



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

TUANY NASCIMENTO DOS SANTOS TRINDADE

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DO TIPO
 $\text{Cd}_{(1-x)}\text{SnO}_2/(\text{CdS})_x$ E APLICAÇÃO NA GERAÇÃO
FOTOCATALÍTICA DE HIDROGÊNIO SOB AÇÃO DE LUZ
VISÍVEL**

Salvador

2017

TUANY NASCIMENTO DOS SANTOS TRINDADE

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DO TIPO
 $\text{Cd}_{(1-x)}\text{SnO}_2/(\text{CdS})_x$ E APLICAÇÃO NA GERAÇÃO
FOTOCATALÍTICA DE HIDROGÊNIO SOB AÇÃO DE LUZ
VISÍVEL**

Dissertação de Mestrado a ser apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química, para obtenção do Título de Mestre em Química Inorgânica.

Orientadora: Profa. Dra. Luciana Almeida Silva

Salvador

2017

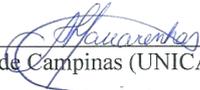
TERMO DE APROVAÇÃO

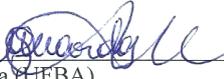
TUANY NASCIMENTO DOS SANTOS TRINDADE

“Síntese e caracterização de compósitos do tipo $Cd_{(1-x)}SnO_2/(CdS)_x$ e aplicação na geração fotocatalítica de hidrogênio sob ação de luz visível”

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química, Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Prof.^a. Dr.^a. Luciana Almeida da Silva 
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Artur José Santos Mascarenhas 
Doutorado em Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)
Universidade Federal da Bahia

Prof.^a. Dr.^a. Marluce Oliveira da Guarda Souza 
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade do Estado da Bahia

Salvador, 10 de abril de 2017.

Modelo de ficha catalográfica fornecido pelo Sistema Universitário de Bibliotecas da UFBA para ser confeccionada pelo autor

Trindade, Tuany Nascimento dos Santos
Síntese e caracterização de compósitos do tipo Cd(1-X)SnO₂/(CdS)X e aplicação na geração fotocatalítica de hidrogênio sob ação de luz visível / Tuany Nascimento dos Santos Trindade. - Salvador, 2017.
84 f. : il

Orientadora: Luciana Almeida Silva.
Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-graduação em Química) -- Universidade Federal da Bahia, Universidade Federal da Bahia, 2017.

1. Hidrogênio. 2. Compósitos. 3. Sulfeto de cádmio. 4. Óxido de estanho. 5. Luz visível. I. Silva, Luciana Almeida. II. Título.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me iluminar e me fortalecer em todos os momentos da minha vida.

Aos meus pais por me ensinarem a importância do conhecimento e por me apoiarem sempre.

Ao meu marido Elissandro por estar sempre ao meu lado, me incentivando e me apoiando, sendo um grande companheiro.

À minha professora e orientadora Dr^a Luciana Almeida da Silva pela paciência, pela compreensão, pelo aprendizado e pela orientação em todos os momentos.

A todos os professores das disciplinas cursadas durante toda minha vida acadêmica pela amizade e pelos valiosos conhecimentos adquiridos, principalmente a prof Dr^a Bárbara Moreira que me orientou na graduação e muito me ensinou.

Aos professores, funcionários e amigos do LPQ, Paula, Cristiane, Dalila, Leila, Larissa, Klebson, Grazi, Nina, Milena, Marcela e Eliane que compartilharam conhecimentos e me incentivaram em inúmeros momentos de dificuldades em minha jornada.

Aos professores Dr. Artur e Dr^a Heloysa pela disponibilidade do LABCAT.

À FAPESB e à UFBA, pelo apoio financeiro e investimento em minha qualificação profissional.

RESUMO

O hidrogênio tem sido considerado o vetor energético do futuro por causa da sua disponibilidade e da sua flexibilidade de produção e uso. Uma alternativa promissora e interessante é a geração de hidrogênio a partir da reação de reforma fotocatalítica de uma solução aquosa de glicerol, na presença de um semicondutor sob ação de luz solar. Para um melhor aproveitamento da energia solar disponível, foram sintetizados compósitos do tipo $\text{Cd}_{(1-x)}\text{SnO}_2/(\text{CdS})_x$, pelo método Pechini seguido de troca iônica e tratamento térmico em atmosfera de nitrogênio, capazes de absorver luz visível e conduzir a reação de decomposição de soluções aquosas de glicerol em hidrogênio. Os materiais obtidos em cada etapa de síntese foram caracterizados empregando diferentes técnicas (DRX, Raman, DRS, EDX e MEV). Deste modo, foi possível investigar a influência da temperatura de calcinação na etapa da troca iônica, bem como a influência do teor de cádmio na formação de óxidos $\text{CdSnO}_{(2-\delta)}$ (DT6TN1 e DT6TN3), e de compósitos $\text{CdSnO}_{(2-\delta)}/\text{CdS}_{\text{hex}}$ (DT6TN5); $\text{CdSnO}_{(2-\delta)}/\text{CdO}/\text{CdS}_{\text{hex}}$ (DT6TN7); e $\text{SnO}_2/\text{CdO}/\text{CdS}_{\text{hex}}$ (DT6TN9). As atividades fotocatalíticas desses compósitos na geração de hidrogênio foram avaliadas, tendo a amostra calcinada a 600 °C e com igual teor de Cd e Sn no gel precursor ($\text{CdSnO}_{(2-\delta)}/\text{CdS}_{\text{hex}}$) a melhor taxa média de produção de hidrogênio, cerca de 290 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$. Esse valor é próximo ao da taxa obtida com CdS comercial, com vantagem em relação a este por possuir uma menor quantidade de cádmio, sendo assim menos tóxica. Deste modo, foram obtidos compósitos $\text{Cd}_{(1-x)}\text{SnO}_2/(\text{CdS})_x$ que absorvem luz visível com potencial emprego na geração de hidrogênio a partir da reforma fotocatalítica de soluções aquosas de glicerol.

Palavras Chave: Hidrogênio, compósitos, sulfeto de cádmio, óxido de estanho, luz visível, glicerol.

ABSTRACT

The hydrogen has been considered the energetic vector of the future because of its availability and its flexibility of production and use. A promising and interesting alternative is the generation of hydrogen from the photocatalytic reforming reaction of a glycerol aqueous solution in the presence of a semiconductor under sunlight irradiation. To fully harvest solar energy, composites type $\text{Cd}_{(1-x)}\text{SnO}_2/(\text{CdS})_x$ were synthesized by Pechini method followed by ion exchange and heat treatment in nitrogen atmosphere. These composites have demonstrated able to absorb visible light and lead the photocatalytic reforming reaction of glycerol aqueous solution to produce hydrogen. The materials obtained in each step of the synthesis were characterized using different techniques (XRD, Raman, DRS, EDX and SEM). It was possible to investigate the influence of the calcination temperature in the ion exchange step, as well as the cadmium content in the formation of oxides: $\text{CdSnO}_{(2-\delta)}$ (DT6TN1 and DT6TN3), and of composites $\text{CdSnO}_{(2-\delta)}/\text{CdS}_{\text{hex}}$ (DT6TN5); $\text{CdSnO}_{(2-\delta)}/\text{CdO}/\text{CdS}_{\text{hex}}$ (DT6TN7); and $\text{SnO}_2/\text{CdO}/\text{CdS}_{\text{hex}}$ (DT6TN9). The composite obtained when calcined at 600 °C and with the same Cd and Sn content in the precursor gel ($\text{CdSnO}_{(2-\delta)}/\text{CdS}_{\text{hex}}$) has demonstrated the best photocatalytic activity in hydrogen production, around $290 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$. This value is very close to the obtained with commercial CdS, but with a great advantage, it has a lower content of cadmium, being less toxic. In this way, composites $\text{Cd}_{(1-x)}\text{SnO}_2/(\text{CdS})_x$ were produced that absorb visible light with potential use in the generation of hydrogen from the photocatalytic reforming of aqueous solutions of glycerol.

Keywords: Hydrogen, composites, cadmium sulfide, tin oxide, visible light, glycerol.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Energia dos níveis energéticos em função da distância interatômica [18]... 21	21
Figura 2 - Estruturas de bandas eletrônicas possíveis de serem encontradas em sólidos a 0 K. (a) materiais isolantes com espaçamento entre bandas relativamente grande. (b e c) metais. (d) semicondutores com espaçamento entre bandas relativamente estreito..... 22	22
Figura 3- Representação esquemática das etapas preliminares do mecanismo fotoeletroquímico em fotocatalise heterogênea [4]. 23	23
Figura 4 - Representação esquemática da decomposição fotocatalítica da água sobre uma partícula de semicondutor associada à nanopartícula de um metal [4]..... 25	25
Figura 5 - Esquema de uma célula foto-eletroquímica [3]. 27	27
Figura 6 - Uma ilustração esquemática da formação de glicerol no processo de transesterificação..... 28	28
Figura 7 - Estrutura química do glicerol [25]..... 29	29
Figura 8 - Diagrama descrevendo diversos produtos energéticos que podem ser derivados do glicerol [23]. 29	29
Figura 9 - Estrutura cristalina do SnO ₂ tetragonal (cassiterita). 31	31
Figura 10 - Estruturas cristalinas do CdS [22]. 33	33
Figura 11 - Posições de bandas de vários semicondutores em pH 1 e suas respectivas energias de <i>band gap</i> . A escala de energia é dada em volts, empregando um eletrodo normal de hidrogênio (NHE) como referência [4]. 34	34
Figura 12 - Fluxograma do procedimento de síntese das amostras. 39	39
Figura 13 - Amostras sintetizadas da esquerda para direita (AT6, DT6, AT7 e DT7). . 40	40
Figura 14 - Semicondutores sintetizados a partir de diferentes valores de y, da esquerda para direita (DT6TN1, DT6TN3, DT6TN5, Dt6TN7 e DT6TN9). 42	42
Figura 15- Determinação das energias de <i>band gap</i> das amostras AT6 e DT6 pelo método geométrico. 46	46
Figura 16 - Mistura confinada no reator sob irradiação visível. 48	48
Figura 17 - Curvas TG, DTG e DTA do gel citrato de estanho e cádmio, utilizando razão de aquecimento de 10 °C min ⁻¹ sob atmosfera de ar sintético com vazão de gás de 50 mL min ⁻¹ 50	50
Figura 18 - Difractogramas de raios X das amostras AT6, DT6, AT7 e DT7 comparadas a padrões SnO ₂ (ICSD 160667) e Cd(OH)Cl (ICSD 26752). 52	52

Figura 19 - Difratomogramas de raios X das amostras AT6, DT6, AT7 e DT7 comparadas ao padrão SnO ₂ (ICSD 160667) selecionados na faixa de 25,8 – 27,2° (2θ).....	53
Figura 20 - Espectros Raman das amostras AT6, DT6, AT7 e DT7.....	55
Figura 21 - Imagens MEV das amostras AT6, DT6, AT7 e DT7 com ampliação de x 10.000.....	57
Figura 22 - Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis das amostras AT6, DT6, AT7 e DT7.....	58
Figura 23 - Difratomogramas de raios X das amostras AT6, DT6, e DT6TN5 comparadas a padrões SnO ₂ (ICSD 160667), Cd(OH)Cl (ICSD 26752) e CdS _{hex} (ICSD 154186)...	60
Figura 24 - Difratomogramas de raios X das amostras AT6, DT6, DT6TN5 comparadas ao padrão SnO ₂ (ICSD 160667) selecionados na faixa de 33,2 – 34,6° (2θ).....	61
Figura 25 - Espectros Raman das amostras AT6, DT6 e DT6TN5.....	62
Figura 26 - Imagens MEV das amostras AT6, DT6 e DT6TN5 com ampliação de x 5.000.....	63
Figura 27 - Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis das amostras AT6, DT6 e DT6TN5.	64
Figura 28 - Difratomogramas de raios X das amostras DT6TN1, DT6TN3, DT6TN5, DT6TN7 e DT6TN9 comparadas a padrões SnO ₂ (ICSD 160667), CdSHex (ICSD 154186), CdO (ICSD 24802).....	65
Figura 29 - Difratomogramas de raios X das amostras DT6TN1, DT6TN3, DT6TN5, DT6TN7 e DT6TN9 comparadas ao padrão SnO ₂ (ICSD 160667) selecionados na faixa de 33,4 – 34,4° (2θ).....	66
Figura 30 - Espectros Raman das amostras DT6TN1, DT6TN3, DT6TN5, DT6TN7 e DT6TN9.....	68
Figura 31 - Imagens de MEV das amostras DT6TN1, DT6TN3, DT6TN5, DT6TN7 e DT6TN9 com ampliação de x 5.000.....	70
Figura 32 - Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis das amostras DT6TN1, DT6TN3, DT6TN5, DT6TN7 e DT6TN9.....	71
Figura 33 - Variação de pH do meio (ΔpH) em função do pH inicial.....	73
Figura 34 - Curva cinética de produção de hidrogênio empregando as amostras DT6TN1 a DT6TN9 e CdS _{hex} como fotocatalisadores irradiadas com luz visível (λ > 420 nm).	74
Figura 35- Difratomogramas de raios X das amostras AT6, DT6, AT7 e DT7 comparadas ao padrão Cd(OH)Cl (ICSD 26752).	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Algumas propriedades físicas do hidrogênio [3, 11].	16
Tabela 2 - Reagentes empregados na síntese dos compósitos.	38
Tabela 3 - Reagentes empregados nas reações fotocatalíticas.	38
Tabela 4 - Códigos das amostras sintetizadas.	40
Tabela 5 - Quantidades estequiométricas e os códigos das amostras sintetizadas (Cd _(1-y) Sn _y O ₂) e submetidas a tratamento térmico sob atmosfera de nitrogênio a 700°C por 1 hora.	41
Tabela 6 – Massas dos precursores de Sn e Cd empregadas na síntese de 1 g das amostras.	41
Tabela 7 - Condições do método cromatográfico para a análise de hidrogênio.	49
Tabela 8 - Diâmetros médios dos cristalitos estimados a partir dos dados do DRX das amostras AT6, DT6, AT7 e DT7.	54
Tabela 9 - Composição estimada pela análise superficial por EDX (m/m%) das amostras AT6, DT6, AT7 e DT7.	56
Tabela 10 - Energias de band gap das amostras AT6, DT6, AT7 e DT7 calculadas pelo método geométrico comparadas aos valores teóricos.	59
Tabela 11 - Diâmetros médios dos cristalitos estimados a partir dos dados do DRX das amostras DT6TN1, DT6TN3, DT6TN5, DT6TN7 e DT6TN9.	67
Tabela 12 - Composição estimada pela análise superficial por EDX (m/m%) das amostras DT6TN1, DT6TN3, DT6TN5, DT6TN7 e DT6TN9.	68
Tabela 13 - Energias de <i>band gap</i> das amostras calculadas pelo método geométrico comparadas aos valores teóricos.	72
Tabela 14 - Taxa de produção de H ₂ em μmol g ⁻¹ h ⁻¹	75
Tabela 15 - Número de mol de produção de H ₂ em μmol do teste de longa duração da amostra DT6TN5.	76

