado, obtendo-se um rendimento de 87% (0,8701 g de CdSe). O procedimento geral empregado no preparo da amostra CdSe pode ser melhor visualizado no fluxograma da Figura 10.

Figura 10 - Fluxograma da síntese do CdSe pelo método de coprecipitação em meio aquoso.



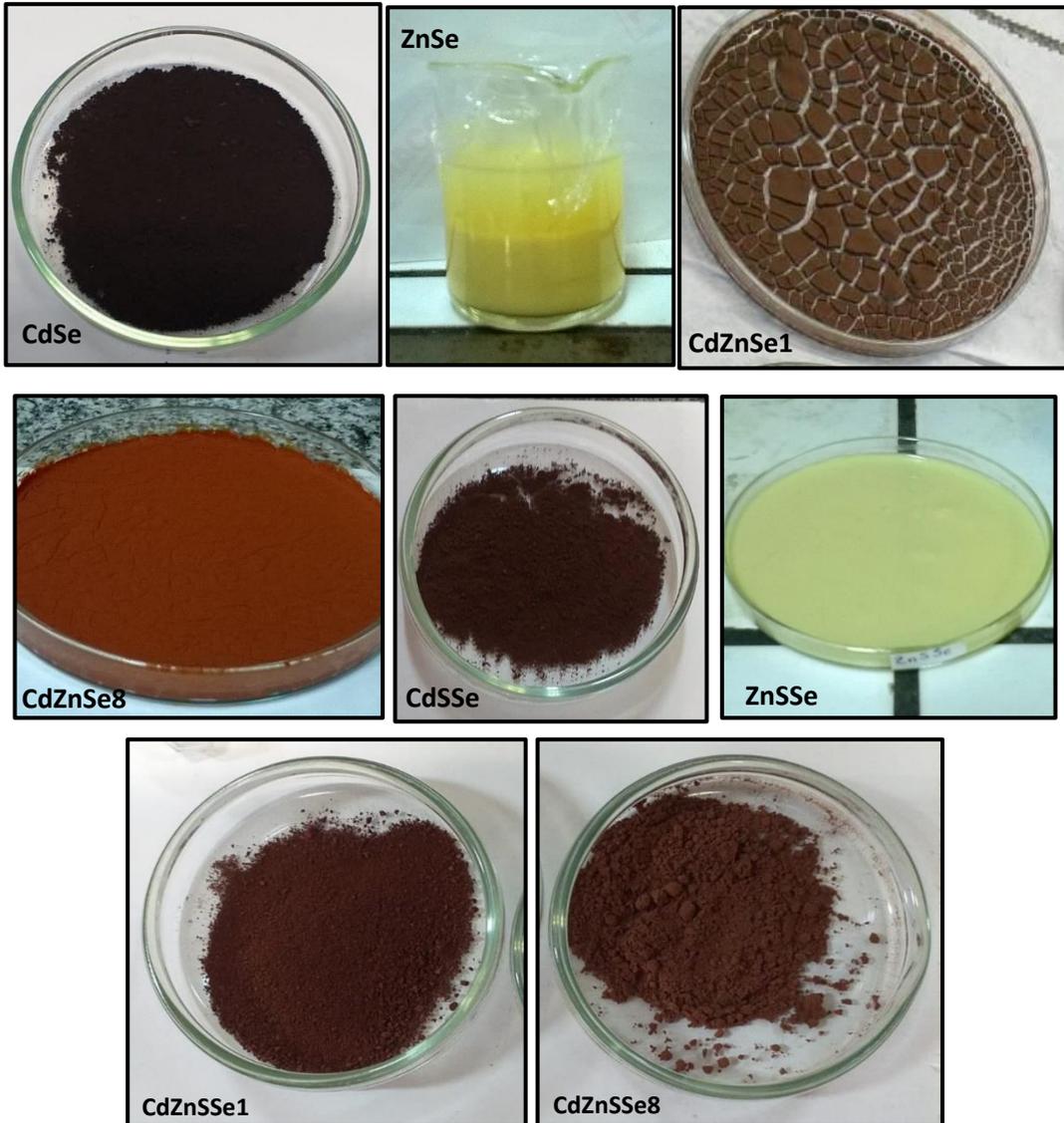
As demais amostras de selenetos e sulfoselenetos foram sintetizadas seguindo o mesmo procedimento descrito para a síntese do CdSe. Para os sulfoselenetos, o precursor de enxofre ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ) foi adicionado juntamente com o precursor de selênio ( $\text{Na}_2\text{SeO}_3$ ) na etapa de redução. As quantidades dos reagentes, em mmol, usados para a síntese dos selenetos e sulfoselenetos estão expostas na Tabela 7.

Tabela 7 - Quantidades de reagentes, em mmol, usados na síntese dos selenetos e sulfoselenetos.

		$\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (mmol)	$\text{ZnCl}_2$ (mmol)	$\text{Na}_2\text{SeO}_3$ (mmol)	$\text{NaBH}_4$ (mmol)	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (mmol)
<b>Selenetos</b>	<b>CdSe</b>	5,3	-	5,3	16	-
	<b>ZnSe</b>	-	6,9	6,9	20,7	-
	<b>CdZnSe1</b>	5,3	5,3	5,3	16	-
	<b>CdZnSe8</b>	5,3	42,4	5,3	16	-
<b>Sulfoselenetos</b>	<b>CdSSe</b>	5,3	-	5,3	18	2,65
	<b>ZnSSe</b>	-	6,9	6,9	23	3,45
	<b>CdZnSSe1</b>	5,3	5,3	5,3	18	2,65
	<b>CdZnSSe8</b>	5,3	42,4	5,3	18	2,65

A Figura 11 mostra os selenetos e sulfoselenetos metálicos obtidos pelo método de coprecipitação em meio aquoso.

Figura 11 - Selenetos e sulfoselenetos obtidos pelo método de coprecipitação em meio aquoso.

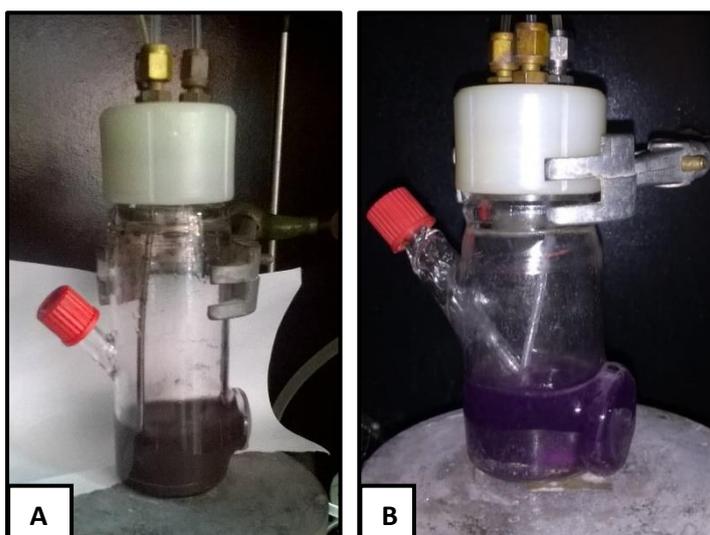


#### 4.1.3.2 Síntese dos Teluretos e Sulfoteluretos

A síntese dos teluretos foi realizada em duas etapas experimentais, assim como a dos selenetos, sendo a primeira etapa a preparação de uma solução precursora de telúrio estabilizada em meio alcalino (pH 12) onde prevalece o íon telureto ( $\text{Te}^{2-}$ ), conforme representada na reação 16.

Para síntese de 1 g de CdTe na proporção molar  $\text{Cd}^{2+}/\text{Te}^{2-}$  1:1 adicionou-se em um reator 50ml de água de deionizada e ajustou-se o pH 12 usando aproximadamente 1ml de solução NaOH  $1\text{ molL}^{-1}$ . Em seguida foram dissolvidos nessa solução 33 mmol de tetraidroborato de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ) sólido e 4,16 mmol de telúrio (Te) metálico em pó. Este sistema foi mantido a temperatura ambiente sob agitação magnética constante em fluxo de argônio em um recipiente completamente vedado por pelo menos 2 horas até a solução mudar da cor preto ( $\text{Te}^0$ , Figura 12A), passando por vinho ( $\text{Te}^{1-}$ ) e chegar à violeta-lilás ( $\text{Te}^{2-}$ , Figura 12B). A razão molar entre  $\text{Te}^{2+}:\text{BH}_4^-$  foi 1:8. O  $\text{NaBH}_4$  foi adicionado em excesso em relação a estequiometria da reação de oxirredução (Reação 16) para garantir completa redução do telúrio ( $\text{Te}^0$ ) à telureto ( $\text{Te}^{2-}$ ).

Figura 12 - Primeira etapa da síntese: redução de telúrio. A) Te e B)



Na segunda etapa da reação foi feita a adição de solução de cloreto de cádmio à solução contendo os íons teluretos ( $\text{Te}^{2-}$ ). Foram dissolvidos 4,16 mmol de

$\text{CdCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Merck, 98%) sólido em 5 mL de água deionizada. Esta solução foi adicionada através do septo do reator, com auxílio de uma seringa, à solução violeta contendo os íons teluretos. A reação ocorre instantaneamente resultando na formação de nanocristais de CdTe de coloração castanho escuro (Reação 18). O sistema permaneceu sob fluxo de argônio e agitação constante por mais uma hora para maturação do cristal. Os procedimentos seguintes de coleta do sólido CdTe se processaram como descrito para a amostra CdSe no Fluxograma da Figura 10.

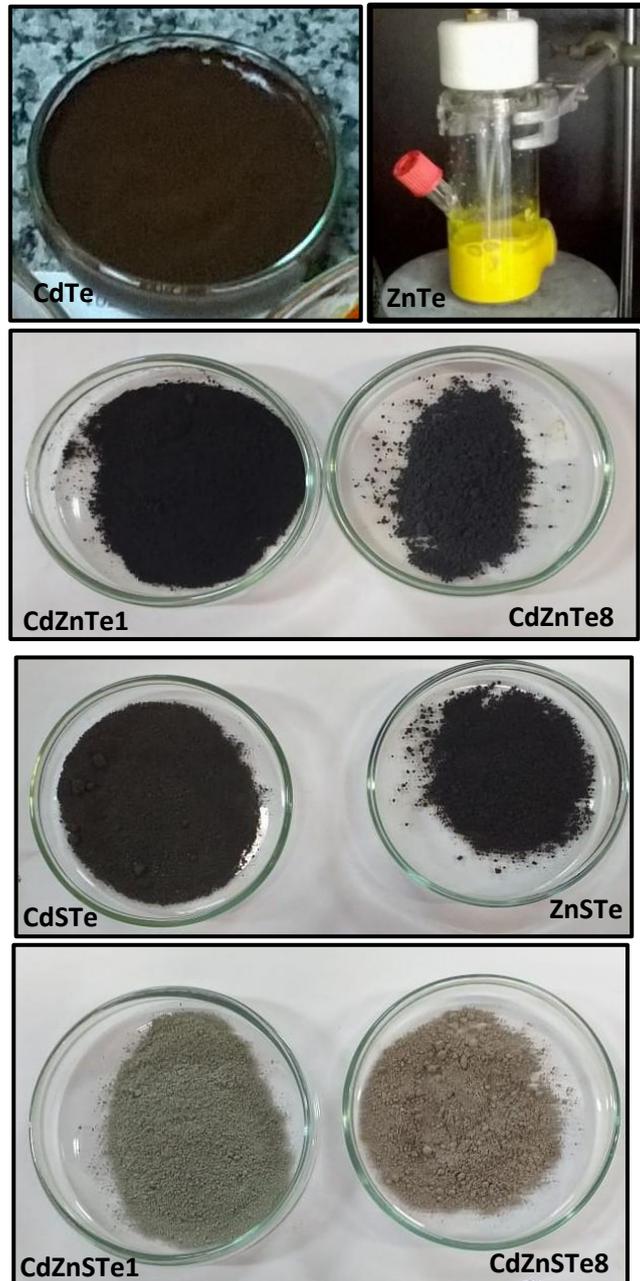
As demais amostras de teluretos e sulfoteluretos foram sintetizadas seguindo o mesmo procedimento descrito para a síntese do CdTe. Para os sulfoteluretos, o precursor de enxofre ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) foi adicionado juntamente com o precursor de telúrio (Te) na etapa de redução. As quantidades dos reagentes, em mmol, usados para a síntese dos teluretos e sulfoteluretos estão expostas na Tabela 8.

Tabela 8 - Quantidades de reagentes, em mmol, usados na síntese dos teluretos e sulfoteluretos.

		$\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (mmol)	$\text{ZnCl}_2$ (mmol)	Te (mmol)	$\text{NaBH}_4$ (mmol)	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (mmol)
Teluretos	CdTe	4,16	-	4,16	33	-
	ZnTe	-	5,18	5,18	41,4	-
	CdZnTe1	4,16	4,16	4,16	33	-
	CdZnTe8	4,16	33,28	4,16	33	-
Sulfoteluretos	CdSTe	4,16	-	4,16	33	2,08
	ZnSTe	-	5,18	5,18	41,4	2,59
	CdZnSTe1	4,16	4,16	4,16	33	2,08
	CdZnSTe8	4,16	33,28	4,16	33	2,08

A Figura 13 mostra os teluretos e sulfoteluretos metálicos obtidos pelo método de coprecipitação em meio aquoso.

Figura 13 - Teluretos e sulfoteluretos obtidos pelo método de coprecipitação em meio aquoso.



## 4.2 FOTODEPOSIÇÃO DE PLATINA (Pt)

A presença do cocatalisador é muito importante nas reações fotocatalíticas, pois evita recombinação de cargas e serve como sítio ativo para a produção de H<sub>2</sub> (Seção 1.2.1 Fotólise da Água). Neste trabalho, platina foi fotodepositada sobre os fotocatalisadores para agir como cocatalisador.

A deposição de platina na superfície dos fotocatalisadores foi feita *in situ*. Essa técnica consiste em depositar nanopartículas de platina metálica resultante da fotoredução de Pt(IV) do ácido hexacloroplatínico na superfície dos fotocatalisadores. Esse processo de redução e deposição ocorre durante a própria reação fotocatalítica onde os reagentes (cocatalisador e fotocatalisador) se encontram em solução confinados em um reator sob irradiação visível. Para cada teste de produção fotocatalítica de hidrogênio foram usados 120 mg de fotocatalisador e o volume adicionado da solução de H<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>].6H<sub>2</sub>O a 8% (m/m) foi de 60 µL, que corresponde a 2% (m/m) de Pt. Todas as amostras sintetizadas foram caracterizadas individualmente antes da deposição da platina.

## 4.3 ANÁLISE DA ÁGUA DO MAR

A água do mar utilizada nos testes fotocatalíticos para produção de hidrogênio foi coletada em período não chuvoso no Porto da Barra, localizado em Salvador, Bahia. O material coletado foi armazenado em frascos de plástico transparente e mantido em presença de luz a temperatura ambiente sendo posteriormente utilizado nos testes fotocatalíticos. Um volume de 2 L de água do mar coletada foi usado para analisar o teor de salinidade, concentração de sódio, magnésio e cálcio. As análises do teor de sólidos dissolvidos foram realizadas pelo Laboratório de Ensaio Ambientais do SENAI-CETIND. A água do mar foi entregue ao laboratório sob refrigeração, como solicitado, em menos de 24 horas após a realização da coleta.

#### 4.4 PONTO DE CARGA ZERO (pH<sub>ZPC</sub>)

O ponto de carga zero foi determinado pelo método de adição de sólidos em água do mar segundo procedimento realizado em trabalho anterior (BASTOS *et al.*, 2014). As amostras selecionadas para o estudo da química de superfície foram: CdSe, CdSSe, CdZnSe<sub>8</sub>, CdZnSSe<sub>8</sub> e CdTe. Uma série de doze frascos contendo 10 mL de água do mar tiveram o pH ajustado pela adição de ácido clorídrico ou soluções de hidróxido de sódio para dar origem a um pH variando de 1 - 12. Após ajustado o pH inicial das soluções, 0,040 g do fotocatalisador foram adicionados a cada frasco. As suspensões foram então agitadas manualmente e deixadas em equilíbrio durante 24 h. Os valores de pH do sobrenadante foram medidos após esse período. A diferença entre o valor inicial e final do pH ( $\Delta$ pH) foi traçada contra os pHs iniciais. O ponto de intersecção na abscissa (pH inicial) corresponde ao ponto de carga zero, pH<sub>ZPC</sub>.

#### 4.5 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

##### 4.5.1 ESPECTROSCOPIA DE REFLETÂNCIA DIFUSA (DRS)

A técnica de DRS apresenta grande potencialidade no estudo das propriedades dos sólidos e várias informações podem ser obtidas através dos seus espectros, como: transições eletrônicas provenientes dos íons de metais de transição, vibrações e transições eletrônicas das moléculas adsorvidas, transições eletrônicas entre os ligantes e os íons de metais de transição e transições eletrônicas envolvendo defeitos e a banda proibida. Os espectros UV-vis das amostras foram registrados na faixa de 200 a 750 nm à temperatura ambiente, usando o espectrômetro Evolution 600 UV-Vis Thermo Scientific Praying Mantis™. A técnica de DRS foi utilizada como ferramenta para estimar o intervalo de energia entre as bandas de valência e de condução dos semicondutores ( $E_g$ ), empregando o Método Geométrico. Foi construído um gráfico  $E(eV) \times I^2$ , onde  $E$  é a energia do fóton (calculada a partir dos valores de  $\lambda$  pela Equação 21) e  $I$  sua intensidade.

$$E(eV) = \frac{1240,69}{\lambda (nm)} \quad (21)$$

#### 4.5.2 ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR ENERGIA DISPERSIVA (EDX)

Os elementos individuais presentes em uma amostra emitem raios X característicos e por EDX estes raios X são detectados e, qualitativa e quantitativamente, determinam-se quais elementos e o quanto destes estão presentes no material. A espectrometria de fluorescência de raio X por Energia Dispersiva (EDX ou EDS) é uma técnica analítica usada para a análise elementar ou caracterização química de uma amostra. Ela é baseada na investigação de uma amostra através de interações entre partículas ou radiação eletromagnética e matéria, analisando os raios X emitidos pela matéria em resposta à incidência de partículas carregadas. Sua capacidade de caracterização se deve em grande parte ao princípio fundamental que cada elemento tem uma estrutura atômica única, de modo que os raios X emitidos são característicos desta estrutura, que identificam o elemento.

A determinação e quantificação do teor dos elementos nos materiais estendidos (bulk) obtidos foi realizada por EDX utilizando um espectrômetro Shimadzu (EDX-720) no modo QualiQuant, varredura de Na-Sc e Ti-U, colimador de 10 mm, atmosfera em vácuo com filtro de Molibdênio para evitar interferências. Também foi feita uma análise por EDX da superfície dos materiais durante a obtenção das imagens de MEV.

#### 4.5.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E DE TRANSMISSÃO (TEM)

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é um instrumento muito versátil e usado em várias áreas do conhecimento como a química inorgânica, física e mineralogia, para a análise microestrutural de materiais sólidos. A imagem eletrônica é formada pela incidência de um feixe de elétrons no material, sob condições de vácuo. Neste tipo de microscópio, os elétrons são acelerados por uma diferença de potencial de 1 kV a 30 kV e dirigido na coluna através de duas ou três lentes eletromagnéticas. Essas lentes obrigam o feixe de elétrons colimados a atingir a superfície da amostra, tendo a sua extremidade um diâmetro extremamente pequeno, de cerca de 5 nm. Bobinas de varredura fazem o feixe varrer a superfície da amostra

e os sinais emitidos a partir desta atingem um detector. No circuito eletrônico do microscópio, os sinais são amplificados, sendo então utilizados para formar uma ou mais imagens em um tubo de raios catódicos (DEDAVID *et al.*, 2007).

A incidência do feixe de elétrons no material promove a emissão do feixe de elétrons secundários e retroespalhados, podendo, portanto, formar dois tipos de imagem: Imagem por elétrons secundários (SEI) e imagem por elétrons retroespalhados (IER, ou no inglês backscattered electrons - BSD). Na SEI, tipo de imagem obtidos neste trabalho, os elétrons são emitidos pelos átomos constituintes das amostras, após interações inelásticas com os elétrons do feixe primário. Parte dos elétrons secundários também é captada por um detector gasoso para então gerar a imagem. Esta imagem permite os maiores aumentos no MEV, podendo alcançar 50.000 a 100.000 vezes. Qualquer superfície de boa condução elétrica e estável em vácuo pode ser analisada, com razoável profundidade de foco. Porém, muitos materiais necessitam de uma preparação especial para conduzirem elétrons, como no caso dos semicondutores. Neste caso, recobre-se o material a ser analisado com uma fina película de metal (chamada de metalização) ou carbono. Esta fina película depositada facilita a dissipação da carga elétrica e do calor introduzidos pela exposição ao feixe de elétrons (DEDAVID *et al.*, 2007).

No MET a velocidade com que os elétrons atravessam a coluna óptico-eletrônica é normalmente bem maior que no MEV, já que opera com voltagens de aceleração superiores, podendo chegar de 80-200 kV para MET convencionais. Os elétrons podem incidir com uma velocidade próxima de 200.000 km/s e isso permite que atravessem o material em análise, o que não é possível pela configuração de MEV convencional (SCHMAL, 2011).

As imagens obtidas dos semicondutores preparados neste trabalho foram feitas por elétrons secundários (SEI, como pode ser verificado impresso nas imagens das Figuras 30 e 41), com alcance de 20.000 a 40.000 vezes usando um microscópio Hitachi S-3400 N disponibilizado pelo LAMUME-IF, UFBA. As amostras de selenetos, sulfoselenetos e teluretos de cádmio e zinco ( CdTe e ZnTe) por serem semicondutores foram submetidas à deposição de íons metálicos de ouro (Au), em um metalizador DEWTON VACUUM, modelo DESKV. As demais amostras de teluretos e sulfoteluretos não foram metalizadas pois devido a presença de telúrio

metálico como contaminante a dissipação da carga elétrica e de calor introduzidos pela exposição ao feixe de elétrons já facilitava a obtenção das imagens.

As imagens de MET foram feitas no equipamento Libra120 Carl Zeiss por emissão termiônica com filamento de LaB6 e Sistema de imagens da Olympus (câmera Cantega G2 e software iTEM) no Laboratório de Química do Estado Sólido do Departamento de Química Inorgânica da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Das 16 amostras sintetizadas neste trabalho apenas algumas amostras foram selecionadas para serem feitas as imagens por MET: CdSe, ZnSe, CdZnSe1, CdSSe, ZnSSe, CdZnSSe1.

#### 4.5.4 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

Grande parte do conhecimento sobre sólidos vem da difração de raios X. Essa técnica importante é usada para determinar o arranjo dos átomos nos compostos sólidos e para determinar comprimentos e ângulos de ligação. A estrutura cristalina de uma substância determina o padrão de difração da mesma, ou seja, a forma e o tamanho da cela unitária determinam as posições angulares das linhas de difração. Os arranjos de átomos dentro da cela unitária determinam a intensidade relativa dessas linhas.

O método do pó é o mais utilizado em termos de difração de raios X, por ser mais rápido e fácil de ser obtido. Além disso, a grande maioria dos materiais tecnológicos é obtida na forma de pó. Na técnica de difração de pó, um feixe de raios X monocromático (de uma só frequência) é direcionado para uma amostra que é pulverizada e espalhada em um suporte. Mede-se a intensidade da difração pelo movimento do detector em diferentes ângulos. O padrão obtido é característico da amostra de material e pode ser identificado por comparação com padrões de uma base de dados. Pode-se dizer que a difração de raios X por pó tira uma “impressão digital” da amostra. A técnica também pode ser usada para identificar o tamanho e o tipo de célula unitária medindo-se o espaçamento das linhas no padrão de difração. A equação básica usada na análise dos resultados de um experimento de difração de pó é a equação de Bragg (equação 22):

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (22)$$

que relaciona os ângulos,  $\theta$ , nos quais ocorre interferência construtiva para raios X de comprimento de onda  $\lambda$ , com o espaçamento  $d$ , das camadas de átomos da amostra (SHRIVER e ATKINS, 2012).

A coleta de dados das amostras em forma de pó foi realizada pela técnica de difração de raios X utilizando um equipamento da Shimadzu® modelo 6000 com monocromador, geometria  $\theta$ - $2\theta$  operando com radiação monocromática  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 0,15418$  nm) com velocidade de varredura de  $2^\circ 2\theta \text{ min}^{-1}$ , na região  $2\theta$  de  $5$ - $80^\circ$ , voltagem  $40$  kV e corrente  $30$  mA. As fendas utilizadas durante as análises foram de  $1$  nm na divergência,  $1$  nm no espalhamento e  $0,3$  nm na recepção. Os difratogramas obtidos das amostras foram comparados com padrões difratométricos da base de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database).

#### 4.5.5 ADSORÇÃO DE $\text{N}_2$ PELO MÉTODO BET

Os resultados da adsorção de  $\text{N}_2$  foram coletados em um equipamento da Micromeritics ASAP 2020. Os fotocatalisadores foram pré-tratados a  $350$  °C por  $3$ h sob vácuo ( $2$  mm Hg), para realizar a limpeza das amostras. Em seguida, os materiais foram analisados no equipamento. A área superficial, o volume e largura de poros foram determinados pelo método BET (iniciais dos autores Brunauer, Emmett e Teller).

