

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

NATÁLIA VOGT KICH

**SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO DOPADAS COM
COBALTO PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO ATRAVÉS DA FOTÓLISE DA
ÁGUA**

Porto Alegre, 2019.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

NATÁLIA VOGT KICH

**SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO DOPADAS COM
COBALTO PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO ATRAVÉS DA FOTÓLISE DA
ÁGUA**

Trabalho de conclusão apresentado junto a
atividade de ensino Trabalho de Conclusão de
Curso do Curso de Química, como
requisito parcial para a obtenção do grau de
Bacharel em Química Industrial

Orientador: Prof. Dr. Marcos José Leite Santos

Porto Alegre, 2019.

AGRADECIMENTOS

Nesse momento, é impossível não ficar reflexiva sobre todas as pessoas que me incentivaram e que tornaram esse trabalho possível. As primeiras pessoas que merecem toda a minha gratidão são meus pais, Leonir e Dolores, pois foram eles que sempre se empenharam e fizeram ao máximo para que eu pudesse usufruir da melhor educação.

Não poderia deixar de agradecer à minha amiga e colega de curso, Sheila, que foi a pessoa que me acompanhou em praticamente toda a graduação, seja nas partes boas e nas partes não tão legais. Tu és uma pessoa incrível, que me motivou do início ao fim e que sempre está ao meu lado. Já te disse, mas repito: obrigada por tudo e estarei sempre torcendo por ti.

Agradeço aos colegas do LAMAI, principalmente ao Emerson que foi com quem passei boa parte do trabalho e ainda, foi quem passou um tempo significativo discutindo e obtendo vários conhecimentos. Esse agradecimento inclui o prof. Marcos Leite, que contribuiu muito para que esse trabalho fosse possível.

Também agradeço ao meu namorado Carlos Eduardo por ter se mostrado um grande companheiro e conselheiro. Por ter me apoiado tanto nessa etapa que se mostrou tão desafiadora!

Gostaria de estender os agradecimentos à todas as pessoas que se envolveram de forma direta e indireta, e saibam que mesmo faltando nomes aqui neste trabalho, vou levar tudo o que me foi ensinado muito carinho.

RESUMO

Este trabalho descreve a síntese de nanopartículas de dióxido de titânio (TiO_2) dopadas com cobalto (Co) e sua aplicação para a produção de hidrogênio (H_2) através fotólise da água. Através do método sol-gel foram sintetizadas nanopartículas de dióxido de titânio puras e nanopartículas de dióxido de titânio/cobalto utilizando diferentes concentrações de precursor de cobalto durante a síntese (0,0035%; 0,035%; 0,35% e 0,95% (m/m) de Co/Ti). As amostras foram tratadas termicamente nas temperaturas de 300 °C, 400 °C e 500 °C em ar atmosférico e caracterizadas quanto as suas propriedades ópticas e estruturais. A atividade fotocatalítica foi testada para produção de hidrogênio em uma solução água/etanol (80:20 v/v). Espectros na região do UV-Vis mostram que a dopagem por cobalto ocorreu eficientemente, caracterizado por uma larga banda de absorção na região entre 400 e 700 nm, característico da absorção do cobalto. Adicionalmente é observando um aumento da intensidade desta banda com o aumento da concentração de precursor de cobalto. Os padrões de difração mostram nanopartículas na fase anatásio, uma das 3 fases cristalinas do dióxido de titânio, contudo sem a presença de picos característicos de cobalto, uma vez que o dopante está em baixa concentração e está distribuído de maneira homogênea e bem dispersa na matriz de dióxido de titânio. Adicionalmente, nas concentrações de cobalto estudadas neste trabalho seria muito difícil se observar a presença do cobalto por difração de raio-X (DRX), devido à baixa concentração de dopante utilizada. O tamanho de cristalito foi determinado pela equação de Scherrer e foram obtidos diâmetros entre 13,1 e 16,1 nm. Quando aplicado para produção de hidrogênio, foi observado que a atividade fotocatalítica das nanopartículas aumenta significativamente com o aumento da concentração de cobalto. A amostra de dióxido de titânio pura apresentou uma produção de $170 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ de hidrogênio, enquanto que as nanopartículas com 0,95% (m/m) Co/Ti apresentaram $314 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ de hidrogênio, representando um aumento de 84% na produção de hidrogênio.

PALAVRAS-CHAVE: semicondutor, nanopartículas de dióxido de titânio, método sol-gel, fotólise, produção de hidrogênio.

ABSTRACT

The present work describes the synthesis of cobalt-doped dioxide titanium nanoparticles and the application to produce hydrogen by photolysis of water. Dioxide titanium nanoparticles and cobalt-doped dioxide titanium nanoparticles were synthesised by sol-gel method using different concentrations of cobalt precursor (0,0035%; 0,035%; 0,35% and 0,95% (w/w) Co/Ti). The samples were thermally treated at 300°C, 400°C and 500°C in atmospheric air and characterized by optical and structural measurements. The photocatalytic activity was probed for hydrogen production in water/ethanol (80:20 v/v). Absorption spectra within the visible range shows absorption modes characteristic of doped dioxide titanium ranging from 400 to 700nm. In addition, this absorption mode is found depended on the concentration of cobalt precursor used during the synthesis. The diffraction patterns show nanoparticles in the Anatase phase, one of the three crystalline phases of titanium dioxide, however one cannot observe the presence of diffraction peaks characteristic of cobalt, suggesting that the dopant is homogeneously distributed and well dispersed in the dioxide titanium matrix. Additionally, in the cobalt concentrations studied in this work it would be very difficult to observe the presence of cobalt by X-Ray Diffraction because of the low concentration of dopant. The crystallite size was determined by the Scherrer equation and diameters were obtained between 13.1 and 16.1 nm. When applied for hydrogen production, it was observed that the photocatalytic activity of the nanoparticles significantly increases along with the increase of the cobalt concentration. The sample of pure dioxide titanium presented a production of 170 $\mu\text{mol.g}^{-1}\text{h}^{-1}$ of hydrogen, while the nanoparticles doped with 0,95% (w/w) Co/Ti presented 314 $\mu\text{mol.g}^{-1}\text{h}^{-1}$ of hydrogen, and it represents an improvement of 84% in hydrogen production.

KEY-WORDS: semiconductor, dioxide titanium nanoparticles, sol-gel method, photolysis, hydrogen production.

LISTA DE ABREVIATURAS

Co – Cobalto

TiO₂ – Dióxido de Titânio

H₂ – Hidrogênio

DRX – Difração de Raio-X

CO₂ - Dióxido de carbono

BC – Banda de Condução

BV – Banda de Valência

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- (a) Percentual de produção mundial de hidrogênio por diferentes metodologias e (b) percentual de consumo mundial de hidrogênio por diferentes setores produtivos.....	11
Figura 2- Esquema representando o processo referente à fotólise da água em nanopartículas de dióxido de titânio.	15
Figura 3 – Da esquerda para a direita, as células unitárias do dióxido de titânio nas fases rutilo, brookita e anatásio (O = cinza; Ti = vermelho)	17
Figura 4 – Esquema dos dopantes do tipo p e do tipo n.	18
Figura 5 – Espectro de absorção na região do UV-Vis das amostras de dióxido de titânio puro e dióxido de titânio dopado com cobalto.....	23
Figura 6 – Espectros da absorção das amostras de dióxido de titânio puro e dióxido de titânio dopados com cobalto sem tratamento térmico e tratados termicamente a 300, 400 e 500 °C.	24
Figura 7- Difrátogramas das amostras de dióxido de titânio dopado com cobalto e tratado termicamente a 300 °C.	26
Figura 8 – Difrátogramas das amostras de dióxido de titânio dopado com cobalto e tratados termicamente a 400 °C.	27
Figura 9 – Difrátogramas das amostras de dióxido de titânio dopado com cobalto e tratados termicamente a 500 °C.	27
Figura 10 – Média da produção de hidrogênio das nanopartículas de dióxido de titânio tratadas termicamente a 500°C.....	29

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Esquema da metodologia utilizada para a síntese das nanopartículas.....	20
Tabela 2 – Esquema das demais etapas utilizadas na síntese das nanopartículas.	21
Tabela 3 – Tamanho médio de cristalito calculado através da equação de Scherrer.....	28
Tabela 4 - Comparação do calor liberado durante a combustão de diversos combustíveis	31
Tabela 5 – Dados utilizados para estimar o custo da produção de hidrogênio em escala laboratorial.....	31

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	9
2 OBJETIVOS	12
2.1 OBJETIVO GERAL	12
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
3.1 MÉTODO SOL-GEL	13
3.2 QUEBRA DA MOLÉCULA DE ÁGUA E FOTÓLISE	14
3.3 DIÓXIDO DE TITÂNIO	16
3.4 DOPAGEM	17
4 METODOLOGIA	20
4.1 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO E DIÓXIDO DE TITÂNIO DOPADAS COM COBALTO PELO MÉTODO SOL-GEL	20
4.2 TRATAMENTO TÉRMICO	21
4.3 CARACTERIZAÇÕES ÓPTICAS E ESTRUTURAIS	21
4.4 APLICAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS NA FOTÓLISE DA ÁGUA	21
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	23
5.1 CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA	23
5.2 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL	25
5.3 PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO	28
5.4 AVALIAÇÃO DOS CUSTOS	30
5.5 IMPACTO DOS RESULTADOS NA PRODUTIVIDADE E/OU TECNOLOGIA	32
6 CONCLUSÃO	33
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	34

1 INTRODUÇÃO

É evidente que a exploração excessiva de combustíveis fósseis, como o petróleo e carvão, tem acarretado em mudanças drásticas no meio ambiente e agravado a poluição do ar, do solo, de oceanos e de rios. Dessa forma, a busca por soluções para esses problemas tem ganhado grande e crescente atenção nas últimas décadas. As principais linhas adotadas para se reduzir o consumo mundial por energia de fontes fósseis, tem sido o desenvolvimento de equipamentos mais eficientes energeticamente, o estímulo ao consumo consciente e principalmente, a manutenção dos modelos de crescimento econômico para a geração de energia através de fontes limpas e alternativas.