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1 Hidrogênio.....	15
2.1.1 Breve histórico.....	15
2.1.2 Abundância do hidrogênio	15
2.1.2 Propriedades do hidrogênio molecular.....	16
2.1.3 Aplicações do Hidrogênio	17
2.1.4 Processos de produção do hidrogênio.....	17
2.2 Fotocatálise Heterogênea.....	19
2.2.1 Breve Histórico.....	19
2.2.2 Semicondutores Fotocatalíticos	20
2.2.3 Fotólise da água	24
2.2.4 Reforma fotocatalítica do glicerol	27
2.3 Fotocatalisadores	30
2.3.1 Dióxido de Estanho.....	30
2.3.2 Sulfeto de cádmio	32
2.3.4 Compósitos.....	34
3. OBJETIVOS	36
3.1 Objetivo Geral	36
3.2 Objetivos Específicos	36
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	37
4.1 Reagentes.....	38
4.2 Síntese dos compósitos $Cd_{(1-x)}SnO_2/(CdS)_x$	39
4.2.1 Parte 1 - Antes do tratamento térmico com N_2	39
4.2.2 Parte 2 - Após o tratamento térmico com N_2	41
4.2.3 Fotodeposição de Platina	42
4.3 Caracterização dos Materiais	42

4.3.1 Análises térmicas.....	42
4.3.2 Difractometria de Raios X (DRX)	43
4.3.3 Espectroscopia Raman	44
4.3.4 Espectroscopia Reflectância Difusa (DRS)	45
4.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	46
4.3.6 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX)	47
4.3.7 Estudo da química de superfície	47
4.4 Teste Fotocatalítico	48
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	50
5.1 Síntese e caracterização dos compósitos.....	50
5.1.1 Análises térmicas.....	50
5.1.2 A influência da temperatura de calcinação na etapa de troca iônica	51
5.1.3 Influência do tratamento térmico em atmosfera de nitrogênio na formação dos compósitos.....	59
5.1.4 Influência da variação do teor de cádmio na formação dos compósitos	64
5.2 Estudo da química de superfície.....	72
5.3 Teste fotocatalítico	73
6. CONCLUSÃO	78
7. REFERÊNCIAS	80
ANEXO A	84

1. INTRODUÇÃO

A sociedade moderna é marcada pela necessidade, cada vez maior, de fontes energéticas devido à expansão industrial e ao crescimento populacional. Cerca de 1,5 trilhões de dólares referem-se ao mercado global de energia, dependendo em sua maioria dos combustíveis fósseis [1]. Atualmente, os recursos naturais não renováveis, petróleo, carvão e gás natural, são as principais fontes energéticas. Sendo que o petróleo, no século XX, foi considerado a fonte energética mais importante [2].

O modelo atual de produção de energia no mundo tem causado crises políticas e socioeconômicas devido à concentração de jazidas de petróleo em poucas regiões do mundo, gerando dependência nos países importadores e uma constante variação dos preços do barril de petróleo. Além disso, tem provocado sérios danos ao meio ambiente, pois a queima dos combustíveis fósseis gera dióxido de carbono e outros gases poluentes que ao se acumularem na atmosfera resultam em uma série de impactos ambientais. Portanto, muitos estudos têm buscado fontes energéticas alternativas visando minimizar a poluição ambiental [1,3].

Nesse contexto, o hidrogênio é apontado como o vetor energético do futuro, principalmente, por conta da sua disponibilidade e da sua flexibilidade de produção e uso. Além disso, é um combustível não tóxico e considerado limpo, pois sua queima gera apenas água. Mesmo sendo constituído de moléculas simples, o calor de combustão do gás hidrogênio é de $-286,0 \text{ kJ mol}^{-1}$, o que justifica a sua possível utilização como combustível [3,4,5].

O hidrogênio é uma fonte secundária, assim como a eletricidade, porque não existe livremente na natureza, diferente da biomassa e os combustíveis fósseis que são fontes primárias [3]. Portanto, atualmente, é obtido, principalmente, de recursos não renováveis, como gás natural, petróleo e carvão. No entanto, sabe-se que essas fontes serão esgotadas no futuro; assim, é essencial a busca por novas formas de produção de hidrogênio [5].

Uma alternativa promissora e interessante que vem sendo estudada é a geração de hidrogênio a partir da reação de reforma fotocatalítica de uma solução aquosa de glicerol, na presença de um semicondutor sob ação de luz

solar. Este processo apresenta baixo custo, pois se aproveita a radiação solar na obtenção de hidrogênio, e é considerado ambientalmente sustentável, pois se utiliza uma fonte renovável derivada de biomassa e água, praticamente inesgotável [4,6].

A radiação solar é constituída em sua maioria de luz visível, cerca de 43% da energia solar incidente, e apenas cerca de 5% é de radiação ultravioleta (UV). Existem muitos estudos com semicondutores que absorvem luz na região UV, porém não são sensíveis à luz visível. Então, para um melhor aproveitamento da energia solar disponível é necessário o desenvolvimento de semicondutores de banda estreita, com energia de *band gap* (E_g) inferior a 3,0 eV, capazes de conduzir a reação de reforma fotoinduzida de derivados de biomassa com luz visível [4].

O semicondutor dióxido de estanho (SnO_2) é um fotocatalisador ativo em diversas reações, porém, é sensível somente à luz ultravioleta ($E_g = 3,8$ eV), o que limita seu uso. A combinação com outros semicondutores de menor energia de *band gap*, a exemplo do sulfeto de cádmio CdS ($E_g = 2,4$ eV), pode torná-lo sensível à luz visível, mantendo suas propriedades fotocatalíticas. Muitas estratégias estão sendo estudadas para desenvolver semicondutores de banda estreita com potenciais adequados para aplicação em sistemas fotocatalíticos sob ação de luz visível. Uma delas é a combinação de dois semicondutores, um de banda larga e outro de banda estreita ($E_g < 3,0$ eV) via heterojunção, levando em consideração as propriedades de ambos, como elevada atividade fotocatalítica do primeiro e sensibilidade à luz visível do segundo [7].

Diante disso, o trabalho visa à preparação, caracterização, e avaliação da atividade fotocatalítica de compósitos $\text{Cd}_{(1-x)}\text{SnO}_2/(\text{CdS})_x$ na geração de hidrogênio via reforma fotocatalítica de solução aquosa de glicerol sob ação de luz visível.

2.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Hidrogênio

2.1.1 Breve histórico

No século XVI, o hidrogênio foi preparado pela primeira vez por Paracelsus, um alquimista suíço, por meio da reação de certos ácidos com alguns metais conhecidos da época [8]. Após muitos anos, em 1776, na Real Sociedade de Londres, o cientista britânico Henry Cavendish descreveu seu experimento de produção de água combinando oxigênio e hidrogênio com o auxílio de uma centelha elétrica, denominando-os, respectivamente, de “ar sustentador” e “ar inflamável”, pois, até então, os nomes dos elementos ainda não eram conhecidos. Em 1785, o químico francês Antoine Lavoisier repete com êxito o experimento de Cavendish e chama o “ar inflamável” de hidrogênio [9]. Este nome tem origem do grego *hydro* e *genes* que significa gerador de água [8].

O primeiro uso prático do hidrogênio ocorreu num período de guerra, na França, após a derrubada da Bastilha em 1793, em balões de reconhecimento e, ainda no ano seguinte em Paris, foi construído o primeiro gerador de hidrogênio. No século XX, nos anos 20 e 30, os engenheiros alemães usaram o hidrogênio como combustível auxiliar nos Zeepelins, dirigíveis que conduziam passageiros comerciais pelo Atlântico. E por volta dos anos 30 e 40, o hidrogênio já estava sendo usado na Alemanha e Inglaterra como experiência em automóveis, locomotivas, caminhões e submarinos [9].

2.1.2 Abundância do hidrogênio

O hidrogênio é o elemento mais abundante do universo, cerca de aproximadamente 90%, e o décimo mais abundante em massa na Terra, encontrado em minerais, oceanos e em todos os organismos vivos [10]. Por outro lado, a quantidade de H₂ na atmosfera terrestre é muito pequena devido ao campo gravitacional da Terra que não consegue reter um gás tão leve [11].

Mas, mesmo assim, é o terceiro elemento mais abundante da crosta terrestre, depois do oxigênio e silício, e forma mais compostos que qualquer outro elemento [12]. A forma mais estável do hidrogênio elementar sob condições ambientes de temperatura e pressão, 298 K e 1 bar, é como moléculas diatômicas H₂, no estado físico gasoso [10].

2.1.2 Propriedades do hidrogênio molecular

O hidrogênio gasoso é incolor, inodoro, quase insolúvel em água, não tóxico, e muito leve [11]. A sua baixa densidade é uma grande vantagem em relação a outros gases, pois seu coeficiente de difusão no ar é bastante elevado, como pode ser visto na Tabela 01, se dispersando mais facilmente e minimizando o risco de produzir uma mistura inflamável em ambientes abertos. Por não ser tóxico, um possível vazamento durante seu transporte ou armazenamento não causaria catástrofes ambientes, como no caso de vazamento de gasolina ou óleo em petroleiros [3].

Tabela 1: Algumas propriedades físicas do hidrogênio [3, 11].

Propriedade Física	Valor
Ponto de Fusão (°C)	-259,0
Ponto de Ebulição (°C)	-252,2
Entalpia de dissociação de ligação ^a (kJ mol ⁻¹)	435,99
Entalpia de fusão (kJ mol ⁻¹)	0,117
Entalpia de vaporização (kJ mol ⁻¹)	0,904
Pressão de Vapor ^b (mm Hg)	54
Coeficiente de difusão no ar (cm ² s ⁻¹)	0,61
Calor de combustão (kJ mol ⁻¹)	-286,0

(a) Medido a 25°C (b) Medida a -291°C

Outra vantagem é a sua baixa reatividade em condições ambientes influenciada pelo fator cinético, já que durante a reação do gás hidrogênio com outros compostos é preciso o rompimento das ligações H-H que tem alta

entalpia de dissociação de ligação, descrita na Tabela 01, o que resulta em elevada energia de ativação para essas reações [11].

A combustão de hidrogênio na presença de oxigênio produz somente água e calor, e quando ocorre na presença de ar gera alguns óxidos de nitrogênio (NO_x) como subprodutos. Mas mesmo assim, produz menos poluentes atmosféricos que os combustíveis fósseis, e ainda fornece mais energia por unidade de massa do que a gasolina, tornando-o atraente como combustível [12].

2.1.3 Aplicações do Hidrogênio

O principal uso industrial do hidrogênio é na produção de amônia pelo processo Haber-Bosch, onde o hidrogênio é usado na combinação direta com nitrogênio para produzir amônia, a fonte primária dos compostos contendo nitrogênio, plásticos e fertilizantes. Outra aplicação importante é o uso de hidrogênio em reações de hidrogenação, através da remoção das duplas ligações da cadeia carbônica como, por exemplo, a obtenção de gorduras a partir da hidrogenação de óleos vegetais [10,11].

O hidrogênio também é usado na indústria de corantes, para reduzir nitrobenzeno à anilina, na etapa de produção do náilon-66 por meio da redução catalítica do benzeno e na produção de metanol por sua combinação catalítica com monóxido de carbono. Além disso, é empregado na produção de metais e como combustível [10,11]. Segundo Souza [3], mais de 100 postos de combustível hidrogênio estão em funcionamento no mundo, especialmente nos Estados Unidos da América (EUA), Europa e Japão, abastecendo automóveis movidos a células a combustível, dispositivos eletroquímicos que convertem a energia química contida em um combustível diretamente em energia elétrica.

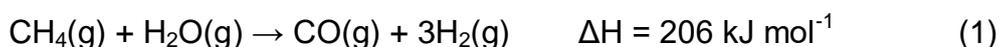
2.1.4 Processos de produção do hidrogênio

O hidrogênio pode ser produzido a partir de diferentes fontes, separadas em três classes: fontes de origem fóssil, fontes renováveis e eletrólise da água. O processo de eletrólise se baseia na aplicação de uma fonte de energia externa sobre um sistema químico. A energia consumida para realizá-lo pode

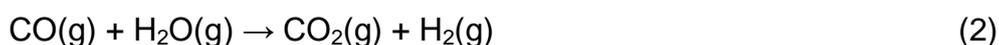
ser de origem nuclear ou a partir de fontes renováveis, tais como energia hidroelétrica, solar ou eólica. Atualmente, dentre os principais processos de produção de hidrogênio em escala mundial apenas 4% da capacidade de produção total de hidrogênio corresponde à eletrólise da água por conta do seu alto custo e tecnologia em desenvolvimento [3].

Entre as fontes renováveis, a biomassa tem se destacado por ser utilizada na produção de hidrogênio a partir de processos de gaseificação ou reforma. Porém, no cenário atual, a principal matéria prima para produção de hidrogênio ainda é de origem fóssil, sendo que o gás natural responde por 48% da produção mundial, o petróleo por 30% e o carvão por 18% [3]. A produção de hidrogênio por gaseificação é um processo termoquímico que envolve duas etapas. A primeira consiste na obtenção da mistura gás d'água, CO e H₂, a partir da reação do carvão com oxigênio e vapor d'água a elevadas temperaturas e pressões. Na segunda etapa, acontece a separação de H₂ e CO, que pode ser realizada através da liquefação do CO a baixas temperaturas e sob pressão [11].

O processo mais utilizado na indústria para a produção de H₂ é a reforma a vapor, através de reações catalisadas do vapor d'água com hidrocarbonetos a altas temperaturas [10]. O processo é realizado em duas etapas, sendo a primeira a geração do gás de síntese, que ocorre a altas temperaturas e com auxílio de catalisadores, a exemplo de Ni/Al₂O₃, representada pela equação 1.



A outra etapa envolve a reação de deslocamento do gás d'água (*WGSR* – *Water Gas Shift Reaction*), representada pela equação 2, que é realizada em diferentes temperaturas: *HTS* – *High Shift Temperature*: 340 a 530 °C e catalisadores baseados em Fe₂O₃/Cr₂O₃, que favorece altas conversões de CO a CO₂ e *LTS* – *Low Temperature Shift*: 180 a 250 °C e catalisadores a base de CuO/ZnO/Al₂O₃, que favorece a seletividade a hidrogênio. Ainda assim, o hidrogênio produzido apresenta em sua composição cerca de 0,5 a 1% de CO.



A reforma a vapor é de alta eficiência térmica (>80%), mas seus custos de operação são muito altos devido ao superaquecimento do vapor a altas temperaturas, em torno de 650-950°C [3].

A maioria das formas de produção de hidrogênio descritas envolvem, ou a utilização de fontes não renováveis e/ou possuem altos custos de operação que dificultam o desenvolvimento da economia do hidrogênio. Diante disso, têm-se buscado alternativas de produção, dentre estas, destaca-se como promissora, a fotocatalise que consiste na geração de hidrogênio na presença de um fotocatalisador com aproveitamento de energia solar, para quebrar as moléculas de água em seus constituintes, hidrogênio e oxigênio, à temperatura ambiente e pressão atmosférica [4,6,13].