#### 4.6 TESTE FOTOCATALÍTICO

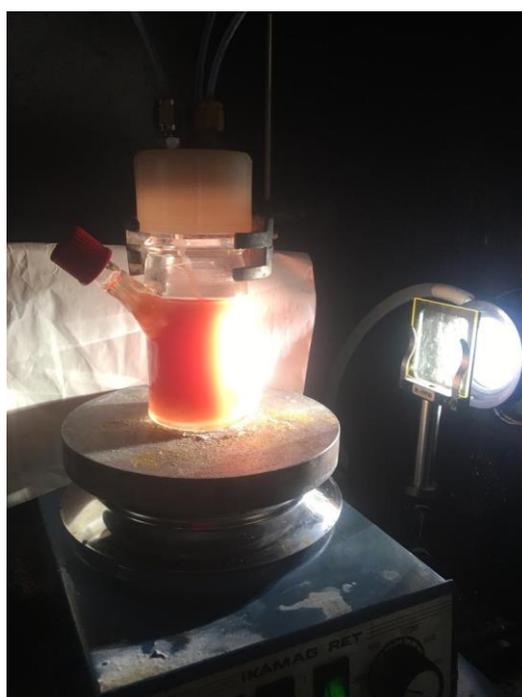
Para cada teste fotocatalítico no reator de  $170$  mL de volume total foram adicionados  $30$  mL de água do mar naturalmente rica em eletrólito que facilita o transporte de cargas em solução,  $120$  mg do fotocatalisador a ser avaliado,  $60$   $\mu\text{L}$  de ácido hexacloroplatínico ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )  $8\%$ wt para deposição de  $2\%$  de Pt e aproximadamente  $1,6$  g de hidróxido de sódio para ajuste do pH. Este sistema foi purgado com borbulhamento de argônio por  $40$  minutos antes do início da irradiação para remoção de oxigênio molecular reator (solução e headspace), cujo objetivo foi

evitar a formação de radical superóxido ( $O_2^{\cdot-}$ ), já que oxigênio concorre com a água pelos elétrons fotoexcitados na banda de condução formando esses radicais. Após a purga foram adicionados, com auxílio de uma seringa, 30 mL de ácido láctico L(+) que age como reagente de sacrifício em solução. Neste momento o pH da mistura obtida foi 3. Este procedimento foi adotado devido a amostra CdSSe ter apresentado uma pequena produção de  $H_2$  ( $10,1 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ ) em ausência de irradiação.

O reator contendo a mistura possui canais de entrada e saída de gás (Figura 14), conectadas em linha a um cromatógrafo a gás, Shimadzu GC-2014. Todos os testes foram conduzidos em atmosfera de argônio e sob irradiação de luz visível, utilizando uma fonte de luz de arco-xenônio (simulador de luz solar) com potência fixada em 500 W e auxílio de filtros de água para corte da radiação infravermelha ( $\lambda \leq 700 \text{ nm}$ ) da Newport com refrigeração por meio de um banho termostático da Quimis e um filtro óptico que corta radiação ultravioleta ( $\lambda \leq 420 \text{ nm}$ ).

As reações fotocatalíticas para a produção de hidrogênio a partir de solução aquosa de ácido láctico L(+) foram realizadas em iguais condições para todas as amostras semicondutoras sintetizadas. Cada mistura foi irradiada por 5 horas, com coleta e análise da fase gasosa a cada hora, de modo que foram realizadas 5 injeções no cromatógrafo a gás (CG).

Figura 14 - Mistura confinada no reator sob irradiação visível.



As alíquotas coletadas da fase gasosa foram injetadas no CG com auxílio de uma bomba de gás SCHARZER, modelo PN SP625EC. A bomba é ligada por 30 segundo para preencher o loop do CG com o gás arrastado do reator. A amostra é, então, levada para dentro da coluna cromatográfica, cuja temperatura é mantida a 60°C. O tempo que o hidrogênio leva pra eluir da coluna, ou seja, seu tempo de retenção, é 3,7 minutos. O hidrogênio molecular produzido é, então, quantificado por cromatografia a gás com detector de condutividade térmica (TCD) nas condições representadas na Tabela 9 usando argônio como gás de arraste ao invés de hélio, uma vez que este apresenta valor de condutividade térmica semelhante à do hidrogênio. Os resultados obtidos em forma de cromatograma contendo a área de pico do H<sub>2</sub> foram usados para calcular a quantidade de matéria (n) de hidrogênio produzido por comparação com um padrão de calibração contendo hidrogênio a 5% diluído em argônio, através da Equação 23:

$$n_{H_2} = \left( \frac{\text{Pico } H_2 \times 0,05}{\text{Pico Padrão} \times \text{Fator Diluição}} \right) \times \left( \frac{\text{Volume hadspace}}{22,4 \text{ L}} \right) \quad (23)$$

Onde:

0,05 = concentração do gás H<sub>2</sub> no padrão

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

O Fator de Diluição é determinado fazendo-se sucessivas injeções do Padrão (H<sub>2</sub> 5%) e depois dividindo-se cada injeção pela primeira.

Tabela 9 - Condições do método cromatográfico para análise de hidrogênio.

<b>Gás de arraste</b>	<b>Argônio</b>
<b>Temperatura do detector (TCD)</b>	200°C
<b>Vazão</b>	10 mL min <sup>-1</sup>
<b>Tempo de Retenção (H<sub>2</sub>)</b>	3,7 minutos
<b>Tempo de Corrida</b>	9,5 minutos

## **CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos referentes à síntese, caracterização e produção fotocatalítica de hidrogênio dos materiais. Os resultados são apresentados divididos em duas partes: na Parte 1 são mostrados os selenetos e sulfoselenetos e na Parte 2 os teluretos e sulfoteluretos.

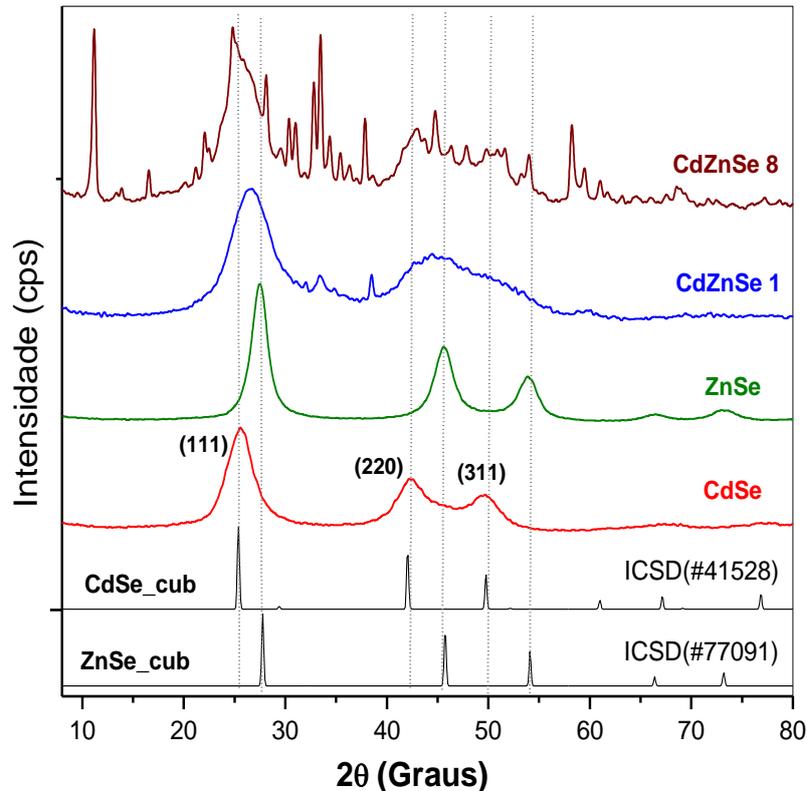
## 5.1 SELENETOS E SULFOSELENETOS

### 5.1.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

A identificação dos materiais foi realizada através da comparação dos difratogramas com padrões difratométricos de fases individuais disponibilizados por ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*). Os difratogramas de raios X das amostras de selenetos são mostrados na Figura 15. A amostra CdSe, matriz dos materiais sintetizados, apresenta padrão de difração de raios X com picos largos em  $25,6^\circ$ ,  $42,2^\circ$  e  $49,7^\circ$  ( $2\theta$ ) correspondendo aos planos cristalinos (111), (220) e (311) da estrutura tipo esfalerita do CdSe, respectivamente, compatíveis com padrão ICSD da fase cúbica do CdSe (código ICSD #41528). Porém, estes picos não se apresentam bem resolvidos, provavelmente, devido ao pequeno tamanho dos cristalitos e as microdeformações estruturais do retículo como consequência das variações nos parâmetros de rede do cristal (ARAÚJO *et al.*, 2005). Nenhum pico correspondente a impurezas foi detectado, sugerindo formação da fase pura do CdSe. Da mesma forma, a amostra ZnSe apresenta largos picos de difração em  $27,6^\circ$ ,  $45,5^\circ$  e  $53,9^\circ$  ( $2\theta$ ), que são compatíveis com o padrão ICSD para ZnSe cúbico (ICSD #77091), e também nenhuma fase segregada foi detectada.

Os padrões de difração de raios X para as duas amostras ternárias, CdZnSe1 e CdZnSe8, apresentaram picos largos na faixa de  $23^\circ - 30^\circ$  e  $40^\circ - 55^\circ$  ( $2\theta$ ) compatíveis com a fase cúbica da matriz. Devido aos diferentes tamanhos de Zn e Cd, a incorporação de zinco na matriz cúbica de CdSe provoca um deslocamento nos ângulos de difração. A posição do pico principal da amostra CdZnSe1, centralizado entre os picos do padrão de CdSe (código ICSD #41528) e ZnSe (código ICSD #77091) na fase cúbica, sugere a formação de um cristal com estrutura do tipo esfalerita onde os cátions  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  ocupam um tipo de sítio no centro de um tetraedro e os ânions  $\text{Se}^{2-}$  os vértices e faces (ALAMO-NOLE e SU, 2017). Como o raio do íon cádmio (103 pm) é maior que o raio do íon zinco (83 pm), a substituição parcial do  $\text{Cd}^{2+}$  pelo  $\text{Zn}^{2+}$  na matriz CdSe promove uma diminuição nas distâncias interplanares, o que implica um aumento nos ângulos de difração  $\theta$ , de acordo com a equação de Bragg ( $\lambda = 2d\sin\theta$ ), como observado nos padrões de difração de raios X dessas amostras. Em contraste, nenhum deslocamento de pico para a amostra CdZnSe8 foi observado e vários outros picos de fases segregadas apareceram,

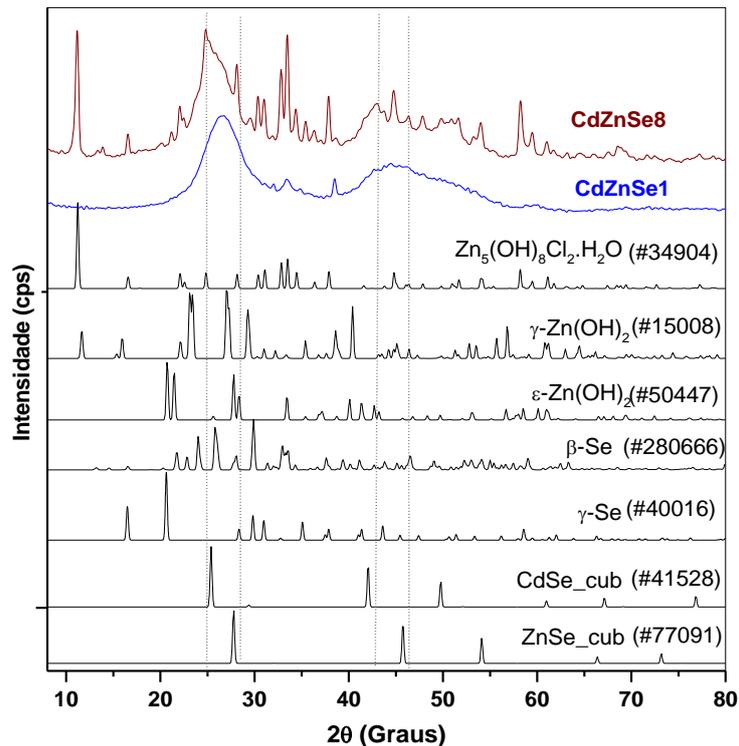
Figura 15 - Difratomogramas de raios X dos selenetos comparadas aos padrões ICSD do CdSe e ZnSe cúbicos.



indicando que a adição de um excesso de zinco na preparação de CdZnSe8 levou à formação de outras fases prioritárias contendo zinco, o que significa que não ocorre nenhuma substituição efetiva de Cd por Zn na matriz de CdSe. Em teoria, a substituição ocorre facilmente quando a diferença entre os átomos trocados não ultrapassa 15% (ZHANG et al., 2008b). No caso do cádmio e do zinco, essa diferença é de cerca de 24%, o que pode resultar na formação preferencial de fases segregadas em vez de substituição catiônica isomórfica.

Dentre as fases segregadas na amostra CdZnSe8, pode-se destacar o hidroxiclreto de zinco ( $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ ), um hidroxissal lamelar (HSL) capaz de modificar as propriedades de moléculas e espécies carregadas inseridas no espaço interlamelar, sendo reportado na literatura como um bom suporte facilitador de trocas de cargas (SILVA et al., 2013). Além disso, é possível substituir alguns átomos de zinco por cádmio na estrutura do HSL, produzindo um composto com uma fórmula empírica típica  $[(M^{+2}_{1-y}Me^{+2}_y)(OH)_{2-x}]^{x+}(A^{n-})_{x/n} \cdot zH_2O$ , em que  $M^{2+}$  e  $Me^{2+}$  representam dois metais divalentes (SILVA et al., 2013). As fases segregadas nas amostras CdZnSe1 e CdZnSe8 são mostradas nos difratogramas da Figura 16. Além do

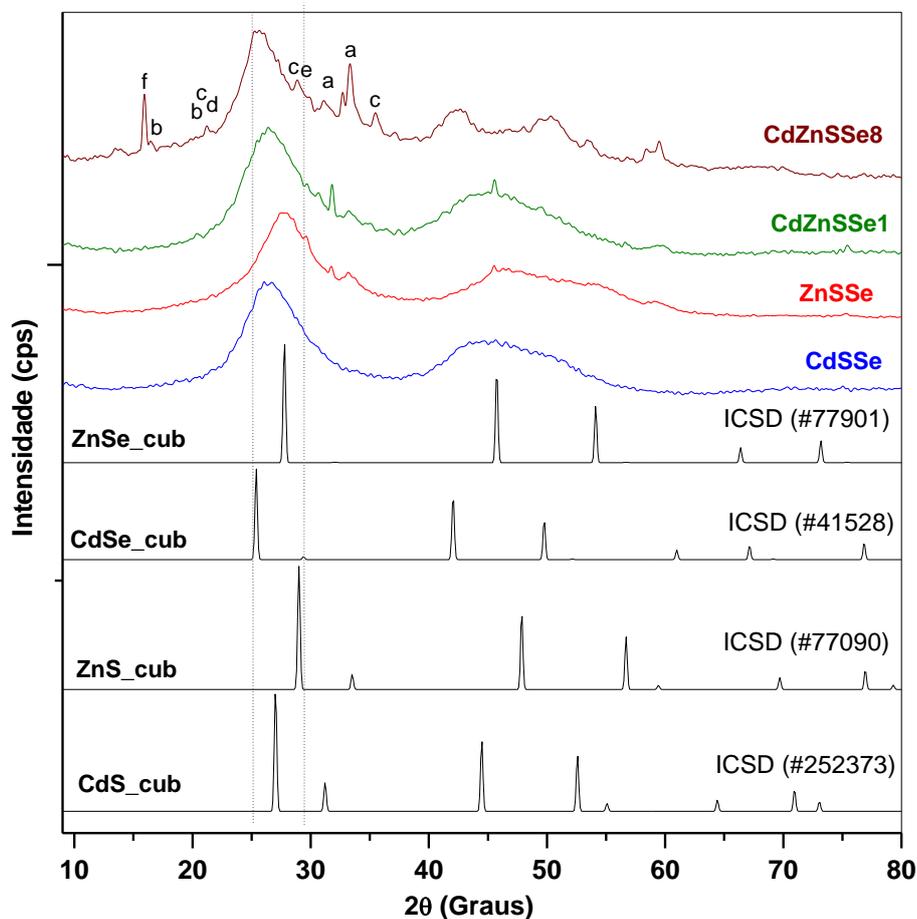
Figura 16 - Difratogramas das amostras CdZnSe1 e CdZnSe8 comparadas aos padrões ICSD das fases segregadas.



hidroxicloreto de zinco (ICSD #34904), há presença de picos condizentes com uma mistura de Zn(OH)<sub>2</sub> na forma  $\gamma$  (código ICSD #15008) e  $\epsilon$  (código ICSD #50447), porém com picos de difração deslocados para ângulos  $2\theta$  mais baixos. A existência de picos correspondentes a fases segregadas sugere a formação de traços de diferentes alótropos do Se elementar nas amostras. Sendo estes, o selênio beta monoclinico ( $\beta$ -Se, código ICSD #280666) constituído por unidades moleculares do tipo Se<sub>8</sub> e o selênio gama trigonal ( $\gamma$ -Se, código ICSD #40016) composto por longas cadeias helicoidais empacotadas paralelamente. Destas fases, a mais estável à temperatura ambiente é a do selênio trigonal (PINTO *et al.*, 2012).

Os difratogramas das amostras de sulfoselenetos são mostrados na Figura 17. A posição dos picos da amostra ternária CdSSe está localizada entre os picos dos padrões CdSe (ICSD #41528) e CdS (ICSD #252373) na fase cúbica. Um deslocamento de pico para ângulos maiores (de 25,6° para 26,6°  $2\theta$ ) também é observado devido à substituição aniônica parcial de Se<sup>2-</sup> por S<sup>2-</sup> na matriz CdSe, visto que o raio do íon sulfeto (184 pm) é menor que o raio do íon seleneto (198 pm). Nesse caso, é possível formar uma solução sólida substitucional ilimitada do tipo CdS<sub>y</sub>Se<sub>(1-y)</sub>, uma vez que a diferença entre o raio de Se<sup>2-</sup> e S<sup>2-</sup> é de apenas 7% (ZHANG *et al.*, 2008b; ALAMO-NOLE e SU (2017). Da mesma forma, a amostra ZnSSe apresenta

Figura 17 - Difratogramas dos sulfoselenetos e padrões ICSD; fases segregadas nas amostras: a)  $\text{Zn}_6(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (ICSD #34904); b)  $\gamma\text{-Se}$  (ICSD #40016); c)  $\varepsilon\text{-Zn}(\text{OH})_2$  (ICSD #50447); d)  $\gamma\text{-Zn}(\text{OH})_2$  (ICSD #15008); e)  $\beta\text{-Se}$  (ICSD #280666); f)  $\text{Zn}(\text{OH})\text{Cl}$  (ICSD #15900).



picos largos de difração em  $26,6^\circ$  e entre  $40^\circ - 54^\circ$  ( $2\theta$ ) centralizados entre os picos do padrão de ZnSe (código ICSD #77091) e ZnS (código ICSD #77090) na fase cúbica. Da mesma forma que a amostra CdSSe, ZnSSe também é uma solução sólida substitucional do tipo  $\text{ZnS}_y\text{Se}_{(1-y)}$ . A presença de picos correspondentes a fases segregadas sugere a existência selênio elementar ( $\beta\text{-Se}$ , ICSD #280666) e de hidróxido de zinco na forma  $\gamma$  (código ICSD #15008) e  $\varepsilon$  (código ICSD #50447). Há também a possibilidade de substituição de átomos de Se por S na estrutura das fases segregadas uma vez que estes elementos são polimórficos e quimicamente parecidos.

As amostras quaternárias, CdZnSSe1 e CdZnSSe8 mostram padrões de difração com picos largos na faixa de  $23^\circ - 30^\circ$  e  $40^\circ - 45^\circ$  ( $2\theta$ ), mas apenas a primeira apresenta deslocamento de picos compatível com a formação de solução sólida do tipo  $\text{Cd}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{S}_y\text{Se}_{(1-y)}$ . De forma semelhante à amostra ternária CdZnSe8, a amostra

quaternária CdZnSSe8 preparada com um excesso de zinco apresenta várias fases segregadas, como  $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$  e  $Zn(OH)Cl$ , e nenhum deslocamento de pico em relação à matriz CdSe (Figura 15) é observado, o que sugere que nenhuma solução sólida foi formada.

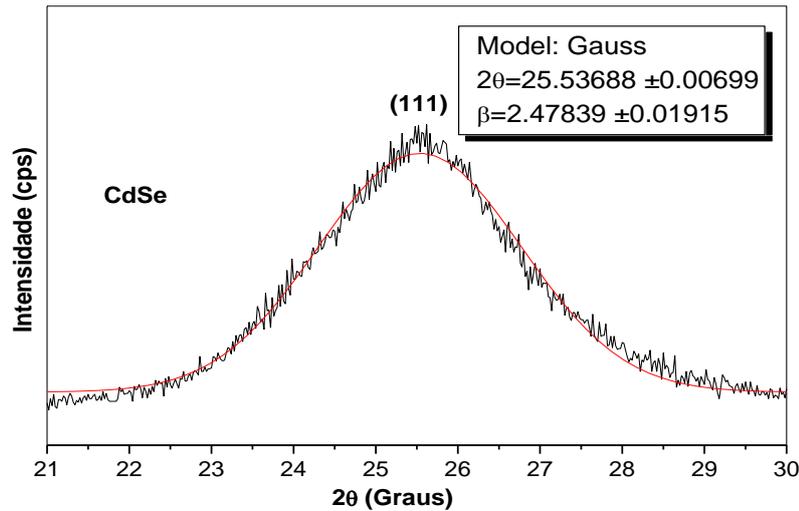
O tamanho médio de cristalito das amostras foi estimado usando a equação de Debye-Scherrer (equação 24) a partir dos dados difratométricos obtidos por DRX para o plano cristalográfico (111) das amostras. A equação de Debye-Scherrer, que relaciona grandezas da Lei de Bragg, é muito usada para avaliar e calcular o tamanho médio de cristalito apresentando boas aproximações de resultados:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (24)$$

onde,  $D$  é o tamanho médio do cristalito (nm),  $K$  é a constante de forma (0,89 para partículas esféricas),  $\lambda$  é o comprimento de onda de raios X (0,1514 nm),  $\beta$  é a largura da meia altura do pico de difração da amostra (em radiano) e  $\theta$  é o ângulo de difração de Bragg (em radiano). Os valores de  $\beta$ , também conhecido como FWHM (*Full width at half maximum*), foram obtidos a partir do ajuste gaussiano do gráfico de dispersão dos dados tomando como referência o pico melhor resolvido, que corresponde ao plano cristalino (111), como exposto na Figura 18, para a amostra CdSe com dados no intervalo de  $21^\circ$  a  $30^\circ$  ( $2\theta$ ) e ângulo de difração de Bragg em  $25,53^\circ$  ( $\theta$ ) e para o ZnSe de  $24^\circ$  a  $31^\circ$  ( $2\theta$ ) e ângulo de difração de Bragg em  $27,56^\circ$  ( $\theta$ ) (ver Apêndice). Os tamanhos médios de cristalito calculados para CdSe e ZnSe foram 3,25 nm e 4,92 nm, respectivamente. As outras amostras não mostraram picos bem resolvidos que pudessem ser usados para os cálculos.

Os valores de tamanho médio de cristalito obtidos para as amostras CdSe e ZnSe mostram que o método de coprecipitação em meio aquoso sem uso de agente surfactantes e a temperatura ambiente usado para sintetizar as amostras mostrou-se eficiente na produção de cristais na fase cúbica em dimensões nanométricas. Estes resultados são comparáveis com os relatados na literatura, onde nanocristais de CdSe com dimensões de 1,7 nm a 3,2 nm e ZnSe de 2,0 nm foram obtidos em meio aquoso e estabilizados com uso de tioálcool, tioácidos e/ou L-cisteína durante a síntese (ROGACH *et al.*, 1999; ZHANG *et al.*, 2008a; PINTO *et al.*, 2012). Entretanto, os

Figura 18 - Pico (111) do CdSe com ajuste gaussiano.



nanocristalitos obtidos apresentaram uma larga distribuição de tamanho observada nas análises de MET que será discutido posteriormente.

### 5.1.2 ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR ENERGIA DISPERSIVA (EDX)

A Tabela 10 mostra a composição elemental estimada por EDX da análise superficial durante a obtenção das imagens por MEV e do *bulk* por EDX (%m/m) das amostras de selenetos e sulfoselenetos. O valor teórico da composição elemental para os selenetos de cádmio e de zinco puros é de 58,73/41,26 (%m/m) para Cd/Se e de 45,3/54,7 (%m/m) para Zn/Se.

Tabela 10 - Composição Elemental dos selenetos e sulfoselenetos (%m/m) obtida por EDX: (a) bulk e (b) superfície.