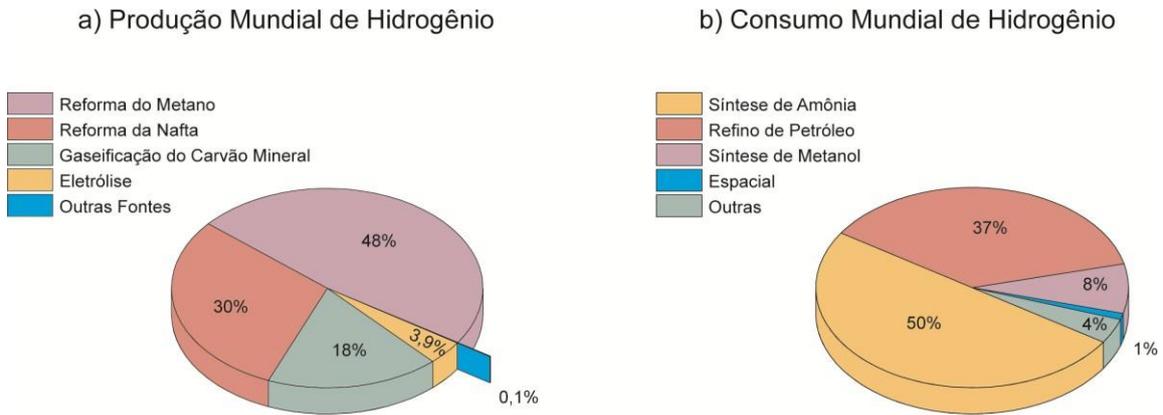
Estudos sobre o crescimento populacional e o consumo global de energia vem sendo realizados para se compreender quais as necessidades que deverão ser supridas. Foi constatado que indicadores de desenvolvimento social e econômicos estão diretamente relacionados com o alto consumo de energia em regiões desenvolvidas, mostrando que a sociedade moderna é caracterizada por uma crescente dependência do uso de energia. Uma pesquisa realizada pelo Cebrap (Centro de Pesquisa e Planejamento) em 2007 sobre a matriz energética brasileira no período de 2005-2030 estimou que o consumo global de energia deverá aumentar 50 – 60% com relação ao consumo atual. Felizmente, pesquisas mais recentes mostram que o consumo consciente de energias renováveis está ganhando espaço globalmente. Em 2017 os investimentos globais em energia e combustíveis renováveis foram de 279,8 bilhões de dólares, sendo 57% representado pela energia solar e 38% pela energia eólica. O custo dessas tecnologias de rápido crescimento está caindo tão rapidamente que as capacidades de instalações dessas fontes de energia excederam os dados apresentados no ano anterior apesar do baixo investimento absoluto. Importante ressaltar que economias em desenvolvimento e emergentes contaram com 63% de todo o investimento global, maior participação do que países desenvolvidos em 3 anos consecutivos.

O sol abastece, anualmente, a Terra com uma grande quantidade de energia, porém pouco dela é aproveitada para conversão em energia elétrica. Esse fato, ocorre principalmente devido à falta de dispositivos que apresentem altas taxas de conversão de energia elétrica em energia solar, que tenham estabilidade e possam ser produzidos em larga escala e com baixo custo. Todos estes fatores são necessários para que o custo de instalação de plantas de energia renovável seja viável para competir com a energia gerada por sistemas já implantados, baseados em combustíveis fósseis e em energia nuclear (embora a energia nuclear seja renovável, não é limpa).

Quando se discute o uso de energia solar para geração de energia elétrica, os primeiros sistemas que nos vem à mente são células solares fotovoltaicas e sistemas solares térmicos. Contudo outra alternativa, talvez ainda mais promissora seja a utilização da luz solar para produção de hidrogênio por fotólise da água. Fujishima e Honda foram os pioneiros na aplicação fotocatalítica de eletrodos de Dióxido de titânio e seu trabalho incentivou o desenvolvimento de diversos fotocatalisadores a base de semicondutores para a produção de hidrogênio a partir da reação de quebra da molécula de água, promovida pela radiação eletromagnética (conhecida como *overall water splitting*, OWS). Adicionalmente na década de 70 demonstrou-se a viabilidade de se produzir hidrogênio pela fotoeletrólise da água, que foi um passo muito importante para a produção de hidrogênio visto que esse processo utiliza a luz solar para excitar um eletrodo semicondutor à base de nanopartículas de dióxido de titânio, no qual ocorre a geração do par elétron/buraco em sua superfície e diminuindo o potencial externo aplicado para a reação de eletrólise da água. Neste cenário o hidrogênio surge como uma tecnologia que deverá contribuir significativamente para a transição para uma matriz energética baseada principalmente em combustíveis de fontes renováveis. Uma publicação da *International Atomic Energy Agency* mostrou que atualmente a produção de hidrogênio atende apenas 2% da demanda de energia primária. Nas células a combustível o hidrogênio reage com o oxigênio atmosférico liberando 122 kJ/g de energia, ou seja, libera cerca de 2,75 vezes mais energia que os combustíveis fósseis. Estudos mostraram que atualmente 96% do hidrogênio produzido mundialmente é obtido de fontes fósseis e cerca de 92% é consumido por indústrias petroquímicas nas reações de hidrotreatamento e hidrodessulfurização para a obtenção da gasolina e do diesel.

Como pode ser observado na Figura 1 as reações de reforma à vapor, são as principais rotas para obtenção de hidrogênio. Este processo envolve a reação do vapor do combustível sob ação de um catalisador. Está é uma tecnologia bem estabelecida. A reação é extremamente endotérmica e, portanto, necessita de uma fonte de calor eficiente, apresentando um alto consumo de energia e de custo de operação. Um dos principais problemas desta técnica é a desativação do catalisador por deposição de carbono. Estudos mostram que para evitar este problema, deve-se trabalhar com altas razões de água/etanol, que acaba tornando o processo pouco eficiente. A pior desvantagem desta rota é a geração de dióxido de carbono (CO₂) como um dos subprodutos de reação. A parcela restante é utilizada na reação de amônia, entre outras tecnologias. Outra maneira de se obter hidrogênio é através da eletrólise da água, contudo este processo é inviável devido ao alto custo associado à corrente elétrica necessária para promover a reação.

Figura 1- (a) Percentual de produção mundial de hidrogênio por diferentes metodologias e (b) percentual de consumo mundial de hidrogênio por diferentes setores produtivos.



Fonte: a) (EWAN e ALLEN, 2005) e b) (TARASOV e LOTOTSKII, 2007)

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar nanopartículas de dióxido de titânio dopadas com cobalto que possam ser eficientemente aplicadas para produção de hidrogênio através da fotólise da água.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

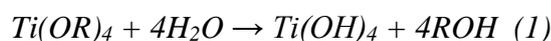
- I. Sintetizar as nanopartículas de dióxido de titânio dopadas com cobalto a partir do método sol-gel, utilizando como precursores o isopropóxido de titânio e acetato de cobalto;
- II. Caracterizar as nanopartículas através das técnicas de UV-Vis e difração de raio-X;
- III. Aplicar as nanopartículas na produção de hidrogênio e avaliar a eficiência de produção de acordo com a concentração de dopante.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 MÉTODO SOL-GEL

O método sol-gel é uma das abordagens sintéticas mais bem estabelecidas para se preparar nanopartículas de óxidos metálicos e compostos de óxidos mistos. Através deste método é possível se ter algum controle sobre propriedades estruturais e de superfície dos materiais. O método sol-gel ocorre em poucas etapas que são compostas pela hidrólise, condensação e secagem. A formação de óxido metálico envolve diferentes passos consecutivos, inicialmente o precursor do metal sofre uma rápida hidrólise, resultando em uma solução de hidróxido de metal, seguidas por condensação imediata que leva à formação de géis tridimensionais e por fim, o gel obtido é submetido a um processo de secagem. O método sol-gel pode ser classificado em duas rotas, como o sol-gel aquoso e o método sol-gel não aquoso, dependendo da natureza do solvente utilizado. (BRINKER e SCHERER, 1990)

Os alcóxidos metálicos são bons precursores para obtenção de óxidos metálicos através deste método. (CHEN e MAO, 2007) Para a síntese de nanopartículas de Dióxido de titânio, resultados experimentais mostram que em alcóxidos de 2 a 4 carbonos, a reatividade em relação à hidrólise diminui com o aumento da cadeia do alcóxido e dessa forma, limitando a taxa de formação de partículas (LIVAGE J., 1992) (SANCHEZ, RIBOT, *et al.*, 2000). Mesmo assim, a hidrólise é rapidamente completada quando na presença de excesso de água. As reações de hidrólise e de condensação simplificadas estão apresentadas nas reações abaixo, respectivamente:



O tamanho, a estabilidade e a morfologia do sol produzido por alcóxidos é fortemente afetada pela razão molar $[H_2O]: [Ti]$. Podem-se definir 2 situações: a) para razões pequenas, ($R < 10$), se obtém partículas esféricas, relativamente monodispersas, com tamanho entre 0,5–1 μm (NAGPAL, e RIFFLE, 1994); b) para razões grandes ($R > 10$) de $[H_2O]:[Ti]$, as partículas formadas são instáveis coloidalmente e precipitam na forma de grandes agregados que podem

ser peptizados para o tamanho menores que 100 nm (XU, GIESELMANN e ANDERSON, 1989).