2.2 Fotocatálise Heterogênea

2.2.1 Breve Histórico

Os termos fotocatalise e fotocatalisador foram utilizados pela primeira vez por Plotnikow em um livro de fotoquímica, em 1910 [14]. Mas somente, na década de 70 os estudos envolvendo fotocatalise heterogênea foram intensificados com o desenvolvimento de células fotoeletroquímicas capazes de transformar energia solar em química, com o objetivo de produzir combustíveis alternativos, motivados pela crise do petróleo [15].

Em 1972, Fujishima e Honda publicaram um trabalho pioneiro onde descrevem o desenvolvimento de uma célula fotoeletroquímica para produção de hidrogênio e oxigênio a partir da clivagem da água em suspensão de TiO₂ irradiado com luz ultravioleta [15]. Desde então, o dióxido de titânio tornou-se o material mais investigado para a geração de hidrogênio por radiação solar, e uma variedade de materiais são estudados para serem aplicados como semicondutores ativos por luz solar, tanto para a produção de hidrogênio quanto para degradação de poluentes [14,15].

Atualmente, o termo fotocatalise é definido como a mudança na velocidade de uma reação química ou sua iniciação sob ação de radiação

ultravioleta, visível ou infravermelho na presença de um semicondutor que absorve luz e está envolvido na transformação química. O fotocatalisador ao absorver radiação, interage repetidamente com os reagentes em solução tendo sua composição química regenerada após cada ciclo de interação [14]. Devido à função importante do semicondutor nas reações fotocatalíticas, é necessário um aprofundamento no estudo das estruturas desses materiais.

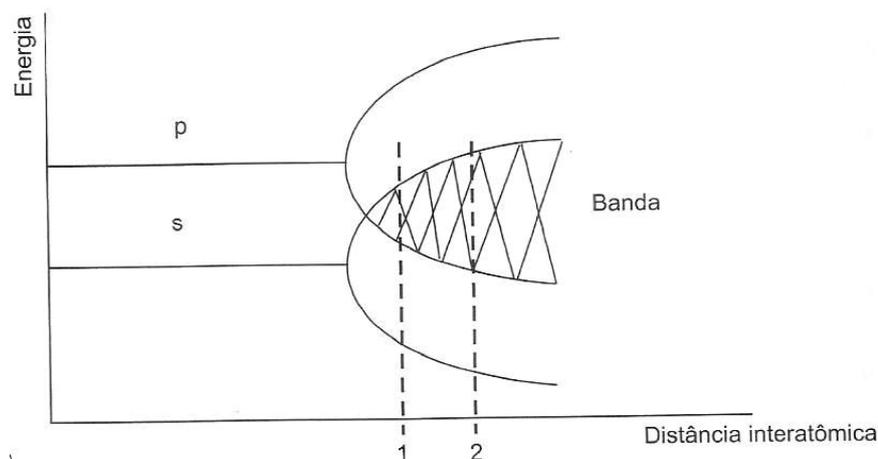
2.2.2 Semicondutores Fotocatalíticos

Os materiais sólidos podem ser classificados de acordo com a facilidade com a qual eles conduzem corrente elétrica quando submetidos a um campo elétrico; sendo divididos em três grupos principais: condutores, semicondutores e isolantes. Os metais são bons condutores de eletricidade, e geralmente possuem condutividades da ordem de 10^7 S m^{-1} ; enquanto que os isolantes possuem condutividades muito baixas, na faixa de 10^{-20} a $10^{-10} \text{ S m}^{-1}$. Já os semicondutores possuem condutividades intermediárias à temperatura ambiente, apresentando valores entre 10^{-6} e 10^4 S m^{-1} , que variam acentuadamente com a temperatura. Sendo que no zero absoluto, quase todos os semicondutores puros comportam-se como materiais isolantes [16,17].

As propriedades elétricas de um material sólido são influenciadas diretamente por sua estrutura de banda eletrônica. A diferença da condutividade elétrica dos materiais pode ser explicada pela teoria de bandas, na qual cada orbital do átomo corresponde a um nível energético isolado, porém quando se aproximam perdem a identidade e formam bandas eletrônicas [18].

A Figura 01 mostra as energias correspondentes aos níveis s e p em função da distância interatômica em um sólido com estrutura periódica. Observa-se que até uma determinada distância interatômica os níveis energéticos são independentes, mas à medida que diminui essa distância, os níveis energéticos passam a ser comuns e os elétrons coexistem formando uma banda eletrônica [18].

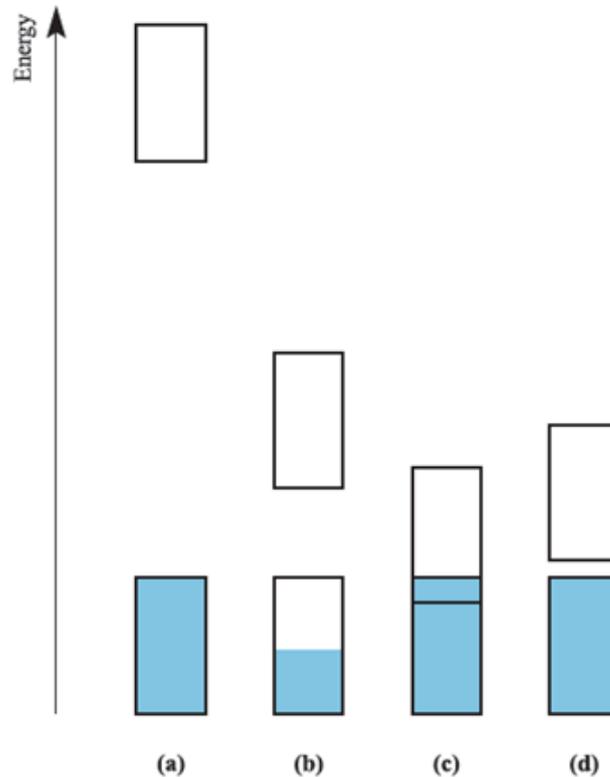
Figura 1 - Energia dos níveis energéticos em função da distância interatômica [18].



Os níveis de energia de cada átomo são perturbados levemente pela presença dos elétrons do átomo adjacente, uma vez que não podem manter níveis de energia iguais de acordo com o Princípio de Exclusão de Pauli. Assim, forma-se uma banda de energia quase contínua na aproximação de um grande número de átomos resultante de um grande número de níveis de energia próximos uns dos outros [16,17].

As bandas eletrônicas dos materiais são separadas por uma zona proibida, denominada de *band gap*, energias que não são disponíveis para a ocupação de elétrons. A largura da zona proibida, chamada de energia de *band gap* (E_g), é a diferença de energia entre o LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), estado energético desocupado de menor energia da banda de condução (BC), e o HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*), estado energético ocupado de maior energia da banda de valência (BV) [4]. A energia que corresponde ao estado preenchido mais alto (HOMO) na temperatura 0 K é chamada de energia ou nível de Fermi (E_F). Na temperatura de 0 K, são possíveis quatro tipos de estruturas de bandas mostradas na Figura 02 [16].

Figura 2 - Estruturas de bandas eletrônicas possíveis de serem encontradas em sólidos a 0 K. (a) materiais isolantes com espaçamento entre bandas relativamente grande. (b e c) metais. (d) semicondutores com espaçamento entre bandas relativamente estreito.

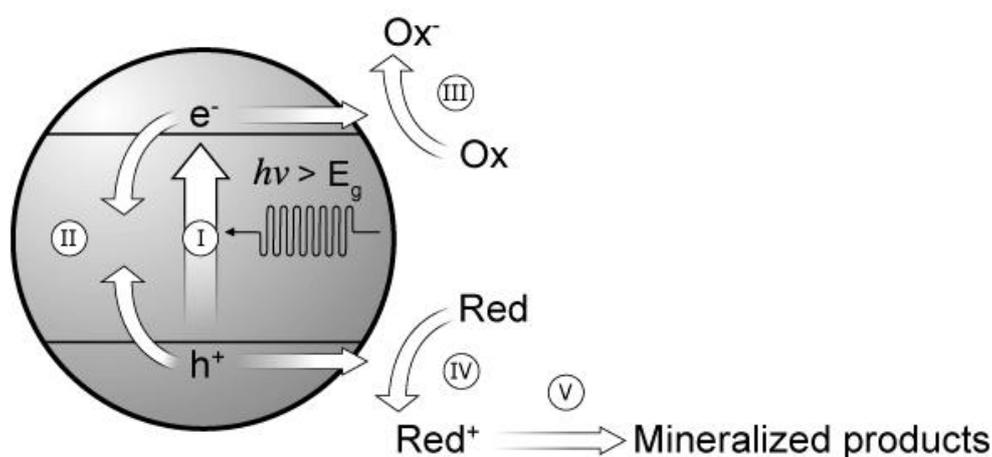


A primeira estrutura de bandas (a) apresenta uma banda de valência totalmente preenchida de elétrons separada de uma banda de condução vazia por uma zona proibida, com espaçamento entre bandas relativamente grande, característico de materiais isolantes. A segunda estrutura de bandas (b) possui banda de valência parcialmente preenchida com elétrons em que há possibilidade de mudança de estado de energia dentro de uma mesma banda, encontrada em condutores metálicos. A terceira estrutura de bandas (c) também é característica de metais, na qual ocorre a sobreposição de uma banda vazia com uma banda preenchida permitindo variações de estados de energia. Já a estrutura de banda (d) é constituída de uma banda de valência totalmente preenchida de elétrons separada de uma banda de condução vazia por uma zona proibida, com espaçamento entre bandas relativamente pequeno, característico de semicondutores. [16,17,18].

Os elétrons da banda de valência de um semicondutor podem ser excitados para banda de condução quando irradiados pela luz de energia igual ou superior à sua energia de *band gap*, deixando lacunas na banda de

condução. Os elétrons promovidos para banda de condução (e^-_{BC}) são bons redutores e as lacunas foto geradas na banda de valência (h^+_{BV}) atuam como fortes agentes oxidantes. Deste modo, a estrutura eletrônica de um semiconductor possibilita que este atue como mediador em processos redox. A Figura 03 representa as etapas preliminares de um mecanismo fotoeletroquímico em fotocatalise heterogênea [4,13].

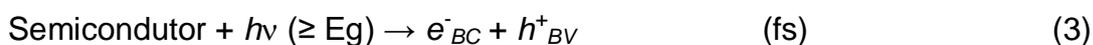
Figura 3- Representação esquemática das etapas preliminares do mecanismo fotoeletroquímico em fotocatalise heterogênea [4].



A etapa I e equação 3 representam a formação de portadores de carga ($e^-_{BC} + h^+_{BV}$) por absorção de fótons ($h\nu$). Sendo h a constante de Planck e ν a frequência da radiação. A mobilidade dos portadores de carga foto-excitados possibilita que iniciem diversas reações redox na superfície do semiconductor, representadas pelas etapas III e IV e pelas equações 5 e 6, respectivamente.

A etapa II e equação 4 representam a recombinação dos portadores de carga foto-excitados que ocorre na ausência de espécies para serem reduzidas e oxidadas, com dissipação de calor em um tempo na faixa de 10 a 100 nanosegundos. Observando a equação 5, percebe-se que o tempo das reações de redução decorrentes da transferência de elétrons na interface semiconductor/líquido encontra-se na escala de milissegundos. Logo, a atividade fotocatalítica dos semicondutores depende significativamente da competição das etapas II e III. O efeito de recombinação de cargas pode ser minimizado com a presença de uma espécie adequada disponível para

aprisionar o elétron ou preencher lacunas, podendo ocorrer reações térmicas e reações fotocatalíticas adicionais que rendem produtos de mineralização mostradas na equação 7 [4,13].



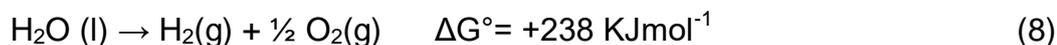
Um semicondutor adequado na condução de uma dada reação de oxirredução deve apresentar estruturas de bandas com o limiar de banda de condução posicionado em um potencial mais negativo que o potencial de redução das espécies químicas que serão reduzidas, e com o limiar de banda de valência localizado em potencial mais positivo que o potencial de oxidação das espécies químicas que serão oxidadas. Assim, a energia mínima necessária dos fótons para promover esta reação será a diferença entre as energias do topo da banda de valência e da base da banda de condução, E_g , que corresponde também ao potencial redox da reação [4,13].

Para um melhor aproveitamento da energia solar, é essencial o desenvolvimento de semicondutores que conduzam reações de oxirredução sob luz visível, já que corresponde 43% da radiação solar incidente. Diante disto, neste trabalho foram sintetizados compósitos do tipo $\text{Cd}_{(1-x)}\text{SnO}_2/(\text{CdS})_x$ visando associar suas propriedades optoeletrônicas com os potenciais do par redox água/doador de elétrons com o objetivo de produzir hidrogênio utilizando luz visível.

2.2.3 Fotólise da água

Devido à abundância de água na Terra, a clivagem da molécula de água usando fotocatalisadores induzidos pela luz solar é uma alternativa promissora para a produção de hidrogênio [19]. Assim, semicondutores imersos em água,

em condições anaeróbicas, e na presença de uma fonte de energia luminosa igual ou superior à energia de *band gap* (E_g), podem proporcionar a ocorrência da reação não espontânea da decomposição da água em hidrogênio e oxigênio, mostrada na equação 8 [20].



Mas para que esta reação ocorra na superfície do semicondutor, é preciso que o limiar da sua banda de condução esteja posicionado em potenciais mais negativos que o potencial de redução do íon H^+ a H_2 ($E^\circ_{\text{red}} = 0 \text{ V}$ versus EPH em pH 0), e o limiar da sua banda de valência esteja localizado em potenciais mais positivos (considerando-se o potencial de redução) que aquele de oxidação de H_2O a O_2 ($E^\circ_{\text{red}} = 1,23 \text{ V}$ versus EPH) [4,13].

A representação da decomposição fotocatalítica da água na superfície de um semicondutor associado à nanopartícula de metal pode ser visualizada na Figura 4 e as etapas desta reação representadas pelas equações 9 a 12 [4], abaixo:

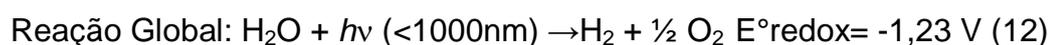
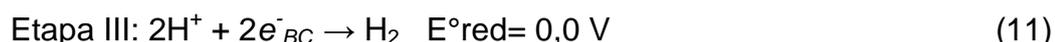
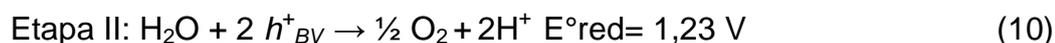
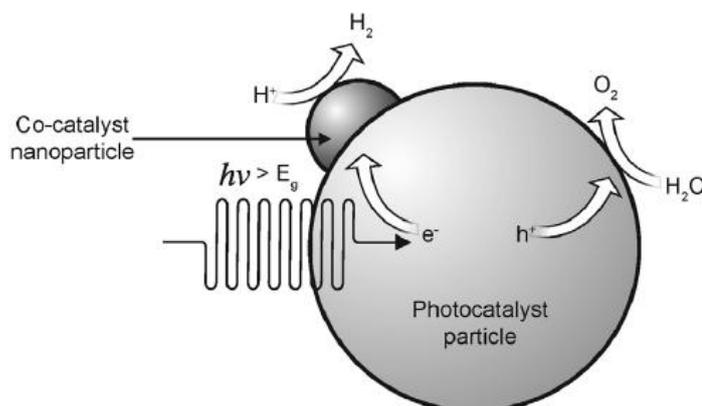


Figura 4 - Representação esquemática da decomposição fotocatalítica da água sobre uma partícula de semicondutor associada à nanopartícula de um metal [4].