	Amostras	Cd <sup>2+</sup>		Zn <sup>2+</sup>		S <sup>2-</sup>		Se <sup>2-</sup>	
		(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)
Selenetos	CdSe	64,76	50,57	-	-	-	-	34,22	34,9
	ZnSe	-	-	48,42	34,66	-	-	48,22	44,78
	CdZnSe1	39,23	27,25	<b>24,37</b>	<b>22,5</b>	-	-	33,6	28,05
	CdZnSe8	21,01	12,34	<b>49,72</b>	<b>51,01</b>	-	-	23,43	15,34
Sulfoselenetos	CdSSe	76,9	53,57	-	-	1,89	4,23	20,4	15,63
	ZnSSe	-	-	61,57	47,31	0,74	0,89	34,23	24,82
	CdZnSSe1	47,54	30,17	<b>25,35</b>	<b>18,19</b>	1,06	3,06	25,41	16,84
	CdZnSSe8	17,81	9,66	<b>52,75</b>	<b>56,65</b>	1,4	3,64	11,41	8,12

Nota-se, pelo exposto na Tabela 10 nos resultados por EDX tanto do *bulk* quanto da superfície que há um limite de incorporação de zinco em substituição ao cádmio. Em geral, as composições elementares na superfície e no *bulk* são próximas, mas o conteúdo de cada elemento no *bulk* é superior ao da superfície, exceto para o enxofre. O teor de zinco no *bulk* das amostras CdZnSe1 e CdZnSSe1 foi de 24,37% e 25,35%, respectivamente. Em ambas as amostras, os dados de DRX sugerem a formação de soluções sólidas substitucionais. Isto está de acordo com nosso trabalho anterior, no qual encontramos uma incorporação máxima de zinco de 24,3% na solução sólida CdZnS (LOPES *et al.*, 2015). Para as amostras preparadas com excesso de zinco, CdZnSe8 e CdZnSSe8, o teor de zinco do *bulk* foi de 49,72% e 52,75%, respectivamente. Nesses casos, o zinco não foi incorporado na estrutura do CdSe, mas está presente como fases segregadas, hidróxidos e hidroxicloretos de zinco, conforme mostrado na análise de DRX.

Pode-se observar também na Tabela 10 que para todos os materiais sulfoselenetos preparados, o teor de selênio incorporado é expressivamente maior que o de enxofre. Como foi discutido na análise de DRX dos sulfoselenetos, estes formam uma solução sólida substitucional ilimitada uma vez que a diferença entre os raios de  $\text{Se}^{2-}$  e  $\text{S}^{2-}$  é de apenas 7%, ambos possuem a mesma valência, baixa diferença de eletronegatividade de Pauling (2,55 e 2,58 para o selênio e enxofre, respectivamente) e formam compostos com mesma estrutura cristalina. Os resultados de EDX obtidos das amostras de sulfoselenetos sintetizadas neste trabalho evidencia que o teor de enxofre incorporado está muito baixo, com apenas 1,89% para a rede ternária CdSSe, considerando que estes formam solução sólida substitucional ilimitada baseado na similaridade do raio de selênio e enxofre. Conforme relatado na literatura, selênio pode ser completamente incorporado à estrutura do CdS substituindo o enxofre (AKL e HASSANIEN, 2015). Neste caso, considerando que a banda de valência, em teoria, é formada pela hibridização dos orbitais Cd4d, S3p e Se4p sendo a maior contribuição dos orbitais S3p e Se4p, a sobreposição de orbitais com energias próximas, como no caso do Cd4d e Se4p, é favorecida, sendo, portanto, mais fácil a formação de solução sólida CdSSe com maior teor de selênio.

Há ainda a possibilidade de o sulfeto ter sido arrastado do sistema durante a processo de síntese em forma de  $\text{H}_2\text{S}$  gasosos. Mesmo estando o meio reacional em pH 12 para manter os ânions estáveis na forma de  $\text{S}^{2-}$  e  $\text{Se}^{2-}$ , foi observado que com

a adição da solução de cátions  $\text{Cd}^{2+}$  e/ou  $\text{Zn}^{2+}$ , onde o pH era em entre 5-6, gás  $\text{H}_2$  era liberado instantaneamente devido, provavelmente, ao excesso de agente redutor  $\text{NaBH}_4$  usado para redução do enxofre e do selênio. Com a diminuição do pH, é possível que haja formação de  $\text{H}_2\text{S}$  ou  $\text{H}_2\text{Se}$ . Como em meio aquoso  $\text{H}_2\text{Se}$  ( $K_1 = 1,3 \times 10^{-4}$ ) é mais dissociável que  $\text{H}_2\text{S}$  ( $K_1 = 1,3 \times 10^{-7}$ ), o teor de seleneto no meio permanece maior que o de sulfeto, já que pode ser perdido como  $\text{H}_2\text{S}$  gasoso. Por isso, também, as amostras de sulfoselenetos metálicos apresentam em sua composição maior teor de selênio que de enxofre.

Na Tabela 11 encontram-se expostas as fórmulas mínimas das amostras calculadas a partir do percentual (%m/m) do bulk obtida por EDX bem como a representação compatível com a fórmula de soluções sólidas do tipo  $\text{Cd}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{S}_y\text{Se}_{(1-y)}$  sem, no entanto, considerar as fases segregadas e as amostras com excesso de zinco ( $\text{CdZnSe}_8$  e  $\text{CdZnSSe}_8$ ) que não formaram soluções sólidas. Nota-se, em todos os casos, que os compostos obtidos são não-estequiométricos e apresentam vacâncias de selênio nos selenetos e de selênio/enxofre nos sulfoselenetos.

Considerando o limite de zinco incorporado (cerca de 24%) e as fases segregadas, as fórmulas com aproximação para as soluções sólidas seriam compatíveis com  $\text{Cd}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Se}$  para a amostra  $\text{CdZnSe}_1$ ,  $\text{Cd}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{S}_{0,1}\text{Se}_{0,9}$  para  $\text{CdZnSSe}_1$ ,  $\text{CdS}_{0,2}\text{Se}_{0,8}$  para  $\text{CdSSe}$  e  $\text{ZnS}_{0,1}\text{Se}_{0,9}$  para  $\text{ZnSSe}$ .

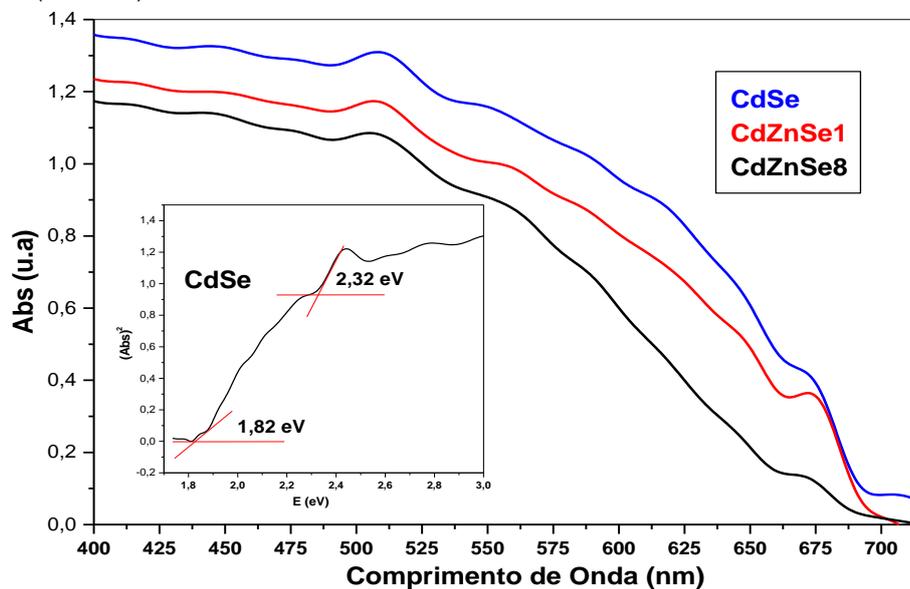
Tabela 11 – Fórmula mínima estimada a partir dos dados de EDX do bulk e fórmula compatível com soluções sólidas dos tipo  $\text{Cd}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{S}_y\text{Se}_{(1-y)}$ .

	Amostras	Fórmula Mínima	$\text{Cd}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{S}_y\text{Se}_{(1-y)}$
Selenetos	<b>CdSe</b>	$\text{Cd}_{1,41}\text{Se}_1$	-
	<b>ZnSe</b>	$\text{Zn}_{1,21}\text{Se}_1$	-
	<b>CdZnSe1</b>	$\text{Cd}_{1,0}\text{Zn}_{1,07}\text{Se}_1$	$\text{Cd}_{0,49}\text{Zn}_{0,51}\text{Se}_1$
	<b>CdZnSe8</b>	-	-
Sulfoselenetos	<b>CdSSe</b>	$\text{Cd}_{11,4}\text{S}_1\text{Se}_{4,31}$	$\text{Cd}_1\text{S}_{0,20}\text{Se}_{0,80}$
	<b>ZnSSe</b>	$\text{Zn}_{40,7}\text{S}_1\text{Se}_{18,74}$	$\text{Zn}_1\text{S}_{0,07}\text{Se}_{0,93}$
	<b>CdZnSSe1</b>	$\text{Cd}_{12,76}\text{Zn}_{11,68}\text{S}_1\text{Se}_{9,71}$	$\text{Cd}_{0,52}\text{Zn}_{0,48}\text{S}_{0,1}\text{Se}_{0,90}$
	<b>CdZnSSe8</b>	-	-

### 5.1.3 ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA - DRS

As amostras de selenetos metálicos foram analisadas por reflectância UV-vis e os dados foram então convertidos em espectros de absorbância usando o método de Kubelka-Munk. Na Figura 19 estão representados os espectros de absorbância das amostras CdSe, CdZnSe1 e CdZnSe8 e a determinação da energia de *bandgap* do CdSe é mostrada inserida como exemplo. A amostra matriz CdSe apresenta um limiar de absorção em comprimentos de onda na faixa do visível com início de absorção em torno de 700 nm, característico de CdSe *bulk*, e um pico de absorção em 508 nm é compatível com a absorção esperada para nanopartículas de CdSe na faixa de 1 a 5 nm de acordo com a literatura (MIR *et al.*, 2017; MAHAJAN *et al.*, 2013; NGUYEN *et al.*, 2018; ZHANG *et al.*, 2008; DONEGA *et al.*, 2005). Estes dados reforçam os resultados já obtidos dos tamanhos de cristalitos calculados por DRX usando a equação de Debye-Scherrer (Equação 24), e pela equação de Brus (Equação 26) e imagens obtidas por MET que serão discutidos posteriormente.

Figura 19 - Espectros UV-Vis das amostras CdSe, CdZnSe,1 e CdZnSe8 e Eg pelo método geométrico (inserido).



Um *blue shift* discreto e gradual é observado entre 680 nm e 700 nm para as amostras contendo zinco (CdZnSe1, CdZnSe8) quando comparada a matriz CdSe. Para soluções sólidas, a posição da borda da banda de valência dificilmente é

modificada com o aumento da concentração de Zn, cuja maior contribuição é de orbitais  $Se4p$ ; enquanto a banda de condução torna-se mais negativa, o que conduzirá a um *blue shift* nas energias de *bandgap* das soluções sólidas, como concluído por Macías-Sánchez e colaboradores (2012 e 2013) para as soluções sólidas do tipo  $Cd_{1-x}Zn_xS$ . Isto irá resultar na diminuição da fotorresposta do material à luz visível. Entretanto, como a banda de condução torna-se mais negativa, as reações de redução são altamente favorecidas.

As energias de *bandgap* ( $E_g$ ) dos materiais sintetizados foram calculadas pelo método geométrico, assumindo transições diretas de bandas a partir da análise dos dados das coordenadas do DRS UV-vis. Os valores foram determinados a partir da equação 25:

$$Ih\nu = A (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (25)$$

onde  $I$  é a intensidade de absorção,  $A$  é um coeficiente e  $h\nu$  é a energia do fóton (FERREIRA DA SILVA *et al.*, 1996). Este método consiste em encontrar, geometricamente, o início onde realmente a amostra começa a absorver a radiação, o ponto em que ocorre uma elevação súbita no gráfico da intensidade da absorção. Um aumento na inclinação da curva caracteriza esse aumento de absorção. Para encontrar o ponto de mudança de inclinação, foram traçadas duas retas com coeficientes angulares correspondendo às inclinações imediatamente antes e após a curvatura que caracteriza a absorção. O ponto de interseção entre as duas retas foi, então, tomado como sendo o início da absorção, como mostra o gráfico da determinação de  $E_g$  do CdSe inserido na imagem da Figura 19.

A interseção das tangentes proporciona uma boa aproximação da energia *bandgap* das amostras. As energias de *bandgap* da amostra CdSe são mensuradas em 1,84 eV e 2,32 eV, tendo relatados na literatura valores entre 1,74 -1,8 eV para nanopartículas de CdSe maiores que 5 nm e entre 2,2 – 2,5 eV para nanopartículas de até 5 nm (chamadas de quantum dots) (TVRDY *et al.*, 2011; SANTOS *et al.*, 2016; NGUYEN *et al.*, 2018). Estes resultados condizem com o limiar de absorção do espectro UV-vis do CdSe na Figura 19 em torno de 700 nm para as partículas maiores que 5 nm de diâmetro e o pico de absorção observado em 508 nm para partículas menores que 5 nm. Isto mostra que CdSe apresenta ampla distribuição de tamanho dos cristalitos, tendo nanopartículas maiores que a média de 3,25 nm calculada pela

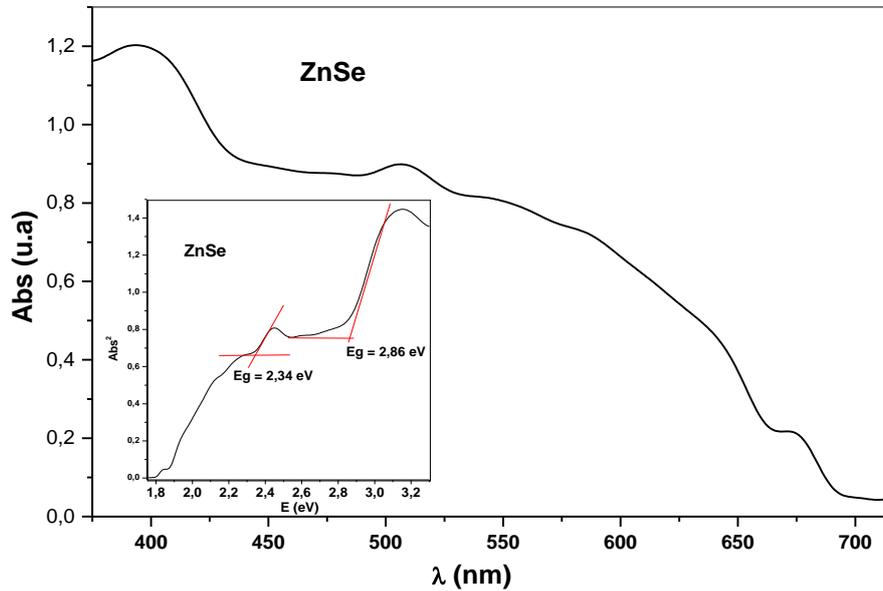
equação de Sherrer. Essa ampla distribuição de tamanhos também foi observada nas imagens de MET e representada no histograma da Figura 24 que será discutido posteriormente.

Como há uma larga distribuição de tamanho de partículas nas amostras, o primeiro pico de absorção não é visto nitidamente como os apresentados na literatura para nanopartículas com distribuição estreita de tamanho. Como há grandes diferenças de *bandgap* entre partículas de tamanhos diferentes, os elétrons ficam excitados em uma ampla faixa de comprimentos de onda (500 a 700 nm), aproveitando, assim, toda a faixa do espectro visível, evidente no perfil de absorção na Figura 19. A presença de dois picos de absorção para o CdSe com diferentes distribuição de tamanho também foi relatada por Dey e colaboradores (2015). Os valores de *bandgap* encontrados para os diferentes tamanhos de partículas das amostras estão expostos na Tabela 12.

A Figura 20 mostra o espectro de absorbância da amostra ZnSe e o gráfico usado para determinação da sua energia de *bandgap* é mostrado inserido. O ZnSe apresenta um limiar de absorção em comprimentos de onda na faixa do visível com início de absorção em torno de 440 nm e um máximo em 390 nm compatíveis com a transição intrínseca do *bandgap* de nanopartículas de ZnSe e o pico em torno de 500 nm característico de ZnSe *bulk*. A presença de dois picos de absorção em torno de 367 e 500 nm para o ZnSe com diferentes tamanhos de partículas também é relatada por Dey e colaboradores (2016). O limiar de absorção em torno de 700 nm pode ser atribuído a níveis de energia defeituosos como relatado por Tian e colaboradores (2019). Yousefi e colaboradores (2018) também obtiveram nanopartículas de ZnSe pelo método de coprecipitação e investigaram os efeitos dos defeitos formados na estrutura do ZnSe no desempenho fotocatalítico para remover o corante azul de metileno.

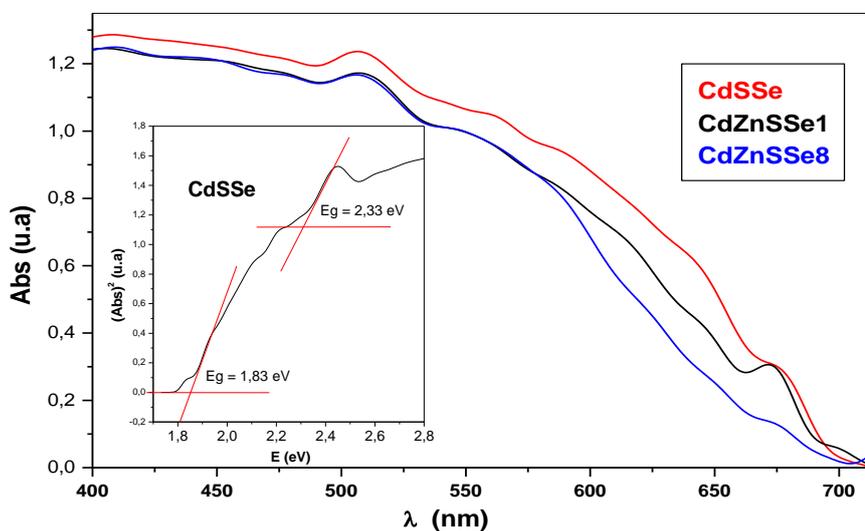
A amostra ZnSe sintetizada neste trabalho possui valores de band gap de 2,34 eV e 2,86 eV para os diferentes tamanhos de partículas como mostrado na imagem da Figura 20. Na literatura o ZnSe bulk apresenta energia entre bandas de 2,7 eV (PINTO *et al.*, 2012; TIAN *et al.*, 2019).

Figura 20 - Espectro UV-Vis do ZnSe e  $E_g$  pelo método geométrico (inserido).



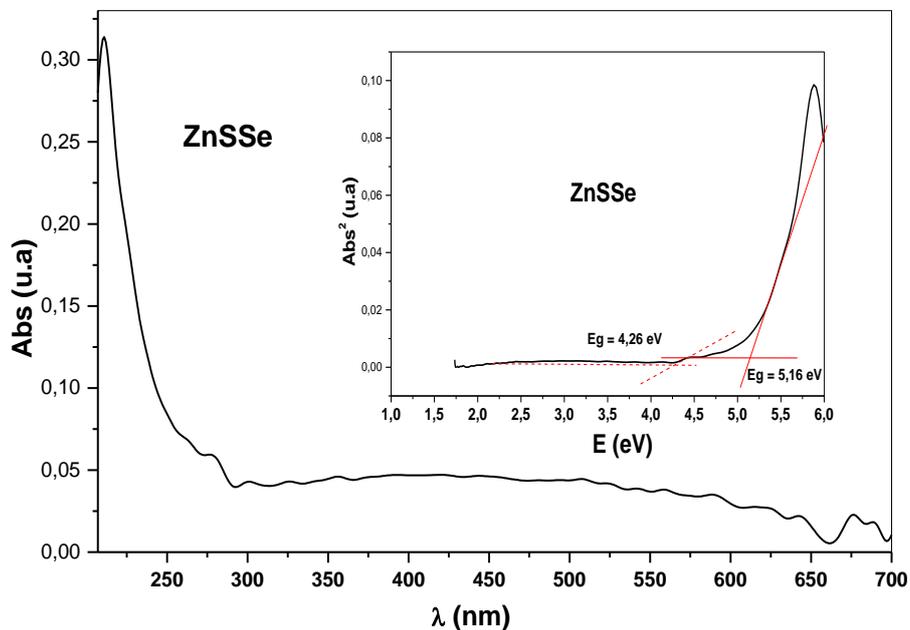
Na Figura 21 são representados os espectros de absorvância UV-Visível das amostras ternária e quaternárias dos sulfoselenetos: CdSSe, CdZnSSe1 e CdZnSSe8 e gráfico usado na determinação da energia de *bandgap* do CdSSe é mostrado inserido. Assim como as amostras de selenetos discutidas anteriormente, todas as amostras de sulfoselenetos apresentam um limiar de absorção em comprimentos de ondas na faixa do visível com início de absorção entre 700 nm e 710 nm. Um *blue shift* discreto e gradual também é observado para as amostras contendo zinco (CdZnSSe1 e CdZnSSe8) em relação a CdSSe.

Figura 21 - Espectros UV-Vis dos sulfoselenetos CdSSe, CdZnSSe1, CdZnSSe8 e  $E_g$  do CdSSe pelo método geométrico (inserido).



A Figura 22 mostra o espectro de absorbância UV-Visível da amostra ZnSSe e o gráfico usado na determinação da sua energia de *bandgap* é mostrado inserido. A amostra ZnSSe apresenta limiar de absorção em torno de 295 nm sendo, portanto, sensível à radiação ultravioleta. Mas, como pode ser visto, a amostra ZnSSe também apresenta discreta absorção em toda região do visível, que era o esperado, devido a presença de defeitos na estrutura do cristal causados por vacâncias e deslocamentos como relatado por Kannappan e Dhaanasekaran (2014).

Figura 22 - Espectro UV-Vis do ZnSSe e  $E_g$  pelo método geométrico (inserido).



A incorporação de enxofre ocasiona um *blue shift* no ZnSSe em relação a amostra ZnSe. O ZnS apresenta, na literatura, um limiar de absorção em torno de 300 nm com gap de energia de 3,6 a 3,8 eV e o ZnSe absorve em torno de 480 nm com um gap de 2,7 eV. No espectro de absorbância da amostra ZnSSe, no entanto, o valor do *bandgap* encontrado foi de 4,26 e 5,16 eV. Kannappan e Dhaanasekaran (2014) obtiveram cristais de ZnSSe com absorbância em 441 nm e um *bandgap* de 2,81 eV, sendo este valor dependente da incorporação de enxofre no cristal. Como visto nos resultados de EDX *bulk*, o ZnSSe apresentou grande vacância de enxofre/selênio em sua estrutura. Este tipo de vacância é conhecido como defeito de Frenkel, sendo frequentemente encontrados em estruturas como a esfalerita e a wurtzita, em que os

números de coordenação são baixos (seis ou menos) e a estrutura mais aberta oferece sítios que podem acomodar átomos ou íons intersticiais (SHIVER e ATINKS, 2008). A presença desses defeitos, geralmente, pode fornecer uma absorção de mais baixa energia. Isto justifica a fotoatividade da amostra ZnSSe na produção fotocatalítica de H<sub>2</sub> usando irradiação visível que será apresentada posteriormente.

Nanocristais cujos diâmetros são menores que o diâmetro do *bulk* apresentam propriedades ópticas e elétricas diferenciadas devido ao efeito de confinamento quântico (MAHAJAN *et al.*, 2013). O raio desses nanocristais pode ser calculado a partir dos dados de absorbância obtidos por DRS usando a Equação de Brus (Equação 26) (ZHANG *et al.*, 2016; REISS, 2007; CHUKWUOCHA e ONYEAJU, 2012):

$$E_g^{nano} = E_g^{bulk} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2r^2} \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1.8e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r} \quad (26)$$

Onde  $E_g^{nano}$  é a energia de *bandgap* das nanopartículas encontrada no espectro de absorbância das amostras,  $E_g^{bulk}$  é a energia de *bandgap* do *bulk* (CdSe 1,74 eV; ZnSe 2,7 eV),  $\hbar$  é a constante de Planck ( $1.05457 \times 10^{-34}$  J s;  $\hbar = h/2\pi$ ),  $e$  é a carga do elétron ( $1,602 \times 10^{-19}$  C),  $m_e^*$  e  $m_h^*$  são a massa efetiva do elétron e lacuna excitados, respectivamente,  $\epsilon$  e  $\epsilon_0$  são a permissividade dielétrica do semiconductor e do vácuo ( $\epsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12}$  C<sup>2</sup> N<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup>), respectivamente, e  $r$  é o raio das nanopartículas. O segundo termo da equação está relacionado à energia de confinamento do par elétron-lacuna em um ponto quântico esférico e o último termo é a energia de atração coulombiana entre o elétron e a lacuna (TRIPATHI e SHARMA, 2013; HAO *et al.*, 2007). Os valores dos parâmetros para o CdSe e ZnSe cúbicos são:  $m_e^* = 0,13m_0$  e  $0,157m_0$ ,  $m_h^* = 0,45m_0$  e  $0,935m_0$ ,  $\epsilon = 10.6$  e  $8.7$ , respectivamente (REISS, 2007; CHUKWUOCHA e ONYEAJU, 2012), onde  $m_0$  é a massa do elétron ( $9,11 \times 10^{-31}$  kg). Para as amostras contendo cádmio e zinco na composição foram usados os parâmetros referentes ao CdSe. Nos resultados que são mostrados na Tabela 12 é possível observar um aumento nas energias de *bandgap* das nanopartículas ( $E_g^{nano}$ ) quando comparado ao do *bulk* ( $E_g^{bulk}$ ) e isto pode ser atribuído ao efeito de confinamento quântico devido a diminuição do tamanho das partículas (MAHAJAN *et al.*, 2013).

