



XXII CONGRESSO
BRASILEIRO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
23 a 26 de Setembro de 2018
Hotel Maksoud Plaza
São Paulo – SP



XVII ENCONTRO BRASILEIRO
SOBRE O ENSINO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
27 a 28 de Setembro de 2018
USP
São Paulo – SP

HEMATITAS NANOPARTICULADAS COMO FOTOCATALISADORES POTENCIAIS PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO POR FRAGMENTAÇÃO MOLECULAR DA ÁGUA

MELO EJ¹, SILVA JIS², MESQUITA JP³, PEREIRA MC⁴ e FABRIS JD⁴

¹ Universidade Estadual de Campinas, FEQ

² Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, ICT

³ Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, PPGMQ-MG

⁴ Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, PPG-Biocombustíveis

E-mail para contato: edylailsa@yahoo.com.br

RESUMO – *Este trabalho teve como objetivo principal avaliar a produção fotocatalisada de hidrogênio gasoso, a partir da fragmentação molecular da água, por uso da hematita pura e hematita dopada com os cátions metálicos cobalto, níquel cobre e zinco, sintetizadas pelo método de coprecipitação. As amostras foram caracterizadas por EDS, MEV e DRX e a evolução de hidrogênio acompanhada através medidas fotoeletroquímicas. Os testes de produção de hidrogênio produziram apenas resultados indicativos da potencialidade dos materiais para a fotólise da água, evidenciando que a dopagem não alterou ainda suficientemente a estrutura de banda do semicondutor.*

1. INTRODUÇÃO

O crescente aumento da demanda por energia, a necessidade de redução das emissões e a substituição dos combustíveis não-renováveis têm direcionado esforços à pesquisa e ao desenvolvimento de tecnologias de geração de energia a partir de novas fontes alternativas (ESPINDOLA, 2010). A produção de hidrogênio a partir de diferentes processos é uma possibilidade que vem ganhando destaque.

A fotocatalise heterogênea tem sido utilizada para o desenvolvimento de novas tecnologias para produção de hidrogênio por processos fotoeletroquímicos (PEC), principalmente a partir da fragmentação molecular da água (*water splitting*), por conversão da energia solar em uma forma de energia mais limpa e que pode ser armazenada (LIU et al., 2016).

A hematita é um promissor fotocatalisador para ativação por luz visível e fragmentação oxirredutiva de compostos, como a água, por apresentar energia de banda adequada, estabilidade química, baixo custo e abundância natural (CAO et al., 2016).

O presente trabalho consistiu na síntese, caracterização e avaliação da atividade fotocatalítica de semicondutores baseados em óxidos de ferro (hematita) com dopantes



XXII CONGRESSO
BRASILEIRO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
23 a 26 de Setembro de 2018
Hotel Maksoud Plaza
São Paulo – SP



XVII ENCONTRO BRASILEIRO
SOBRE O ENSINO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
27 a 28 de Setembro de 2018
USP
São Paulo – SP

estruturais (zinco, cobre, cobalto, níquel e estanho) na fragmentação molecular da água, por um processo fotoeletroquímico, para produção de hidrogênio.

2. METODOLOGIA

2.1. Síntese dos materiais

Adicionaram-se 30 mL de uma solução de NaOH 1 mol L⁻¹ e 5 mL de NaHCO₃ 1 mol L⁻¹, ambas a 90 °C, em 50 mL de uma solução de Fe(NO₃)₃·9H₂O (0,28 M) a 90 °C. A solução obtida foi colocada em refluxo durante três dias, sob agitação, na temperatura de 90 °C. Em seguida, o precipitado obtido foi seco em uma estufa a 50 °C durante 24 h. O procedimento para preparação da hematita com os dopantes catiônicos foi semelhante ao processo anterior, exceto pela adição na solução de Fe(NO₃)₃·9H₂O (0,28 mol L⁻¹) de 2% em massa do dopante catiônico.

2.2. Caracterização dos materiais

Para caracterização dos materiais foram realizadas as seguintes análises: espectroscopia de energia dispersiva (EDS, *energy dispersive spectroscopy*), microscopia eletrônica de varredura e difratometria de raios X.

2.3. Evolução de Hidrogênio

Preparação dos filmes: Os materiais preparados foram depositados em lâminas de vidro transparente revestido com condutor FTO. Posteriormente, 4 mg dos catalisadores foram dispersos em 500 µL de isopropanol por 1 h, para homogeneização da solução. Posteriormente, 500 µL das soluções preparadas foram gotejadas sobre as lâminas de FTO e secas à temperatura ambiente durante 24 h. Após secagem as placas de vidro/FTO/materiais preparados foram cobertas com uma resina não condutora.

Medições fotoeletroquímicas: As medições fotoeletroquímicas foram realizadas com um potenciostato (AUTOLAB Potentiostato-Galvanostato PGSTAT 128 N), utilizando-se uma célula padrão de três eletrodos. Como eletrólito, utilizou-se uma solução aquosa de NaOH 1 mol L⁻¹ (pH 14).