3.2 QUEBRA DA MOLÉCULA DE ÁGUA E FOTÓLISE

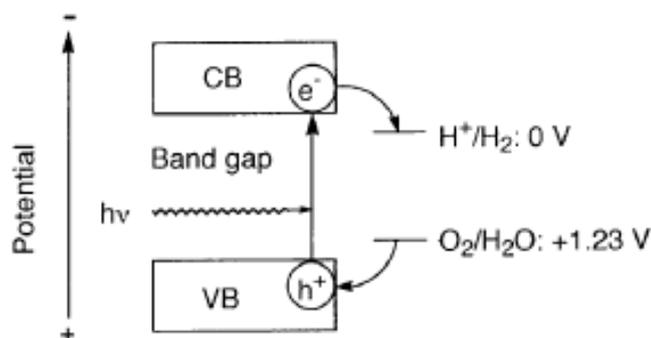
A quebra da água é um processo que permite a produção de hidrogênio pela decomposição direta da água em seus elementos. A energia necessária para quebrar as ligações H-O-H pode ser fornecida por diferentes fontes de energia: elétrica (corrente), térmica (calor) ou leve (radiação eletromagnética). Geralmente, a diferença nos processos de separação da água é feita sempre que um ou outro tipo de fonte de energia é aplicado para conduzir a reação, referido como eletrólise, termólise ou fotólise. A separação da água eletrolítica é conduzida pela passagem da corrente elétrica pela água, onde a conversão da energia elétrica em energia química ocorre na interface eletrodo-solução através de reações de transferência de carga em uma unidade chamada eletrolisador. A quebra de água por rota fotocatalítica é uma opção promissora para a produção de hidrogênio. O critério mais importante para reações de separação de água movidas a energia solar é o alinhamento eletrônico do material fotossensível com o potencial redox da água. Em geral, a presença de cátions de metais de transição com configuração eletrônica d0 (Ta^{5+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , W^{6+} e Mo^{6+}), ou cátions metálicos com configuração eletrônica d10 (In^{3+} , Sn^{4+} , Ga^{3+} e Ge^{4+}) são considerados importantes para os materiais fotocatalíticos eficientes. (ALBONETTI, PERATHONER e QUADRELLI, 2019)

A reação de quebra da molécula de água precisa de 1,23 eV a 293 K para ocorrer. Portanto, a energia mínima dos elétrons fotoexcitado em um semicondutor deve ser maior ou igual a 1,23 eV. Quando há excitação dos elétrons na banda de valência (BV) por fótons de maior ou igual energia, por exemplo, se forma um par elétron-buraco, este é promovido para a banda de condução (BC). Assim, a BC deve ser mais negativa que o potencial de redução do H^+/H_2 (0 eV vs NHE) e a BV deve ser mais positiva do que o potencial de oxidação do O_2/H_2O (1,23 eV vs NHE). (CHEN e MAO, 2007). De modo geral, todos os semicondutores que satisfaçam esses requisitos podem ser usados como fotocatalisadores para produção de hidrogênio. No entanto, a maioria dos semicondutores, como por exemplo o sulfeto de zinco (ZnS) (OHKO, SETANI, *et al.*, 1999) e sulfeto de cádmio (CdS) (FERMIN, PONOMAREV e PETER, 1999) sofre fotocorrosão que resulta na diminuição de suas vidas úteis. Dentre todos semicondutores testados até o momento, o Dióxido de titânio é o fotocatalisador mais

utilizado, pois apresenta alta atividade catalítica e fotocatalítica aliada à alta estabilidade química (CHEN e MAO, 2007). Atualmente a eficiência de conversão de energia solar a hidrogênio pela decomposição da molécula da água com Dióxido de titânio ainda é baixa, principalmente por dois motivos: 1) rápida reação de recombinação do hidrogênio com o oxigênio formando água novamente; 2) incapacidade de utilizar a luz visível: O E_g do Dióxido de titânio é de cerca de 2,8 a 3,2 eV e, portanto, somente a luz UV pode ser utilizada para produção de hidrogênio. (CHEN e MAO, 2007) Como a luz UV representa apenas cerca de 5% da energia da radiação solar, enquanto a luz visível contribui com cerca de 45%, a incapacidade de utilizar a luz visível limita a eficiência da produção de hidrogênio solar por fotólise.

A produção de hidrogênio por fotólise no dióxido de titânio é realizada através de três etapas principais: (i) sob irradiação de luz, o dióxido de titânio absorve a luz com energia igual ou maior que a energia *band gap* e os elétrons são excitados da banda de valência para banda de condução. Conseqüentemente, são criados pares elétron/buraco. ii) o elétron fotoexcitado e buraco podem facilmente migrar para a superfície de Dióxido de titânio (iii) íons hidrogênio (H^+) são reduzidos em hidrogênio molecular pelos elétrons na banda de condução e OH^- oxidado em oxigênio (O_2) pelos buracos na banda de valência (CHEN e MAO, 2007) (HAMEED e GONDAL, 2004) (YAMAKATA, ISHIBASHI e ONISHI, 2003). Na Figura 2 abaixo está representado esquematicamente o processo da fotólise, sendo potencial medido em função do eletrodo padrão de hidrogênio (NHE) em pH= 0:

Figura 2- Esquema representando o processo referente à fotólise da água em nanopartículas de dióxido de titânio.



Fonte: (KUDO, 2003)

A fim de contornar o problema das altas taxas recombinação dos pares elétron-buraco, a literatura mostra trabalhos onde foram avaliadas a adição de agentes de sacrifício ou de doadores de elétrons, como metanol, etanol, glicerol e EDTA no meio aquoso. Os agentes de

sacrifício atuam doando elétrons para as nanopartículas auxiliando na separação dos pares elétron/buraco e aumentando a velocidade e a eficiência da fotólise. (CHEN e MAO, 2007) (ABE, SAYAMA, *et al.*, 2001) O efeito causado pela adição desses agentes foi de uma diminuição considerável na velocidade de recombinação devido ao preenchimento das lacunas fotogeradas com elétrons e aumento do número de elétrons disponíveis na superfície do fotocatalisador, favorecendo as reações de redução da água. Nada *et al.* estudaram qualitativamente os efeitos de diferentes agentes de sacrifício na produção de hidrogênio e foi verificado que entre o EDTA, o metanol, o etanol e o ácido láctico, o resultado apresentado foi que o EDTA apresentou maior eficiência na produção. (NADA, BARAKAT, *et al.*, 2005) Sadanandam estudou de forma quantitativa os diferentes tipos de agentes de sacrifício e identificou que o glicerol apresentou melhores eficiências na produção do hidrogênio devido à polaridade do agente, mostrando que quanto mais polar, maior a produção (SADANANDAM, KANNEKANTI e KUMARI, 2013). Nesse estudo o agente de sacrifício utilizado foi o etanol, devido à sua eficiência satisfatória, além de apresentar baixo custo e de não apresentar periculosidade tão grande quanto o metanol, que é um dos agentes mais escolhidos para a fotólise.

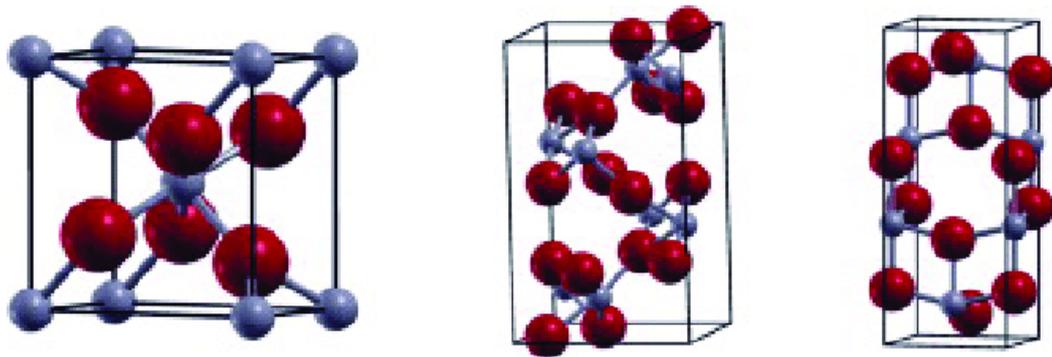
3.3 DIÓXIDO DE TITÂNIO

Entre os óxidos nanocristalinos o dióxido de titânio tem sido um dos mais estudados devido a ser um material de baixo custo, atóxico e versátil, sendo utilizado em diversos ramos da indústria. Um exemplo de aplicação é a utilização de dióxido de titânio como pigmento branco e como carga. A fase rutilo recebe destaque nesse ramo industrial visto que espalha a luz de maneira mais eficiente e é mais estável e durável que os pigmentos à base da fase anatásio. De acordo com a literatura a fase rutilo é a termodinamicamente mais estável, contudo, a fase anatásio apresenta maior condutividade e menor recombinação dos portadores de carga, por apresentar *band gap* indireto menor que o *band gap* direto sendo, portanto, mais utilizada para aplicação em reações superficiais. (XU, GAO, *et al.*, 2011)