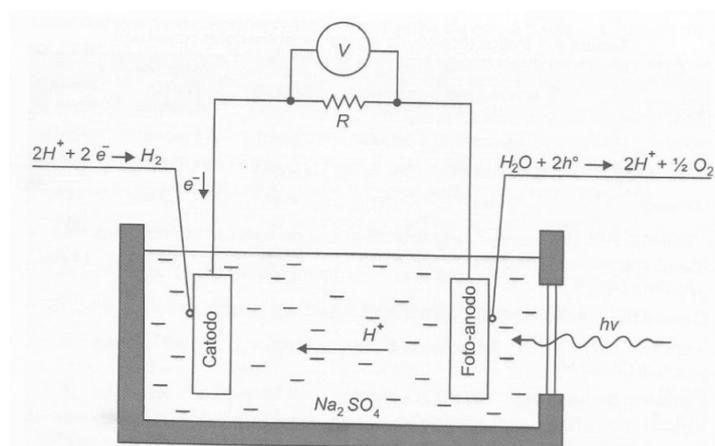


Na etapa I, o semicondutor é excitado pela absorção de fótons com $\lambda < 1000$ nm, formando os portadores de carga (equação 9). Como visto no tópico anterior, é possível a ocorrência de recombinação dos portadores de carga ($e^-_{BC} + h^+_{BV}$) que pode ser minimizada na presença de um aprisionador de elétrons. Assim, nanopartículas de metais, a exemplo da Pt, podem ser aderidas à superfície do semicondutor agindo como aprisionador de elétrons, e também, como co-catalisador (Figura 4). Na etapa II, as lacunas foto gerados (h^+_{BV}) na banda de valência provocam a oxidação da água a O_2 e íons H^+ , sendo que esse processo ocorre na superfície do semicondutor, fotoânodo, (equação 10). Na etapa III (equação 11), os elétrons (e^-_{BC}) excitados para banda de condução migram para a superfície do co-catalisador, onde ocorre a redução de íons H^+ a H_2 [4,13].

Muitos metais podem ser usados como co-catalisadores em reações fotocatalíticas visando obter hidrogênio, tais como platina (Pt), ouro (Au), paládio (Pd), rutênio (Ru) e outros. Mas o metal Pt é o mais frequentemente utilizado [20]. No trabalho de Fu e cols. [21], os semicondutores que continham platina depositada na sua superfície apresentaram a maior taxa de produção de hidrogênio e a atividade fotocatalítica diminuiu na ordem de $Pt > Au > Pd > Rh > Ag > Ru$.

A deposição de nanopartículas de metais (co-catalisador) na superfície do semicondutor provoca a migração de elétrons do semicondutor para o metal até o alinhamento dos níveis de Fermi gerando a barreira de Schottky na interface semicondutor/metálico. Em reações fotocatalíticas, a formação dessa barreira é muito importante, pois funciona como uma armadilha eletrônica impedindo recombinação de cargas elétron-lacuna, aumentando assim a fotoeficiência das reações. Além disso, o co-catalisador serve como sítio ativo para a produção de hidrogênio, pois os elétrons aprisionados são transferidos para os prótons [3,4,21]. Deste modo, o semicondutor atua como anodo e o co-catalisador atua como catodo, semelhante a uma célula foto-eletrólítica, como pode ser visualizado na Figura 5 [3].

Figura 5 - Esquema de uma célula foto-eletrólítica [3].



A fotoeficiência das reações fotocatalíticas também é influenciada pela presença de reagentes de sacrifício, que assim como o co-catalisador auxiliam na minimização da recombinação das cargas fotogeradas. Os reagentes de sacrifício são doadores de elétrons que reagem irreversivelmente com as lacunas fotogeradas (h^+_{BV}) na banda de valência do semiconductor. Logo, contribuem no aumento do tempo de meia-vida dos elétrons na banda de condução e possibilita o emprego de semicondutores de banda estreita, instáveis em meio aquoso [4,14,22].

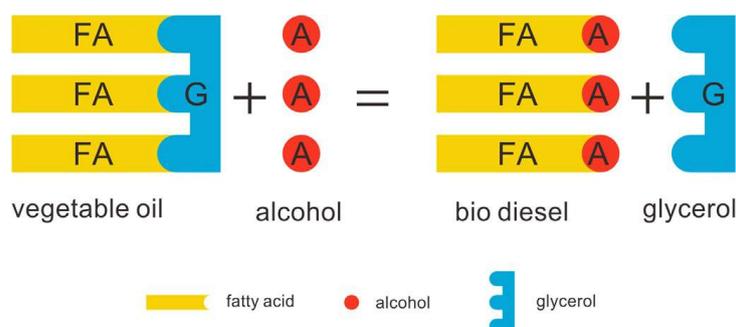
Estudos anteriores apontam que entre os reagentes de sacrifício utilizados em reações fotocatalíticas na geração de hidrogênio, destaca-se o glicerol pelo seu potencial na doação de elétrons e por ser ambientalmente amigável [4,6]. Portanto, neste trabalho foi usado glicerol como doador de elétrons na geração de hidrogênio a partir da clivagem da molécula de água sob ação de luz visível.

2.2.4 Reforma fotocatalítica do glicerol

O aumento da demanda energética mundial, aliado ao esgotamento das reservas de petróleo e à crescente preocupação com o controle de emissões poluentes responsáveis por alterações climáticas, ocasionou a expansão de pesquisas em busca de fontes energéticas renováveis [3,23]. Dentre estas, o biodiesel é considerado uma das fontes mais promissoras, por ser um

combustível alternativo limpo, renovável e biodegradável, obtido pela reação de transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais com alcoóis de cadeia curta (Figura 6) [3, 24,25].

Figura 6 - Uma ilustração esquemática da formação de glicerol no processo de transesterificação.



Um dos co-produtos dessa reação é o glicerol, representando aproximadamente 10% do volume da mistura resultante do processo [3,24,25]. A composição química do glicerol bruto no final do processo de produção de biodiesel, mostrada na Tabela 01, varia muito, pois depende do tipo de matéria prima e do procedimento de refinamento adicional de óleos e gorduras que forma uma mistura de glicerol, sais, mono/di/triglicerídeos não reagidos e água [24,26].

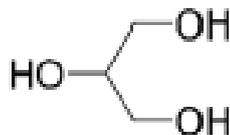
Tabela 01 - Composição do glicerol bruto obtido durante a produção de biodiesel a partir de diferentes matérias primas [26].

Amostras	Matéria- prima (ppm)			
	Mostarda	Canola	Soja	ROV*
Ca	23,0	19,7	11,0	ND
K	ND	ND	ND	ND
Mg	6,6	5,4	6,8	0,4
P	48,0	58,7	53,0	12,0
S	16,0	14,0	ND	19,0
Na	1,23	1,07	1,2	1,4
C	24,3	26,3	26,0	37,7
N	0,04	0,05	0,04	0,12

*ROV: resíduos de óleo vegetal (óleo usado) ND: não detectado.

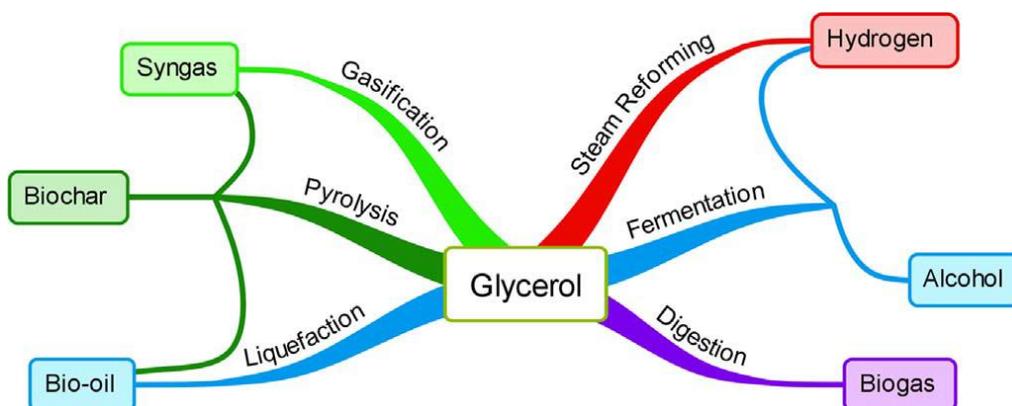
O nome glicerol tem origem grega glykys, que significa doce. Segundo a IUPAC (1993), o glicerol é denominado 1,2,3-propanotriol (Figura 07). A sua solubilidade em água é decorrente da existência de três grupos hidroxila em sua molécula. É um líquido incolor, muito viscoso, sem cheiro e de sabor doce. Na indústria, o glicerol de alta pureza é uma matéria prima importante nas áreas de alimentos, cosméticos, farmacêuticos e outras [25].

Figura 7 - Estrutura química do glicerol [25].



Nos últimos anos, a produção de biodiesel tem crescido acentuadamente, e conseqüentemente tem aumentado a geração de glicerol, sendo previsto que até 2020 o mercado global de glicerol atinja 2,52 bilhões de dólares, tendo o biodiesel como principal fonte [3,24]. Sendo assim, é importante o desenvolvimento de possibilidades no consumo desse volume extra de glicerol visando à redução de custos da produção de biodiesel. Uma alternativa é o emprego do glicerol como matéria-prima em diversos processos de geração de energia, como pode ser visualizada na Figura 08 [23].

Figura 8 - Diagrama descrevendo diversos produtos energéticos que podem ser derivados do glicerol [23].



Muitos métodos de produção de hidrogênio a partir do glicerol estão sendo desenvolvidos, tais como reforma a vapor [24,27], gaseificação [28], reforma autotérmica [29], reforma em fase aquosa [30], reforma eletroquímica [31], fotofermentação [32] e reforma em água supercrítica [33]. Mas, a maioria fundamenta-se em rotas térmicas que exigem elevadas temperaturas, logo apresentam altos custos de produção. Deste modo, a produção de hidrogênio através da reforma fotocatalítica de soluções aquosas de glicerol, em

condições ambientes, empregando fotocatalisadores na presença de radiação solar é uma alternativa promissora do ponto de vista do desenvolvimento sustentável e econômico [4,6].

Na reforma fotocatalítica de soluções aquosas de glicerol na presença de radiação solar, o glicerol, reagente de sacrifício, é oxidado a dióxido de carbono e água, enquanto que a água é reduzida a gás hidrogênio, representada pela equação 13.



A variação da energia livre de Gibbs padrão da reação de reforma do glicerol é positivo, logo é um processo não espontâneo. Porém, o uso de fotocatalisadores ativos pela luz solar em soluções de glicerol favorece a reforma fotoinduzida do glicerol [4].

Na literatura, existem trabalhos que obtiveram hidrogênio a partir da reforma fotocatalítica de soluções aquosas de glicerol na presença de radiação solar empregando fotocatalisadores, tais como Pt/TiO₂ [19,34,35], TiO₂ dopado com B e N [36], Pt/TiO₂/CdS_{hex} [4], Pt/CdS_{hex}[4,37], Cd_(1-x)Zn_xS [6], M/TiO₂ (M = Au, Pt, Pd) [19], TiO₂ [38] e CuO/TiO₂ [39]. Sendo que os mais recentes [4,6,19,36,37,38] tem utilizado semicondutor irradiado por luz visível visando um melhor aproveitamento da radiação solar. Porém, percebe-se a necessidade de desenvolver novos fotocatalisadores para tal finalidade, pois, a maioria, usa o TiO₂. Diante disso, este trabalho tem por objetivo desenvolver fotocatalisadores ativos por luz visível, por meio da síntese de compósitos do tipo Cd_(1-x)SnO₂/(CdS)_x para serem aplicados na geração de hidrogênio usando glicerol como reagente de sacrifício.

2.3 Fotocatalisadores

2.3.1 Dióxido de Estanho

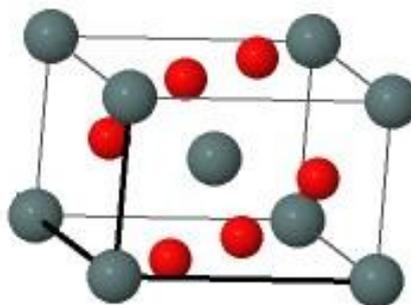
O dióxido de estanho (SnO₂) é considerado um material muito relevante devido à sua empregabilidade em diversos campos, tais como construção de

nariz eletrônico, células solares, dispositivos opto-eletrônicos, “displays” de cristal líquido, catalisadores e por fim, em sensores de gases, sua principal aplicação [40]. Isto é possível, porque apresenta alta condutividade elétrica e alta transparência na região do visível, uma característica da maioria dos óxidos formados entre os elementos do grupo 14 da tabela periódica, com exceção do CO₂ [41].

O SnO₂ apresenta vários polimorfos, dentre estes do tipo rutilo (tetragonal), tipo CaCl₂ (ortorrômbico), tipo α-PbO₂ (ortorrômbico), tipo pirita (cúbico), tipo ZrO₂ (ortorrômbico), do tipo cotunnita (ortorrômbico). Mas, a ocorrência natural de SnO₂ se dá na forma cassiterita, com a estrutura tetragonal do tipo rutilo com grupo pontual D¹⁴_{4h} e grupo espacial P4₂/mm [42]. Nesta estrutura cristalina (Figura 9), a célula unitária é formada por dois átomos de estanho e quatro átomos de oxigênio, em que cada átomo de estanho está situado entre seis átomos de oxigênio formando aproximadamente os cantos de um octaedro regular. Os átomos de oxigênio são rodeados por três átomos de estanho aproximando-se dos vértices de um triângulo equilátero [43].

Figura 9 - Estrutura cristalina do SnO₂ tetragonal (cassiterita).

HM: P 42/m n m
a=4.735Å
b=4.735Å
c=3.184Å
α=90.000°
β=90.000°
γ=90.000°



O SnO₂ é um fotocatalisador ativo em diversas reações, porém, é sensível somente à luz ultravioleta, possui energia de *band gap* (E_g) de 3,8 eV, o que limita seu uso na região do visível. Sabe-se que a radiação solar é constituída em sua maioria de luz visível, correspondendo a cerca de 43% da

energia solar incidente, e contém apenas 5% de radiação ultravioleta. Portanto, é importante desenvolver semicondutores de banda estreita com potenciais adequados para aplicação em sistemas fotocatalíticos sob ação de luz visível, visando um melhor aproveitamento da energia solar disponível [44,45]. Assim, a combinação do SnO₂ com outros semicondutores de menor energia de *band gap*, a exemplo do sulfeto de cádmio (CdS), pode torná-lo sensível à luz visível.