Os diâmetros ( $D = 2r$ ) calculados pela equação de Brus (26) expostos na Tabela 12 confirmam a presença de partículas com dimensões nanométricas inferiores a 5 nm, sendo apenas o ZnSe com diâmetro de 6,57 nm. Estes diâmetros, no entanto, são maiores que os calculados pela equação de Debye-Sherrer (24), mas coerentes com a larga distribuição de tamanhos observados nas imagens de MET que serão apresentados posteriormente.

Tabela 12 - Energias de band gap do bulk ( $E_g^{bulk}$ ) e das nanopartículas ( $E_g^{nano}$ ) obtidas pelo método geométrico e diâmetro das nanopartículas ( $D_{nano}$ ) obtidos pela Equação de Brus.

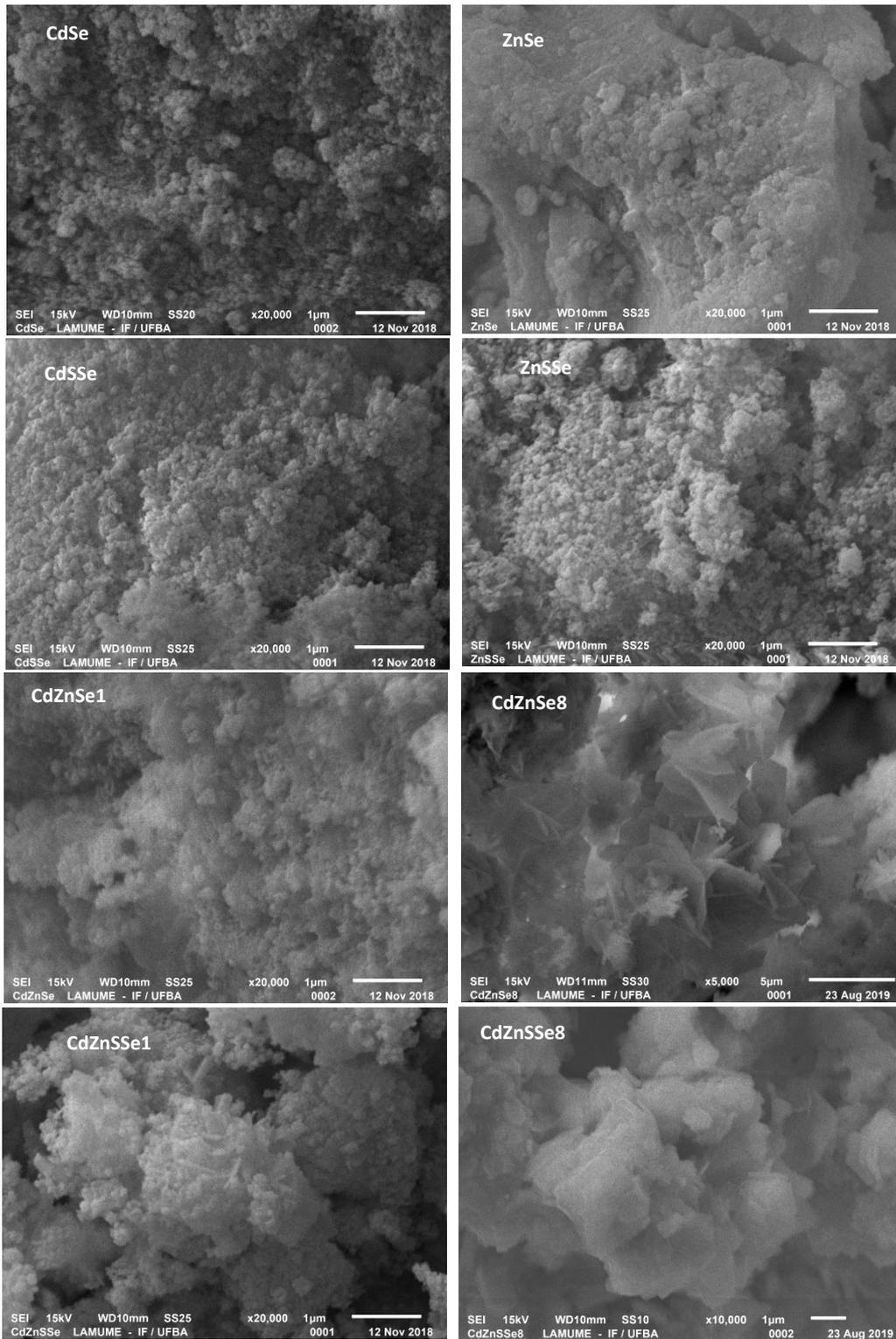
<b>Amostras</b>	<b><math>E_g^{bulk}</math> (eV)</b>	<b><math>E_g^{nano}</math> (eV)</b>	<b><math>D_{nano}</math> (nm)</b>
<b>CdSe</b>	1,81	2,32	4,71
<b>ZnSe</b>	2,34	2,86	6,57
<b>CdZnSe1</b>	1,85	2,30	4,78
<b>CdZnSe8</b>	1,95	2,30	4,79
<b>CdSSe</b>	1,83	2,33	4,68
<b>ZnSSe</b>	4,26	5,16	2,45
<b>CdZnSSe1</b>	1,85	2,32	4,69
<b>CdZnSSe8</b>	1,90	2,32	4,71

#### 5.1.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi empregada para analisar a morfologia dos aglomerados das nanopartículas preparadas. As micrografias das amostras de selenetos e sulfoselenetos são apresentadas na Figura 23 e mostram que as partículas estão aglomeradas e coesas principalmente na amostra ZnSe. Observa-se nas imagens de MEV que as nanopartículas de CdSe obtidas pelo método de co-precipitação apresentam uma superfície aparentemente esférica com certa homogeneidade morfológica semelhantes às imagens de nanopartículas de CdSe relatadas na literatura (SURESH e ARUNSESHAN, 2014).

O aspecto morfológico da amostra ZnSe mostra a formação de aglomerados coesos com morfologia irregular em forma de placas e tamanhos diferenciados. Na amostra ZnSSe observa-se uma morfologia formada por aglomerados menores, em relação a ZnSe, de tamanhos variados e formatos esféricos. Observa-se nas imagens da Figura 23 que as soluções sólidas com cádmio e zinco em sua composição (CdZnSe1 e CdZnSSe1) apresentam aglomerados contendo partículas aparentemente esféricas menores não uniformes. As amostras sintetizadas com excesso de zinco (CdZnSe8 e CdZnSSe8), no entanto, apresentam placas de superfície lisa compatíveis com a presença de fases segregadas do hidroxicloreto de zinco ( $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ ) identificado na análise de DRX e é possível inferir que a mesma apresenta forma hexagonal como relatado por CHEN e colaboradores (2013) e MALTANAVA e colaboradores (2018).

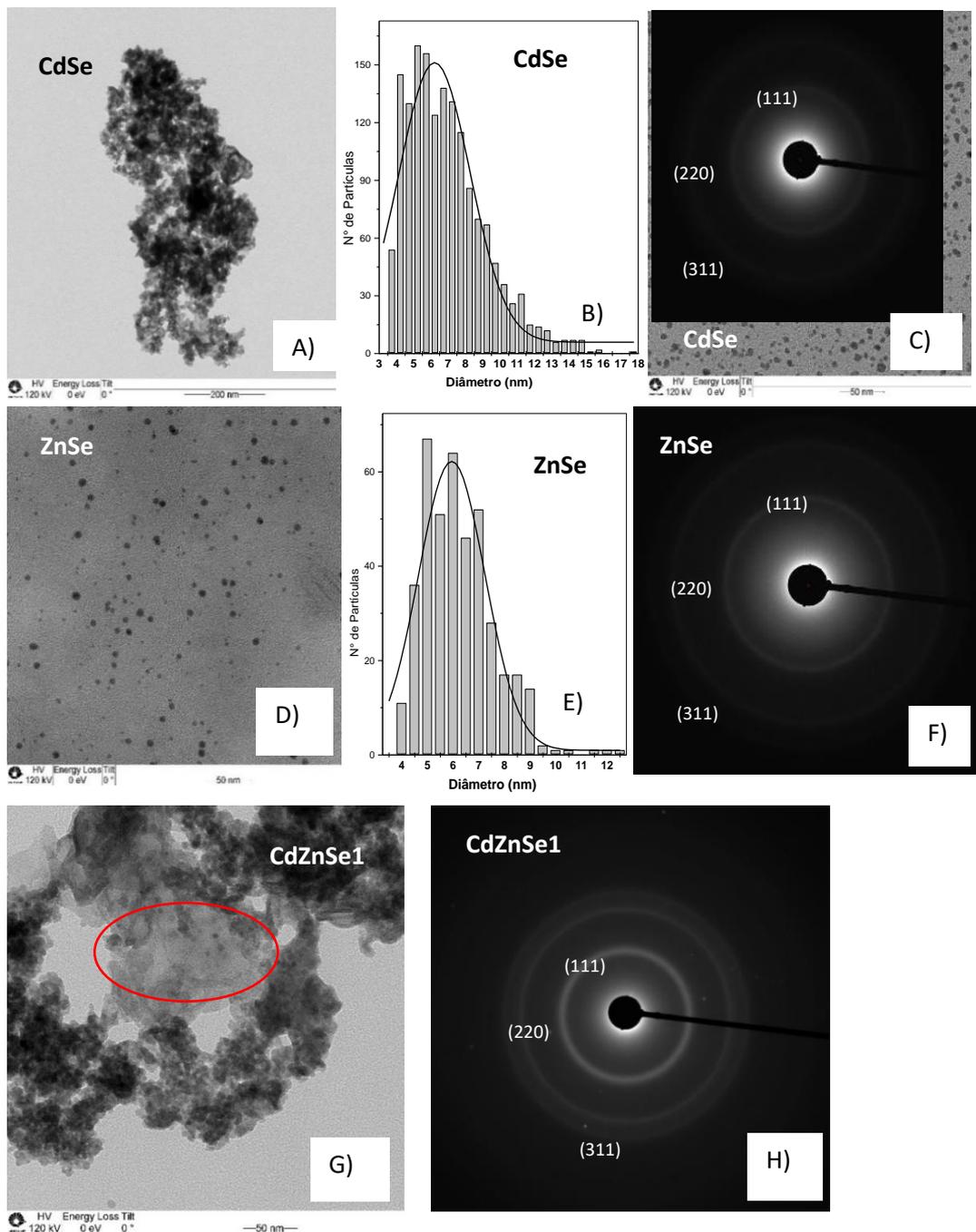
Figura 23 - Imagens MEV das amostras de selenetos e sulfoselenetos.



### 5.1.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

A Figura 24 mostra as imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) das amostras de selenetos (CdSe, ZnSe e CdZnSe1), o histograma da distribuição do tamanho das nanopartículas do CdSe e ZnSe e o padrão de difração de elétrons da área selecionada dessas amostras. Observa-se que as nanopartículas apresentam formas esféricas, aglomeradas, densas e de diferentes tamanhos (Figura 24: A, C, D, G). Os histogramas de CdSe e ZnSe (Figura 24: B) e E) foram obtidos através do

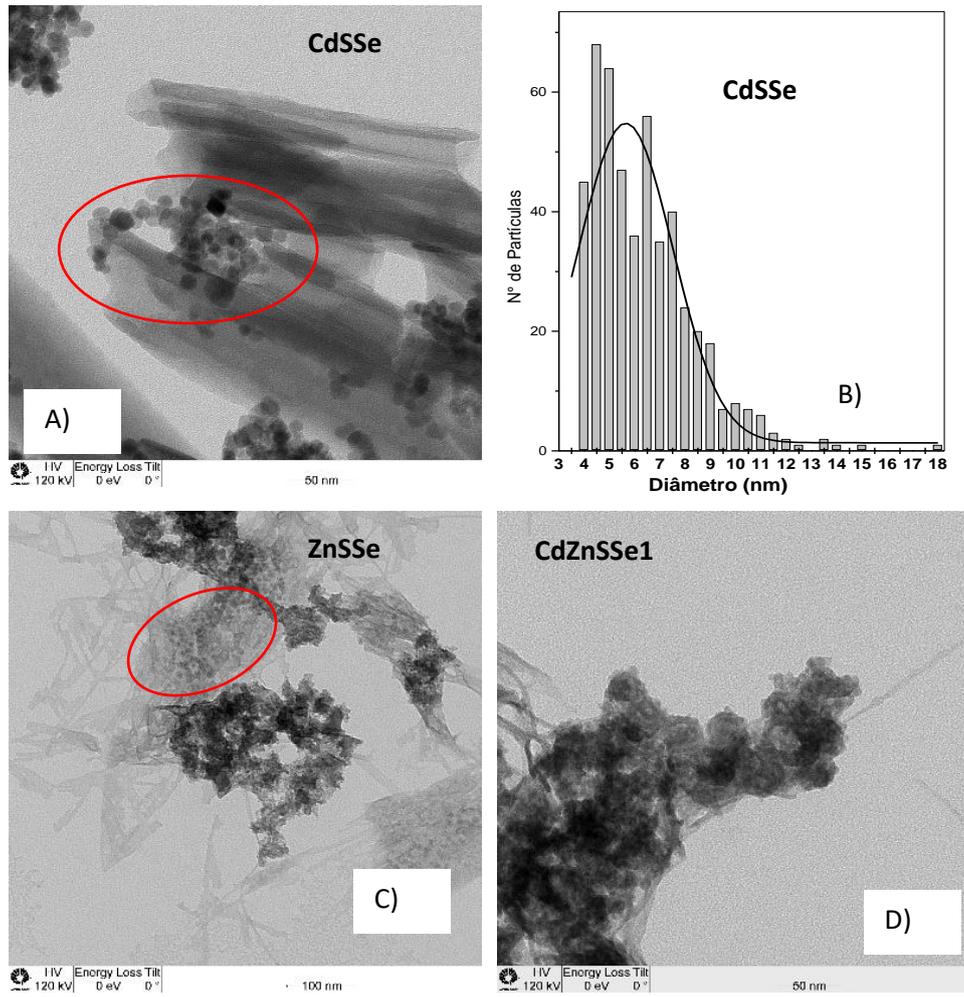
Figura 24 - Imagens MET, histograma e SAED das amostras de selenetos.



tratamento estatístico de cinco imagens de MET para cada amostra usando o programa ImageJ. CdSe e ZnSe apresentam uma larga distribuição de tamanho de partículas, confirmando o que foi discutido na análise de DRS, com uma média de 6,97 nm e 6,24 nm, respectivamente. Nota-se na imagem de TEM do CdZnSe1 (Figura 24 G) a presença de partículas entre 4 - 7 nm. Esses diâmetros médios se diferem muito dos valores encontrados usando a equação de Scherrer. Isso pode ser causado pelo processo de amadurecimento de Ostwald (SHRIVER e ATKINS, 2008), no qual nanocristais (~3nm) aglomeram-se devido a suas pequenas dimensões e alta energia superficial (HAMIZI e JOHAN, 2010), fornecendo um tamanho médio maior que o obtido pela equação de Sherrer (24). Observa-se nos histogramas que há um grande número de partículas de tamanho entre 4 - 6 nm, coerente com os resultados obtidos pela Equação de Brus (Equação 26) discutidos a partir da análise do DRS. A Figura 24 C inserido, F e H apresenta típicos padrões de difração de elétrons de área selecionada (SAED) e a presença dos três anéis difusos correspondentes aos planos cristalográficos (111), (220) e (311) da estrutura esfalerita confirma a fase cristalina cúbica dos materiais encontrada nos DRX discutidos anteriormente.

A Figura 25 mostra as micrografias obtidas por MET das amostras de sulfoselenetos CdSSe, ZnSSe e CdZnSSe1 e o histograma da distribuição do tamanho das nanopartículas de CdSSe. Assim como nas amostras de selenetos, observa-se que as nanopartículas de sulfoselenetos apresentam formas esféricas, aglomeradas, densas e de diferentes tamanhos (Figura 25 A, C e D). O histograma da amostra CdSSe (Figura 25 B) mostra uma larga distribuição de tamanho dos nanocristais de CdSSe com média de 6,4 nm, provavelmente, devido a aglomeração de nanopartículas menores, resultado coerente com a distribuição de tamanho de nanopartículas da amostra CdSe (Figura 25 B). Para as demais amostras, não foi possível calcular o tamanho dos nanocristalitos devido à densa aglomeração.

Figura 25 - Imagens MET dos sulfoselenetos e histograma do CdSSe.



### 5.1.6 ADSORÇÃO DE N<sub>2</sub> (MÉTODO BET)

Os resultados obtidos das medidas de adsorção de N<sub>2</sub> encontram-se expostos na Tabela 13 que mostra as propriedades texturais, área superficial, volume e tamanho de poros, determinadas mediante o método BET. A amostra CdSSe tem a maior área de superfície ( $S_{\text{BET}}$  117,08 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>) seguida por CdSe ( $S_{\text{BET}}$  115,44 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>). Essas duas amostras também apresentam os maiores volumes de poros, 0,505 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup> e 0,437 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>, respectivamente, e todas as amostras apresentam diâmetro de poros na faixa de mesoporos.

Tabela 13 - Propriedades texturais dos selenetos e sulfoselenetos determinadas pelo método BET.

Sample	<sup>a</sup> $S_{\text{BET}}$ (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	<sup>b</sup> $V_{\text{P(BET)}}$ (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	<sup>c</sup> $D_{\text{P(BET)}}$ (nm)
CdSe	115,44	0,505	17,51
ZnSe	40,13	0,135	13,51
CdZnSe1	59,03	0,270	18,32
CdZnSe8	35,15	0,120	14,39
CdSSe	117,08	0,437	14,92
CdZnSSe1	38,21	0,240	25,07
CdZnSSe8	5,13	0,014	11,51

<sup>a</sup> $S_{\text{BET}}$ : área superficial BET; <sup>b</sup> $V_{\text{P(BET)}}$ : volume de poro; <sup>c</sup> $D_{\text{P(BET)}}$ : diâmetro de poro.

A análise textural revelou que a incorporação de zinco promove diminuição na área superficial e no volume dos poros das amostras de selenetos, semelhante a solução sólida CdZnS estudada anteriormente (LOPES *et al.*, 2015). Em contraste, a incorporação de zinco causa um aumento nos diâmetros dos poros. Pode ser uma consequência de aglomerações mais coesas das nanopartículas mostradas nas imagens de MEV (Figura 23).

## 5.1.7 ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

### 5.1.7.1 Análise da água do mar

A Tabela 14 apresenta os resultados de salinidade, concentrações das principais espécies e pH da água do mar usada nos testes fotocatalíticos coletada na praia do Porto da Barra em Salvador. O laboratório que efetuou as análises não quantificava cloreto, por isso este não foi analisado.

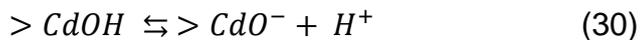
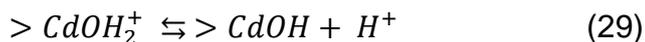
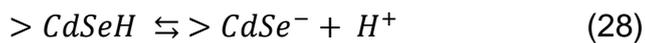
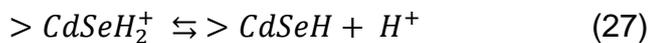
Tabela 14 - Salinidade, pH e concentração dos principais componentes na água no mar.

Água do Mar	LQ	Resultado	Unidade
Salinidade	0,1	31,4	gL <sup>-1</sup>
Sódio total	0,05	7742	mgL <sup>-1</sup>
Cálcio total	0,05	492	mgL <sup>-1</sup>
Magnésio total	0,02	1515	mgL <sup>-1</sup>
pH		8,3	-

Com base no valor de sódio total exposto na Tabela 14, a concentração do eletrólito cloreto de sódio (NaCl) na água do mar usada nos testes fotocatalíticos é de 0,67 mol L<sup>-1</sup>, comparável ao teste realizado em trabalho anterior onde a concentração de NaCl em água deionizada era 0,5 mol L<sup>-1</sup> (BASTOS *et al.*, 2015). Além deste, cálcio e magnésio também estão presentes em elevada concentração e pode ocorrer a formação de precipitados (Mg(OH)<sub>2</sub> e CaSO<sub>3</sub>) no meio reacional, como relatado por LI e colaboradores (2013) e JI e colaboradores (2007), prejudicando a atividade fotocatalítica na produção de hidrogênio quando uma solução Na<sub>2</sub>S/Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> é usada como reagente de sacrifício. Parte destes precipitados formados, como descrito anteriormente, pode recobrir os sítios ativos do fotocatalisador e/ou ainda absorver parte da radiação. Entretanto, nos testes realizados neste trabalho não foi feito nenhum pré-tratamento na água do mar.

### 5.1.7.2 Ponto de Carga Zero

O estudo da química de superfície foi realizado na amostra matriz CdSe hidratado com água do mar natural sem nenhum tratamento prévio (NaCl 0,67mol L<sup>-1</sup>) visando encontrar o pH ideal para a máxima produção de hidrogênio. As moléculas de água podem ser adsorvidas nos sítios vazios dos átomos de Cd expostos na superfície do sólido hidratado (PARK e HUANG, 1987). Como consequência da hidrólise na superfície, grupos hidroxila (-OH) e selenol (-SeH) são formados. Assim, os seguintes equilíbrios entre as diferentes formas de grupos funcionais ligados à superfície de CdSe hidratado são possíveis:



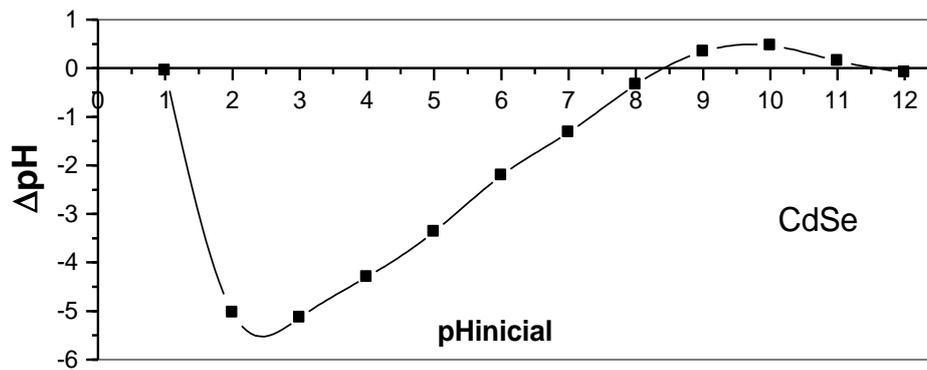
A Figura 26 mostra a variação do pH após o equilíbrio sólido-solução ser atingido. O ponto de carga zero (pH<sub>zpc</sub>) para o CdSe hidratado foi de 8,4, obtido pela interseção no eixo x (pH<sub>inicial</sub>). Nesta condição de pH, as espécies predominantes no equilíbrio são neutras, >CdSeH e >CdOH. Na faixa de pH de 2-3, o CdSe hidratado concentra máxima carga positiva como consequência da protonação da superfície, enquanto que acima do pH<sub>zpc</sub> não foram desenvolvidas cargas negativas na superfície, uma vez que praticamente não houve variação de pH.

Em pH 3, onde há maior ΔpH, há indicativo de protonação da superfície, com as espécies >CdSeH<sub>2</sub><sup>+</sup> e >CdOH<sub>2</sub><sup>+</sup> predominantes no equilíbrio. Sendo o selenol (-SeH) um grupo funcional mais ácido que -OH, em pH 5 há predominância da espécie neutra >CdSeH e da espécie protonada >CdOH<sub>2</sub><sup>+</sup>.

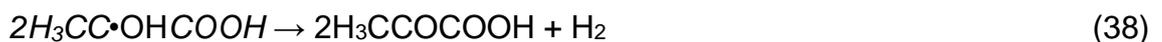
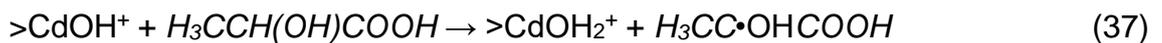
Este estudo indica que as espécies predominantes na superfície de CdSe hidratado em pH 3, onde há maior ΔpH, desempenham papel importante no mecanismo fotocatalítico para a produção de hidrogênio. Neste pH, as cargas superficiais positivas favorecem a interação com o ácido láctico, reagente de sacrifício,

além dos prótons ligados darem origem ao hidrogênio molecular. Por esta razão, o pH 3 foi escolhido para realização dos testes fotocatalíticos.

Figura 26 - Estudo da química de superfície pelo método de adsorção em água do mar natural para a amostra CdSe.