O dióxido de titânio apresenta 3 fases polimórficas principais denominadas brookita, anatásio e rutilo, apresentadas na Figura 3 as células unitárias características destas três fases. Pode-se observar que tais fases são formadas por sítios octaédricos distorcidos de Ti e O com pequenas diferenças no empacotamento dos átomos, cujas são extremamente importantes e definem qual fase deve estar presente para se obter o resultado desejado quando o material for

aplicado. As fases anatásio e rutilo são mais comuns e estudadas, uma vez que são as mais sintetizadas em laboratório e com maior aplicação fotocatalítica. O dióxido de titânio absorve energia na região do ultravioleta, que representa apenas 5% da luz solar emitida. (LIU, LI, *et al.*, 2005)

Figura 3 – Da esquerda para a direita, as células unitárias do dióxido de titânio nas fases rutilo, brookita e anatásio (O = cinza; Ti = vermelho)



Fonte: (NASCIMENTO, NETO, *et al.*, 2018)

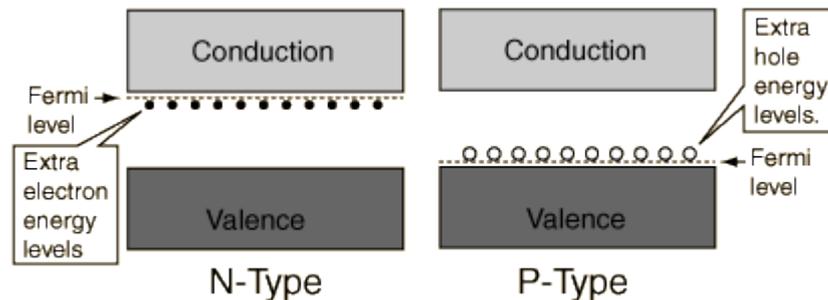
3.4 DOPAGEM

A dopagem é um processo importante para o controle seletivo de propriedades ópticas, fotoeletroquímicas e fotocatalíticas de um semicondutor. A dopagem pode ser explicada como a substituição de uma pequena quantidade de átomos da rede cristalina por um dopante, isto é, um átomo com características espaciais semelhantes. Usualmente, essa dopante contém um número de elétrons na camada de valência diferente do átomo original da rede causando a inserção de elétrons de condução ou buracos (falta de ligação) que pode ser compreendida como uma adição de níveis energéticos no *band gap* do semicondutor.

A adição de um dopante com número de elétrons de valência maior que o átomo original da rede cristalina é chamado de *tipo p*, enquanto que um dopante com número de elétrons de valência menor é chamado de *tipo n*. Nos casos dos dopantes do *tipo p* a falta de uma ligação gerada pela adição do dopante na rede cristalina permite o transporte de carga da banda de valência, isto é, um elétron adjacente ao buraco ocupa seu lugar e este deixa vago um espaço na banda onde estava, formando novamente um buraco. Já nos casos dos dopantes

do *tipo n* acontece o inverso, pois um elétron acaba restando e este consegue facilmente ser excitado para a BV. (WEST, 1985)

Figura 4 – Esquema dos dopantes do *tipo p* e do *tipo n*.



Fonte: (HyperPhysics, 2016)

Na Figura 4 acima está uma representação dos tipos de dopantes descritos anteriormente. Nos dopantes do *tipo n* a inserção dos níveis energéticos se dará mais próximo à banda de condução, enquanto que para os dopantes do *tipo p* a inserção ocorrerá próximo à banda de valência. Para reações fotocatalíticas a transferência de portadores de carga é tão importante quanto a captura deles, pois é necessário que ambos elétron e buraco capturados sejam transferidos para a superfície das nanopartículas. A dopagem deve estar centrada, principalmente, na região superficial do dióxido de titânio para que a transferência de cargas seja mais eficiente porque uma dopagem mais profunda pode facilitar a recombinação de elétrons/buracos ao invés de transferi-los para a superfície da nanopartícula. Ainda, deve se levar em consideração a quantidade ótima de dopante, visto que uma supersaturação de dopante vai acelerar o processo de recombinação de cargas.

Wu et al. estudaram os efeitos da dopagem de metais de transição como cromo, manganês e cobalto na atividade catalítica do dióxido de titânio através da oxidação fotocatalítica do ácido acético. Os íons cobre, manganês e ferro conseguiram capturar elétrons e buracos, enquanto que cromo, cobalto e níquel capturaram apenas um tipo de transportador de carga. (WU, MA, *et al.*, 2004) Iwasaki et al. reportaram que dopar dióxido de titânio com pequenas quantidades de íon cobalto melhora a resposta da degradação do formol não só na região ultravioleta, mas também no visível e as melhores respostas foram obtidas com a concentração de 0,03 mol% de cobalto e que a resposta fotocatalítica dependeu mais do estado de oxidação do cobalto que da área específica e da cristalinidade. (IWASAKI, HARA, *et al.*, 2000) Wu et al. (WU, LU e LI, 2005) investigaram também os efeitos da dopagem do cobalto e a maior atividade fotocatalítica foi obtida com 0.4 % (m/m) para radiações no

ultravioleta, identificando uma taxa de produção de hidrogênio supera as nanopartículas puras de dióxido de titânio por um fator de 10^2 . Sadanandam et al. investigaram os efeitos da dopagem de cobalto em diferentes concentrações utilizando solução aquosa de glicerol e identificou uma produção de $11.021 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ com 1% m/m de cobalto para soluções com 5% de glicerol. (SADANANDAM, KANNEKANTI e KUMARI, 2013).

4 METODOLOGIA

4.1 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO E DIÓXIDO DE TITÂNIO DOPADAS COM COBALTO PELO MÉTODO SOL-GEL

A síntese das nanopartículas foi realizada através do método Sol-gel. (BARBE, ARENDSE, *et al.*, 1997) Inicialmente foram pesados 15,0144 g do precursor isopropóxido de titânio (*Sigma Aldrich*). Foram adicionados 5,72 mL de ácido acético glacial (*Merck*), gota a gota, sob agitação vigorosa por 15 minutos. Esta mistura reacional será chamada de **mistura 1**. Em um béquer de 250 mL foram adicionados 80 mL de água destilada e a mistura 1 foi vertida lentamente neste béquer, mantendo-se agitação vigorosa por 1 hora, à temperatura ambiente. Essa mistura reacional será a **mistura 2**. Em seguida, foi adicionado 1 mL de ácido nítrico concentrado (*Merck*) à mistura 2, mantendo a agitação por aproximadamente 5 minutos. Essa mistura foi chamada de **mistura 3**, que foi levada ao banho-maria de silicone por 2 horas com agitação mecânica vigorosa e temperatura de $80 \pm 5^\circ\text{C}$. Um esquema simplificado da síntese está apresentado na Tabela 1:

Tabela 1 – Esquema da metodologia utilizada para a síntese das nanopartículas.

Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3	Etapa 4
Mistura 1: 15,0144 g precursor isopropóxido de titânio + 5,72 mL ácido acético glacial → agitação, 15 min	Mistura 2: 80 mL água destilada + mistura 1 → agitação, 1 h.	Mistura 3: + 1 mL HNO ₃ conc. → agitação, 5 min.	Banho-maria: agitação, 2 h, T= $80 \pm 5^\circ\text{C}$.

Ao final do intervalo de 2 horas, o conteúdo do béquer foi vertido num copo de Teflon e este foi disposto em um reator de aço inox que foi levado à estufa por 12 horas na temperatura de 200°C . Para a obtenção das nanopartículas dopadas com cobalto a única modificação foi a adição de diferentes concentrações de acetato de cobalto (*Sigma Aldrich*) na água da mistura 2. Os demais passos foram iguais à síntese já apresentada. As concentrações de acetato de cobalto pesadas foram preparadas com relação à massa de titânio presente inicialmente. Foram preparadas amostras com concentrações de 0,0035; 0,035; 0,35 e 0,95% (m/m) Co/Ti.

A lavagem das nanopartículas se iniciou com a remoção do sobrenadante remanescente da reação. Em seguida, foram adicionadas a água destilada e acetona ao sólido e então foi realizada a homogeneização. A mistura formada foi separada em tubos Falcon e

centrifugada por 10 minutos a 3000 s^{-1} . Após essa primeira lavagem, o sólido foi suspenso em acetona de lavagem e foi levado ao ultrassom de ponteira numa potência de 450 W por 30 ciclos de 2 segundos e o processo de centrifugação foi repetido. Ao final da lavagem, o sólido foi levado à estufa e permaneceu até secura total da amostra. Em seguida estas foram maceradas com auxílio de gral e pistilo até a obtenção de um pó fino. Na Tabela 2 estão apresentadas as demais etapas utilizadas:

Tabela 2 – Esquema das demais etapas utilizadas na síntese das nanopartículas.

Etapa 5	Etapa 6	Etapa 7	Etapa 8
Copo de Teflon + reator de aço inox Estufa: 12 h, T=200 °C.	Lavagem: Acetona + água Centrifugação: 10 min, 3000 s^{-1} .	Secagem: Estufa, T= 60°C.	Moagem: Amostras moídas → pó fino

4.2 TRATAMENTO TÉRMICO

Os materiais que passaram por algum tratamento térmico, foram previamente secos em estufa a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ e macerados. O tempo utilizada em todos os tratamentos foi de 3 horas, em temperaturas que variaram de $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $500\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4.3 CARACTERIZAÇÕES ÓPTICAS E ESTRUTURAIIS

Os espectros de absorção foram obtidas num espectrofotômetro Shimadzu UV-2450PC em modo de reflectância difusa. Difractogramas foram obtidos em um equipamento Panalytical X'pert Pro. Os dados foram obtidos com radiação $K\alpha$ de Cu, com comprimento de onda de $0,15418\text{ nm}$.

