

## DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES HETEROESTRUTURADOS AU-GRAFENO-TIO<sub>2</sub>@CDS PARA PRODUÇÃO FOTOCATALÍTICA DE HIDROGÊNIO

Vitor Pavani Cesare (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Gimerson Weigert Subtil  
(Coorientador), Mara Heloisa Neves Olsen Scaliante (Orientadora), e-mail:  
ra103251@uem.br.

Universidade Estadual de Maringá / Centro de Tecnologia/Maringá, PR.

**Engenharia Química, Operações industriais e equipamentos para  
engenharia química.**

**Palavras-chave:** Heteroestrutura, fotocatalise, Grafeno.

### Resumo:

A presente pesquisa buscou melhorar a eficiência fotocatalítica do catalisador dióxido de titânio na fotorreforma do CO<sub>2</sub>, assim como para a produção de H<sub>2</sub>, através da adição do CdS, composto responsável pelo aumento do espectro de absorção luminosa e pelo aumento da eficiência global da reação. Além da formação da heteroestrutura TiO<sub>2</sub>@CdS, este composto foi dopado com ouro que aumentou o espectro de absorção de luz e diminuição do efeito recombinante dos pares de elétrons lacunas foto gerados, por último foi adicionado grafeno comercial puro, responsável pelo aumento da área superficial do catalisador afim de aumentar área disponível, assim como fornecer mais sítios ativos para a reação fotocatalítica. Através das leituras realizadas no cromatógrafo, foi possível observar que o catalisador de dióxido de titânio puro, não produziu uma quantia satisfatória dos compostos, para o sulfeto de cádmio puro, o resultado foi ainda menor que o constatado para o TiO<sub>2</sub>. Com a adição do CdS no TiO<sub>2</sub>, foi constatada uma melhora expressiva na produção de H<sub>2</sub>, CO e CH<sub>4</sub>, o mesmo efeito foi observado quando o ouro foi adicionado a heteroestrutura. No catalisador com Grafeno, foi observado uma ligeira diminuição na produção dos compostos desejados.

### Introdução

Devido ao crescimento populacional e a crescente industrialização do mundo, uma fonte energética renovável é cada vez mais necessária. Uma possível solução para o problema energético é o hidrogênio, devido a seu potencial energético e não gerar gases do efeito estufa em sua combustão (CRABTREE *et al*, 2004).

Um método para a produção de H<sub>2</sub> muito pesquisado é a fotocatalise, devido à grande disponibilidade da energia foto iônica. Para a reação fotocatalítica é necessário um catalisador, onde o dióxido de titânio se

destaca devido a sua fácil produção, sua atoxicidade, abundância na natureza e inerticidade (FUJISHIMA e HONDA, 1972). Para aumentar o espectro de absorção do catalisador alguns compostos podem ser adicionados ao dióxido de titânio.

O CdS, por sua vez, tem se mostrado eficiente em frequências de luz visível e aumento da atividade fotocatalítica (CHENG *et al*, 2018). Outra técnica que pode ser citada é a dopagem por metais, o ouro atua no aumento do espectro de absorção e na diminuição do efeito de recombinação eletrônica. O grafeno atua como suporte para fornecer área disponível e inibir o efeito de recombinação, além de fornecer sítios ativos de adsorção e centros de reações fotocatalíticas.

Através da formação da heteroestrutura dos 4 compostos, o objetivo foi obter produtos como CO, CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>, com alto valor energético e ambientalmente amigáveis.

## **Materiais e métodos**

### *Síntese do Dióxido de titânio pelo método gel*

A síntese desse gel de titânio foi realizada através da síntese convencional de formação do aerogel, como descreve (PIETRON e ROLISON, 2001). O dióxido de titânio foi calcinado á 400°C por 4 horas e com uma rampa de 16°C a cada 10 minutos por 4 horas.

### *Síntese do Sulfeto de cádmio*

A síntese do sulfeto de cádmio foi realizada por meio da síntese termoquímica, descrita por (SEDAGHAT *et al*, 2007). O composto foi calcinado em um reator, com atmosfera de Hidrogênio a uma temperatura de 400°C por 1 hora.