A seguir é proposto um possível mecanismo fotoeletroquímico envolvendo as etapas primárias na produção de hidrogênio onde o ácido láctico é o reagente de sacrifício:

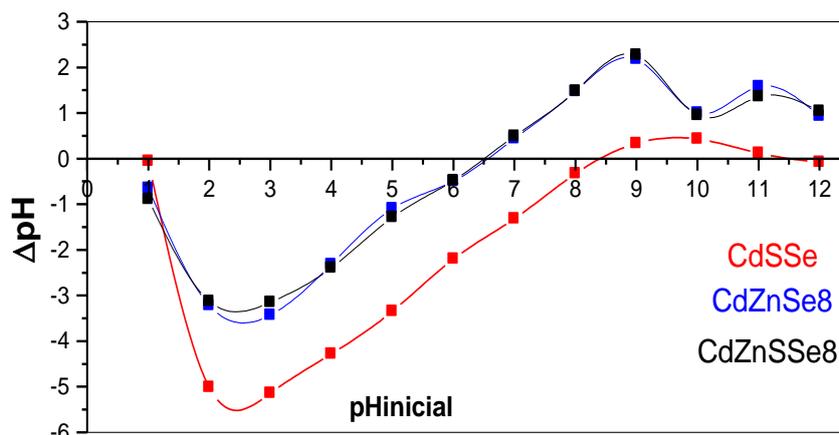


Após atingir o equilíbrio em água, o CdSe pode ser fotoexcitado para produzir elétrons ( $e^-$ ) e lacunas ( $h^+$ ) (31). Os sítios  $>\text{CdOH}_2^+$  e  $>\text{CdSeH}_2^+$ , espécies predominantes na superfície de CdSe em pH 3, podem combinar-se com o par elétron-lacuna fotogerado, de acordo com as reações (32 e 33) e (35 e 36), originando elétrons ( $>\text{CdSeH}$  e  $>\text{CdOH}$ ) e lacunas ( $>\text{CdSeH}^+$  e  $>\text{CdOH}^+$ ) aprisionados que, por sua vez, estão envolvidos na geração dos radicais reativos nas reações (32), (34), (35) e (37). Os radicais hidrogênio gerados, reações (32) e (35), podem combinar-se na superfície das nanopartículas de platina fotodepositada na superfície de CdSe para produzir hidrogênio molecular (reação 39) e, em seguida, os sítios ativos,  $>\text{CdSH}_2^+$  e  $>\text{CdOH}_2^+$ , são regenerados nas reações (34) e (37). A fotooxidação do ácido láctico inicia com as lacunas aprisionadas da superfície do CdSe hidratado,  $>\text{CdSeH}^+$  e  $>\text{CdOH}^+$ , via abstração de hidrogênio do carbono secundário (reações 34 e 37). Os radicais orgânicos se combinam para formar mais hidrogênio molecular e ácido pirúvico (reação 38).

ZHANG e colaboradores (2010) estudaram a fotooxidação do ácido láctico e mostraram que, mesmo após 24 horas de irradiação, não houve alteração perceptível na concentração do grupo carboxila ( $-\text{COOH}$ ) e que o ácido pirúvico foi o único produto secundário encontrado no sistema. O mecanismo de fotooxidação do ácido láctico não ocorre por dissociação em solução aquosa apesar de sua alta acidez ( $\text{pK}_a = 3,85$ ), provavelmente porque o doador de elétrons se encontra na forma protonada em função do baixo pH da solução (pH 3). Além disso, é possível que a oxidação ocorra via abstração do hidrogênio do carbono secundário porque o ácido láctico é um composto de função mista ácido carboxílico-álcool e sua oxidação leva a formação de um composto ácido carboxílico-cetona (ácido pirúvico). Neste trabalho de tese, ao final dos testes de produção fotocatalítica de hidrogênio e de estabilidade dos materiais sintetizados com 5 e 48 horas de irradiação, respectivamente, o pH final foi medido e não houve alteração significativa no mesmo (pH  $\sim$ 3). ZHANG e colaboradores (2010) também observaram pH inicial e final muito próximos (1,85 e 1,90, respectivamente).

O mesmo método do estudo da química de superfície foi aplicado às amostras contendo enxofre ( $\text{CdSSe}$ ), zinco ( $\text{CdZnSe}_8$ ) e enxofre e zinco ( $\text{CdZnSSe}_8$ ) para avaliar a influência desses elementos (S e Zn) nos grupos funcionais de superfície na faixa de pH 1 – 12. Um perfil semelhante ao do CdSe foi observado para a amostra de CdSSe, indicando que o enxofre não modifica a natureza dos grupos funcionais na

Figura 27 - Estudo da química de superfície pelo método de adsorção em água do mar natural para a amostra CdSSe, CdZnSe8 e CdZnSSe8.

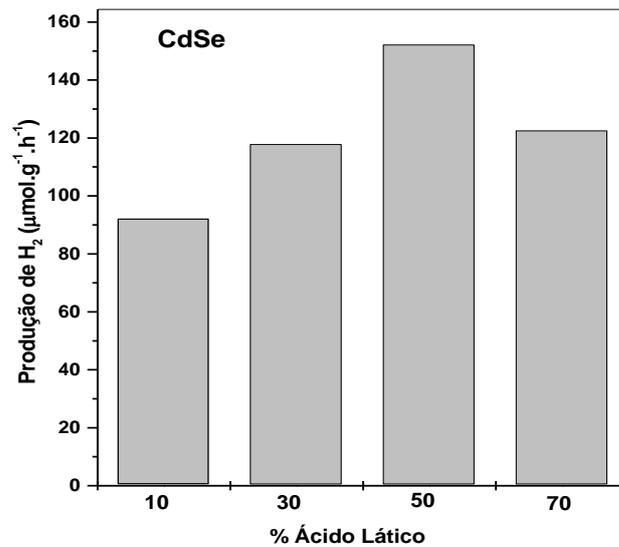


superfície. Por outro lado, as amostras contendo zinco, CdZnSe8 e CdZnSSe8, mostraram uma diminuição de  $pH_{zpc}$  para 6,5, bem como uma diminuição na concentração de carga positiva na superfície evidenciada pelo menor  $\Delta pH$  na faixa de pH de 2-3. O elevado teor de zinco na superfície identificado na análise de EDX (Tabela 10) e MEV em ambas as amostras contribui para o aumento da acidez superficial de CdZnSe8 e CdZnSSe8 em comparação com a matriz CdSe e, também, favorece o desenvolvimento de cargas superficiais negativas na faixa básica de pH. Estes resultados demonstram que a química de superfície dessas amostras é fortemente influenciada pela presença do zinco.

### 5.1.7.3 Produção de $H_2$

A concentração do reagente de sacrifício é um fator importante na produção fotocatalítica de hidrogênio. Por isso, foram realizados testes com a amostra CdSe em diferentes concentrações do ácido láctico em solução de água do mar com pH ajustado para 3, visando determinar a melhor concentração deste reagente para a máxima produção de  $H_2$ . Os resultados expostos na Figura 28 mostram que a produção de  $H_2$  aumenta inicialmente com o aumento da concentração do ácido láctico, sendo máxima ( $156,8 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ ) quando a concentração é de 50% (v/v) e volta a diminuir quando a concentração vai a 70% (v/v).

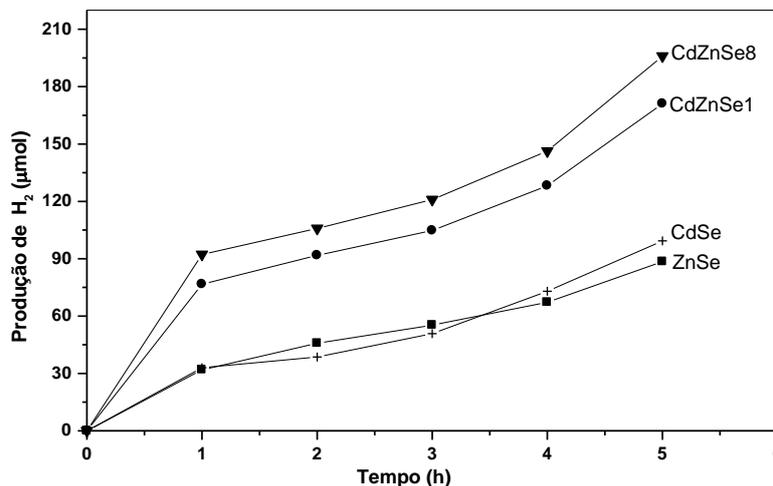
Figura 28: Produção de H<sub>2</sub> da amostra CdSe em diferentes concentrações de ácido láctico em água do mar e pH 3.



Com base nessa avaliação, a concentração de ácido láctico foi fixada em 50% (v/v) para todos os testes fotocatalíticos.

A Figura 29 mostra as curvas cinéticas com o perfil de produção de hidrogênio em função do tempo de irradiação para as amostras de selenetos CdSe, ZnSe, CdZnSe1 e CdZnSe8 em água do mar, ácido láctico 50% (v/v) e pH 3. Pode-se notar no gráfico que todas as amostras de selenetos apresentaram atividade fotocatalítica para produção de hidrogênio. Destes, a que apresentou melhor desempenho foi a amostra com maior teor de zinco na composição, CdZnSe8, com produção de 192,9 µmol que corresponde a uma taxa de 321,4 µmol g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> de hidrogênio, seguida de CdZnSe1 com 168,5 µmol e taxa de 280,8 µmol g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> e das amostras puras CdSe com 94,06 µmol e taxa de 156,8 µmol g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> e ZnSe com 87,97 µmol e taxa de 146,6 µmol g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>.

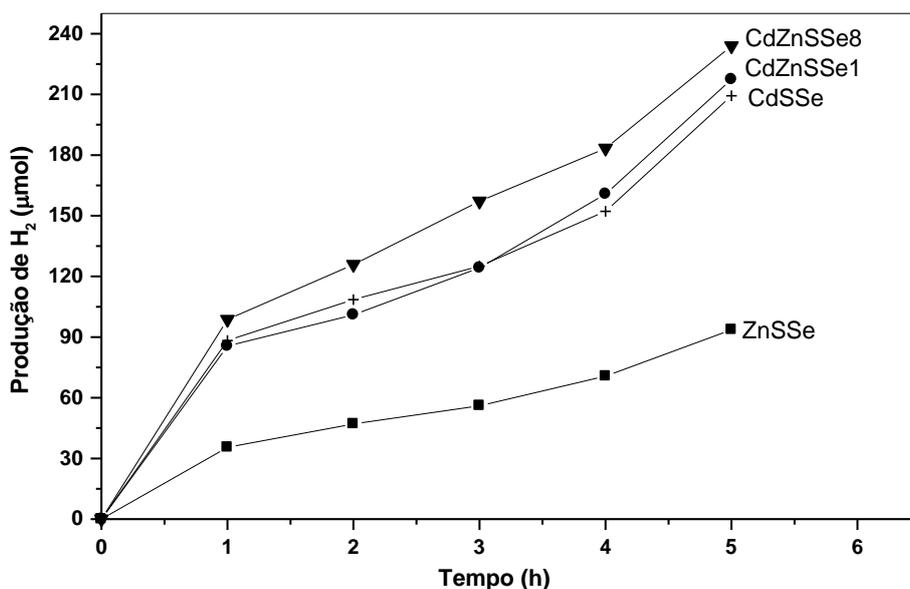
Figura 29: Curva cinética de produção de H<sub>2</sub> em função do tempo de irradiação para as amostras de selenetos.



A Figura 30 mostra as curvas cinéticas com o perfil de produção de hidrogênio em função do tempo de irradiação para as amostras dos sulfoselenetos nas mesmas condições estabelecidas para as amostras de selenetos. Todas as amostras apresentaram fotoatividade sendo a amostra CdZnSSe8 a de melhor desempenho com produção de hidrogênio de 237,1  $\mu\text{mol}$  correspondendo a uma taxa de 395,1  $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ , seguida de CdZnSSe1 com 210,2  $\mu\text{mol}$  e taxa 350,3  $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ , CdSSe com 203,5  $\mu\text{mol}$  e taxa de 339,2  $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$  e ZnSSe com 85,8  $\mu\text{mol}$  e taxa de 143,0  $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ .

Estes resultados são comparáveis aos 324  $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$  obtidos por Bastos e colaboradores (2014) que usaram CdS hexagonal, uma solução de glicerol (45%) como doador de elétrons e 0,5 mol L<sup>-1</sup> NaCl (que corresponde a aproximadamente a

Figura 30 - Curva cinética de produção de H<sub>2</sub> em função do tempo de irradiação para as amostras de sulfoselenetos.



concentração de NaCl na água do mar) e aos 394  $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$  obtidos na melhor condição experimental, onde a concentração de NaCl foi de 1,5 mol L<sup>-1</sup>. No entanto, os resultados apresentam-se abaixo dos valores relatados por Grigioni e colaboradores (2016), Biswal e Parida (2013) e Zhang e colaboradores (2015), quando utilizaram sistema contendo CdSe hexagonal ou cúbico como fotocatalisador e reagentes inorgânicos como doador de elétrons (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> e/ou Na<sub>2</sub>S). Outros

trabalhos apresentaram taxas de produção de H<sub>2</sub> superiores usando ácido láctico como reagente de sacrifício, porém com sistemas contendo CdS cúbico como fotocatalisador (CHEN *et al.*, 2014; LI *et al.*, 2011; ZHU *et al.*, 2019) como discutido na Revisão bibliográfica deste trabalho. A literatura apresenta poucos estudos da aplicação do ácido láctico como doador de elétrons em reações fotoinduzida para produção de H<sub>2</sub> principalmente usando uma matriz complexa como água do mar.

A Figura 31 mostra os resultados das taxas de produção de H<sub>2</sub> das amostras de selenetos e sulfoselenetos ( $d[H_2]/dt$  em  $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ ). Todas as amostras que possuem cádmio e zinco na composição (CdZnSe1, CdZnSe8, CdZnSSe1 e CdZnSSe8) apresentaram atividade fotocatalítica para produção de hidrogênio superior à amostra CdSe pura. Através destes resultados pode-se constatar que a adição de átomos de zinco na matriz esfalerita de CdSe em substituição parcial de átomos de cádmio garante uma maior atividade fotocatalítica. É notável também que as amostras de sulfoselenetos, com exceção do ZnSSe, apresentaram produção de H<sub>2</sub> superior aos selenetos. Entre os fotocatalisadores mais ativos, as amostras quaternárias CdZnSSe1 e CdZnSSe8 foram as que tiveram melhor desempenho. Esta é mais uma evidência do efeito positivo do enxofre e do zinco na composição dos materiais. Embora o CdZnSSe1 tenha padrões de DRX compatíveis com uma solução sólida como  $\text{Cd}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{S}_y\text{Se}_{(1-y)}$ , o CdZnSSe8 preparado com excesso de zinco mostrou várias fases segregadas de zinco, como  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\epsilon\text{-Zn}(\text{OH})_2$  e  $\text{Zn}(\text{OH})\text{Cl}$ , que podem atuar nos processos de transferência de carga.

Apesar da menor área superficial entre todos os fotocatalisadores avaliados, o CdZnSSe8 mostrou a maior taxa de produção de hidrogênio. Isto deve estar associado às fases segregadas de zinco presentes nesta amostra. O  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  é considerado um semicondutor de banda larga eficiente em fotoeletrodo associado a QDs de CdS em células fotoeletroquímicas e um bom suporte para transferência de carga (SILVA *et al.*, 2013; CHEN *et al.*, 2013). O aumento da fotoatividade deste sistema foi atribuído à maior resistência à recombinação e maior tempo de meia-vida do elétron (CHEN *et al.*, 2013). Além disso, espécies como ZnO e  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  associadas

a soluções sólidas como  $\text{Cd}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{S}$  também apresentaram alta fotoatividade (LOPES *et al.*, 2015; LYUBINA *et al.*, 2013).

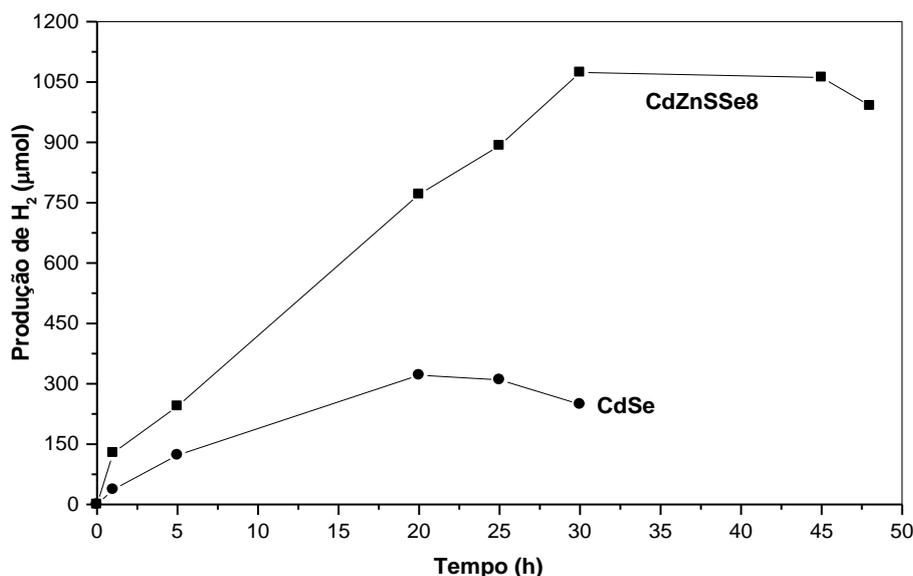
Figura 31 - Taxa de produção de  $\text{H}_2$  das amostras de selenetos e sulfoselenetos usando água do mar e da amostra  $\text{CdZnSSe8}$  usando água deionizada em ácido láctico.



Uma vez identificado o fotocatalisador de melhor desempenho ( $\text{CdZnSSe8}$ ), foi realizado um teste fotocatalítico com ácido láctico em água deionizada e a fotoatividade foi comparada ao sistema contendo água do mar natural no mesmo pH. A taxa de produção de hidrogênio com água deionizada foi de  $341,7 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ , 16% menor que a obtida com água do mar natural ( $395,1 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ ), o que significa que a presença de eletrólitos na água do mar contribui para aumentar a atividade fotocatalítica.

Um teste de longa duração foi realizado para verificar a estabilidade à fotocorrosão do fotocatalisador  $\text{CdZnSSe8}$  comparada a amostra pura  $\text{CdSe}$  nas mesmas condições de reação testadas anteriormente, 50% (v/v) de ácido láctico na água do mar em pH 3 (Figura 32). O perfil das curvas cinéticas mostra uma produção crescente de hidrogênio, sem perda de atividade até o período de 20 e 30 horas para as amostras  $\text{CdSe}$  e  $\text{CdZnSSe8}$ , respectivamente. Estes resultados mostram que a presença de enxofre e zinco no material, além de melhorar a fotoatividade, aumenta a estabilidade do fotocatalisador em meio aquoso.

Figura 32 - Teste de estabilidade do CdSe e CdZnSSe8.



## 5.2 TELURETOS E SULFOTELURETOS

Como descrito anteriormente na parte experimental deste trabalho a síntese dos materiais ocorreu em duas etapas. A primeira etapa correspondendo a redução do telúrio elementar a telureto ( $\text{Te}^{2-}$ ) por ação do agente redutor tetraidroborato de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ) e a segunda na adição de solução de cloreto de cádmio e/ou de cloreto de zinco à solução contendo os íons  $\text{Te}^{2-}$  recém-preparada na primeira etapa. Durante todo o processo o sistema foi submetido a uma contínua agitação em atmosfera de argônio à temperatura ambiente.

A alta sensibilidade da espécie intermediária  $\text{Te}^{2-}$  ao oxigênio molecular dificulta a produção de teluretos (RIBEIRO *et al.*, 2013; DAI *et al.*, 2012). Segundo Wu e colaboradores (2012) o  $\text{NaBH}_4$  atua tanto como agente redutor na rápida redução do telúrio elementar a telureto ( $\text{Te}^{2-}$ ) quanto como protetor, evitando a oxidação do  $\text{Te}^{2-}$  durante o crescimento das nanopartículas. Para garantir a ação do  $\text{NaBH}_4$ , este é utilizado em excesso na etapa de redução do telúrio a telureto. Deste modo, todo o  $\text{Te}^0$  usado na síntese estará na forma reduzida  $\text{Te}^{2-}$  durante a formação dos cristais CdTe na segunda etapa da síntese. Entretanto, neste trabalho, foi observado durante o processo de síntese dos teluretos e sulfoteluretos que a etapa de redução do telúrio elementar apresenta aspectos experimentais muito relativos, como coloração da solução e tempo de redução do telúrio a telureto. Estes aspectos complicam a

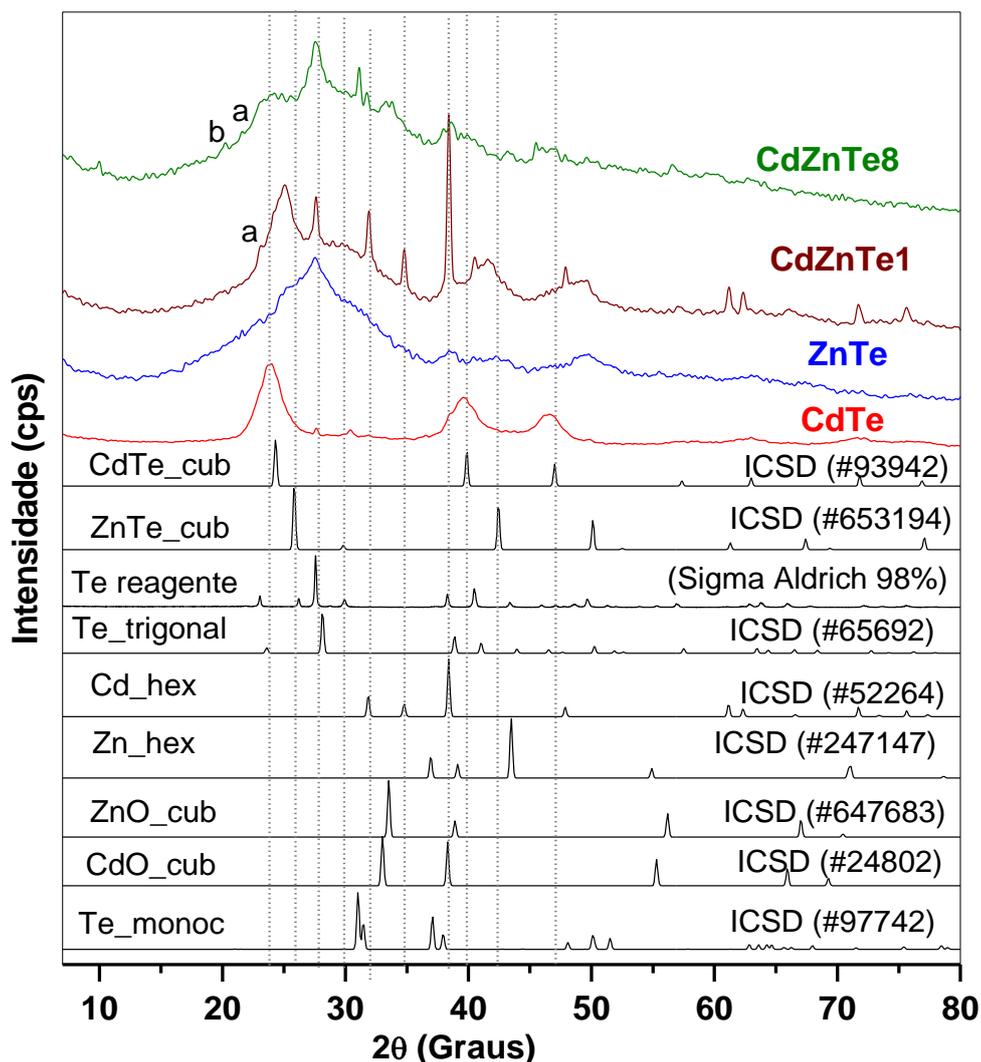
reprodutibilidade na obtenção da solução contendo os íons telureto e, conseqüentemente, a obtenção dos teluretos e sulfoteluretos metálicos, pois a solução violeta/lilás pode conter  $\text{Te}^{-2}$  em diferentes concentrações. Sendo assim, é provável que nem todo telúrio elementar usado para a síntese dos calcogenetos metálicos estará disponível na forma mais reduzida para a produção dos teluretos ou sulfoteluretos metálicos.

### 5.2.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

A identificação dos teluretos e sulfoteluretos foi realizada através da comparação dos difratogramas com padrões difratométricos de fases individuais disponibilizados por ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*). Os difratogramas de raios X das amostras de teluretos puros CdTe e ZnTe e das amostras ternárias com diferentes teores de zinco, CdZnTe1 e CdZnTe8, são mostrados na Figura 32. A amostra CdTe, matriz dos teluretos sintetizados, apresenta padrão de difração de raio X com picos largos em  $23,9^\circ$ ,  $39,6^\circ$  e  $46,5^\circ$  ( $2\theta$ ) correspondendo aos planos cristalográficos (111), (220) e (311) da estrutura tipo esfalerita do CdTe, respectivamente, compatível com o padrão ICSD da fase cúbica do CdTe (código ICSD #93942). Porém, estes picos não se apresentam bem resolvidos, provavelmente, devido ao pequeno tamanho de partículas. Picos correspondentes ao reagente telúrio elementar usado na síntese (Te em pó Sigma-Aldrich 98%) estão presentes em todas as amostras (Te elementar trigonal (ICSD#65692) com picos um pouco deslocados para ângulos  $2\theta$  maiores).