4.4 APLICAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS NA FOTÓLISE DA ÁGUA

As medidas fotocatalíticas foram realizadas em um reator fotoquímico de quartzo envolto por uma camisa de vidro. O reator utilizado era retangular e apresenta volume de 53 mL. As reações fotoquímicas foram realizadas com as amostras dopadas e não dopadas

calcinadas a 500 °C e para tal, foram pesadas 10 mg de dióxido de titânio foram suspensas em 10 mL de uma solução aquosa de etanol (*Vetec*) (20:80) a 25 °C. Antes de iniciar a fotólise, a solução foi desaerada borbulhando argônio por 45 min dentro do reator e depois tratada em um ciclo de vácuo/Ar de modo a remover os gases (N₂, O₂ e traços de outros gases) residuais. Foi utilizado como fonte de excitação um simulador solar da Oriel com potencia de 300 W com uma lâmpada de Xe-Hg. Os gases produzidos foram analisados em função do tempo de exposição a radiação luminosa na superfície do fotocatalisador. A cada intervalo de 30 minutos foi retirada uma alíquota de gás de 50 µL, através de um septo de borracha de silicone, e injetadas no cromatógrafo gasoso.

A quantificação do hidrogênio foi realizada por cromatografia em fase gasosa em um cromatógrafo Agilent 6820 GC equipado com um detector de condutividade térmica (TCD). Uma coluna empacotada (1,75m) recheada com Porapak-Q 80/100 foi utilizada para separar os produtos e o gás de arraste utilizado foi argônio.

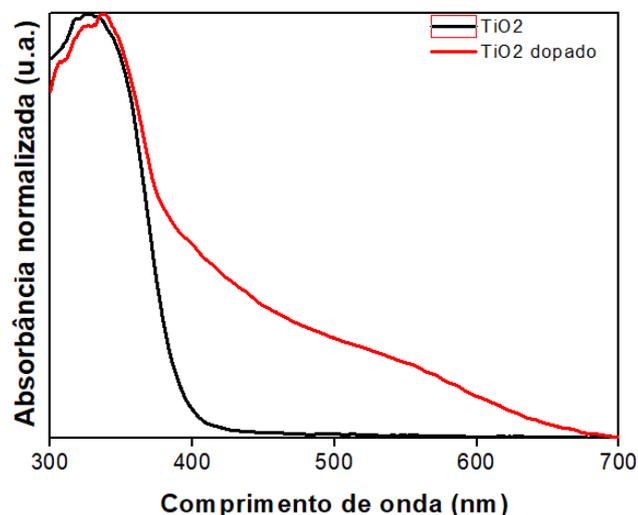
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA

Para se verificar se o cobalto utilizado na síntese foi inserido de maneira parcial ou total na matriz de dióxido de titânio, foram obtidos espectros de absorção do sobrenadante. Os resultados (não apresentados) indicaram que mesmo quando a maior concentração de precursor de cobalto foi utilizada na síntese, não foi observada a presença de espécies livres de cobalto no sobrenadante ao final da reação, sugerindo fortemente que todo cobalto utilizado foi inserido na matriz de dióxido de titânio.

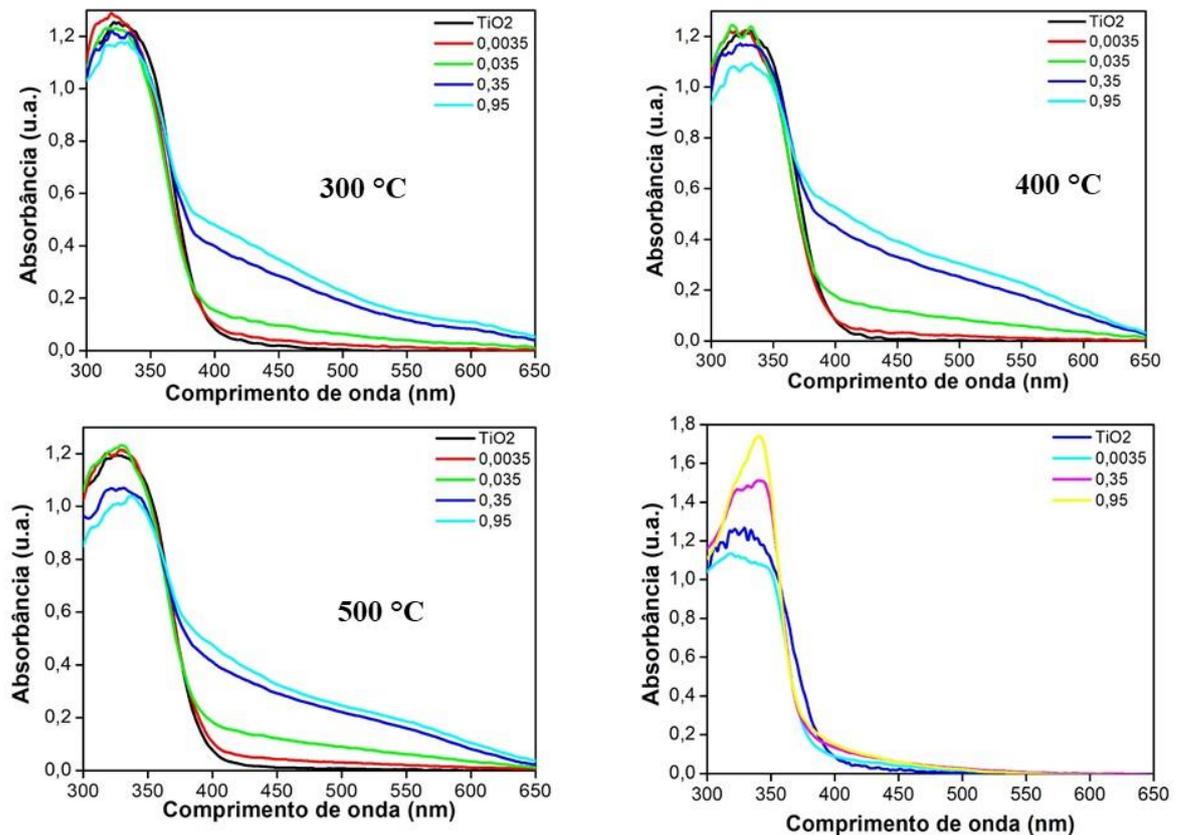
Trabalhos previamente descritos na literatura mostram que a inserção de dopantes na matriz de semicondutores pode resultar em mudanças significativas do seu espectro de absorção. Adicionalmente a espécie de cobalto tem absorções bastante distintas na região do visível. Portanto a técnica de espectroscopia de absorção no UV-Visível fornece dados importantes sobre processos de dopagem. Na Figura 5 é apresentado o espectro de absorção da amostra de dióxido de titânio puro (curva em preto), que apresenta borda de absorção em cerca de 400 nm e corresponde a um *band gap* de ca. de 3,1 eV. Ainda na Figura 5, a curva em vermelho representa o espectro de absorção do dióxido de titânio dopado com cobalto apresenta um largo ombro que se estende até ca. 700 nm e resulta da inserção de átomos de cobalto. Portanto, estas análises mostram claramente a inserção de átomos de cobalto na matriz do dióxido de titânio e uma redução significativa do *band gap* devido a este processo de dopagem.

Figura 5– Espectro de absorção na região do UV-Vis das amostras de dióxido de titânio puro e dióxido de titânio dopado com cobalto.



A Figura 6 mostra os espectros de absorção das amostras dopadas com diferentes concentrações de cobalto (0,0035%, 0,035%, 0,35% e 0,95% (m/m) Co/Ti e da amostra de Dióxido de titânio puro. Após tratamento térmico a amostra não-dopada permaneceu com coloração branca, enquanto as amostras dopadas apresentaram coloração verde amarelada e se intensificava à medida que aumentava a concentração de dopante. Abaixo seguem os gráficos de absorção obtidos para as calcinações em 300, 400 e 500 °C para as diferentes concentrações de dopantes.

Figura 6 – Espectros da absorção das amostras de dióxido de titânio puro e dióxido de titânio dopados com cobalto sem tratamento térmico e tratados termicamente a 300, 400 e 500 °C.



É possível se observar um aumento da absorbância após tratamento térmico, provavelmente devido a remoção de matéria orgânica e cristalização do material. Observa-se ainda que a temperatura do tratamento térmico não tem efeito sobre as bandas de absorção características da presença de dopante. Contudo a intensidade deste modo de absorção aumenta com o aumento da concentração de dopante. Adicionalmente não é observado um deslocamento da borda de absorção do dióxido de titânio em ca de 400 nm. Os espectros de UV-Vis mostram que a dopagem foi efetiva e dessa forma, a inserção de níveis energéticos no

band gap do dióxido de titânio diminuiu a energia necessária para que ocorresse absorção da radiação eletromagnética. Na fase anatásio o Ti^{+4} é circundado por seis átomos de oxigênio em uma coordenação octaédrica, formando octaedros de TiO_6 . Quando o Co^{+2} substitui o Ti^{+4} , ele se liga a seis átomos de oxigênio. De acordo com a teoria do campo cristalino, os elétrons no orbital d do Co^{+2} sofrerão repulsão pelos elétrons dos seis átomos de oxigênio circundantes. Isso resulta na divisão deste orbital do Co^{+2} , podendo se atribuir a absorção entre 400 e 505 nm à uma transição de $4\text{T}1\text{g} \rightarrow 4\text{T}1\text{g} (\text{P})$ e a de 610 nm devido a $4\text{T}1\text{g} \rightarrow 4\text{A}2\text{g}$. A sobreposição destas transições resulta neste largo modo de absorção devido a dopagem. (JIANG, XIANG, *et al.*, 2015) (CHOUDHURY e CHOUDHURY, 2012).