### *Síntese dos catalisadores de TiO<sub>2</sub>+CdS*

Os catalisadores foram sintetizados através da adição de uma quantidade de CdS em uma solução de 70% volume de água deionizada (H<sub>2</sub>O) e 30% em volume de álcool isopropílico (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O) e após a dissolução do CdS na solução, o titânio foi adicionado na sequência. A solução foi então transferida para um balão de fundo redondo e levado para um rotaevaporador, que operou a uma temperatura de 35°C por 2 horas, na sequência a temperatura foi elevada a 60°C para que houvesse a secagem do composto.

### *Síntese dos catalisadores de TiO<sub>2</sub>+CdS+Au<sup>3+</sup>*

A dopagem dos catalisadores de TiO<sub>2</sub>+CdS com Ouro (Au) foi realizada através da dissolução do composto ácido cloroáurico (HAuCl<sub>4</sub>) em água deionizada (H<sub>2</sub>O), após a completa dissolução foi adicionado o catalisador de TiO<sub>2</sub>+CdS e então deixado em agitação por 2 horas a 60°C. Após as 2 horas a solução foi transferida para um rotaevaporador a uma temperatura de 60°C para a completa secagem do composto.

### *Síntese dos catalisadores de TiO<sub>2</sub>+CdS+Au<sup>3+</sup>+G*

A síntese dos catalisadores de TiO<sub>2</sub>+CdS+Au<sup>3+</sup>+G foi realizada através da dissolução do catalisador de TiO<sub>2</sub>+CdS+Au<sup>3+</sup> e 1 % de Grafeno em água em um balão de fundo redondo e então levado até um

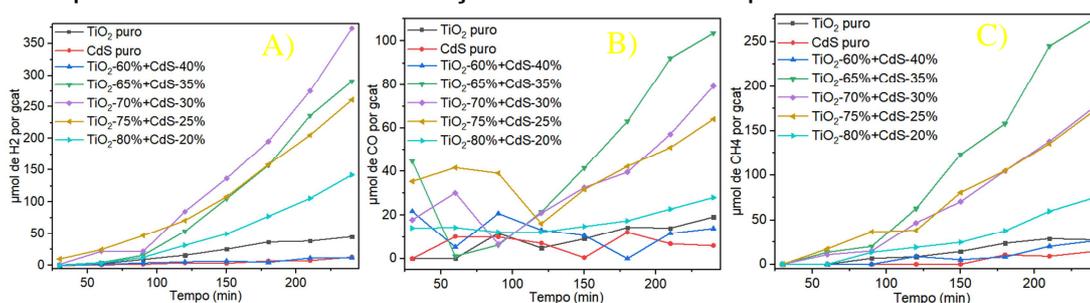
rotaevaporador por 2 horas a 35°C, após esse período foi elevada a temperatura até 60°C para a secagem do catalisador.

### Reação fotocatalítica

A reação fotocatalítica foi realizada em um reator de vidro quartzo vedado sob 3 lâmpadas de radiação UVC de 7 W. Dentro do reator foi adicionado 30 ml de uma solução de 10% álcool etílico absoluto PA e 90% de água deionizada e disperso nessa solução 0,1 g de catalisador. As leituras foram feitas a cada 30 minutos utilizando de uma seringa de cromatografia, na qual as amostras foram injetadas no cromatógrafo de coluna gasosa DB5, onde os dados foram obtidos e tratados.

### Resultados e Discussão

Através da reação de fotocatalise, foram obtidos os dados de produção de Hidrogênio, monóxido de carbono e metano. Sendo o hidrogênio o produto desejado e os compostos CO e CH<sub>4</sub> subprodutos com valor agregado. A figura 1 demonstra o aumento da produção de cada um dos produtos conforme a adição do composto CdS



ao TiO<sub>2</sub>.

Figura 1: a) gráfico de µmol de H<sub>2</sub> por grama de catalisador por tempo, b) gráfico de µmol de CO por grama de catalisador por tempo e c) gráfico de µmol de CH<sub>4</sub> por grama de catalisador por tempo.