2.3.2 Sulfeto de cádmio

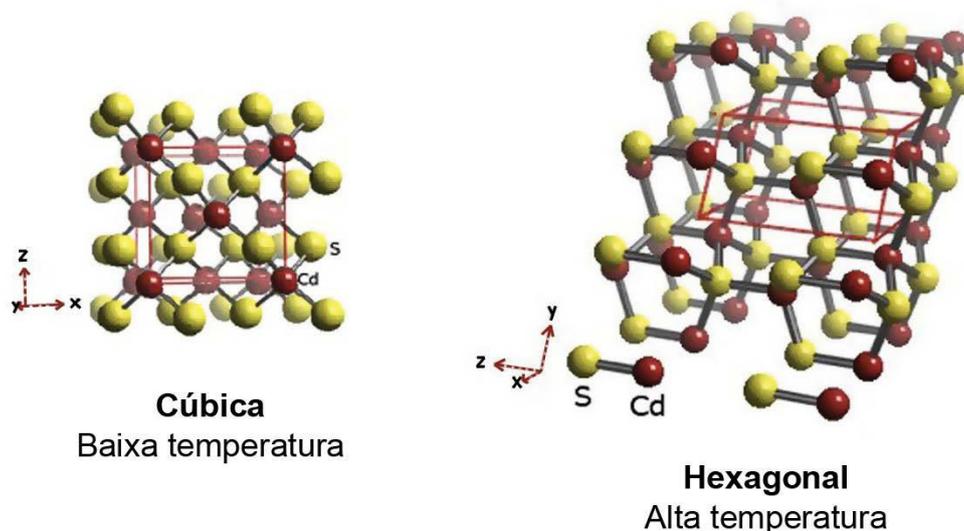
O sulfeto de cádmio (CdS) tem ampla aplicação em diversos campos, tais como fotocatalise, sensor de gás, detectores de laser, células solares, materiais ópticos e em dispositivos de luminescência e optoeletrônicos [7]. É um semicondutor que possui energia de *band gap* de aproximadamente 2,4 eV, podendo ser ativado com luz visível. Isto é muito vantajoso na área da fotocatalise, pois muitas pesquisas têm buscado fotocatalisadores que possam ser empregados em reações fotocatalíticas sob ação de luz visível, visando um maior aproveitamento da radiação solar [44,45].

Desde a década de 1980, o CdS é considerado um fotocatalisador de grande capacidade na produção de hidrogênio [14]. Isto porque possui potencial de redução da banda de condução de -1,0 V (vs EPH) mais negativo que do íon H⁺ a H₂ (E⁰red = 0 V vs EPH); e potencial de redução de banda de valência de +1,4 V mais positivo que o da H₂O a O₂ (E⁰red = 1,23 V vs EPH). Logo, pode ser utilizado na decomposição da água em hidrogênio e oxigênio quando irradiado por luz visível [4,13].

O sulfeto de cádmio apresenta-se em duas fases cristalinas, a cúbica e a hexagonal, de acordo com as estruturas mostradas na Figura 10. Sendo que formação da fase cúbica é favorecida em baixas temperaturas e a formação da fase hexagonal em altas temperaturas [22]. Matsumura e cols. [46] mostraram que atividade fotocatalítica do CdS é influenciada por sua estrutura cristalina. Os autores usaram sulfeto de cádmio carregado com Pt em uma solução contendo 0,1 mol L⁻¹ de Na₂SO₃ e observaram o aumento da velocidade de produção de hidrogênio à medida que fase CdS hexagonal predominava, obtida com tratamento térmico em atmosfera de N₂ por 1 h. Por outro lado, Silva e cols. [22] desenvolveram um semicondutor híbrido formado por sulfeto

de cádmio constituído de uma mistura da fase CdS cúbica de tamanho quântico e da fase CdS hexagonal. Os resultados dos testes fotocatalíticos mostraram que o aumento do rendimento na produção de hidrogênio está relacionado com a diminuição do tamanho da partícula de CdS com predominância da fase cúbica.

Figura 10 - Estruturas cristalinas do CdS [22].



Embora, o CdS seja sensível na região do visível, ele apresenta desvantagem por conta da rápida recombinação das cargas foto geradas que limita muito rápido sua atividade fotocatalítica. Deste modo, a presença de reagentes de sacrifício em reações fotocatalíticas que empregam CdS é fundamental porque minimizam a recombinação das cargas foto geradas, aumentando assim, a fotoeficiência das reações. Além disso, ele tem a tendência de sofrer fotocorrosão em meio aquoso contendo oxigênio durante a reação fotocatalítica [7, 14]. As reações de degradação do CdS na ausência e presença de oxigênio são apresentadas pelas equações 14 e 15, respectivamente:

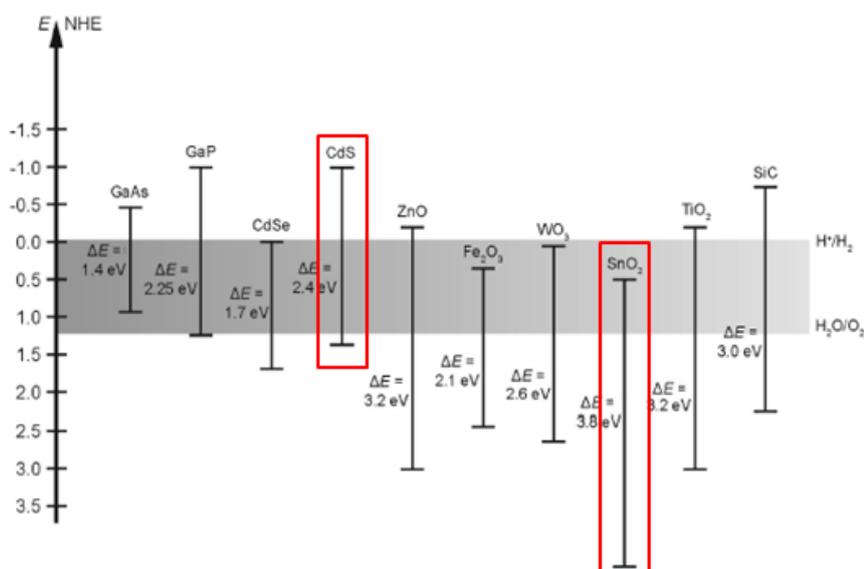


Deste modo, o CdS tem sido combinado com outros materiais visando melhorar sua atividade fotocatalítica e sua estabilidade [7,14].

2.3.4 Compósitos

As posições das bandas em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio de vários semicondutores em contato com uma solução aquosa de pH 1 e suas energias de *band gap* são mostradas na Figura 11. Como discutido anteriormente, para que ocorra a decomposição da água em hidrogênio e oxigênio 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 o limiar da sua banda de valência esteja localizado em potenciais de redução mais positivos que aquele de oxidação de H_2O a O_2 . Observa-se na Figura 11, que o SnO_2 apresenta limiar da banda de condução mais positivo ($E^{\circ}_{red} = +0,5 \text{ V vs EPH}$) que do íon H^+ a H_2 , logo não tem potencial de redução adequado para produção de hidrogênio. Por outro lado, pode ser combinado com o CdS que possui potenciais de redução adequados que favorecem a reação de decomposição da água [4].

Figura 11 - Posições de bandas de vários semicondutores em pH 1 e suas respectivas energias de *band gap*. A escala de energia é dada em volts, empregando um eletrodo normal de hidrogênio (NHE) como referência [4].



A combinação das propriedades de diferentes semicondutores pode ser realizada através do desenvolvimento de compósitos, materiais que possuem uma proporção significativa das propriedades dos semicondutores que o

constituem, obtendo uma melhor combinação de propriedades através do desempenho sinérgico [16]. Em um sistema fotocatalítico, a heterojunção nos compósitos provoca um alinhamento dos níveis de Fermi permitindo que elétrons fotogerados em um semiconductor de *band gap* estreito migrem para um semiconductor de *band gap* largo, aumentando assim o tempo de meia vida das cargas fotogeradas [7].

Na literatura, existem poucos trabalhos que desenvolveram compósitos oriundos da combinação de SnO₂ e CdS [7] ou de CdSnO₃ e CdS [47] para serem aplicados na área da fotocatalise. Sendo que tanto os trabalhos de Ghugala e cols. [7] quanto de Lin e cols. [47] obtiveram compósitos para serem usados na fotodegradação de corantes utilizando radiação solar.

Ghugala e cols. [7] sintetizaram compósitos CdS/SnO₂ para atuarem como fotocatalisadores na degradação do corante violeta ácida 7 (AV 7) assistida por luz visível e < 3% de UV. O compósito CdS/SnO₂ apresentou maior atividade fotocatalítica comparados com o CdS e SnO₂ puros e constataram que a melhora da atividade fotocatalítica do compósito estava associada ao maior tempo de vida das cargas fotogeradas que no CdS puro. Os resultados obtidos mostraram que compósito CdS/SnO₂ foi estável, eficiente e reutilizável na fotodegradação do corante AV7. Enquanto, os estudos de Lin e cols. [47] obtiveram compósitos CdSnO₃/CdS com diferentes concentrações de SnCl₂ na preparação de CdSnO₃ e empregados na fotodegradação do corante rodamina B (RhB) sob irradiação de luz visível. A melhor atividade fotocatalítica foi obtida pelo compósito CdSnO₃/CdS com teor de 2,5% de CdSnO₃ em relação ao CdS devido a melhor separação das cargas fotogeradas.

Na produção de hidrogênio, Gao e cols. [5] produziram compósitos SnO₂/TiO₂/CdS utilizados como fotoeletrodos na decomposição de água em um sistema fotoeletroquímico. Por causa do efeito sinérgico da multi-heterojunção SnO₂/TiO₂/CdS obtiveram uma produção fotoeletroquímica eficiente de hidrogênio.

Neste cenário, percebe-se que, ainda, muito pouco tem sido estudado sobre emprego desses compósitos na geração de hidrogênio. Diante disto, este trabalho visa à obtenção de hidrogênio a partir de água e glicerol na presença de compósitos do tipo Cd_(1-x)SnO₂/(CdS)_x irradiados por luz visível.

3.OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Sintetizar, caracterizar e avaliar a atividade fotocatalítica de compósitos do tipo $Cd_{(1-x)}SnO_2/(CdS)_x$ na geração de hidrogênio via reforma fotocatalítica de solução aquosa de glicerol sob ação de luz visível.

3.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar os óxidos mistos $Cd_{(1-y)}Sn_yO_2$ pelo método Pechini.
- Realizar a troca iônica para obter os compósitos $Cd_{(1-x)}SnO_2/(CdS)_x$.
- Analisar a influência da temperatura de calcinação na etapa de troca iônica.
- Investigar a influência do tratamento térmico em atmosfera de nitrogênio na formação dos compósitos.
- Investigar a influência da variação do teor de cádmio na formação dos compósitos.
- Determinar propriedades estruturais, morfológicas e optoeletrônicas dos compósitos.
- Avaliar a atividade fotocatalítica dos compósitos $Cd_{(1-x)}SnO_2/(CdS)_x$ na geração de hidrogênio utilizando solução aquosa de glicerol sob ação de luz visível.

4.PARTE EXPERIMENTAL

A síntese dos compósitos $Cd_{(1-x)}SnO_2/(CdS)_x$ e os testes fotocatalíticos foram executados no Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento em Química (LPQ), coordenado pelo Prof. Dr. Jailson Bittencourt de Andrade.

As amostras foram submetidas ao tratamento térmico em atmosfera de nitrogênio no Laboratório de Catálise (LABCAT), coordenado pela Prof. Dra. Heloysa Andrade Martins.

Os compósitos preparados foram analisados na forma de pó por difratometria de raios-X (DRX) no Centro Interdisciplinar de Energia e Ambiente (CIENAM). As análises de termogravimetria (TG) e térmica diferencial (DTA) realizaram-se no LABCAT. A análise de espectroscopia de refletância difusa (DRS) foi feita no LABCAT e no Laboratório de Pesquisa em Química de Coordenação (GPQC) coordenado pela Prof. Dra. Zênis Rocha.

Todos os laboratórios citados estão instalados no Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia (UFBA).

As análises de Espectroscopia de Ressonância Nuclear Magnética Multinuclear (Raman), de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX) foram obtidas no Laboratório Multi-Usuário de Microscopia Eletrônica de Varredura (LAMUME) do Instituto de Física da UFBA.

4.1 Reagentes

As tabelas (02 e 03) descrevem os reagentes utilizados nas sínteses dos compósitos e nos testes fotocatalíticos.

Tabela 2 - Reagentes empregados na síntese dos compósitos.

Reagentes	Fórmula Molecular	Estado Físico	Pureza	Marca	Função
Cloreto de estanho di-hidratado	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Sólido	98%	CARLO-ERBA	Fonte de estanho
Cloreto de cádmio mono-hidratado	$\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Sólido	98%	MERCK	Fonte de cádmio
Ácido cítrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	Sólido	99,5%	SIGMA-ALDRICH	Formar o quelato
Etilenoglicol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	Líquido	99%	SIGMA-ALDRICH	Formar o polímero
Sulfeto de sódio nono-hidratado	$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Sólido	98%	MERCK	Fonte de enxofre

Tabela 3 - Reagentes empregados nas reações fotocatalíticas.

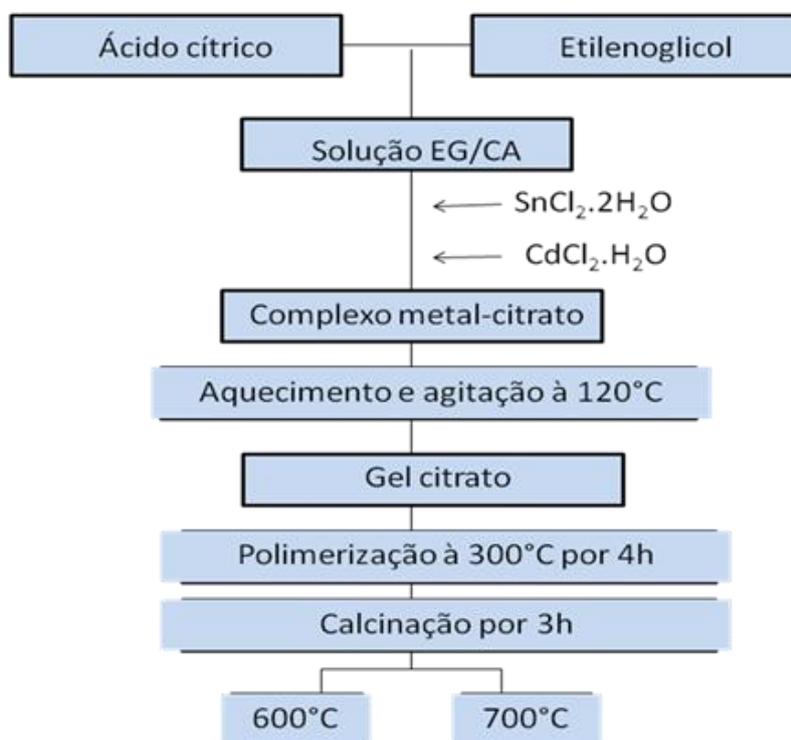
Reagentes	Fórmula Molecular	Estado Físico	Pureza	Marca	Função
Glicerol	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_6$	Líquido	99%	SIGMA-ALDRICH	Reagente de Sacrifício
Água	H_2O	Líquido	Deionizada	-	Fonte de hidrogênio
Ácido hexacloplatínico hexahidratado	$\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Líquido	8% m/m	SIGMA-ALDRICH	Co-catalisador
Cloreto de sódio	NaCl	Sólido	99,6%	SIGMA-ALDRICH	Eletrólito
Ácido clorídrico	HCl	Solução líquida	1 mol L^{-1}	SIGMA-ALDRICH	Ajuste do pH

4.2 Síntese dos compósitos $\text{Cd}_{(1-x)}\text{SnO}_2/(\text{CdS})_x$

4.2.1 Parte 1 - Antes do tratamento térmico com N_2

O óxido misto do tipo $\text{Cd}_{(1-y)}\text{Sn}_y\text{O}_2$ que deu origem aos compósitos foi preparado, inicialmente, a partir de quantidades estequiométricas de cloreto de cádmio e cloreto de estanho, com $y = 0,5$, pelo método Pechini seguido de troca iônica. Para a síntese de 1 g do material, inicialmente, foi preparada a solução EG/CA que consiste na mistura da solução contendo 4,7 g de ácido cítrico dissolvidos em quantidade mínima de água e 5,5 mL de etilenoglicol. Quantidades apropriadas de cloreto de estanho e cloreto de cádmio foram dissolvidas na solução EG/CA, resultando em uma relação molar metal, ácido cítrico e etilenoglicol de 1: 4: 16, respectivamente. O método de síntese empregado no preparo do óxido misto pode ser visualizado no fluxograma da Figura 12. Uma amostra do gel citrato foi separada para investigação das temperaturas de polimerização e calcinação empregando análises térmicas, termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA), cujas especificações dos equipamentos utilizados encontram-se descritas no item 4.3.1.