Este resultado corrobora com a literatura que mostra que a inserção do dopante de cobalto resulta em uma diminuição significativa do *band gap* e adicionalmente a uma melhora na atividade fotocatalítica do material quando comparado a dióxido de titânio puro (JIANG, XIANG, *et al.*, 2015).

5.2 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

É proposto neste trabalho, com base na literatura, que o cobalto está sendo inserido na matriz de dióxido de titânio por um mecanismo substitucional, portanto na formação da rede de dióxido de titânio durante a síntese, um átomo de cobalto passa a ocupar uma posição que seria equivalente a um titânio. Portanto um íon de cobalto ocupa em um sítio octaédrico na estrutura, uma vez que tanto a estrutura do dióxido de titânio anatásio quanto a do dióxido de titânio rutilo é organizada com o titânio ligado ao oxigênio em sítios octaédricos. Dessa forma, a presença de íons de cobalto no dióxido de titânio, promoveriam mudanças em sua estrutura, uma vez que os mesmos não apresentam a mesma valência nem o mesmo raio. Para um Ti^{+4} em coordenação octaédrica (Oh) verifica-se um raio teórico de 74,5 pm, enquanto que para o Co^{+2} (Oh), espécie utilizada na síntese, um raio de 88,5 pm. De acordo com a lei de Vegard, a dopagem de um átomo com diferente raio iônico pode promover mudanças no volume e conseqüentemente nas dimensões da célula unitária da estrutura dopada. Para um dopante com raio maior que da espécie substituída, é esperado um aumento desse volume, podendo esse aumento ser proporcional ao nível de dopagem. Analisando os difratogramas das amostras contendo diferentes concentrações de cobalto e tratadas termicamente por 3 horas a 300°C, 400°C e 500°C são observados máximos de difração correspondentes às fases anatásio com máximo mais intenso centrado em 25,30° (CIF # 20- 2243), não sendo

observado o pico característico da fase rutilo (que seria observado em $27,45^\circ$ (CIF # 34-372)). Ainda, é possível observar os planos característicos da fase anatásio em $2\theta = 25,5^\circ$ (101), $2\theta = 38,0^\circ$ (004) e $2\theta = 48,0^\circ$ (200). Os difratogramas não apresentam pico correspondente à compostos de cobalto ou cobalto metálico, e dessa forma pode-se afirmar que os íons do dopante foram uniformemente e homogeneamente dispersados na rede cristalina do dióxido de titânio (SADANANDAM, KANNEKANTI e KUMARI, 2013) (JIANG, XIANG, *et al.*, 2015). Corroborando com os resultados obtidos pelas análises de UV-Vis, os difratogramas apresentados nas Figuras 7, 8 e 9 mostram que não houve transição de fase mesmo com a presença de cobalto nas concentrações nas temperaturas inferiores a 500°C .

Figura 7- Difratogramas das amostras de dióxido de titânio dopado com cobalto e tratado termicamente a 300°C .

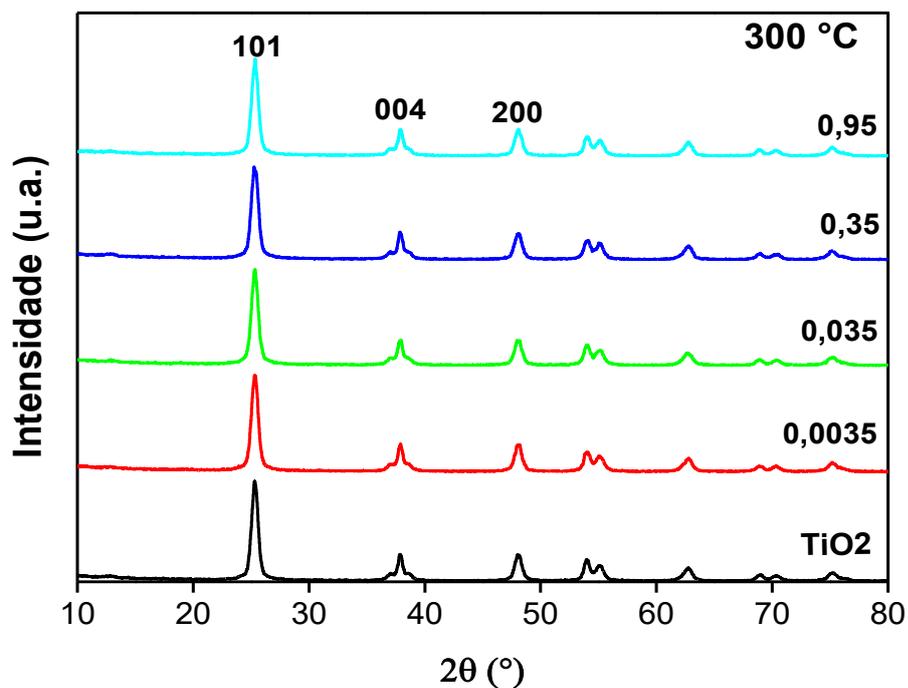


Figura 8 – Difratogramas das amostras de dióxido de titânio dopado com cobalto e tratadas termicamente a 400 °C.

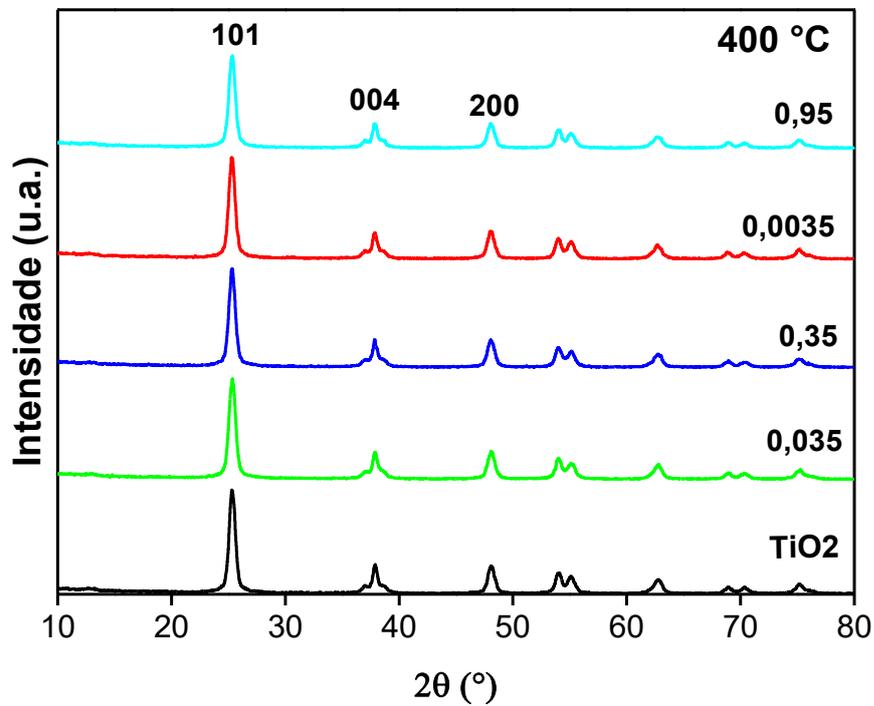
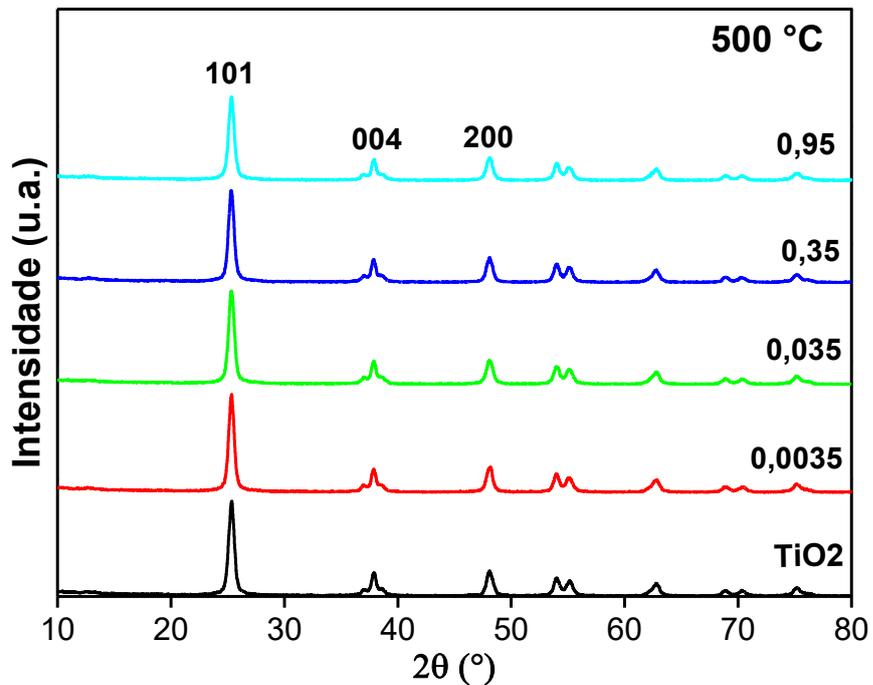


Figura 9 – Difratogramas das amostras de dióxido de titânio dopado com cobalto e tratadas termicamente a 500 °C.