A amostra ZnTe apresenta padrão de difração de raios X com pico principal muito largo entre  $17^\circ$  e  $36^\circ$  ( $2\theta$ ), que sugere a formação de ZnTe correspondente a fase cúbica (código ICSD #653194), e picos referentes à presença de telúrio elementar usado como reagente na síntese (Sigma-Aldrich 98%). Tanto o difratograma apresentado quanto o precipitado amarelo formado durante a síntese (Figura 13) confirmam a formação de nanocristais de ZnTe. Entretanto, foi observado que o sistema contendo o precipitado ZnTe sofreu paulatinamente uma mudança de coloração de amarelo para preto durante o processo de coleta do sólido por centrifugação. Após ser seca em atmosfera de ar ambiente por 24 horas o precipitado

Figura 33 - DRX das amostras de teluretos comparadas aos padrões ICSD; outras fases segregadas nas amostras: a)  $\gamma$ -Zn(OH)<sub>2</sub> (ICSD #15008); ; b)  $\epsilon$ -Zn(OH)<sub>2</sub> (ICSD #50447);



permaneceu com coloração preta. A mesma mudança de coloração foi observada por Xu e colaboradores (2010) e foi associada à formação de diferentes espécies em diferentes pHs. Segundo os autores, a síntese de ZnTe em meio aquoso é um processo complexo que depende fortemente do pH do meio. Através de seus estudos, os autores concluíram que os sistemas aquosos contendo nanopartículas de ZnTe em diferentes pHs após serem estocados podem formar precipitados de ZnTe (pH entre 4,5-5,9), suspensão de ZnTe (5,9-7,1), ZnTe-Zn(OH)<sub>2</sub> (pH entre 7,1-10) e suspensão de ZnTe (pH > 10). A síntese do ZnTe, assim como de todas as outras amostras de calcogenetos metálicos, neste trabalho de tese, foi realizada em pH fortemente básico (pH 12), o que favoreceu a rápida formação do precipitado ZnTe. Porém, após o processo de lavagem do sólido, o pH da solução de lavagem foi em torno de 7 e o

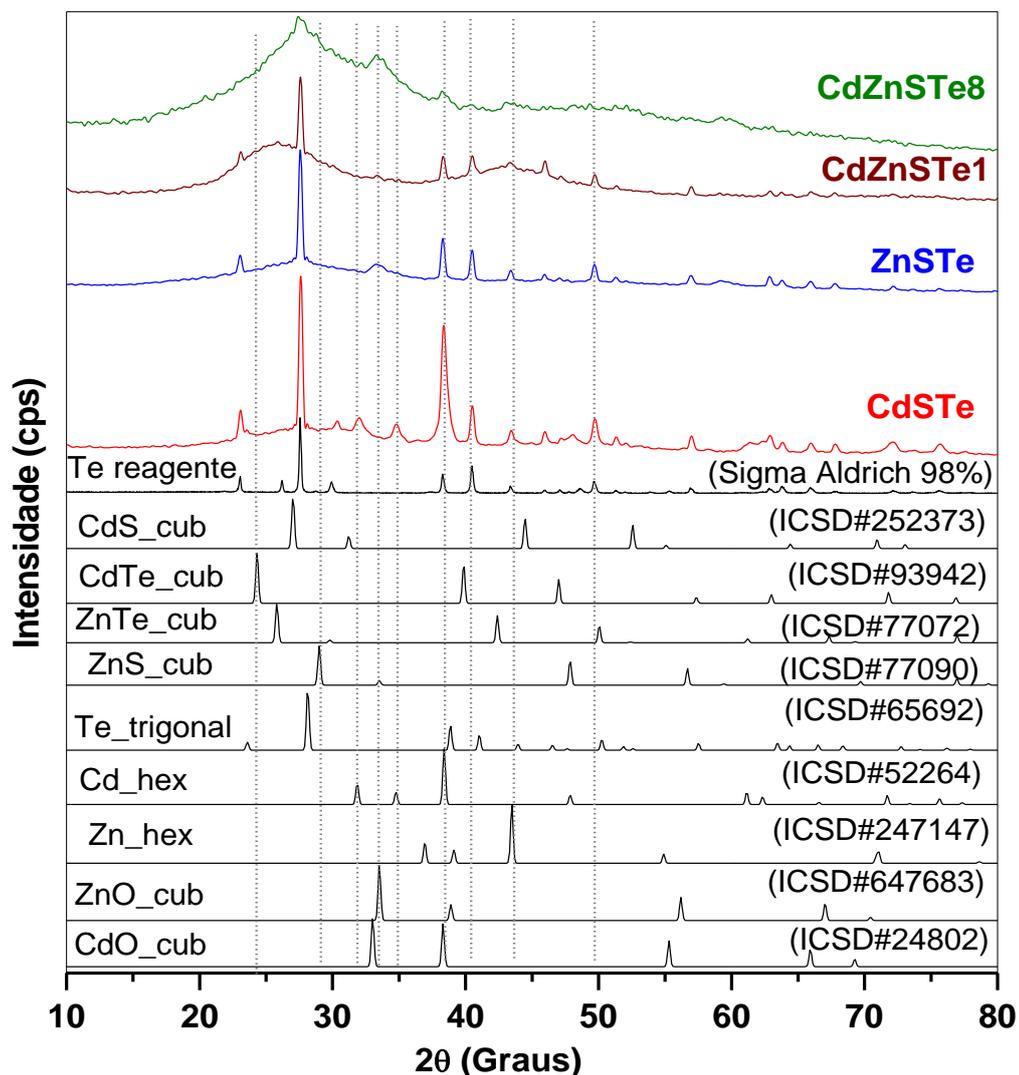
precipitado coletado apresentou coloração preta, mesma cor observada por Xu e colaboradores (2010) na obtenção de nanopartículas de ZnTe em pH entre 7,1-10. A mudança de cor com a exposição do material ao ar pode estar associada a oxidação parcial do  $\text{Te}^{2-}$  a Te elementar, de coloração preta, com formação de ZnO.

A amostra CdZnTe1 apresenta padrão de difração de raios X com um pico largo entre  $22^\circ$  e  $26^\circ$  ( $2\theta$ ) compatível com o padrão difratométrico do CdTe e ZnTe na fase cúbica (ICSD #93942 e #653194, respectivamente). Assim como discutido anteriormente para as amostras de selenetos e sulfoselenetos, a incorporação de zinco na matriz cúbica de CdTe provoca um deslocamento nos ângulos de difração e, portanto, a amostra CdZnTe1 apresenta evidências de formação de uma solução sólida do tipo  $\text{Cd}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Te}$ , com um pico largo localizado entre os picos principais do padrões CdTe e ZnTe cúbicos. No entanto, o pico principal desta amostra ( $38,4^\circ$ ,  $2\theta$ ), bem como os picos em  $31,9^\circ$  e  $34,8^\circ$ ,  $61,1^\circ$ ,  $62,3^\circ$ ,  $71^\circ,7$  e  $75,8^\circ$  ( $2\theta$ ) são compatíveis com os picos de cádmio elementar hexagonal (Cd-hex, ICSD#52264).

Para a amostra CdZnTe8 não foi observado deslocamento de pico o que significa que nenhuma substituição eficaz de Cd por Zn na matriz CdTe ocorreu, assim como observado nas amostras de selenetos e sulfoselenetos sintetizadas com excesso de zinco (CdZnSe8 e CdZnSSe8). Em contrapartida, a presença de picos de fases segregadas indica que a adição de excesso de zinco na preparação de CdZnTe8 favoreceu à formação de outras fases, como óxidos de zinco e cádmio cúbicos (ICSD #647683 e #24802, respectivamente), telúrio elementar monoclinico (ICSD#977442), zinco elementar (Zn-hex, ICSD#247147) e hidróxidos de zinco. Há a possibilidade de substituições entre Zn e Cd na estrutura do óxido formando CdZnO.

Os difratogramas das amostras de sulfoteluretos são mostrados na Figura 34. A diferença entre os raios iônicos do  $\text{S}^{2-}$  (184 pm) e  $\text{Te}^{2-}$  (221 pm) é maior que 20% e quando essa diferença é superior a 15%, raramente a substituição é extensa, assim como no caso do  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ . As maiores diferenças entre raios promovem distorções na rede, levando à formação de nova fase. Nas amostras dos sulfoteluretos metálicos sintetizados, apenas a amostra quaternária CdZnSTe1 mostra um padrão de difração com pico largo na região entre  $21^\circ$  e  $31^\circ$  ( $2\theta$ ) posicionados entre os picos dos padrões do CdS, ZnS, CdTe e ZnTe cúbicos (ICSD #252373, #77090, #93942 e #77072, respectivamente) indicando que o material obtido é uma solução sólida substitucional do tipo  $(\text{Cd}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{S}_y\text{Te}_{(1-y)})$ . No entanto, um pico em  $27,6^\circ$  ( $2\theta$ ) condiz com a presença

Figura 34 - DRX das amostras de sulfoteluretos comparadas aos padrões do ICSD e ao Te metálico usado como reagente.



de telúrio elementar (Te reagente) e zinco e cádmio elementar em  $38,3^\circ$  e  $43,5^\circ$ , respectivamente.

O difratograma da amostra CdZnSTe8 não apresentou deslocamento de pico, o que significa que nenhuma substituição eficaz de Cd por Zn na matriz CdTe (Fig. 33) ocorreu, assim como aconteceu com todas as amostras sintetizadas com excesso de zinco (CdZnSe8, CdZnSSe8 e CdZnTe8). Neste caso, nota-se a presença de picos coerentes com a formação de óxidos de zinco e cádmio (ICSD #647683 e #24802, respectivamente).

As amostras ternárias CdSTe e ZnSTe, por sua vez, não apresentam picos de difração nítidos condizentes com a formação de uma solução sólida do tipo  $MS_yTe_{(1-y)}$ .

y) (M = Cd e Zn). Estas amostras apresentam picos referentes ao reagente Te (Sigma-Aldrich 98%) usado na síntese e, também, há presença de picos de fases segregadas de zinco elementar (Zn-hex, ICSD#247147) e óxido de zinco (ICSD#647683) em ZnSTe e de cádmio elementar (Cd-hex, ICSD#52264) em CdSTe.

O tamanho médio de cristalito da amostra CdTe foi estimado em 4,43 nm, calculado usando a equação de Debye-Scherrer (equação 24) a partir dos dados difratométricos obtidos por DRX para o plano cristalográfico (111), com dados no intervalo de 21° a 27° ( $2\theta$ ) e ângulo de difração de Bragg em  $2\theta = 23,9^\circ$ . Os tamanhos médios dos cristalitos das demais amostras de teluretos e sulfoteluretos não foram determinados por não apresentarem picos bem resolvidos para serem utilizados nos cálculos.

## 5.2.2 ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR ENERGIA DISPERSIVA (EDX)

A Tabela 15 mostra a composição elementar estimada por EDX da análise superficial durante a obtenção das imagens por MEV e do bulk por EDX (%m/m) das amostras de teluretos e sulfoteluretos. O valor teórico da composição elementar para os teluretos de cádmio e de zinco puros é de 46,83/53,17 (%m/m) para Cd/Te e de 33,68/66,32 (%m/m) para Zn/Te.

Tabela 15 - Composição Elementar por EDX dos teluretos e sulfotelureto em %m/m: a) bulk; b) superfície.

	Amostras	Cd <sup>2+</sup>		Zn <sup>2+</sup>		S <sup>2-</sup>		Te <sup>2-</sup>	
		(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)
Teluretos	CdTe	59,24	50,61	-	-	-	-	35,85	44,09
	ZnTe	-	-	38,56	29,46	-	-	59,53	55,74
	CdZnTe1	36,94	24,77	<b>16,24</b>	<b>15,47</b>	-	-	29,09	47,66
	CdZnTe8	18,77	9,57	<b>58,49</b>	<b>37,34</b>	-	-	9,64	19,88
Sulfoteluretos	CdSTe	77,82	70,37	-	-	1,99	4,14	14,23	10,98
	ZnSTe	-	-	78,16	42,91	1,70	1,63	19,73	40,99
	CdZnSTe1	48,14	40,54	<b>22,08</b>	<b>15,82</b>	1,41	2,66	18,30	30,28
	CdZnSTe8	18,65	9,84	<b>54,90</b>	<b>47,82</b>	1,40	3,53	14,09	11,12

Os dados expostos na Tabela 15 mostram que os resultados por EDX tanto do *bulk* quanto da superfície apresentam um limite de incorporação de zinco em substituição ao cádmio assim como demonstraram os materiais selenetos e sulfoselenetos preparados. Em geral, as composições elementares na superfície e no *bulk* são próximas, sendo o teor dos cátions no *bulk* superior ao da superfície. Isto é uma evidência da incorporação eficiente de zinco na estrutura cúbica do cristal, substituindo o cádmio e formando a solução sólida. Já o teor dos ânions é superior na superfície em relação ao *bulk* e isso implica em formação de vacâncias aniônicas na estrutura do cristal. O teor de zinco no *bulk* das amostras CdZnTe1 e CdZnSTe1 foi de 16,24% e 22,08%, respectivamente e ambas formaram, segundo dados de DRX, soluções sólidas substitucionais. Resultados semelhantes foram encontrados em trabalho anterior, onde foi obtida uma incorporação mínima de zinco de 16,8% e máxima de 24,3% na solução sólida CdZnS (LOPES *et al.*, 2015). Para as amostras preparadas com excesso de zinco, CdZnTe8 e CdZnSTe8, o teor de zinco do *bulk* foi de 58,49% e 54,90%, respectivamente. Nesses casos, o zinco não foi incorporado na estrutura do CdTe, mas está presente como fases segregadas, hidróxidos e óxidos de zinco e de cádmio, conforme mostrado na análise de DRX.

Observa-se também na Tabela 15 que para todos os materiais sulfoteluretos preparados o teor de telúrio incorporado é muito maior que o de enxofre. Em alguns aspectos os sulfoteluretos se diferenciam de sulfoselenetos, enquanto estes formam uma solução sólida substitucional ilimitada, os sulfotelureto, por possuírem uma diferença entre os raios iônicos de  $\text{Te}^{2-}$  e  $\text{S}^{2-}$  maior que 20% e uma diferença de eletronegatividade de Pauling não tão baixa como entre o selênio e enxofre ( $E_{\text{Pauling}}(\text{S}) = 2,58$ ;  $E_{\text{Pauling}}(\text{Se}) = 2,55$ ;  $E_{\text{Pauling}}(\text{Te}) = 2,1$ ), formam soluções sólidas substitucionais limitadas.

Na Tabela 16 encontram-se expostas as fórmulas mínimas das amostras contendo telúrio estimadas a partir dos dados de EDX do *bulk* bem como a representação compatível com a fórmula de soluções sólidas do tipo  $\text{Cd}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{S}_y\text{Te}_{(1-y)}$  (para as amostras sintetizadas com 1 mol de zinco, CdZnTe1 e CdZnSTe1) sem, no entanto, considerar as fases segregadas. Nota-se que, em todos os casos, os compostos obtidos são não-estequiométricos e apresentam vacâncias de telúrio nos teluretos e de telúrio/enxofre nos sulfoteluretos, assim como foi observado para os selenetos e sulfoselenetos.

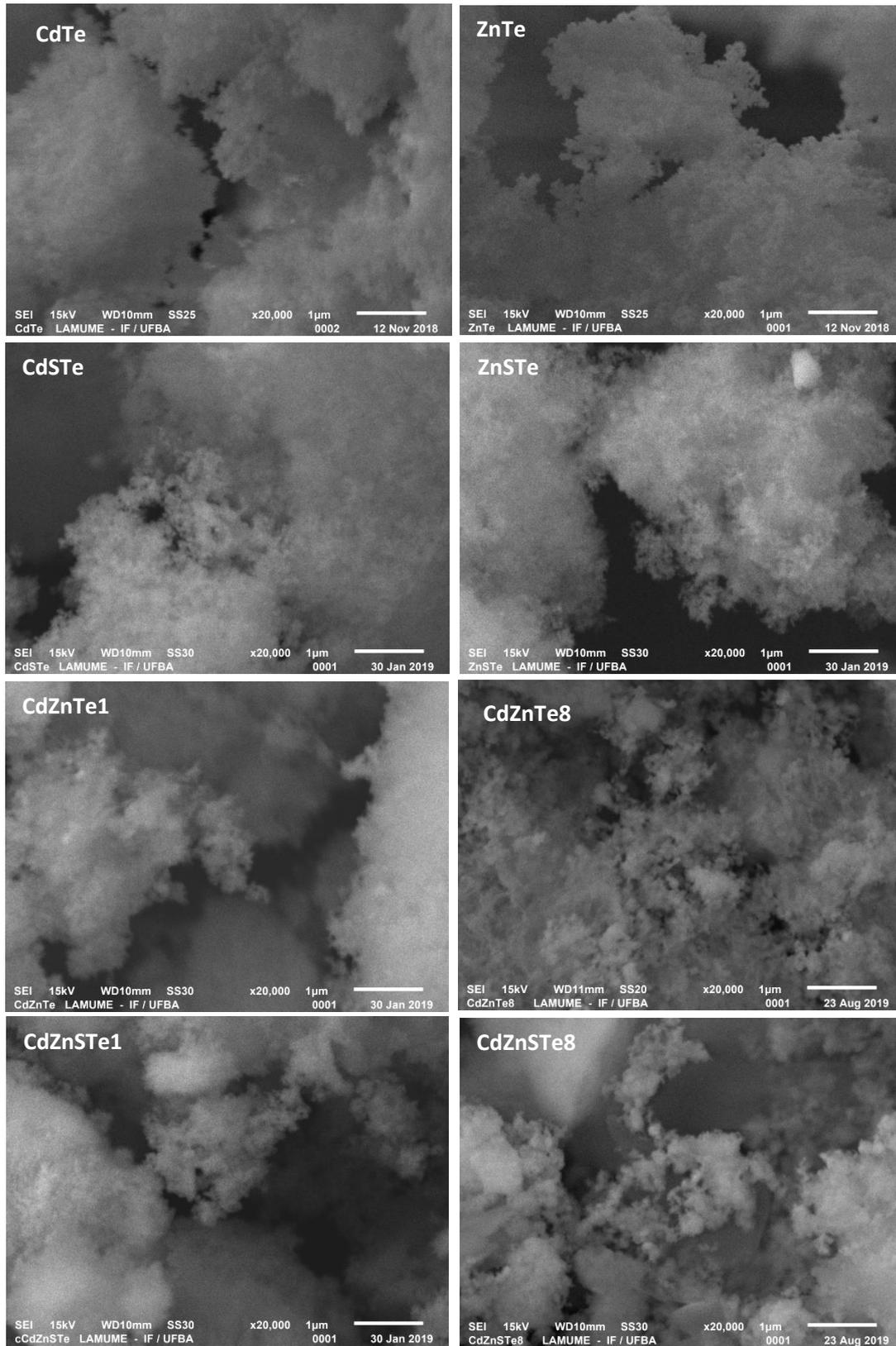
Tabela 16 - Fórmula mínima calculada a partir dos dados de EDX do bulk e fórmula compatível com soluções sólidas dos tipo  $Cd_{(1-x)}Zn_xS_yTe_{(1-y)}$ .

	Amostras	Fórmula Mínima	$Cd_{(1-x)}Zn_xS_yTe_{(1-y)}$
Teluretos	CdTe	$Cd_{1,8}Te_1$	-
	ZnTe	$Zn_{1,26}Te_1$	-
	CdZnTe1	$Cd_{1,44}Zn_{1,1}Te_1$	$Cd_{0,56}Zn_{0,54}Te_1$
	CdZnTe8	-	-
Sulfoteluretos	CdSTe	$Cd_{11,3}S_1Te_{1,8}$	$Cd_1S_{0,40}Te_{0,60}$
	ZnSTe	$Zn_{22,3}S_1Te_{2,92}$	$Zn_1S_{0,25}Te_{0,75}$
	CdZnSTe1	$Cd_{9,73}Zn_{7,67}S_1Te_{3,26}$	$Cd_{0,56}Zn_{0,44}S_{0,23}Te_{0,76}$
	CdZnSTe8	-	-

### 5.2.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi empregada para analisar a morfologia dos aglomerados das nanopartículas preparadas. As micrografias das amostras de teluretos e sulfoteluretos são apresentadas na Figura 35 e mostra que as partículas apresentam morfologia granular, porém, a definição da forma não é nítida nas imagens.

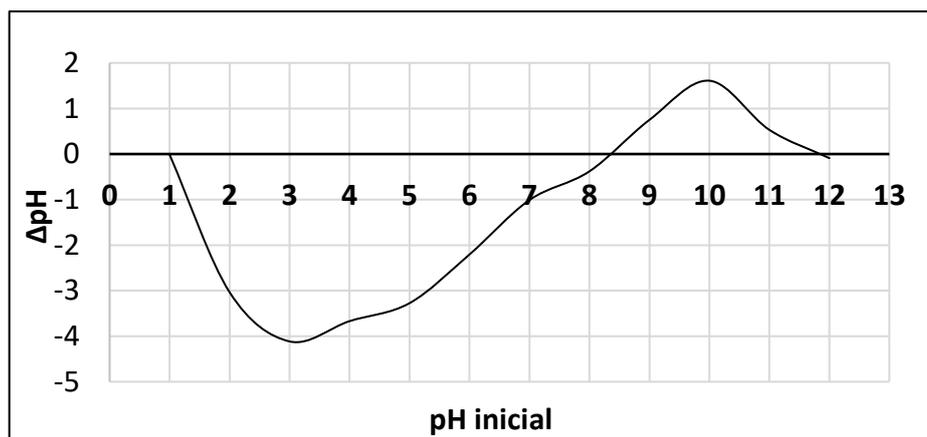
Figura 35 - Imagens de MEV das amostras de teluretos e sulfoteluretos.



#### 5.2.4 ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

O estudo da química de superfície também foi realizado na amostra CdTe hidratado com água do mar natural visando encontrar o pH ideal para a máxima produção de hidrogênio. A Figura 36 mostra a variação do pH após o equilíbrio CdTe-solução ser atingido. O ponto de intersecção no eixo x ( $\text{pH}_{\text{inicial}}$ ) corresponde ao pH de carga zero ( $\text{pH}_{\text{zpc}}$  8,4) no qual predominam espécies neutras,  $>\text{CdTeH}$  e  $>\text{CdOH}$ . Assim como na amostra CdSe, o CdTe apresenta duas regiões de protonação, em pH 3 e em pH 5, indicando que há diferentes grupos funcionais protonados na superfície. Em pH 3, onde há maior  $\Delta\text{pH}$ , há indicativo de protonação da superfície com concentração máxima de cargas superficiais positivas; neste caso, as espécies  $>\text{CdTeH}_2^+$  e  $>\text{CdOH}_2^+$  predominam no equilíbrio. Já em pH 5, predominam as espécies  $>\text{CdTeH}$  e  $>\text{CdOH}_2^+$ , visto que o grupo funcional (-TeH) é mais ácido. Em pH alcalino, é possível observar uma região referente a um tipo de desprotonação. Como -TeH é mais ácido que -OH, o primeiro desprotona mais facilmente, resultando na espécie negativa  $>\text{CdTe}^-$  e na espécie neutra  $>\text{CdOH}$  em pH 10. Semelhante às amostras de selenetos e sulfoselenetos, o pH 3 foi escolhido para os testes fotocatalíticos na produção de hidrogênio com os teluretos e sulfoteluretos.

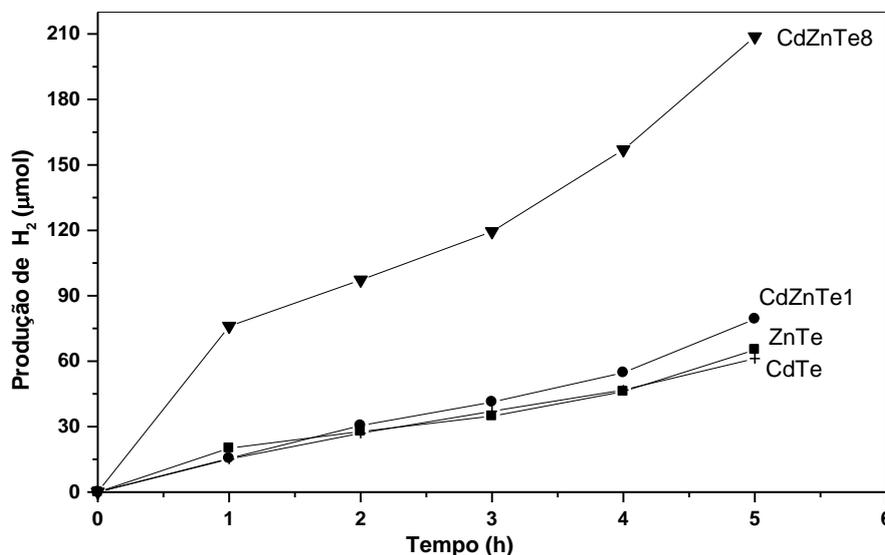
Figura 36 - Estudo da química de superfície pelo método de adsorção em água do mar natural para a amostra CdTe



Todos os testes fotocatalíticos para produção de  $\text{H}_2$  com as amostras de teluretos e sulfoteluretos foram realizados em solução com pH 3, ácido láctico 50% v/v em água do mar natural e deposição *in situ* de 2% de platina em 120 mg do

fotocatalisador. Mesma condição dos testes realizados com as amostras de selenetos e sulfoselenetos.

Figura 37 - Curva cinética de produção de H<sub>2</sub> em função do tempo de irradiação para as amostras de teluretos.