Os filmes com os fotocatalisadores assim preparados foram ligados a uma fita de cobre, para se medir a fotoatividade. As curvas de potencial foram medidas em ausência de luz e sob radiação de luz branca emitida por uma lâmpada LED (intensidade de luz de 5 mW cm⁻²; λ >450 nm).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização dos materiais

Análises químicas: Os resultados das composições químicas obtidos das análises de fluorescência de raios X são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Composição química para as hematitas puras e dopadas com cátions metálicos

	Teor do elemento/massa%				
	Hm	Hm-Co	Hm-Ni	Hm-Cu	Hm-Zn
Fe	92,4(2)	92,4(2)	86,9(2)	90,2(2)	93,0(2)
Si	7,6(1)	6,676(1)	10,13(1)	7,4(2)	5,02(1)
Ni			2,97(5)		
Cu				2,40(3)	
Co		0,924(6)			
Zn					1,98(3)

Espectroscopia no infravermelho: A Figura 1 mostra os espectros de infravermelho das hematitas pura e com dopantes.

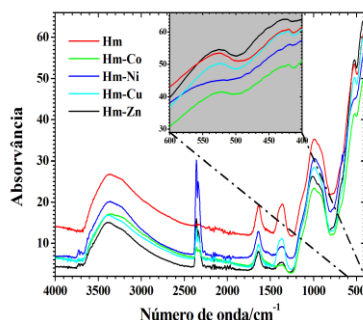


Figura 1 – Espectros de infravermelhos das amostras.

Difratometria de raios X: Os difratogramas para as amostras preparadas são mostrados na Figura 2(a). Todos exibem picos de reflexão característicos que confirmam que as amostras estão cristalizadas na estrutura hexagonal trigonal da hematita $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS card # 33-664) sem qualquer outra fase derivada diretamente dos dopantes. A Figura 2(b) mostra a expansão da escala 2θ entre 20° e 30° para mostrar o deslocamento do pico de reflexão (012) de acordo com a dopagem catiônica proposta.

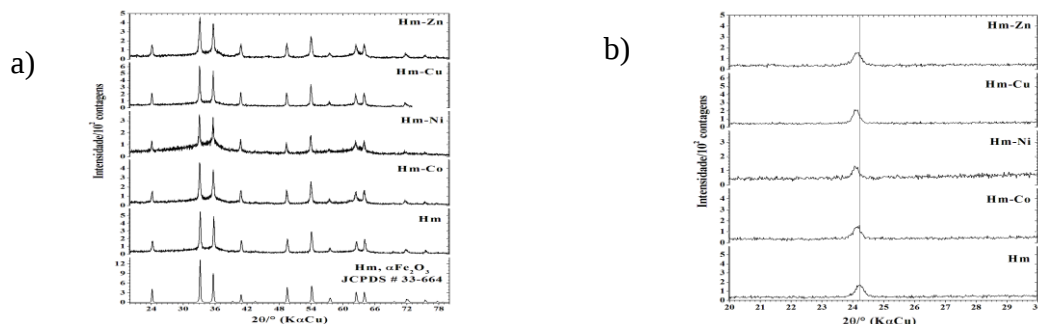


Figura 2 – (a) Difratogramas de raios X para as amostras sintetizadas e (b) Ampliação da escala 2θ entre 20° e 30° evidenciando o deslocamento do pico de reflexão (012).

3.2. Evolução de hidrogênio

A Figura 3 fornece as informações da densidade de corrente versus o potencial aplicado (J vs V) para as amostras de hematita pura e dopadas utilizadas na produção de hidrogênio a partir da água.

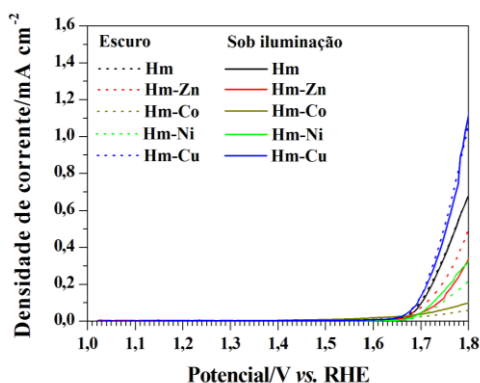


Figura 3 – Curvas das densidades de correntes geradas na presença e ausência de luz para a hematita pura e com dopantes para oxidação da água.

Todos os materiais sintetizados apresentaram geração de corrente acima do potencial de 1,65 V vs RHE. Pode-se verificar que das amostras sintetizadas, a dopada com cobre foi a que apresentou maior densidade de corrente, no entanto, a mesma não apresentou nenhuma variação na geração de corrente na presença de luz.

A inserção dos metais na hematita não alterou suficientemente sua energia de banda para permitir seu uso na fragmentação molecular da água.

4. CONCLUSÃO

Os testes de produção de hidrogênio, utilizando-se as hematitas como ânodos em células fotoeletroquímicas produziram apenas resultados indicativos da potencialidade dos materiais para a fotólise da água, evidenciando que a dopagem não alterou ainda suficientemente a estrutura de banda do semicondutor.

5. REFERÊNCIAS

CAO, Z, *et al.* Synthesis and characterization of Sn-doped hematite as visible light photocatalyst. **Mater. Research Bull.**, 77, p. 41-47, 2016.

ESPINDOLA, J.S. **Produção Fotocatalítica de hidrogênio a partir de soluções de etanol em água.** Dissertação de mestrado, PPGEQ-UFRGS, Rio Grande do Sul, 2010.

LIU, H.; WANG, H.; QIN, H. Characteristics of hydrogen and biofloculant production by a transposon-mutagenized strain of *Pantoea agglomerans* BH18. **International Journal of Hydrogen Energy**, 48, p. 22786-22792, 2016.