O tamanho dos cristallitos em cada amostra foi calculado através da largura meia altura (FWHM) utilizando a equação de Scherrer através do plano (101). Todas as amostras foram

preparadas na faixa nano, de 13,10 a 16,13 nm, e as amostras dopadas apresentaram tamanho menor ou igual do que as amostras de Dióxido de titânio puro (KHAN e CAO, 2013). A equação de Scherrer está representada abaixo:

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3)$$

Onde k é o coeficiente de forma do ponto da rede recíproca (0,94), λ é o comprimento de onda da radiação utilizada, β é a largura a meia altura do pico (FWHM) e θ é o ângulo de difração. Os resultados estão apresentados na Tabela 3:

Tabela 3 – Tamanho médio de cristalito calculado através da equação de Scherrer.

Amostra	D _{300°C} (nm)	D _{400°C} (nm)	D _{500°C} (nm)
Dióxido de titânio puro	13,45	13,80	15,97
0,0035	13,68	14,13	16,13
0,035	13,53	13,57	15,58
0,35	13,10	13,87	16,05
0,95	13,41	13,82	15,86

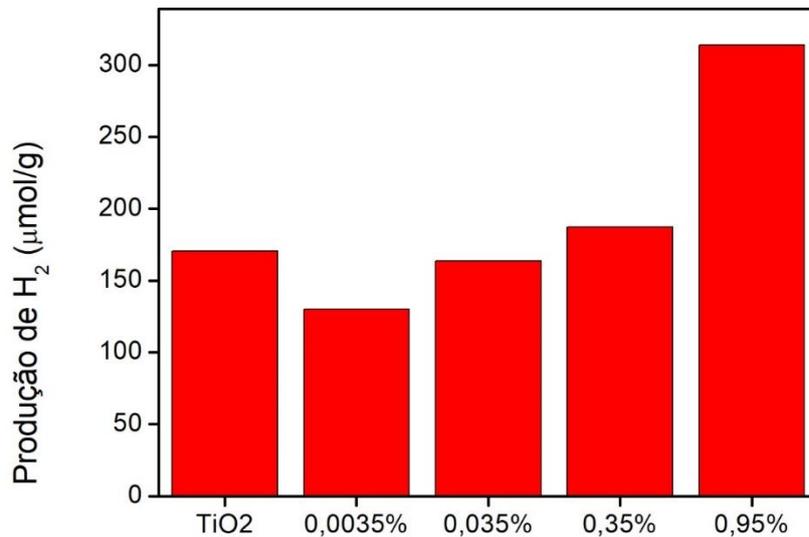
Se observa um aumento do tamanho dos cristalitos com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Este resultado pode ser explicado pelo fato do aumento da temperatura fornece energia para as partículas se rearranjarem dentro do material de partida e formar configurações de menor energia.

5.3 PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

O mecanismo fotocatalítico da água no dióxido de titânio é dividido em três etapas: (1) absorção de fótons ($\lambda \geq$ energia *band gap*) e geração de pares de elétrons/buracos; (2) separação e migração de elétron ou buraco do bulk para a superfície (ou recombinação de pares de elétrons-buraco em o material a granel); (3) foto-redução (H^+ para H_2) e foto-oxidação reações (H_2O para O_2) na superfície. A atividade de um fotocatalisador é fortemente governada pela cinética destas três etapas. A taxa de produção de hidrogênio do dióxido de titânio é proporcional à quantidade de elétrons foto-excitados na interface água / dióxido de titânio. No presente trabalho, foi avaliada a produção de hidrogênio em uma solução etanol:água (20:80) das nanopartículas tratadas termicamente a 500°C. A partir das medidas

realizadas num intervalo de 30 minutos por 150 minutos totais, na Figura 10 estão apresentadas as médias obtidas para cada nanopartícula analisada:

Figura 10 – Média da produção de hidrogênio das nanopartículas de dióxido de titânio tratadas termicamente a 500°C.



Analisando os resultados obtidos, pode-se afirmar que a maior atividade fotocatalítica das amostras dopadas foi observada na amostra com 0,95% (m/m) de Co/Ti, apresentando uma produção de 314 µmol/g.h enquanto que a amostra pura obteve 170 µmol/g.h, significando um aumento de aproximadamente 84% na produção de hidrogênio através da fotólise da água. Esse fato pode ser explicado devido à dispersão mais eficiente das partículas de cobalto sobre o catalisador. Se observou que tanto maior absorção da luz quanto menor recombinação dos pares elétrons/buracos são satisfeitas. Porém, se observou uma queda na produção de hidrogênio nas amostras dopadas nas concentrações de 0,0035% e 0,035% (m/m) com relação à amostra pura. Uma sugestão para explicar essa queda pode ser devido ao aumento de recombinação dos pares de elétrons/buracos fotogerados impedindo que estes alcancem a superfície. Para concentrações maiores o aumento da produção de elétrons/buracos supera os processos de recombinação, elevando a produção de hidrogênio em comparação com a amostra pura. (SADANANDAM, KANNEKANTI e KUMARI, 2013)

5.4 AVALIAÇÃO DOS CUSTOS

A produção de energia renovável e “limpa” é um objeto muito importante a ser estudado, pois atualmente ela ainda não se mostra viável, mas já existem projeções mostrando que as pesquisas estão caminhando para isto. O etanol é um combustível que pode ser obtido de fonte renovável, mas como os demais combustíveis usados atualmente têm causado grandes discussões sobre os aspectos ambientais, devido às emissões de gases poluentes e seus efeitos no meio ambiente. Um ponto positivo sobre o etanol aparece numa pesquisa realizada pela Embrapa (2012) pois com a utilização de etanol combustível em substituição da gasolina ocorre uma redução de 73% das emissões de dióxido de carbono da atmosfera.

Apesar da grande melhora em termos da diminuição da emissão de dióxido de carbono na atmosfera, ainda é preocupante utilizar combustível que emita gás carbônico, pois esses contribuem com o aquecimento global. Nesse cenário, o hidrogênio surge como um combustível promissor para o futuro por eliminar os problemas relacionados aos combustíveis fósseis. (KOTAY e DAS, 2008) Ele pode ser aplicado como fonte de energia elétrica, o hidrogênio é utilizado em células a combustível, e como combustível para os meios de transporte, sendo usado em células a combustível ou motores de combustão interna.

Dessa maneira, seria possível diminuir a dependência do petróleo e a eliminação das emissões de carbono no setor dos transportes. A reação de queima libera energia que será utilizada para a movimentação de um automóvel, um avião, ou como eletricidade de uma residência. A combustão dos combustíveis que apresentam carbono em sua constituição, como é o caso dos combustíveis fósseis, é mostrada de modo simplificado na Equação 4.



Já na Equação 5 é mostrada a reação de combustão do hidrogênio.



Um ponto importante a ser observado das equações citadas acima é o resíduo gerado por cada combustão e assim, mais uma vez o hidrogênio aparece como um combustível promissor frente aos combustíveis fósseis. Quanto maior a quantidade de energia liberada por um combustível pela mesma massa, mais eficiente ele pode ser considerado, pois oferece mais energia para ser convertida em energia mecânica. A Tabela 4 compara o calor liberado durante a combustão de diversos combustíveis.

Tabela 4 - Comparação do calor liberado durante a combustão de diversos combustíveis

Combustível	Calor liberado (kJ/g)
Hidrogênio	141,9
Metano	55,5
Propano	50,4
Gasolina	40,5
Diesel	44,8
Metanol	20,0

Fonte: (SANTOS, 2005)

O calor liberado pela combustão do hidrogênio por unidade de massa é maior que o de qualquer outro combustível ($141,9 \text{ kJ.g}^{-1}$), ou seja, um carro movido a hidrogênio tem uma maior potência do que os carros movidos a combustíveis fósseis. (SILVA, 2016)

A fim de analisar a viabilidade da obtenção de hidrogênio através da fotólise foram calculados os custos para mensurar a produção em escala laboratorial. Foram levados em consideração os custos relacionados aos reagentes utilizados, mas foram considerados os custos relacionados ao consumo de energia elétrica e os equipamentos utilizados, como micropipetadores e vidrarias. Os dados utilizados para estimar o custo da produção de hidrogênio estão apresentados abaixo:

Tabela 5 – Dados utilizados para estimar o custo da produção de hidrogênio em escala laboratorial.

Variáveis	Custo (R\$)
Nanopartículas de dióxido de titânio dopadas 0,95% (m/m)	0,010
Etanol absoluto anidro	0,120
Argônio	0,003

Estes valores foram estimados para a produção de 10 mg da nanopartícula (massa utilizada na fotólise), para 2 mL de etanol anidro (10 mL de solução aquosa alcoólica 20:80 (v/v)) e 43 mL de volume morto ocupados por Ar. Foi observado que as nanopartículas nessa condição produziram $3,22 \mu\text{mol}$ de hidrogênio e dessa forma, o custo aproximado foi de R\$ $0,04/\mu\text{mol}$ de hidrogênio, isto é, R\$ 40000/mol. É importante ressaltar, que embora não tenha sido avaliado o tempo de vida útil do fotocatalisador, deve-se levar em conta que apenas o etanol representa um custo variável, pois ele acaba sendo consumido com o tempo, enquanto que o Ar e as nanopartículas continuam no sistema. Este valor não foi comparado diretamente com os custos para a produção em larga escala industrial, visto que essa comparação não seria coerente e não traria resultados conclusivos para a obtenção do produto através desse método.