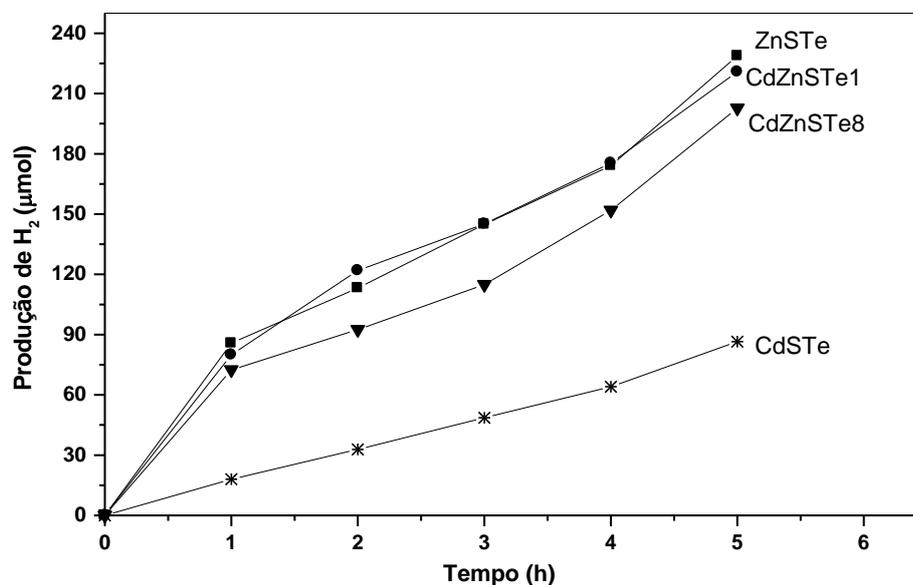


As curvas cinéticas com o perfil de produção de hidrogênio em função do tempo de irradiação para as amostras de teluretos são mostradas na Figura 37. Todas as amostras de teluretos apresentaram atividade fotocatalítica para produção de hidrogênio. A de melhor desempenho foi a amostra com maior teor de zinco na composição, CdZnTe8, com produção de 203,2 µmol que corresponde a uma taxa de 338,7 µmol g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> de hidrogênio, seguida de CdZnTe1 com 74,4 µmol e taxa de 124 µmol g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> e das amostras puras ZnTe com 61,7 µmol e taxa de 102,84 µmol g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> e CdTe com 60,56 µmol e taxa de 100,94 µmol g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>.

Os sulfoteluretos também foram fotoativos para a produção de H<sub>2</sub> sendo a amostra ternária ZnSTe a de melhor desempenho com produção de 227,3 µmol de hidrogênio correspondendo a uma taxa de 378,85 µmol g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>, seguida das amostras quaternárias CdZnSTe1 e CdZnSTe8 com 224,8 µmol e taxa 374,7 µmol g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> e 196,78 µmol e taxa de 327,96 µmol g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>, respectivamente. A amostra CdSTe com 83,53 µmol de H<sub>2</sub> apresentou menor fotoatividade entre os sulfoteluretos, valor que corresponde a uma taxa de 139,22 µmol g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>. O perfil das curvas cinéticas da

produção de H<sub>2</sub> em μmol em função do tempo de irradiação dessas amostras é mostrado na Figura 38.

Figura 38 - Curva cinética de produção de H<sub>2</sub> em função do tempo de irradiação para as amostras de sulfoteluretos.

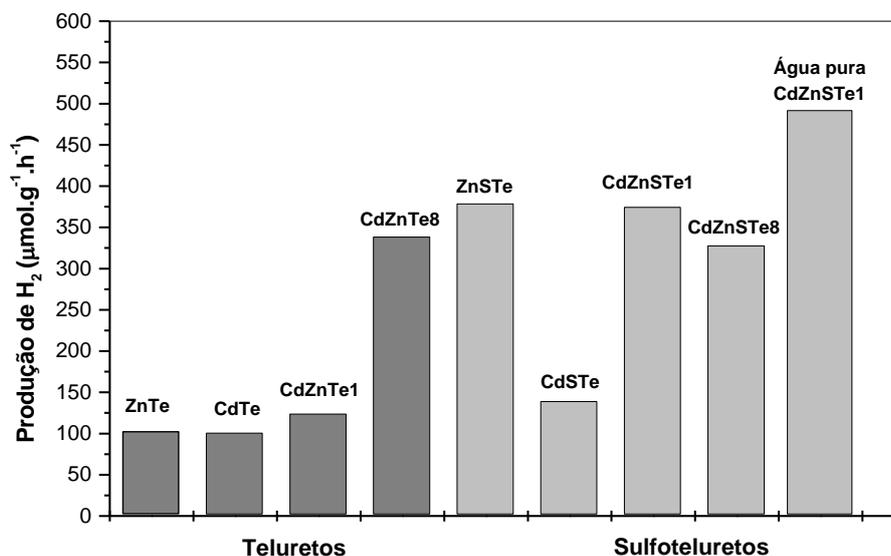


Como mostra a Figura 39, dentre os teluretos, CdZnTe8, amostra sintetizada com maior teor de zinco, apresentou maior produção de H<sub>2</sub> (338,7 μmol g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>). Já entre os sulfoteluretos a de melhor desempenho foi ZnSTe (378,85 μmol g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>), seguida da CdZnSTe1 (374,7 μmol g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>) e CdZnSTe8 (327,96 μmol g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>). Os resultados mostraram que a amostra ZnSTe de coloração preta foi a mais ativa na produção fotocatalítica de H<sub>2</sub> assistida por luz visível dentre todos os teluretos e sulfoteluretos sintetizados. Sabendo que ZnS é um semicondutor de coloração branca, de banda larga, sendo fotoativo somente por radiação ultravioleta, foi descartada a possibilidade de formação de ZnS, cuja fase também não foi identificada por DRX. Assim, sugere-se que houve formação de cristais do fotocatalisador ZnSTe, mesmo que em quantidade menor que o telúrio elementar existente na amostra, e seus picos não são nítidos no difratograma por ser um material nano-amorfo, diferente do telúrio elementar que apresenta picos de material cristalino e, portanto, se sobressai em relação aos picos do ZnSTe. Porém, o telúrio elementar (Te) apresenta propriedades semicondutoras, com um *gap* de energia de 0,33 eV (*bulk*) tendo sua condutividade ligeiramente aumentada quando exposto à radiação luminosa (ANZIN

*et al.*, 1977). Para avaliar a influência de Te elementar na produção de hidrogênio, um teste fotocatalítico foi realizado com telúrio comercial usado como reagente (Sigma Aldrich 98%) e o mesmo apresentou atividade muito baixa ( $5 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ ) comparada à amostra ZnSTe ( $378,85 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ ). Por outro lado, telúrio está no limite de resistividade elétrica ( $R = 4,36 \times 10^{-3} \Omega \text{ m}$  a 298K) entre um semiconductor e condutor elétrico. Desta forma, o telúrio elementar presente na amostra ZnSTe pode ter contribuído como um bom suporte para transferência de carga. Vale ressaltar que essa amostra é isenta de cádmio, o que representa grande vantagem em relação às demais. Além disso, como discutido no DRX, as amostras ZnSTe, CdZnTe8 e CdZnSTe8 apresentaram óxido de zinco em sua composição que é um semiconductor de banda larga presente em diversos compósitos utilizados para degradação de poluentes e, também, produção fotocatalítica de hidrogênio (SOUZA *et al.*, 2019).

Todas as amostras que apresentam cádmio e zinco na composição (CdZnTe1, CdZnTe8, CdZnSTe1 e CdZnSTe8) apresentaram atividade fotocatalítica para produção de hidrogênio superior à amostra matriz CdTe pura e a inserção de enxofre, no geral, melhorou a atividade. Através destes resultados pode-se constatar que a presença de átomos de zinco e enxofre, seja substituindo parte de átomos de cádmio ou telúrio na matriz CdTe ou apenas presente como fases segregadas, garantem uma maior atividade fotocatalítica.

Figura 39 - Taxa de produção de  $\text{H}_2$  das amostras de teluretos e sulfoteluretos usando água do mar e da amostra CdZnSTe1 usando água deionizada em ácido láctico.



A Figura 39 também mostra a produção de H<sub>2</sub> da amostra CdZnSTe1 usando ácido láctico em água deionizada e a fotoatividade foi comparada ao sistema contendo água do mar natural no mesmo pH. A taxa de produção de hidrogênio foi de 492,1 μmol g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>, quase 30% maior que a obtida com água do mar natural. Ainda assim, o uso da água do mar natural é atrativo por ser um recurso hídrico abundantemente disponível. A maior produção de H<sub>2</sub> da amostra CdZnSSe8 quando utilizada água do mar comparada a água pura pode estar associada ao elevado teor de zinco superficial (56,6%). A presença de zinco contribui para aumentar a concentração de cargas superficiais negativas (Figura 27). Li e colaboradores (2013) determinaram o potencial zeta do precipitado formado quando o pH da água do mar é alcalinizado e concluíram que as partículas formadas têm carga superficial negativa, o que evita a deposição na superfície do fotocatalisador, por repulsão eletrostática, que também é carregado negativamente. O teor zinco cai para 15,8% na amostra CdZnSTe1, indicando redução da concentração de cargas negativas na superfície comparada a amostra CdZnSSe8. Como inicialmente o sistema fotocatalítico tinha um pH alto durante a purga, nesta etapa era evidente a formação de um coloide branco no sistema devido à formação de precipitados como Ca(OH)<sub>2</sub> e Mg(OH)<sub>2</sub> quando água do mar foi usada nos testes. Os precipitados podem recobrir a superfície do fotocatalisador com baixa concentração de cargas negativas na superfície, dificultando a penetração da luz, o que pode justificar o fato da amostra CdZnTe1 ter apresentado maior produção de H<sub>2</sub> em água deionizada e menor em água do mar. Conclusões semelhantes foram feitas por Li e colaboradores (2013) ao relatarem que o efeito prejudicial dos precipitados diminuiu quando o fotocatalisador ZnS<sub>1-x-0,5y</sub>O<sub>x</sub>(OH)<sub>y</sub>-ZnO foi modificado com NiS.

Os resultados de produção de hidrogênio das amostras de teluretos e sulfoteluretos foram maiores que os obtidos por Xing e colaboradores (2016). Os autores relataram que apesar do CdTe absorver luz visível, só foi observada produção de hidrogênio a uma taxa muito lenta de cerca 0,47 μmol h<sup>-1</sup> apenas quando usaram nanocristais do tipo core/shell CdTe@CdS usando como reagente de sacrifício uma solução sulfeto/sulfito (S<sup>2-</sup>/SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>). Enquanto Balask e colaboradores (2016) constataram que a solução sólida CdTe<sub>0.5</sub>S<sub>0.5</sub> apresentava produção de hidrogênio 2 vezes maior que CdTe puro (8 mmol g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> e 4 mmol g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>, respectivamente) usando uma solução de ácido ascórbico como reagente sacrifício. Há poucos trabalhos na literatura que envolvam fotocatalisadores com telureto na composição e

principalmente com uso da água mar natural e reagentes orgânicos derivados de biomassa, como o ácido láctico, para produção de hidrogênio. A maioria dos trabalhos ainda utiliza solução sulfeto/sulfito como reagente de sacrifício, o que dificulta o uso da água do mar, pois é necessário um meio básico na realização do teste fotocatalítico e isso possibilita o recobrimento dos sítios absorvedores de luz e, como consequência, a produção de hidrogênio diminui.

Na Tabela 17 são apresentados alguns trabalhos que avaliam a produção fotocatalítica de hidrogênio em água do mar natural ou simulada usando diferentes fotocatalisadores e compostos orgânicos como reagente de sacrifício sob irradiação de luz visível.

Tabela 17: Produção de H<sub>2</sub> obtida em diferentes trabalhos usando água do mar natural ou simulada em presença de compostos orgânicos sob irradiação de luz visível.

<b>Autor</b>	<b>Fotocatalisador</b>	<b>Reagente de Sacrifício</b>	<b>Produção H<sub>2</sub></b>
Lopes <i>et al.</i> (2020) (Este trabalho)	Pt-CdZnSSe8	Ácido láctico	395 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$
Este trabalho	Pt-ZnSTe	Ácido láctico	378 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$
Lopes <i>et al.</i> (2015)	Pt-CdZnS8	Glicerol	239 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$
Bastos <i>et al.</i> (2015)	Pt-CdS-hex	Glicerol	324 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$
Zhu <i>et al.</i> (2019)	CDs/CdS	Ácido láctico	4,64 $\text{mmol g}^{-1} \text{h}^{-1}$
Wei-Long <i>et al.</i> (2020)	Pt-MoS <sub>2</sub> /g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Trietanolamina	85,1 $\mu\text{mol h}^{-1}$
Yang <i>et al.</i> (2018)	WS <sub>2</sub> /C-TiO <sub>2</sub> /g-C <sub>3</sub> N	-	985,8 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$
Sakurai <i>et al.</i> (2018)	Pt-TiO <sub>2</sub>	Glicerol	26,6 $\mu\text{mol h}^{-1}$
Song <i>et al.</i> (2018)	Ti-O-Si	Trietanolamina	465,4 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$

Como visto, neste trabalho foi possível preparar materiais fotoativos de banda estreita capazes de conduzir a reação de fotólise da água do mar para geração de hidrogênio com alta eficiência, maior aproveitamento do espectro visível, com potencial uso de luz solar, e estáveis por um longo período à fotocorrosão.

## **CAPÍTULO 6 – CONSIDERAÇÕES FINAIS**

## 6.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho permitiu o desenvolvimento e a caracterização de materiais nanométricos fotoativos em ampla faixa do espectro de luz visível, bem como possibilitou a avaliação da atividade fotocatalítica e a quantificação da taxa de hidrogênio produzido a partir da reação de fotodecomposição da água do mar usando o ácido láctico, derivado de biomassa, como reagente de sacrifício. Além disso, a elevada atividade fotocatalítica assistida por luz visível abre possibilidade do uso direto de radiação solar.

O método de coprecipitação em meio aquoso utilizado para síntese das nanopartículas dos calcogenetos metálicos puros e soluções sólidas mostrou-se eficiente para a obtenção dos materiais na fase cúbica à temperatura ambiente, sendo confirmada através da comparação dos difratogramas obtidos por difração de raios X com padrões difratométricos das fases individuais. No entanto, as nanopartículas apresentaram uma larga distribuição de tamanho identificados nas imagens de MET e nos espectros UV-Vis e isso possibilitou o aproveitamento de todo espectro de luz visível, uma vez que o tamanho da partícula influencia na energia de bandgap do material.

A introdução de átomos de zinco na matriz cúbica dos calcogenetos em substituição a átomos de cádmio resultou em modificações nas propriedades ópticas, com aumento gradual das energias de bandgap, nas morfológicas, formando aglomerados mais coesos, nas texturais, diminuindo a área superficial e o volume de poros à medida que o teor de zinco aumenta.

Todas as amostras de selenetos, sulfoselenetos, teluretos e sulfoteluretos sintetizadas apresentaram produção fotocatalítica de H<sub>2</sub> usando água do mar e luz visível sendo os sulfoselenetos os de maior fotoatividade. Foi possível estabelecer as melhores condições de reação, como pH e concentração do doador de elétrons, para aprimoramento da produção de hidrogênio bem como confirmar a viabilidade do uso da água do mar natural e de irradiação por luz visível para um maior aproveitamento do espectro solar. Além disso, os resultados mostraram que a introdução de zinco na matriz esfalerita do CdSe aumenta a atividade fotocatalítica e a estabilidade do fotocatalisador em meio aquoso, porém este possui limite de incorporação como

solução sólida (cerca de 24% m/m) e, como discutido no texto, as amostras apresentaram fases segregadas que podem ter contribuído como um fator sinérgico para melhorar a atividade fotocatalítica. Um destaque para a amostra CdZnSSe8 que apresentou produção de hidrogênio cerca de 16% maior em água do mar comparado a água deionizada. Este resultado pode estar associado ao elevado teor de zinco superficial (56,6%) já que a presença de zinco contribui para aumentar a concentração de cargas superficiais negativas como foi constatado no estudo da química de superfície deste fotocatalisador. Tais resultados comprovam a viabilidade do uso de um recurso natural e abundante como a água do mar. Cabe destacar também a amostra ZnSTe que apresentou maior fotoatividade na produção de hidrogênio dentre as amostras com teluretos com a grande vantagem de ausência de cádmio na composição, o que contribui ainda mais para uma produção de energia ambientalmente amigável.

## **CAPÍTULO 7 - INDICADORES GERADOS**

Neste capítulo são mostrados os artigos publicados frutos da pesquisa na área de síntese, caracterização e avaliação da atividade fotocatalítica de fotocatalisadores a base de calcogenetos metálicos.

Materials Today Communications 25 (2020) 101503



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

## Materials Today Communications

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/mtcomm](http://www.elsevier.com/locate/mtcomm)Chalcogenide nanoparticles like  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{S}_y\text{Se}_{(1-y)}$  applied to photocatalytic hydrogen production from natural seawater under visible light irradiationPaula A.L. Lopes<sup>a</sup>, Djalma Lucas de S. Maia<sup>b</sup>, Luciana Almeida Silva<sup>a,c,\*</sup><sup>a</sup> Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Campus de Ondina, Salvador 40170-290, Bahia, Brazil<sup>b</sup> Instituto de Química, Universidade de Campinas, 13084-971 Campinas, SP, Brazil<sup>c</sup> Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia, INCT, de Energia e Ambiente, Universidade Federal da Bahia, 40170-290 Salvador, BA, Brazil

Journal of Alloys and Compounds 649 (2015) 332–336



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

## Journal of Alloys and Compounds

journal homepage: <http://www.elsevier.com/locate/jalcom>Sonochemical synthesis of  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  solid solutions for application in photocatalytic reforming of glycerol to produce hydrogenPaula A.L. Lopes<sup>a</sup>, Artur J.S. Mascarenhas<sup>a,b</sup>, Luciana A. Silva<sup>a,b,\*</sup><sup>a</sup> Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Campus de Ondina, 40170-115 Salvador, BA, Brazil<sup>b</sup> Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia, INCT, de Energia e Ambiente, Universidade Federal da Bahia, 40170-290 Salvador, BA, Brazil



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

## Materials Letters

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/matlet](http://www.elsevier.com/locate/matlet)

## Synthesis of CdS nano-spheres by a simple and fast sonochemical method at room temperature



Paula A.L. Lopes<sup>a</sup>, Maurício Brandão Santos<sup>a</sup>, Artur José Santos Mascarenhas<sup>a,b</sup>,  
Luciana Almeida Silva<sup>a,b,\*</sup>

<sup>a</sup> Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Campus de Ondina, Salvador 40170-290, Bahia, Brazil

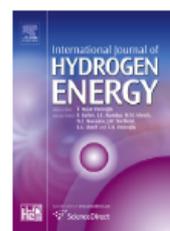
<sup>b</sup> Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia, INCT, de Energia e Ambiente, Universidade Federal da Bahia, 40170-290 Salvador-BA, Brazil



ELSEVIER

Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

ScienceDirect

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/he](http://www.elsevier.com/locate/he)

## Experimental design as a tool to study the reaction parameters in hydrogen production from photoinduced reforming of glycerol over CdS photocatalyst



Samantha A.L. Bastos<sup>a</sup>, Paula A.L. Lopes<sup>a</sup>, Fábio N. Santos<sup>b</sup>,  
Luciana Almeida Silva<sup>a,c,\*</sup>

## **CAPÍTULO 8 – PERSPECTIVAS FUTURAS**

## 8.1 PERSPECTIVAS FUTURAS

- Sintetizar e avaliar a fotoatividade da fase cristalográfica hexagonal dos selenetos e teluretos visto que é relatado na literatura que CdSe hexagonal também é fotoativo para a produção de hidrogênio. A fase cúbica (obtida neste trabalho de tese) pode ser convertida à hexagonal com tratamento térmico a 700° C em atmosfera de argônio.
- Sintetizar selenetos e teluretos usando etilenoglicol ou glicerol como solventes no lugar da água. Um meio reacional com maior viscosidade, que permite controlar a velocidade da reação, pode possibilitar a obtenção de nanocristais ainda menores com formas mais homogêneas.
- Aumentar a proporção molar aniônica para sintetizar selenetos e teluretos. A maior disponibilidade de ânions no meio pode limitar o crescimento das nanopartículas, além de evitar a formação de defeitos na estrutura dos cristais causados pela presença de vacâncias.
- Depositar as nanopartículas dos calcogenetos metálicos em materiais (um substrato) que contenham zinco, visto que neste trabalho de tese a presença de zinco sob forma de fases segregadas (hidroxicloreto e hidróxido de zinco) aumentou a concentração de cargas superficiais negativas na superfície do fotocatalisador e isto possibilitou um aumento na produção de hidrogênio quando água do mar foi usada comparada a água pura.

## REFERÊNCIAS

4º Encontro Preparatório Fórum Mundial de Ciência 2013. **Energia e Sustentabilidade**. Salvador, 2012.

ADHIKARI, S.; FERNANDO, S. D.; HARYANTO, A. **Hydrogen production from glycerol: An update**. Energy Conversion and Management, 50, 10, 2600-2604, 2009.

AKL, A. A; HASSANIEN, A. S. **Microstructure and crystal imperfections of nanosized CdS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> thermally evaporated thin films**. Superlattices and Microstructures, 85, 67–81, 2015.

ALAMO-NOLE, Luis; SU, Yi-Feng. **Translocation of cadmium in *Ocimum basilicum* at low concentration of CdS<sub>Se</sub> nanoparticles**. Applied Materials Today, 9,314–318, 2017.

AUTHAYANUN, S. *et al.* **Thermodynamic study of hydrogen production from crude glycerol autothermal reforming for fuel cell applications**. International Journal of Hydrogen Energy, v. 35, n. 13, p. 6617-6623, jul. 2010.

ANZIN, V. B. *et al.* **Measurement of the energy gap in tellurium under pressure**. Phys. State Solid, 42, 1, 385-390, 1977.

ARAÚJO, J.C. de *et al.* **Determinação dos parâmetros microestruturais de amostras de caulinitas usando o método de refinamento do perfil de difração de raios X**. Revista Escola de Minas, 58, 4, 299-307, 2005.

BAHRAMI, M.; ABBASZADEH, P. **Development a scenario-based model for Iran's energy future**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 62, 963-970, 2016.

BALAT, M.; BALAT, M. **Political, economic and environmental impacts of biomass-based hydrogen**. International Journal of Hydrogen Energy, 34, 9, 3589-3603, 2009.

BASHIRI, R. *et al.* **Optimization hydrogen production over visible light-driven titania-supported bimetallic photocatalyst from water photosplitting in tandem photoelectrochemical cell**. Renewable Energy, 99, 960-970,2016.

BASLAK, C. *et al.* **Photocatalytic hydrogen evolution based on mercaptopropionic acid stabilized CdS and CdTeS quantum dots**. International Journal of Hydrogen Energy, 41, 20523-20528, 2016.

BASTOS, S. A. L. *et al.* **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, 39, 27, 14588-14595, 2014.

BECDELIÈVRE, A. M.; AMOSSÉ, J.; BARBIER, M. J. **Formation de seleniure et de tellure d'argent par électrolyse de solutions de dioxyde de sélénium et de tellure sur cathode d'argent.** Materials Research Bulletin, 5, 6, 367-375, 1970.

BISWAL, N.; PARIDA, K.M. **Enhanced hydrogen production over CdSe QD/ZTP composite under visible light irradiation without using co-catalyst.** International Journal of Hydrogen Energy 38, 1267-1277, 2013.

BROWN, L. *et al.* **Química ambiental.** Química, a ciência central. 9ª. ed. São Paulo: Pearson, 18, 666, 2005.

CAMBI, L.; ELLI, M. **Tellurides and double tellurides - Hydrothermal synthesis from metal or non metal oxides and tellurium.** Chimica & L Industria, 50, 869, 1968.

CHAN, C. *et al.* **Efficient and stable photocatalytic hydrogen production from water splitting over  $Zn_xCd_{1-x}S$  solid solutions under visible light irradiation.** International Journal of Hydrogen Energy, 39, 4, 1630-1639, 2014.

CHANG, Y. *et al.* **Preparation of highly luminescent  $BaSO_4$  protected CdTe quantum dots as conversion materials for excellent color-rendering white LEDs.** Journal Mater. Chem. C, 3, 2831-2836, 2015.

CHEN, Y.-C. *et al.* **Photocatalytic Enhancement of Hydrogen Production in Water Splitting under Simulated Solar Light by Band Gap Engineering and Localized Surface Plasmon Resonance of  $Zn_xCd_{1-x}S$  Nanowires Decorated by Au Nanoparticles.** Nano Energy, 104225, 2019.

CHEN, H. *et al.*  **$Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$  based quantum dots-sensitized solar cells: A common corrosion product enhances the performance of photoelectrochemical cells.** Electrochimica Acta, 105, 289-298, 2013.

CHEN, S. *et al.* **Promotion effect of nickel loaded on CdS for photocatalytic  $H_2$  production in lactic acid solution.** Applied Surface Science, 316, 590-594, 2014.

CHUKWUOCHA, E.O.; ONYEAJU, M.C. **Effect of Quantum Confinement on The Wavelength of CdSe, ZnS And GaAs Quantum Dots (QDs).** International Journal of Scientific & Technology Research, 1, 7, 2012.

CONTE, M. *et al.* **Hydrogen economy for a sustainable development: state-of-the-art and technological perspectives.** Journal of Power Sources, 100, 1-2, 171-187, 2001.

CRISPINO, C. C. **Determinação de As, Sb, Se em material agrônômico por Espectrometria de Emissão Óptica acoplada a Plasma Induzido com Geração de Hidreto (HG-ICP-OES).** Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de São Carlos. Departamento de Química. 95 f. 2005.

DAI, Meng-Qiao *et al.* **Aqueous phase synthesis of widely tunable photoluminescence emission CdTe/ CdS core/shell quantum dots under a totally ambient atmosphere.** Journal Mater. Chem., 22, 16336-16345, 2012.