Figura 12 - Fluxograma do procedimento de síntese das amostras.



Para uma melhor análise do material obtido, antes da etapa de troca iônica, metade da amostra foi reservada e a outra foi suspensa em uma solução aquosa de $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ $0,016 \text{ mol L}^{-1}$ sob agitação magnética por 24 h, em seguida, centrifugada, e os sólidos lavados com água deionizada e etanol, e secos por 24 h a 70°C , empregando uma mufla modelo EDG 3P-S 3000 da EDG equipamentos. As temperaturas de calcinação das amostras, a realização ou não da etapa de troca iônica e os códigos das amostras apresentam-se na Tabela 04. A coloração dos semicondutores obtidos, antes e após a troca iônica é mostrada na Figura 13.

Tabela 4 - Códigos das amostras sintetizadas.

Temp. de Calcinação ($^\circ\text{C}$)	Troca Iônica	Código da Amostra
600	ANTES	AT6
600	DEPOIS	DT6
700	ANTES	AT7
700	DEPOIS	DT7

Figura 13 - Amostras sintetizadas da esquerda para direita (AT6, DT6, AT7 e DT7).



4.2.2 Parte 2 - Após o tratamento térmico com N₂

A partir dos resultados da caracterização das amostras AT6, DT6, AT7 e DT7, realizou-se a síntese dos compósitos Cd_(1-x)SnO₂/(CdS)_x seguindo o procedimento de preparação da amostra DT6. Com o objetivo de avaliar a influência do teor de cádmio no compósito, foram preparadas 5 amostras com diferentes relação Cd e Sn (y = 0,1; 0,3; 0,5; 0,7 e 0,9) pelo método Pechini, empregando temperatura de calcinação a 600°C seguido de troca iônica em uma solução de sulfeto de sódio, de acordo com procedimento descrito na parte 1. Os códigos das amostras, os valores de y e o teor de cádmio encontram-se na Tabela 5 e massas dos precursores de cádmio e de estanho para a síntese de 1g da amostra na Tabela 6.

Tabela 5 - Quantidades estequiométricas e os códigos das amostras sintetizadas (Cd_(1-y)Sn_yO₂) e submetidas a tratamento térmico sob atmosfera de nitrogênio a 700°C por 1 hora.

Valor de y (mol/mol)	Teor de Cd (1-y) (mol/mol)	Código da Amostra
0,9	0,1	DT6TN1
0,7	0,3	DT6TN3
0,5	0,5	DT6TN5
0,3	0,7	DT6TN7
0,1	0,9	DT6TN9

Tabela 6 – Massas dos precursores de Sn e Cd empregadas na síntese de 1 g das amostras.

Massa de SnCl ₂ .2H ₂ O (g)	Massa de CdCl ₂ .H ₂ O (g)	Código da Amostra
1,22	0,12	DT6TN1
0,94	0,36	DT6TN3
0,69	0,61	DT6TN5
0,41	0,87	DT6TN7
0,14	1,13	DT6TN9

Por fim, as amostras foram submetidas a tratamento térmico em atmosfera dinâmica de nitrogênio a 700°C por 1 hora, utilizando uma vazão do gás de 40 mL min⁻¹ e razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹, visando obter o sulfeto de cádmio em fase hexagonal, hex-CdS, mais sensível à luz visível. A variação da coloração dos semicondutores obtidos, após o tratamento térmico, oriunda da variação do valor de y é apresentada na Figura 14.

Figura 14 - Semicondutores sintetizados a partir de diferentes valores de y , da esquerda para direita (DT6TN1, DT6TN3, DT6TN5, Dt6TN7 e DT6TN9).



4.2.3 Fotodeposição de Platina

A deposição de platina na superfície dos semicondutores foi feita *in situ*, durante a reação fotocatalítica, pela fotorredução de Pt(IV) presente no ácido hexacloroplatínico hexahidratado, $H_2[PtCl_6].6H_2O$, a Pt^0 . O volume adicionado da solução de $H_2[PtCl_6].6H_2O$ a 8% (m/m) foi de 66,8 μL , obtendo uma deposição de 0,3 % (m/m) de platina para uma solução aquosa de glicerol de 100 mL e 120 mg do compósito.

4.3 Caracterização dos Materiais

4.3.1 Análises térmicas

A análise termogravimétrica (TG) permite determinar a perda ou ganho de massa de uma amostra durante o seu aquecimento com temperatura programada. Na termogravimetria, a massa da amostra (m), é registrada em função da temperatura (T) ou tempo (t) [48].

A termogravimetria derivada (DTG) é a derivada da variação de massa em relação ao tempo (dm/dt) registrada em função da temperatura ou tempo. Os picos agudos da DTG possibilitam diferenciar nitidamente uma sucessão de reações que muitas vezes não são claramente distinguidas nas curvas TG [48].

A análise térmica diferencial (DTA) é uma técnica térmica de medição da diferença entre a temperatura de um material de referência (T_r), e a da amostra (T_a), ou seja ($T_r - T_a = \Delta T$), em função da temperatura ou do tempo, à medida que ambos vão sendo aquecidos ou resfriados em um forno. Através dessa técnica é possível acompanhar as transferências de energias térmicas associados com alterações físicas ou químicas da amostra [48].

Uma amostra do gel citrato foi analisada por termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA), realizadas em uma termobalança da Shimadzu TG-50/DTA-50, com razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ sob atmosfera de ar sintético com vazão de gás de 50 mL min^{-1} e massa do gel citrato de 7,41 mg. A partir da derivada da curva TG obteve-se a curva DTG com auxílio do programa ORIGIN 08.

Essas técnicas auxiliaram na investigação das temperaturas de polimerização e calcinação, etapas importantes no método dos precursores poliméricos, além de obter informações em relação à variação de massa do gel citrato, estabilidade térmica, ocorrência de processos endotérmicos e exotérmicos, entre outros.

4.3.2 Difractometria de Raios X (DRX)

A difratometria de Raios X é utilizada na determinação da estrutura cristalina dos materiais, ou seja, determina o arranjo dos átomos nos compostos sólidos e os comprimentos e os ângulos de ligação. Além disso, é muito aplicada na identificação de fases em amostra de material desconhecido, e na determinação do tamanho dos cristalitos e da cristalinidade do material. [18]

Nesta técnica, um feixe de raios X monocromático é incidido sobre a amostra pulverizada e é espalhado em várias direções. Isto provoca o excitação dos elétrons dos átomos que vibram com a mesma frequência do

feixe incidente. A quantidade de elétrons e suas posições na célula unitária influenciam na facilidade dos átomos espalharem os raios X. A equação de Bragg (17) relaciona os ângulos θ , nos quais ocorre interferência construtiva para raios X de comprimentos de onda λ , com espaçamento da rede d e ordem de difração (n).

$$n\lambda = 2d\text{sen } \theta \quad (17)$$

Assim, o padrão de difração de uma substância é determinado pela sua estrutura cristalina, ou seja, a forma e o tamanho da célula unitária determinam as posições angulares das linhas de difração. [10, 49]

Os fotocatalisadores obtidos foram submetidos à análise na forma de pó por difratometria de raios X (DRX), empregando um equipamento da Shimadzu modelo XRD 6000 com geometria θ - 2θ , radiação $\text{CuK}\alpha$ e filtro de níquel. A velocidade de varredura programada foi de $2^\circ 2\theta \text{ min}^{-1}$, na região 2θ de 5 - 80° , em 35 kV e 15 mA . Os difratogramas obtidos foram comparados com o banco de dados de padrões ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) para identificar as fases cristalinas das amostras.

O diâmetro médio do cristalito das amostras foi estimado utilizando a equação de Debye-Scherrer (equação 18) a partir dos dados dos difratogramas de raios X obtidos [18]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (18)$$

Em que D é o diâmetro do cristalito em Angström; K é $0,89$ considerando uma partícula de formato esférico; θ é o ângulo de difração de Bragg e β é a largura da meia altura do pico de difração em radianos.

4.3.3 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é constituída por processos de espalhamento de luz pela matéria, sendo que uma parte da radiação transmitida através da

superfície é absorvida na forma de calor e a outra retransmitida na forma de luz espalhada. Um espectro Raman apresenta, em seu eixo das abscissas, a diferença entre o número de onda da radiação incidente e espalhada, denominada de deslocamento Raman, geralmente expresso em unidades de inverso de centímetros (cm^{-1}). No eixo das ordenadas aparece a intensidade espectral, usualmente representada em unidades arbitrárias (u.a.) [50].

Os compósitos foram caracterizados por esta técnica empregando um espectrômetro Raman dispersivo da Jasco NRS-5100, com resolução $0,4 \text{ cm}^{-1}$.

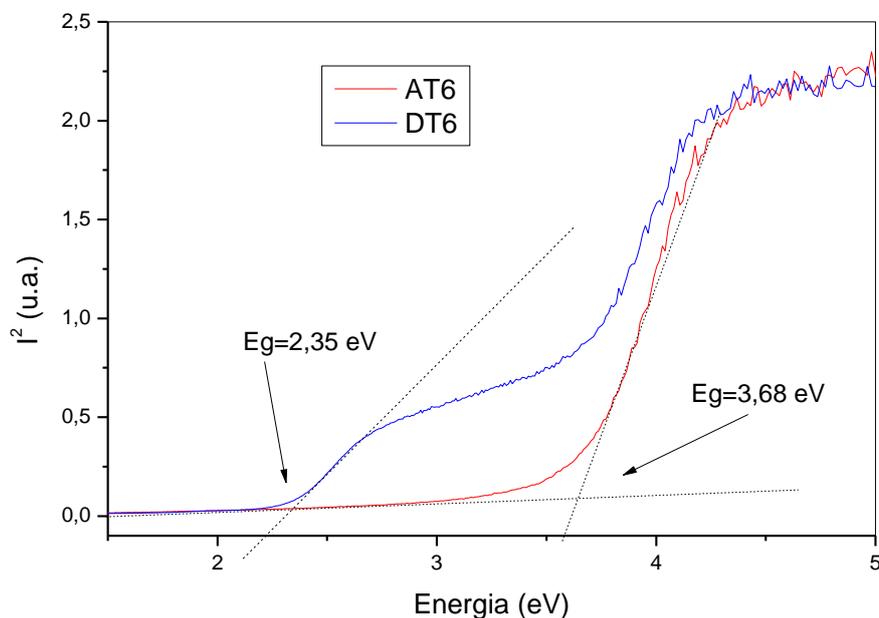
4.3.4 Espectroscopia Reflectância Difusa (DRS)

A espectroscopia de reflectância difusa é usada para caracterizar os fotocatalisadores em que a absorção de luz está diretamente relacionada com a mudança no estado energético dos elétrons que são excitados do seu estado fundamental a outros estados de energia mais elevada, através da relação dos comprimentos de onda dos picos de absorção com os tipos das ligações de espécies em estudo [18]. As amostras obtidas foram analisadas por espectroscopia de reflectância difusa na região ultravioleta-visível (DRS), na faixa de 200 a 800 nm à temperatura ambiente utilizando os espectrômetros Evolution 600 UV-Vis Thermo Scientific Praying Mantis™ e 2450 UV-Vis SHIMADZU.

As energias de *band gap* foram determinadas pelo método geométrico, a partir da análise dos dados do DRS UV-Vis dos semicondutores. Um gráfico $E \text{ (eV)} \times I^2$ foi construído, onde E é a energia do fóton (calculada com os valores de λ pela equação 19) e I sua intensidade. Então, a energia de *band gap* foi obtida pela extrapolação do ajuste linear entre I^2 e E no ponto de interseção do eixo da ordenada, como pode ser visualizado na Figura 15.

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (19)$$

Figura 15- Determinação das energias de *band gap* das amostras AT6 e DT6 pelo método geométrico.



4.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O princípio da Microscopia Eletrônica de Varredura consiste na emissão de um feixe de elétrons gerado em um cátodo, geralmente por um filamento de tungstênio ou hexaboreto de lantânio, que é aquecido por uma corrente elétrica. Esse feixe primário gerado é incidido sobre a amostra, interagindo com seus átomos e provocando espalhamento e emissão de vários tipos de radiação, dentre estas incluem-se elétrons secundários (SE), elétrons retroespalhados (BSE) e raios X característicos [18]. Esses tipos de radiação estão associados aos diversos tipos de informações que podem ser obtidas pela microscopia, tais como a morfologia do material e a identificação de elementos químicos de uma amostra sólida [51].

As imagens obtidas dos compósitos sintetizados neste trabalho foram feitas por radiação do tipo elétrons secundários com alcance de 5000 a 10000 vezes usando um microscópio JEOL, modelo JSM-6610 LV. Todas as amostras foram submetidas à deposição de íons metálicos de ouro (Au), em um metalizador DEWTON VACUUM, modelo DESKV. Os recobrimentos

metálicos são feitos devido à necessidade de interação do feixe eletrônico com a amostra, logo estes procedimentos visam apenas tornar as amostras condutoras de modo a gerar imagens com boa resolução no MEV [51].

4.3.6 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

A Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X é utilizada para uma análise elementar ou caracterização química de uma amostra. É uma técnica baseada na análise de raios X emitidos pela matéria em resposta à incidência de partículas carregadas [52]. A microanálise típica dos raios X característicos gerados da interação amostra – feixe gera um espectro EDX originando picos relativos aos elementos presentes nas amostras. Esse espectro é oriundo da relação entre o número de fótons recebidos (contagem) e os picos em keV, relativos àqueles elementos [18].

A avaliação do teor dos elementos nas superfícies das amostras foi realizada por EDX usando um microscópio JEOL, modelo JSM-6610 LV acoplado ao EDS OXFORD Instruments X-Max.