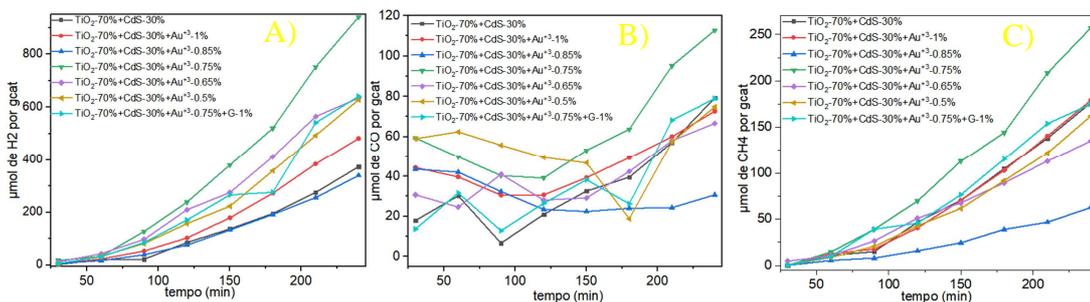


Figura 2: a) gráfico de µmol de H<sub>2</sub> por grama de catalisador por tempo, b) gráfico de µmol de CO por grama de catalisador por tempo e c) gráfico de µmol de CH<sub>4</sub> por grama de catalisador por tempo.

Como é possível observar na figura 1, a adição do CdS ao catalisador de TiO<sub>2</sub>, melhorou significativamente a produção dos compostos desejados. Analisando a figura 1A, o catalisador com a composição 70: 30% de TiO<sub>2</sub> e CdS, respectivamente, apresentou os melhores resultados na produção do

H<sub>2</sub>. Analisando os subprodutos, o catalisador que mais se destacou foi o 65:35% de TiO<sub>2</sub> e CdS. Mas como o produto com maior interesse econômico é o hidrogênio, o catalisador escolhido para sofrer a dopagem foi o catalisador 70%-TiO<sub>2</sub>-30%-CdS. A dopagem do catalisador com ouro em seu estado iônico foi realizada em uma composição de ouro entre 1% e 0,5%, o que pode ser observado na figura 2.

Observando a figura 2<sup>a</sup>), onde é demonstrada a produção de hidrogênio por grama de catalisador, é possível perceber a melhora significativa da produção quando comparado com o catalisador sem a dopagem do ouro. Além disso é possível observar que o catalisador contendo 70%-TiO<sub>2</sub>-30%-CdS-0,75%-Au<sup>3+</sup>, foi o catalisador com os melhores resultados de H<sub>2</sub>. O que também é observado para os compostos CO e CH<sub>4</sub>. Devido a esse catalisador apresentar resultados tão positivos, foi adicionado a esse catalisador 1% de grafeno para observar seu efeito na reação.

## Conclusões

Com base nos resultados previamente apresentados é possível afirmar que a heteroestrutura de dióxido de titânio e sulfeto de cádmio provocou uma melhora na produção dos compostos desejados. Além disso, a dopagem do catalisador com o ouro, apresentou uma grande melhora nos resultados e por último a adição do Grafeno, resultou em uma diminuição da eficiência do catalisador.

## Agradecimentos

Os autores agradecem especialmente os pesquisadores do laboratório de catálise e a CNPq/FA/UEM.

## Referências

- CRABTREE, George W.; DRESSELHAUS, Mildred S.; BUCHANAN, Michelle V. The hydrogen economy. **Physics today**, v. 57, n. 12, p. 39-44, 2004.
- PIETRON, Jeremy J.; ROLISON, Debra R. Electrochemically induced surface modification of titanols in ananoglued'titania aerogel–silica aerogel composite film. **Journal of non-crystalline solids**, v. 285, n. 1-3, p. 13-21, 2001.
- SEDAGHAT, Z. *et al.* Thermochemical synthesis of CdS nanoparticles and investigation on luminescence properties. **Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry**, v. 37, n. 5, p. 387-390, 2007.
- FUJISHIMA, Akira; HONDA, Kenichi. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **nature**, v. 238, n. 5358, p. 37-38, 1972.
- CHENG, Lei *et al.* CdS-based photocatalysts. **Energy & Environmental Science**, v. 11, n. 6, p. 1362-1391, 2018.