- DAWOOD, F.; ANDA, M.; SHAFIULL H, G.M. **Hydrogen production for energy: An overview**. International Journal of Hydrogen Energy, Available online 11 January 2020.
- DAY, C.; GOSWAMI, M.; KARMAKAR, B. **CdSe nanocrystals ingrained dielectric nanocomposites: synthesis and photoluminescence properties**. Mater. Res. Express 2, 015014, 2015.
- DAY, C.; MOLLA, A.R.; KARMAKAR, B. **Semiconductor Glass Nanocomposites: Preparation, Properties, and Applications**; Chapter 12, Elsevier, 2016.
- DEDAVID, B.A.; GOMES, C.I.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e Preparação de Amostras, Materiais Polimérico, metálicos e Semicondutores**. Porto Alegre, PUCRS, 2007.
- DONEGA, C.M.; LILJEROTH, P.; VANMAEKELBERGH, D. **Physicochemical Evaluation of the Hot-Injection Method, a Synthesis Route for Monodisperse Nanocrystals**. Small, 1, 1152, 2005.
- DUAN, H.; WANG, D.; LI, Y. **Green chemistry for nanoparticle synthesis**. Chem Soc Rev, 44,16, 5778-92, 2015.
- DUSSELIER, M. *et al.* **Lactic acid as a platform chemical in the biobased economy: the role of chemocatalysis**. Energy Environ. Sci., 6, 1415-1442, 2013.
- EL-MONEIM, A. A. **Mn–Mo–W-oxide anodes for oxygen evolution during seawater electrolysis for hydrogen production: Effect of repeated anodic deposition**. International Journal of Hydrogen Energy, 36, 21, 13398-13406, 2011.
- EMSLEY, John. **The Elements**. 2<sup>nd</sup> Edition, Oxford, London, 1993.
- FANTAZZINI, D.; HÖÖK, M.; ANGELANTONI, A. **Global oil risks in the early 21st century**. Energy Policy, 39, 12, 7865-7873, 2011.
- FERREIRA DA SILVA, A. *et al.* **Optical determination of the direct bandgap energy of lead iodide crystals**. Appl Phys Lett 69 1930, 1996.
- GAO, M. *et al.* **Electroluminescence of different colors from polycation/CdTe nanocrystal self-assembled films**. Journal of Applied Physics, 87, 2297, 2000.
- GOMES, A. S.; CLAVICO, E. **Propriedades Físico-Químicas da Água**. Universidade Federal Fluminense, Departamento de Biologia Marinha. Rio de Janeiro. 2005.
- GOTO, T. E. *et al.* **CdSe magic-sized quantum dots incorporated in biomembrane models at the air–water interface composed of components of tumorigenic and non-tumorigenic cells**. Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes, 1858, 7, parte A, 1533-1540, 2016.
- GRIGIONI, I. *et al.* **Size-dependent performance of CdSe quantum dots in the photocatalytic evolution of hydrogen under visible light irradiation**. Applied Catalysis A: General 518,176-180, 2016.

- GUO, L. *et al.* **Obstacles of solar-powered photocatalytic water splitting for hydrogen production: A perspective from energy flow and mass flow.** *Energy* 172, 1079-1086, 2019.
- HAMIZI, N.A.; JOHAN, M.R. **Synthesis and size dependent optical studies in CdSe quantum dots via inverse micelle technique.** *Materials Chemistry and Physics*, 124, 395-398, 2010.
- HAO, H.; YAO, X.; WANG, M. **Preparation and optical characteristics of ZnSe nanocrystals doped glass by sol-gel in situ crystallization method.** *Optical Materials*, 29, 573-577, 2007.
- HARRISON, M. T. *et al.* **Colloidal nanocrystals for telecommunications. Complete coverage of the low-loss fiber windows by mercury telluride quantum dots.** *Pure and Applied Chemistry*, 72, 1-2, 295-307, 2000.
- HASHAIKEH, R.; BUTLER, I. S.; KOZINSKI, J. A. **Selective Promotion of Catalytic Reactions during Biomass Gasification to Hydrogen.** *Energy & Fuels*, 20, 6, 2743-2747, 2006.
- Inorganic Crystal Structure Database: ICSD (BDEC).** Disponível em <https://icsd-fiz-karlsruhe-de.proxy01.dotlib.com.br>. Acessado em 21/04/2019.
- Jl, S.M. *et al.* **Photocatalytic hydrogen production from natural seawater.** *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 189, 141-144, 2007.
- JIANG, S.; XU, P.; TAO, F. **L-Lactic acid production by Bacillus coagulans through simultaneous saccharification and fermentation of lignocellulosic corncob residue.** *Bioresource Technology Reports*, 6, 131-137, 2019
- KANNAN, N.; VAKEESAN, D. **Solar energy for future world: A review.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 62, 1092-1105, 2016.
- KANNAPPAN, P.; DHANASEKARAN, R. **Studies on structural and optical properties of ZnSe and ZnSSe single crystals grown by CVT method.** *Journal of Crystal Growth*, 401, 691-696, 2014.
- KATO, Z. *et al.* **Energy-saving seawater electrolysis for hydrogen production.** *Journal of Solid State Electrochemistry*, 13, 2, 219-224, 2009.
- KUMARI, S. *et al.* **Solar hydrogen production from seawater vapor electrolysis.** *Energy & Environmental Science*, 9, 5, 1725-1733, 2016.
- LEE, J.D. **Química Inorgânica Não Tão Concisa.** 5ª ed. Tradução: TOMA, H.E.; ARAKI, K.; ROCHA, R.C. São Paulo. Blucher, 1999, 546 p., Título Original: Concise Inorganic chemistry.
- LI, Q. *et al.* **Highly Efficient Visible-Light-Driven Photocatalytic Hydrogen Production of CdS-Cluster-Decorated Graphene Nanosheets.** *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 10878-10884, 2011.
- LI, S. *et al.* **Catalytic conversion of cellulose-based biomass and glycerol to lactic acid.** *Journal of Energy Chemistry*, 32, 138-151, 2019.

- LI, Y. *et al.* **Photocatalytic hydrogen evolution over Pt/Cd<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>S from saltwater using glucose as electron donor: An investigation of the influence of electrolyte NaCl.** International Journal of Hydrogen Energy, 36, 7, 4291-4297, 2011a.
- LI, Y. *et al.* **Effects of electrolyte NaCl on photocatalytic hydrogen evolution in the presence of electron donors over Pt/TiO<sub>2</sub>.** Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 341, 1-2, 71-76, 2011b.
- LI, Y. *et al.* **Modification of ZnS<sub>1-x-0.5y</sub>O<sub>x</sub>(OH)<sub>y</sub>-ZnO photocatalyst with NiS for enhanced visible-light-driven hydrogen generation from seawater.** International Journal of Hydrogen Energy, 38, 36, 15976-15984, 2013.
- LIU, C. J.; WANG, J. H. **Spray-Pyrolyzed Thin Film CdSe Photoelectrochemical Cells.** Journal of The Electrochemical Society, 129, 4, 719-722, 1982.
- LIU, G. *et al.* **Research advances towards large-scale solar hydrogen production from water.** Energy Chem, 1, 100014, 2019.
- LIU, J. *et al.* **Water-soluble multicolored fluorescent CdTe quantum dots: Synthesis and application for fingerprint developing.** Journal of Colloid and Interface Science, 342, 278-282, 2010.
- LIU, L. *et al.* **Uniformly dispersed CdS/CdSe quantum dots co-sensitized TiO<sub>2</sub> nanotube arrays with high photocatalytic property under visible light.** Materials Letters, 132, 231-235, 2014.
- 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, 649, 332-336, 2015.
- LOPES, P.A.L. *et al.* **Synthesis of CdS nano-spheres by a simple and fast sonochemical method at room temperature.** Materials Letters, 136, 111-113, 2014.
- LOPES, P.A.L.; MAIA, D.L.S.; SILVA, L. A. **Chalcogenide nanoparticles like Cd<sub>x</sub>Zn<sub>(1-x)</sub>S<sub>y</sub>Se<sub>(1-y)</sub> applied to photocatalytic hydrogen production from natural seawater under visible light irradiation.** Materials Today Communications, 25, 101503, 2020.
- LYUBINA, T.P. *et al.* **Photocatalytic hydrogen evolution from aqueous solutions of glycerol under visible light irradiation.** International Journal of Hydrogen Energy, 38, 14172-14179, 2013.
- LUNELLI, Betânia Hoss. **1° Workshop sobre o Estado da Arte da Tecnologia de Produção de Etanol: de Olho na Segunda Geração – CTBE/CNPEM; EESC/Universidade de São Paulo, Campinas, 2015.**
- MACÍAS-SÁNCHEZ, S.A. *et al.* **Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S supported on SBA-16 as photocatalysts for water splitting under visible light: influence of Zn concentration.** International Journal Hydrogen Energy, 38, 11799-810, 2013.

- MACÍAS-SÁNCHEZ, S.A. *et al.* **Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S solid solution supported on ordered mesoporous silica (SBA-15): structural features and photocatalytic activity under visible light.** International Journal Hydrogen Energy, 37, 9948-9958, 2012.
- MAEDA, I. *et al.* **Influence of Sulfate-Reducing Bacteria on Outdoor Hydrogen Production by Photosynthetic Bacterium with Seawater.** Current Microbiology, 40, 3, 210-213, 2000.
- MAEDA, K.; DOMEN, K.; **Nano-particulate photocatalysts for overall water splitting under visible light.** In: BALBUENA, P. B.; SEMINARIO, J. M. Nanomaterials: Design and Simulation. Elsevier, 18,12, 301-315, 2007.
- MAHAJAN, S. *et al.* **Characteristics and properties of CdSe quantum dots.** International Journal of Latest Research in Science and Technology, 2, 1, 457-459, 2013.
- MAHAN, B. H.; MYERS, R. J. **Os Elementos Não-Metálicos, Química: um curso universitário.** 4ª. ed. São Paulo, Blucher, Cap. 15.2, p. 413, 1995.
- MALTANAVA, H. *et al.* **Synthesis of ZnO mesoporous powders and their application in dye photodegradation.** Materials Today: Proceedings, 5, 17414-17421, 2018.
- MARSHALL, A. T.; HAVERKAMP, R. G. **Production of hydrogen by the electrochemical reforming of glycerol–water solutions in a PEM electrolysis cell.** International Journal of Hydrogen Energy, 33, 17, 4649-4654, 2008.
- 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, 226, 1, 36-41, 2011a.
- MELO, M. O.; SILVA, L. A. **Photocatalytic Production of Hydrogen: an Innovative Use for Biomass Derivatives.** Journal of the Brazilian Chemical Society, 22, 8, 1399-1406, 2011b.
- MIR, I.A. *et al.* **A Facile Platform for Photocatalytic Reduction of Methylene Blue Dye By CdSe-TiO<sub>2</sub> Nanoparticles.** Water Conserv. Sci. Eng. 2, 43–50, 2017.
- MUÑIZ ÁLVAREZ, J.L; GARCÍA CALZON J.A; LÓPEZ FONSECA J.M. **Electrochemistry of diphenyltelluride at the hanging Mercury drop electrode in a protic medium.** Journal of Colloid and Interface Science 287, 592-596, 2005.
- NAM, W. *et al.* **Preparation of anodized TiO<sub>2</sub> photoanode for photoelectrochemical hydrogen production using natural seawater.** Solar Energy Materials and Solar Cells, 94, 10, 1809-1815, 2010.
- NAM, W. *et al.* **Preparation of Pt deposited nanotubular TiO<sub>2</sub> as cathodes for enhanced photoelectrochemical hydrogen production using seawater electrolytes.** Journal of Solid State Chemistry, 184, 11, 2920-2924, 2011.

- NGUYEN, D.C.T. *et al.* **A new synergetic mesoporous silica combined to CdSe-graphene nanocomposite for dye degradation and hydrogen evolution in visible light.** *Materials Research Bulletin*, 107,14-27, 2018.
- NIU, X. *et al.* **Robust and stable ruthenium alloy electrocatalysts for hydrogen evolution by seawater splitting.** *Electrochimica Acta*, 208, 180-187, 2016.
- PAPAGERIDIS, K. N. *et al.* **Comparative study of Ni, Co, Cu supported on  $\gamma$ -alumina catalysts for hydrogen production via the glycerol steam reforming reaction.** *Fuel Processing Technology*, 152, 156-175, 2016.
- PARK, S.W.; HUANG, C.P. **The Surface Acidity of Hydrous CdS(s).** *Journal of Colloid and Interface Science*, 117, 2, 1987.
- PINTO, A. H. *et al.* **Crystallization at room temperature from amorphous to trigonal selenium as a byproduct of the synthesis of water dispersible zinc selenide;** *Materials Letters*, 87, 62-65, 2012.
- PTATSCHEK, V. *et al.* **Sol-Gel Synthesis and Spectroscopic Properties of Thick Nanocrystalline CdSe Films.** *The Journal of Physical Chemistry B*, 101, 44, 8898-8906, 1997.
- PUC-Rio Certificação Digital N°0612563/CA.** Disponível em [http://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/12188/12188\\_4.PDF](http://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/12188/12188_4.PDF). Acesso em 22/06/2016.
- REISS, Peter. **ZnSe based colloidal nanocrystals: synthesis, shape control, core/shell, alloy and doped systems.** *New J. Chem.*, 31, 1843-1852, 2007.
- Resolução CONAMA nº 357**, de 17 de março de 2005. Disponível em <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=43>. Acesso em 09/09/2016.
- RIBEIRO, R.T. *et al.* **Electrochemical synthetic route for preparation of CdTe quantum-dots stabilized by positively or negatively charged ligands.** *Green Chem.*, 15, 1061-1066, 2015.
- ROGACH, A.L. *et al.* **Synthesis and Characterization of a Size Series of Extremely Small Thiol-Stabilized CdSe Nanocrystals.** *J. Phys. Chem. B*, 103, 3065-3069, 1999.
- ROYAL SOCIETY. **Ocean acidification due to increasing atmospheric carbon dioxide.** The Royal Society, London, 2005.
- RUSMAN, N. A. A.; DAHARI, M. **A review on the current progress of metal hydrides material for solid-state hydrogen storage applications.** *International Journal of Hydrogen Energy*, 41, 28, 12108-12126, 2016.
- RUSSAK, M. A. *et al.* **Thin Film CdSe Photoanodes for Electrochemical Photovoltaic Cells.** *Journal of The Electrochemical Society*, 127, 3, 725-733, 1980.
- SABOURIN-PROVOST, G.; HALLENBECK, P. C. **High yield conversion of a crude glycerol fraction from biodiesel production to hydrogen by photofermentation.** *Bioresource Technology*, 100, 14, 3513-3517, 2009.

SAKURAI, H.; KIUCHI, M.; JIM, T. **Pt/TiO<sub>2</sub> granular photocatalysts for hydrogen production from aqueous glycerol solution: Durability against seawater constituents and dissolved oxygen.** *Catalysis Communications* 114, 124-128, 2018.

SÁNCHEZ, E. A.; D'ANGELO, M. A.; COMELLI, R. A. **Hydrogen production from glycerol on Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst.** *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 11, 5902-5907, 2010.

SANTOS, C.I.L. *et al.* **Synthesis, Optical Characterization, and Size Distribution Determination by Curve Resolution Methods of Water-Soluble CdSe Quantum Dots.** *Materials Research*, 19, 6, 1407-1416, 2016.

SCHLAMP, M. C.; PENG, X.; ALIVISATOS, A. P. **Improved efficiencies in light emitting diodes made with CdSe(CdS) core/shell type nanocrystals and a semiconducting polymer.** *Journal of Applied Physics*, 82, 5837, 1997.

SCHMAL, Martin. **Catálise Heterogênea.** RJ, Synergia, 317, 2011.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. **Química Inorgânica**; 4a ed., Tradução: FARIA, R.B.; SANTOS, C.M.P. Porto Alegre, Bookman, 848p, 2008.

SILVA, L. A. *et al.* **Photocatalytic Hydrogen Production with Visible Light over Pt-Interlinked Hybrid Composites of Cubic-Phase and Hexagonal-Phase CdS.** *The Journal of Physical Chemistry C*, 112, 32, 12069-12073, 2008.

SILVA, L. A. *et al.* **Solubilidade e Reatividade de Gases.** *QUIMICA NOVA*, 40, 824-832, 2017.

SILVA, M.L.N. *et al.* **Compósitos de poli(álcool vinílico) Contendo Hidroxissais Lamelares de Zinco Intercalados com Corantes Aniônicos Azo (Tropaeolina 0 e Tropaeolina 00).** *Polímeros*, 23, 2, 248-256, 2013.

SIMAMORA, A.-J. *et al.* **Photocatalytic splitting of seawater and degradation of methylene blue on CuO/nano TiO<sub>2</sub>.** *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 18, 13855-13858, 2012.

SONG, T. *et al.* **Constructing a novel strategy for controllable synthesis of corrosion resistant Ti<sup>3+</sup> self-doped titanium-silicon materials with efficient hydrogen evolution activity from simulated seawater.** *Nanoscale*, 10, 5, 2018.

SOUZA, M. M. V. M. **Tecnologia do Hidrogênio**, RJ, Synergia: FAPERJ, 2009.

SOUZA, E. A. *et al.* **Photocatalytic treatment of tannery wastewater using reduced graphene oxide na CdS/ZnO to produce hydrogen with simultâneo sulfide abatement.** *SN Applied Sciences*, 1, 12, 1390, 2019.

SUCKOW, M. A.; WEISBROTH, S. H.; FRANKLIN, C. L. **Seawater: Its Composition, Properties and Behaviour.** 2ª. ed. Oxford: Elsevier, 1995.

SUFFREDINI, D. F. P. *et al.* **Renewable hydrogen from glycerol reforming over nickel aluminate-based catalysts.** *Catalysis Today*, 289, 96-104, 2017.

- SUIB, S. L. **New and Future Developments in Catalysis**. Elsevier, 478, 2013.
- SURESH, S.; ARUNSESHAN, C. **Dielectric Properties of Cadmium Selenide (CdSe) Nanoparticles synthesized by solvothermal method**. Appl Nanosci, Springer, 2013.
- TAIKHAO, S.; INCHAROENSAKDI, A.; PHUNPRUCH, S. **Dark fermentative hydrogen production by the unicellular halotolerant cyanobacterium *Aphanothece halophytica* grown in seawater**. Journal of Applied Phycology, 27, 1, 187-196, 2015.
- TIAN, Z. *et al.* **Preparation of ZnSe powder by vapor reaction during combustion synthesis**. Ceramics International, 45, 18135-18139, 2019.
- TRIPATHI, S.K.; SHARMA, M. **Synthesis and optical study of green light emitting polymer coated CdSe/ZnSe core/shell nanocrystals**. Materials Research Bulletin, 48, 1837-1844, 2013.
- TVRDY, K.; FRANTSUZOV, P.A.; KAMAT, P.V. **Photoinduced electron transfer from semiconductor quantum dots to metal oxide nanoparticles**. PNAS, 108, 1, 29-34, 2011.
- VALLE, F. *et al.* **Influence of Zn concentration in the activity of Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S solid solutions for water splitting under visible light**. Catalysis Today, 143, 1-2, 51-56, 2009.
- VILLORIA, J. A. *et al.* **Photocatalytic Hydrogen Production on Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S Solid Solutions under Visible Light: Influence of Thermal Treatment**. Industrial & Engineering Chemistry Research, 49, 15, 6854-6861, 2010.
- VIOL, L.C.S. *et al.* **Precipitação seletiva de tamanhos em nanopartículas semicondutoras coloidais de CdTe e CdSe: um estudo por espectroscopia UV-Vis**; Quim. Nova, 34, 4, 595-600, 2011.
- WANG, F. *et al.* **Probing the charge separation process on In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/Pt-TiO<sub>2</sub> nanocomposites for boosted visible-light photocatalytic hydrogen production**. Applied Catalysis B: Environmental, 198, 25-31, 2016.
- WANG, M. *et al.* **Review of renewable energy-based hydrogen production processes for sustainable energy innovation**. Global Energy Interconnection, 2, 5, 43-44, 2019.
- Web of Science**. Disponível em: [webofknowledge.ez10.periodicos.capes.gov.br](http://webofknowledge.ez10.periodicos.capes.gov.br). Acesso em 08/03/2017.
- WEI-LONG, T. *et al.* **Construction of MoS<sub>2</sub>/Tubular-like g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Composite Photocatalyst for Improved Visible-Light Photocatalytic Hydrogen Production from Seawater**. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 36,8, 1582-1592, 2020.
- WEN, G. *et al.* **Production of hydrogen by aqueous-phase reforming of glycerol**. International Journal of Hydrogen Energy, 33, 22, 6657-6666, 2008.

WU, S.; DOU, J.; ZHANG, J.; ZHANG, S. **A simple and economical one-pot method to synthesize high-quality water soluble CdTe QDs.** *Journal Mater. Chem.*, 22, 14573-14578, 2012.

XING, Z. *et al.* **A nanohybrid of CdTe@CdS nanocrystals and titania nanosheets with p–n nanojunctions for improved visible light-driven hydrogen production.** *Catalysis Today*, 264, 229-235, 2016.

XU, S. *et al.* **Key roles of solution pH and ligands in the synthesis of aqueous ZnTe nanoparticles.** *Chemistry of Materials*, 22, 21, 5838-5844, 2010.

YANG, X. *et al.* **Preparation and characterization of pulsed laser deposited CdS/CdSe bi-layer films for CdTe solar cell application.** *Materials Science in Semiconductor Processing*, 48, 27-32, 2016.

YANG, X. *et al.* **Quercetin loading CdSe/ZnS nanoparticles as efficient antibacterial and anticancer materials.** *Journal of Inorganic Biochemistry*, 167, 36-48, 2017.

YANG, C. *et al.* **WS<sub>2</sub> and C-TiO<sub>2</sub> nanorod acting as effective charge separator on g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> to boost visible light activated hydrogen production from seawater.** *ChemSusChem*, 10.1002/cssc.201801819, 2018.

YOUSEFI, R. *et al.* **The effect of defect emissions on enhancement photocatalytic performance of ZnSe QDs and ZnSe/rGO nanocomposites.** *Applied Surface Science*, 435, 886-893, 2018.

ZHA, D. *et al.* **Coconut shell carbon nanosheets facilitating electron transfer for highly efficient visible-light-driven photocatalytic hydrogen production from water.** *International Journal of Hydrogen Energy*, 41, 39, 17370-17379, 2016.

ZHANG, F. *et al.* **The survey of key technologies in hydrogen energy storage.** *International Journal of Hydrogen Energy*, 41, 33, 14535-14552, 2016a.

ZHANG, G. *et al.* **Highly efficient visible-light-driven photocatalytic hydrogen generation by immobilizing CdSe nanocrystals on ZnCr-layered double hydroxide nanosheets.** *International Journal of Hydrogen Energy*, 40, 4758-4765, 2015.

ZHANG, Q.; LI, H.; MA, Y.; ZHAI, T. **ZnSe nanostructures: Synthesis, properties and applications.** *Progress in Materials Science*, 83, 472–535, 2016b.

ZHANG, W. *et al.* **Highly efficient and noble metal-free NiS/CdS photocatalysts for H<sub>2</sub> evolution from lactic acid sacrificial solution under visible light.** *Chem. Commun.*, 46, 7631-7633, 2010.

ZHANG, W.; XU, R. **Surface engineered active photocatalysts without noble metals: CuS–Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1–x</sub>S nanospheres by one-step synthesis.** *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 20, 8495-8503, 2009.

ZHANG, X. *et al.* **Structural evolutions of CdSe nanocrystals in ripening process.** *Materials Chemistry and Physics*, 111, 513-516, 2008a.

ZHANG, Y. *et al.* **Solid-solution phase formation rules for multi-component alloys.** *Advanced Engineering Materials*, 10, 534-538, 2008b.

ZHU, C. *et al.* **Construction of CDs/CdS photocatalysts for stable and efficient hydrogen production in water and seawater.** *Applied Catalysis B: Environmental* 242, 178-185, 2019.

ZHU, J. J. *et al.* **Sonochemical Synthesis of CdSe Hollow Spherical Assemblies Via an In-Situ Template Route.** *Advanced Materials*, 15, 2, 156-159, 2003.

ZHU, J.; ZÄCH, M. **Nanostructured materials for photocatalytic hydrogen production.** *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 14, 4, 260-269, 2009.

## APÊNDICE

1. Cálculo do tamanho médio de cristalito usando a equação de Debye-Scherrer

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

$D$  = tamanho médio do cristalito

$K = 0,89$  para partícula esférica;

$\lambda$  = comprimento de onda da radiação (1,541 Å);

$\beta$  = largura da meia altura do pico de difração da amostra (em radiano)

$\theta$  = ângulo de difração do plano cristalino (hkl)

Cálculo para amostra CdSe

$$D = \frac{0,89 \times 0,1541 \text{ nm}}{(2,47839^\circ * (\frac{3,14}{180}^\circ)) * \cos\left(\left(\frac{25,5368^\circ}{2}\right)\right)}$$

$$D = 3,25 \text{ nm}$$

2. Dados para o cálculo do tamanho do nanocristalito usando a equação de Brus.

$$E_g^{\text{nano}} = E_g^{\text{bulk}} + \frac{h^2}{8m_0r^2} \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1.8e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0r}$$

$$r = \frac{-\left(\frac{1.8e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0}\right) + \sqrt{\left(\frac{1.8e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0}\right)^2 + (E_g^{\text{nano}} - E_g^{\text{bulk}}) \frac{h^2}{2m_0} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}\right)}}{2(E_g^{\text{nano}} - E_g^{\text{bulk}})}$$

**CdSe**

$$\lambda^{\text{bulk}} = 709 \text{ nm}$$

$$\epsilon = 10.6$$

$$m_e^* = 0.13$$

$$m_h^* = 0.45$$

$$E_g = hc/\lambda$$

$$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$$

$$c = 2.998 \times 10^8 \text{ m/s}$$

$$e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$$

$$\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \times \text{m}^2 / \text{N}$$

$$m_0 = 9.110 \times 10^{-31} \text{ kg}$$