4.3.7 Estudo da química de superfície

O estudo da química de superfície da amostra DT6TN5 foi realizado pelo método de adsorção de acordo com o procedimento descrito por Vieira e cols. [53]. Este método consiste na determinação de variações de pH (ΔpH) de suspensões de sólidos em água a diferentes condições iniciais de pH, após o equilíbrio ser atingido. Os valores de ΔpH foram encontrados pela diferença entre os valores médios do pH inicial e final das triplicatas e plotados em um gráfico em função do pH inicial. O ponto de intersecção no eixo x ($\text{pH}_{\text{inicial}}$) corresponde ao pH de carga zero (pH_{zpc}); neste ponto a carga superficial é neutra. Através do estudo da química de superfície do material por este método é possível obter as condições de pH onde há concentração máxima de cargas positivas e negativas e assim determinar o melhor pH para realizar os testes fotocatalíticos.

Adicionou-se a massa de 0,04 g da amostra DT6TN5 em 10 mL de solução aquosa de NaCl $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ (concentração deste eletrólito no teste

fotocatalítico) sob diferentes condições de pH inicial (1 – 12) Mediu-se o pH inicial das soluções, e as suspensões foram então agitadas manualmente em períodos intercalados, e após 24 horas quando o equilíbrio foi estabelecido os valores de pH do final foram medidos. As soluções com pH em faixa ácida foram feitas a partir de diluições de HCl 1 mol L⁻¹ e as de pH básico a partir de diluições da solução de NaOH 1 mol L⁻¹. As medidas de pH das soluções foram feitas com um pHmetro Portátil Qualxtron, modelo QX 110.

4.4 Teste Fotocatalítico

Todos os testes fotocatalíticos foram realizados em um reator com volume de 180 mL, onde se adicionou 100 mL do reagente de sacrifício, uma solução aquosa de glicerol (50mL de água e 50mL de glicerol), que age como doador de elétrons, 120 mg do composto, 66,8 µL de ácido hexacloroplatínico hexahidratado, H₂[PtCl]₆.6H₂O, fonte de platina que atua como co-catalisador, evitando a recombinação de cargas elétron-lacuna e, aumentando, assim, a eficiência da reação fotocatalítica; 8,775 g de NaCl (1,5 mol/L), eletrólito que facilita o transporte de carga em solução e pH 3 ajustado com solução de HCl 1 mol.L⁻¹. A mistura foi confinada no reator que contém canais de entrada e saída de gás (Figura 16), conectados em linha a um cromatógrafo a gás, Shimadzu GC-2014.

Figura 16 - Mistura confinada no reator sob irradiação visível.



Os testes fotocatalíticos foram conduzidos em atmosfera de argônio e sob irradiação de luz visível, empregando uma fonte de luz de arco-xenônio da

Newport (simulador de luz solar) com potência fixada em 500 W. Utilizaram-se filtro de corte de água para a radiação infravermelha da Newport e filtro óptico que corta radiação ultravioleta ($\lambda \leq 420$ nm) para garantir a passagem somente de radiação visível. Antes do início da irradiação, a mistura confinada no reator foi submetida à borbulhamento de argônio por 1 hora, visando remover oxigênio e evitar a formação de radical superóxido, pois o oxigênio concorre com a água pelos elétrons foto gerados na banda de condução.

A suspensão semiconductor-solução foi irradiada por 5 horas, e a cada hora a fase gasosa foi coletada por meio de injeções no cromatógrafo a gás (CG) com o auxílio de uma bomba de gás SCHARZER, modelo PN SP625EC. A quantificação de hidrogênio molecular produzido foi feita por um cromatógrafo a gás (CG) com detector de condutividade térmica (TCD) e gás arraste argônio nas condições apresentadas na Tabela 07. A avaliação da atividade fotocatalítica da cada semiconductor realizou-se através do cálculo da quantidade de matéria (n) de hidrogênio a partir da área do pico de H_2 fornecida pelo cromatograma por comparação com um padrão de calibração a 5% diluído em argônio através da equação 20:

$$nH_2 = \left(\frac{\text{Pico } H_2 \times 0,05}{\text{Pico padrão} \times \text{Fator de Diluição}} \right) \times \left(\frac{\text{Volume headspace}}{22,4L} \right) \quad (20)$$

Sendo 0,05 a concentração do gás H_2 no padrão; e 22,4 L o volume molar do gás nas condições normais pressão e temperatura (CNTP). O fator de diluição foi determinado através de sucessivas injeções do Padrão (5% H_2).

Tabela 7 - Condições do método cromatográfico para a análise de hidrogênio.

Gás de arraste	Argônio
Temperatura do detector (TCD)	200°C
Vazão	10 mLmin ⁻¹
Tempo de Retenção (H_2)	3 min
Tempo de Corrida	6 min

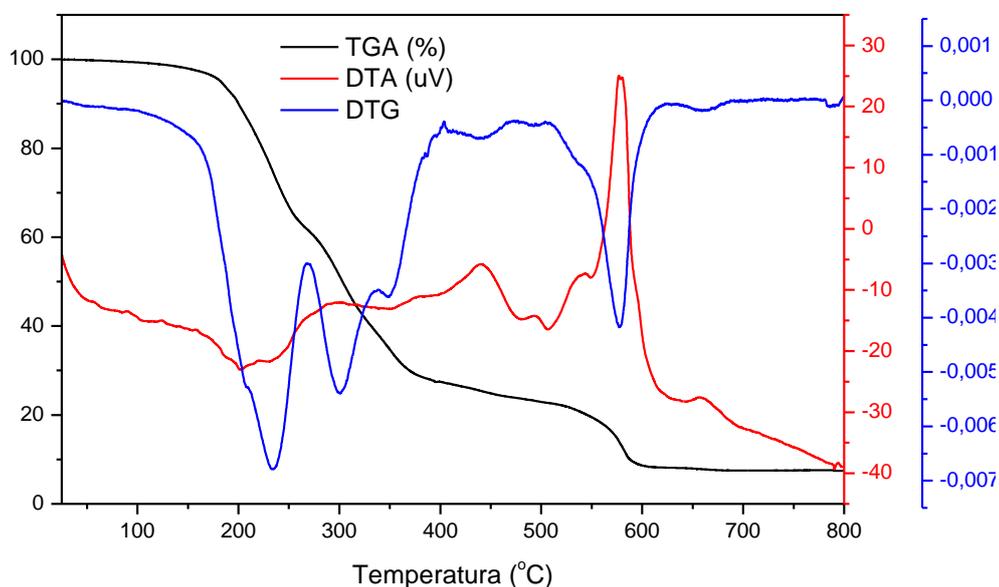
5.RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Síntese e caracterização dos compósitos

5.1.1 Análises térmicas

Durante a síntese do óxido misto $Cd_{(1-y)}Sn_yO_2$, para y igual a 0,5, uma amostra do gel citrato foi separada e analisada por análises térmicas. O comportamento térmico do gel citrato de estanho e cádmio foi investigado por termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA) para identificar as temperaturas de polimerização e de calcinação do óxido de estanho e cádmio (Figura 17).

Figura 17 - Curvas TG, DTG e DTA do gel citrato de estanho e cádmio, utilizando razão de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ sob atmosfera de ar sintético com vazão de gás de 50 mL min^{-1} .



A curva TG mostra perda de massa intensa (69,8%) em etapas sucessivas no intervalo de temperatura de $160\text{ }^\circ\text{C} - 394\text{ }^\circ\text{C}$, com picos intensos em $235\text{ }^\circ\text{C}$ e $302\text{ }^\circ\text{C}$ observados na curva DTG. A primeira perda de massa, com pico na curva DTG em $235\text{ }^\circ\text{C}$ e um ombro em $207\text{ }^\circ\text{C}$ está associada a

picos endotérmicos sucessivos na curva DTA, provavelmente, devido à desidratação do gel citrato, seguida de decomposição não oxidativa. A curva DTA mostra um pequeno pico exotérmico em 288 °C, que pode ser atribuído ao processo de polimerização do gel citrato [54]. A partir dessa temperatura, são registradas perdas de massa sucessivas até 395 °C, sendo a mais intensa em 302 °C, provavelmente, devido à decomposição do ácido cítrico não polimerizado.

Uma perda de massa (7,6%) no intervalo de 568 °C – 596 °C observada na curva TG, com a presença de pico em 579 °C mostrado na curva DTG, acompanhada de um pico exotérmico intenso na curva DTA, pode ser atribuída à combustão do precursor polimérico na formação do óxido de estanho e cádmio, tendo a maior parte da matéria orgânica eliminada. Uma última perda de massa em 656,9 °C associada a um pico exotérmico na curva DTA é observada e pode ser atribuída a perda de cloreto remanescente.

A partir da análise das curvas TG/DTG e TG/DTA, os géis citratos foram polimerizados por tratamento térmico a 300°C por 4 horas e os precursores poliméricos foram submetidos à calcinação por 3 horas nas temperaturas de 600°C e 700°C.

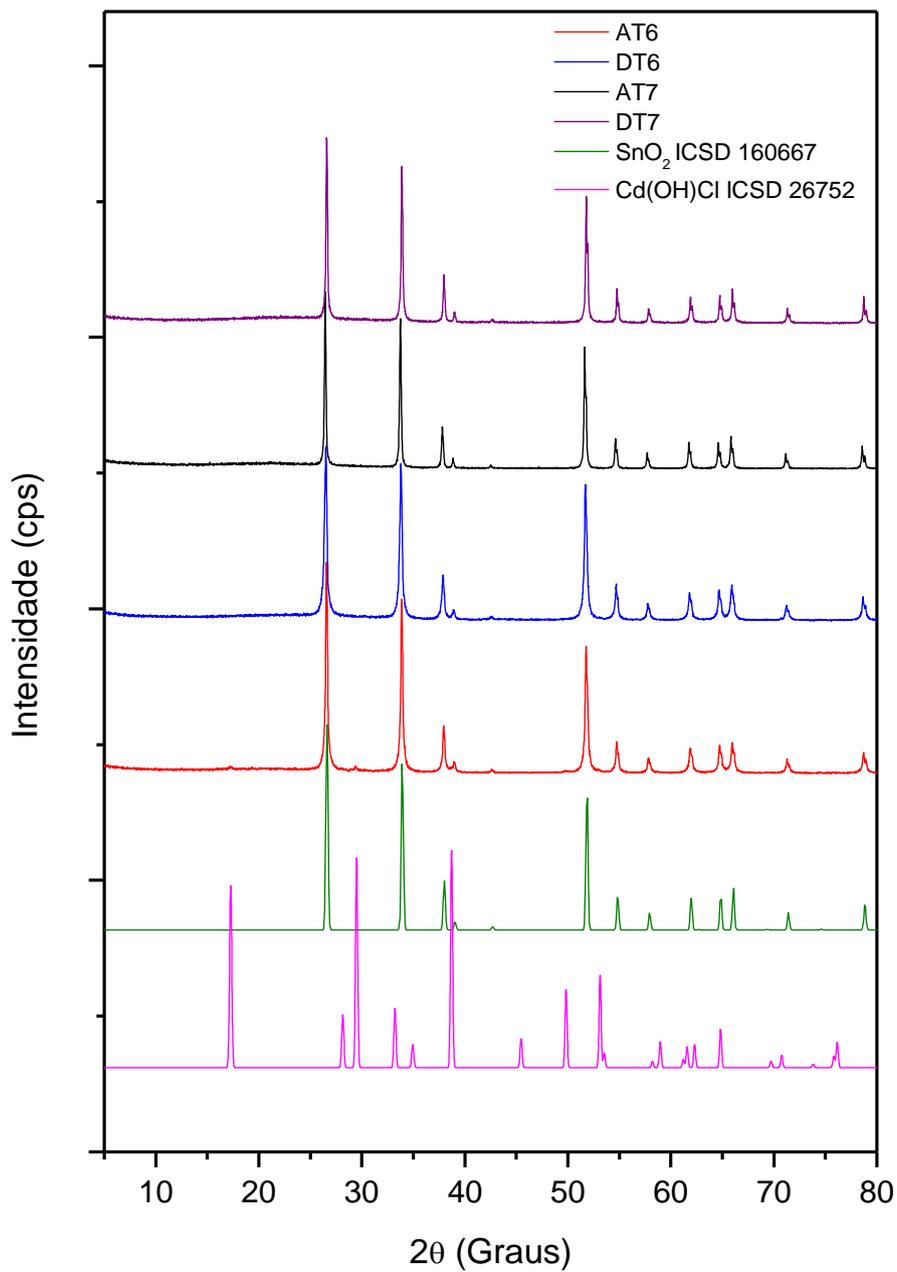
5.1.2 A influência da temperatura de calcinação na etapa de troca iônica

A partir de quantidades estequiométricas dos precursores de cádmio e estanho, com $y = 0,5$, foi sintetizado o óxido misto do tipo $Cd_{(1-y)}Sn_yO_2$ pelo método Pechini como descrito no item 4.2.1. Após, o óxido misto foi submetido à troca iônica originando compósitos do tipo $Cd_{(1-x)}SnO_2/(CdS)_x$. Para uma melhor análise do material, foram caracterizadas as amostras obtidas antes e depois da etapa de troca iônica, calcinadas nas temperaturas de 600°C, denominadas de AT6 e DT6, e à 700°C, nomeadas de AT7, DT7 (Tabela 04).

As amostras AT6, DT6, AT7 e DT7 foram submetidas à análise de difratometria de raios X, visando identificar as fases cristalográficas presentes nos materiais, e seus difratogramas foram comparados com padrões ICSD (Figura 18). Os difratogramas das amostras apresentaram muita semelhança entre si, e possuem um conjunto de picos característicos (26,6°; 33,9°; 51,8°)

do padrão da fase SnO₂ tetragonal (ICSD 160667), tendo SnO₂ como fase cristalina majoritária.

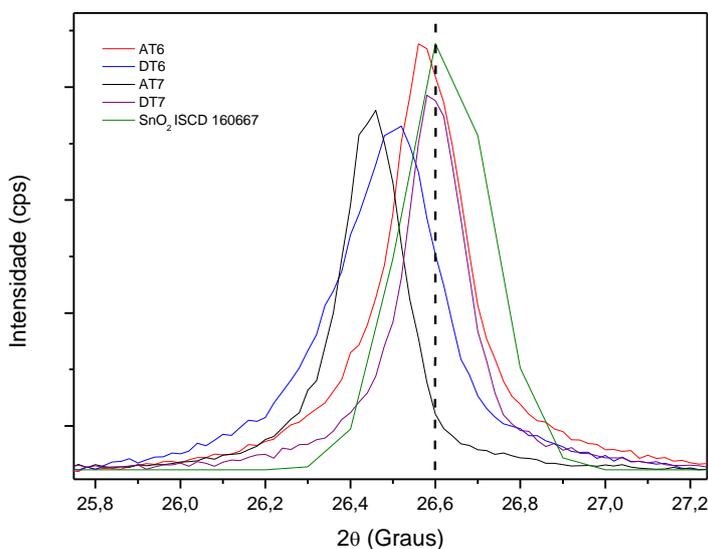
Figura 18 - Difratogramas de raios X das amostras AT6, DT6, AT7 e DT7 comparadas a padrões SnO₂ (ICSD 160667) e Cd(OH)Cl (ICSD 26752).