Trazendo para dados mais realistas, a *National Renewable Energy Laboratory* (NREL) estima que o preço do hidrogênio combustível caia de R\$ 37,40 para R\$ 29,92 por quilo entre 2020-2025. Essa queda significa que um carro operando com um galão (3,785 L) de gasolina que custa R\$ 13,10 apresenta um custo de R\$ 0,30/km, enquanto que um carro que opera com hidrogênio com custo de R\$ 29,92/kg apresenta um custo de R\$ 0,28/km. Ainda, deve-se ressaltar que como apresentado na Tabela 4 a energia liberada pela combustão de hidrogênio é muito maior em comparação à gasolina e dessa forma, automóveis movidos à hidrogênio são muito mais eficientes. ((NREL), 2015)

5.5 IMPACTO DOS RESULTADOS NA PRODUTIVIDADE E/OU TECNOLOGIA

Este trabalho é parte de um esforço mundial em encontrar um semicondutor que possibilite a produção de hidrogênio através da quebra da molécula de água, utilizando somente a luz solar como fonte de energia para promover a reação. O foco principal foi inserir pequenas quantidades de um íon metálico, com a expectativa que sua interação com a rede de dióxido de titânio pudesse gerar um material com alta atividade fotocatalítica. Os resultados corroboram com a literatura e embora este estudo não tenha trazido dados novos que vão contribuir imediatamente para o avanço da área, ele vem a somar na disseminação do conhecimento na área de energia renovável e produção de hidrogênio por rotas limpas e renováveis. Adicionalmente vem contribuir para a formação de recursos humanos nesta área, que no Brasil ainda carece de muito investimento e conscientização da sociedade.

6 CONCLUSÃO

As nanopartículas de dióxido de titânio se mostraram como boas catalisadoras no processo de fotólise da água. A síntese das nanopartículas de dióxido de titânio puras e dopadas com cobalto a partir do método sol-gel foi de simples execução. O tratamento térmico realizado foi crucial para a dopagem, pois a partir da análise dos resultados ópticos obtidos se evidenciou a formação das nanopartículas dopadas após esse tratamento. A atividade fotocatalítica das amostras obtidas pela última temperatura foi avaliada através da fotólise de uma solução aquosa de etanol (20:80 (v/v)), e as nanopartículas não dopadas apresentaram uma produção de 170 $\mu\text{mol/g.h}$ de hidrogênio enquanto que as nanopartículas dopadas na concentração de 0,95% (m/m) de [Co/Ti] apresentaram 314 $\mu\text{mol/g.h}$, representando um aumento de 84% na produção de hidrogênio. Quanto a viabilidade do projeto, ele não se mostrou viável economicamente analisando apenas os custos numa escala laboratorial porque o custo da produção foi estimado em R\$ 40000/mol de hidrogênio. A inserção de cobalto na rede cristalina não resultou em um aumento significativo no custo total da síntese da nanopartícula, mas representa um resultado relevante na produção do hidrogênio. Mesmo assim não é viável a utilização das nanopartículas dopadas com cobalto na obtenção de hidrogênio por fotólise. Estudos sobre o dopante e o agente de sacrifício devem ser realizados a fim de verificar e desta forma, otimizar o processo a fim de torna-lo mais próximo da viabilidade econômica. Independentemente do resultado encontrado, as pesquisas relacionadas às fontes de energia renováveis e “limpas” e o incentivo ao uso de combustíveis, como o hidrogênio, devem continuar, a fim de se encontrar uma maneira de consumo energético mais consciente e que impacte menos o meio ambiente,

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

(NREL), N. R. E. L. **https://www.nrel.gov/hydrogen/news.html?year=2015**, 2015. Acesso em: 23 junho 2019.

ABE, R. et al. A New Type of Water Splitting System Composed of Two Different TiO₂ Photocatalysts (Anatase and Rutile) and IO₃⁻/I⁻ Shuttle Redox Mediator. **Chem. Phys. Lett.**, n. 344, 2001.

ALBONETTI, S.; PERATHONER, S.; QUADRELLI, E. A. **Horizons in Sustainable Industrial Chemistry and Catalysis**. [S.l.]: [s.n.], v. 178, 2019.

BARBE, C. J. et al. Nanocrystalline Titanium Oxide Electrodes for Photovoltaic Applications. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 80, p. 3157–3171, 1997.

BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. Sol–gel science: the physics and chemistry of sol–gel processing. **Academic Press: San Diego**, 1990.

CHEN, X.; MAO, S. S. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. **Chem. Rev.**, n. 2891-2959, 2007.

CHOUDHURY, B.; CHOUDHURY, A. Luminescence characteristics of cobalt doped TiO₂ nanoparticles. **J. Lumin.**, v. 132, p. 178-184, 2012.

EWAN, B. C. R.; ALLEN, R. W. K. A figure of merit assessment of the routes to hydrogen. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 30, n. 8, p. 809-819, 2005.

FERMIN, D. J.; PONOMAREV, E. A.; PETER, L. M. A kinetic study of CdS photocorrosion by intensity modulated photocurrent and photoelectrochemical impedance spectroscopy. **J. Electroanal. Chem.**, n. 192, 1999.

HAMEED, A.; GONDAL, M. A. Laser induced photocatalytic generation of hydrogen and oxygen over NiO and TiO₂. **J. Mol. Catal. A**, n. 109, 2004.

HYPERPHYSICS, 2016. Disponível em: <<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/Solids/dope.html>>. Acesso em: 23 junho 2019.

IWASAKI, M. et al. Cobalt Ion-Doped TiO₂ Photocatalyst Response to Visible Light. **J. Colloid Interf. Sci.**, v. 224, p. 202-204, 2000.

JIANG, P. et al. Effect of cobalt doping on the electronic, optical and photocatalytic properties of TiO₂. **Solid State Sci.**, v. 46, p. 27-32, 2015.

KHAN, M.; CAO, W. Cationic (V, Y)-codoped TiO₂ with enhanced visible light induced photocatalytic activity: A combined experimental and theoretical study. **J. Appl. Phys.**, 114, 2013.

- KOTAY, S. M.; DAS, D. Biohydrogen as a renewable energy resource: prospects and potentials.. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 33, p. 258-263, 2008.
- KUDO, A. Photocatalyst Materials for Water Splitting. **Catal. Surv. Asia**, n. 31, 2003.
- LIU, Y. et al. Preparation and Properties of Nanostructure Anatase TiO₂ Monoliths Using 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate Room-Temperature Ionic Liquids as Template Solvents. **Cryst. Growth Des.**, v. 5, p. 1643-1649, 2005.
- LIVAGE J., S. C. Sol-gel chemistry. **Journal of Non-Crystalline Solids**, n. 11-19, 1992.
- NADA, A. A. et al. Effect of Annealing Temperature on the Hydrogen Production of TiO₂ Nanotube Arrays in a Two-Compartment Photoelectrochemical Cell. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 30, p. 687, 2005.
- NAGPAL, V. J.; , D. R. M.; RIFFLE, J. S. In Situ Steric Stabilization of Titanium Dioxide Particles Synthesized by a Sol–Gel Process. **Colloids Surf.**, n. 25-31, 1994.
- NASCIMENTO, R. F. et al. **Processos oxidativos avançados Fundamentos e aplicações em matrizes ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2018. ISBN 978-85-7485-308-6.
- OHKO, Y. et al. Preparation of Monodisperse ZnS Nanoparticles by Size Selective Photocorrosion. **Chem. Lett.**, n. 663-664, 1999.
- RIZZATO, A. P. Vidros a base de Fluoretos de Metais Pesados e de Borossicatos recobertos com camadas delgadas de SnO₂ e ZrO₂., Araraquara, 1999.
- SADANANDAM, G.; KANNEKANTI, L.; KUMARI, V. D. Cobalt doped TiO₂: A stable and efficient photocatalyst for continuous hydrogen production from glycerol: Water mixtures under solar light irradiation. **Int. J. Hydrogen Energy**, 2013. 9655-9664.
- SANCHEZ, C. et al. Design of Hybrid OrganicInorganic Nanocomposites Synthesized Via Sol-Gel Chemistry. **Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 1, p. 143-158, 2000.
- SANTOS, F. M. . S. F. A. O combustível “hidrogénio”. **Rev. Educ., Ciênc. Tecnol.**, 2005.
- SILVA, I. A. Hydrogen: Future Fuel. **Ensaio Cienc., Cienc. Biol. Agrar. Saúde**, v. 20, n. 2, p. 122-126, 2016.
- TARASOV, B. P.; LOTOTSKII, M. V. Hydrogen energetics: Past, present, prospects. **Russ. J. Gen. Chem.**, v. 77, n. 4, p. 660-675, 2007.
- WEST, A. R. **Solid State Chemistry and its Applications**. [S.l.]: John Wiley , 1985.
- WU, X. S. et al. Photocatalytic redox activity of doped nanocrystalline TiO₂. **Wuli Huaxue Xuebao**, v. 20, n. 138, 2004.
- WU, Y. Q.; LU, G. X.; LI, S. B. Photoelectrochemical performance of CoO-loaded TiO₂ photocatalysts for hydrogen generation from wate. **Acta Chim. Sin.**, v. 63, p. 671, 2005.

XU, M. et al. Photocatalytic activity of bulk TiO₂ anatase and rutile single crystals using infrared absorption spectroscopy. **Phys. Rev. Lett.**, v. 106, n. 138302, 2011.

XU, Q.; GIESELMANN, M. J.; ANDERSON, M. A. The Colloid Chemistry of Ceramic Membranes. **Polym. Mater. Sci. Eng.**, n. 889–893, 1989.

YAMAKATA, A.; ISHIBASHI, T. A.; ONISHI, H. Effects of Water Addition on the Methanol Oxidation on Pt/TiO₂ Photocatalyst Studied by Time-Resolved Infrared Absorption Spectroscopy. **J. Mol. Catal. A**, n. 85, 2003.