Nenhuma fase associada a compostos de cádmio foi identificada, à exceção da amostra AT6 que apresentou picos de baixa intensidade, em 17,3°, 29,5° e 49,8°, associados à fase Cd(OH)Cl (ICSD 26752), devido à combustão incompleta em temperatura mais baixa (Anexo A).

Observando a faixa de 25,8 – 27,2° (2 θ) ampliada (Figura 19), é possível perceber deslocamentos de picos para baixo ângulo nas amostras sem troca iônica (AT6 e AT7) em relação ao pico do padrão SnO₂ (ICSD 160667). Isto significa que íons de raios menores foram substituídos por íons de raios maiores, mantendo o mesmo padrão de difração, confirmando a substituição isomórfica de Sn(IV) por Cd(II) na rede de SnO₂. As características dos íons envolvidos, tais como fator do tamanho do raio iônico, e suas cargas influenciam na substituição isomórfica, sendo o primeiro de maior relevância [16, 49]. Neste caso, Sn(IV) e Cd(II) possuem raios iônicos de 83 pm e 109 pm, respectivamente, que permitem a substituição [55]. Percebe-se, também, a influência das valências dos íons envolvidos, pois para cada íon Sn⁴⁺ há dois íons O²⁻, assim, a substituição por Cd²⁺ resulta em excesso de cargas negativas, ocasionando a formação de vacâncias de oxigênio (δ) para balancear as cargas. Deste modo, sugere-se a formação do óxido misto CdSnO_(2- δ) antes da troca iônica.

Figura 19 - Difratomogramas de raios X das amostras AT6, DT6, AT7 e DT7 comparadas ao padrão SnO₂ (ICSD 160667) selecionados na faixa de 25,8 – 27,2° (2 θ).



Após troca iônica, o difratograma da amostra DT6 mostra deslocamento de picos ainda maior para baixo ângulo, sugerindo a troca iônica de íons menores como O^{2-} , OH^- , Cl^- , além das vacâncias (δ), por íons maiores S^{2-} . Já o difratograma da amostra DT7 apresenta deslocamento de picos para alto ângulo e maior semelhança aos do SnO_2 puro, sugerindo que os íons S^{2-} promovem a remoção de parte de $Cd(II)$ da rede do óxido misto, formando pequenos clusters superficiais de CdS . No entanto, em nenhuma das amostras foi identificada a fase CdS nos difratogramas.

O diâmetro médio de cristalitos das amostras foi estimado pela equação de Debye-Scherrer (equação 18) descrita no item 4.3.2. Os valores de B (largura da meia altura) foram obtidos tomando como referência o pico melhor resolvido, na faixa de ângulos de 26° a 27° (2θ). A partir dos valores dos diâmetros médio dos cristalitos das amostras, comprovou-se a formação de materiais com dimensões nanométricas, como pode ser visto na Tabela 08. Os valores indicam que há uma redução do diâmetro médio de cristalitos para a amostra calcinada a $600^\circ C$ depois da troca iônica, em contraste ao que ocorre com a amostra calcinada a $700^\circ C$ que tem diâmetro médio aumentado após a troca iônica. Além disso, é possível perceber que as amostras AT7 e DT7, calcinadas a $700^\circ C$ apresentaram maiores valores quando comparadas a AT6 e DT6. Isto pode estar associado ao aumento da temperatura de calcinação que favorece a formação de partículas de maiores [56].

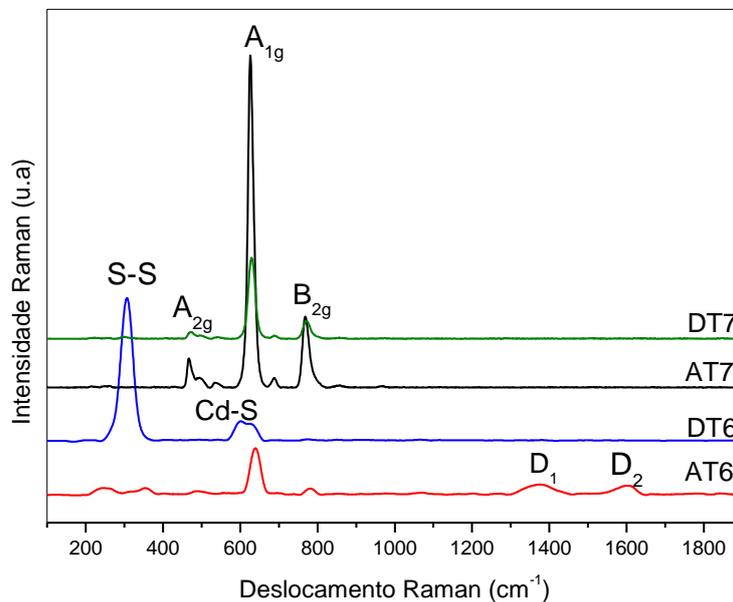
Tabela 8 - Diâmetros médios dos cristalitos estimados a partir dos dados do DRX das amostras AT6, DT6, AT7 e DT7.

Amostra	Diâmetro médio do Cristalito (nm)
AT6	33,0
DT6	26,4
AT7	44,0
DT7	49,5

As amostras AT6, DT6, AT7 e DT7 também foram analisadas por espectroscopia Raman visando obter mais informações sobre as estruturas cristalinas dos materiais. Na Figura 20, observa-se que os espectros das

amostras AT7 e DT7 apresentam três bandas centradas em 432 cm^{-1} , 630 cm^{-1} e 772 cm^{-1} associadas a vibrações do SnO_2 com simetria A_{2g} , A_{1g} e B_{2g} . Essas três bandas são características da fase SnO_2 tetragonal [57], confirmando a existência dessa fase nas amostras conforme exibido no DRX (Figura 18). Dessas bandas, os espectros das amostras AT6 e DT6 possuem somente a banda centrada em 630 cm^{-1} correspondendo também a fase SnO_2 , melhor identificada pelo DRX dessas amostras (Figura 18). A amostra AT6 também apresenta bandas características de material carbonáceo centradas em 1368 cm^{-1} (banda D1) e 1604 cm^{-1} (banda D2) que denotam defeitos ou desordem em função da presença de carbono sp^3 [58]. Além disso, somente o espectro Raman da amostra DT6 tem a banda intensa centrada em 300 cm^{-1} , que corresponde à vibração S-S da fase CdS [59] e a banda centrada em 607 cm^{-1} , associada a vibração Cd-S. Isto confirma a formação da fase CdS na amostra DT6 que não foi possível ser identificada pelo DRX (Figura 18).

Figura 20 - Espectros Raman das amostras AT6, DT6, AT7 e DT7.



A superfície das amostras AT6, DT6, AT7 e DT7 também foram analisadas por EDX. Essa análise forneceu valores em relação à composição química de um determinado ponto da superfície do material. Deste modo não foi possível comparar com os valores nominais das amostras. Observa-se na Tabela 09, a presença de cloro na superfície da amostra AT6 confirmando a

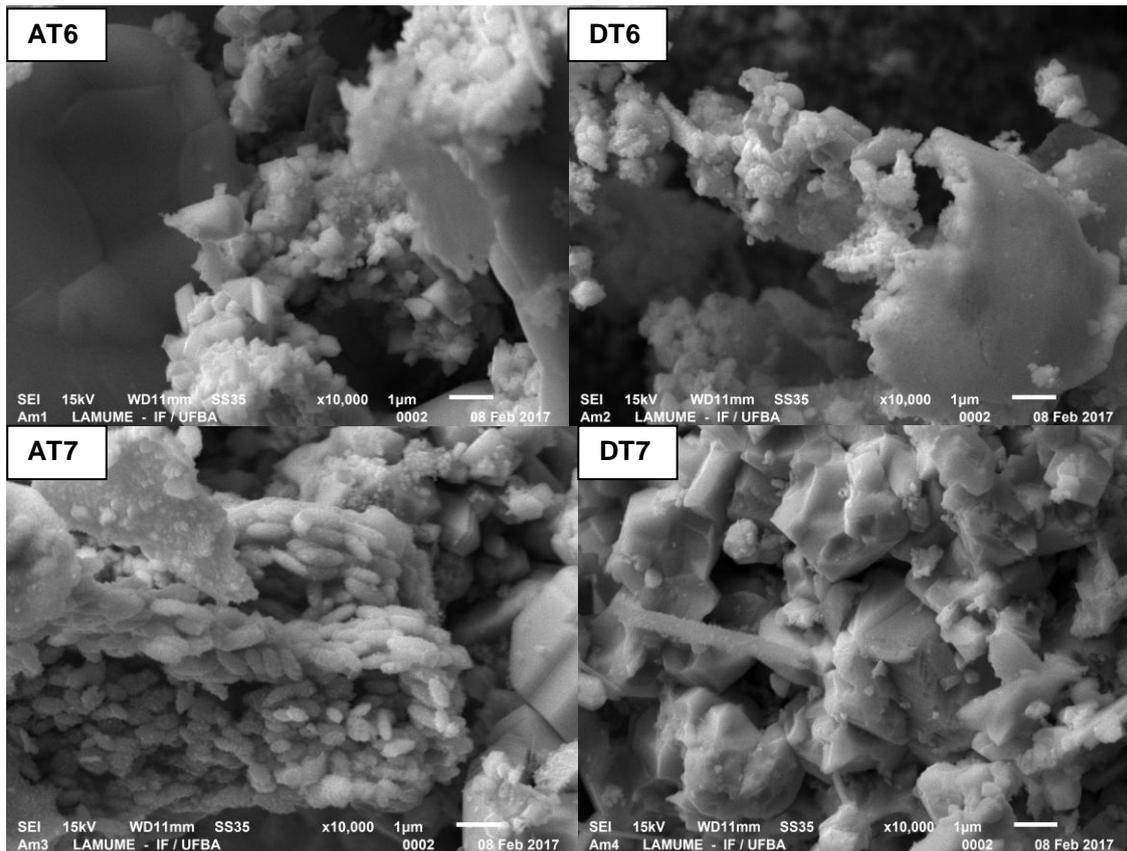
existência da fase Cd(OH)Cl identificada pelo DRX (Figura 18); e a ausência de cloro na superfície da amostra DT6, consequência da troca de íons Cl⁻ por S²⁻, que por esses serem mais macios terão maior afinidade por íons Cd²⁺, também macios. Percebe-se a presença de enxofre somente na superfície da amostra DT6 estando condizente com os resultados obtidos da análise dos espectros Raman, em que somente a amostra DT6 tem bandas características de CdS (Figura 20).

Tabela 9 - Composição estimada pela análise superficial por EDX (m/m%) das amostras AT6, DT6, AT7 e DT7 obtida durante a análise de MEV.

Amostras	EDX (m/m%)			
	Sn	Cd	Cl	S
AT6	52,27	19,47	10,95	-
DT6	62,09	16,42	-	3,57
AT7	76,41	1,48	-	-
DT7	76,66	1,52	-	-

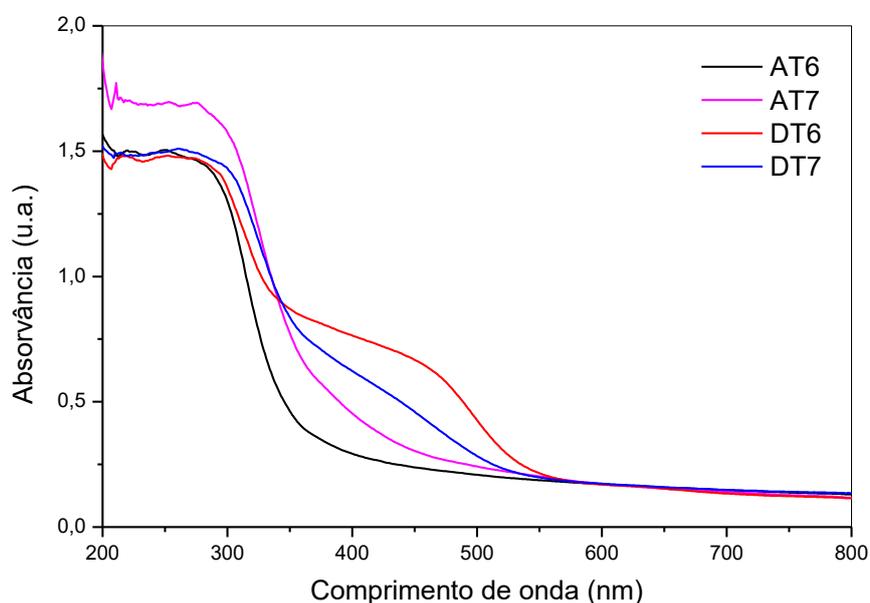
As análises de EDX foram realizadas juntamente com o MEV. A Figura 21 mostra as micrografias de todas as amostras. As amostras AT6 e DT6 apresentam morfologias semelhantes com formação de aglomerados similares. Enquanto que as imagens das amostras AT7 e DT7 apresentaram morfologias bem diferentes. Observa-se a formação de aglomerados com partículas similares a grãos de arroz em AT7, e a presença de cristais poliédricos em DT7 característicos de partículas de SnO₂ [61].

Figura 21 - Imagens MEV das amostras AT6, DT6, AT7 e DT7 com ampliação de x 10.000.



As amostras AT6, DT6, AT7 e DT7 também foram analisadas por espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-vis cujos espectros de absorção são apresentados na Figura 22, visando obter informações sobre suas propriedades optoeletrônicas.

Figura 22 - Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis das amostras AT6, DT6, AT7 e DT7.



As amostras sem troca iônica, AT6 e AT7, apresentam perfis semelhantes, possuem limiar de absorção em comprimentos de onda no ultravioleta em torno de 350 - 400 nm, com evidente *blue shift* (deslocamento do limiar de absorção no sentido do comprimento de onda do ultravioleta) da amostra AT6, devido à diminuição do tamanho de partícula como pode ser visualizado na Tabela 08.

Por outro lado, as amostras após a troca iônica, DT6 e DT7, apresentaram dois limiares de absorção. Em ambos, os limiares de absorção na região do ultravioleta sofreram deslocamento no sentido do comprimento de onda do visível. Além disso, nas duas amostras, observa-se o surgimento de um segunda estrutura de absorção com limiares em comprimentos de ondas na faixa do visível em torno de 550 nm, mais próximo do limiar de absorção do CdS encontrado na literatura [4,22], sendo mais evidente na amostra DT6, calcinada a 600°C.

As energias de *band gap* foram determinadas pelo método geométrico descrito no item 4.3.3. A Tabela 10 mostra que as energias de *band gap* das amostras AT6 e AT7 são inferiores ao do SnO₂ puro. Já as amostras após troca iônica, DT6 e DT7, apresentaram a banda de absorção associada à

presença de CdS, mais evidente na amostra calcinada a 600 °C, cujo processo de troca iônica foi mais eficiente devido a presença de íons Cl^- e OH^- . Observa-se na Tabela 10 que energias de *band gap* dessas amostras apresentaram redução significativa devido a presença do CdS.

Tabela 10 - Energias de band gap das amostras AT6, DT6, AT7 e DT7 calculadas pelo método geométrico comparadas aos valores teóricos.

Amostra	Eg (eV) obtido	Eg (eV) Teórico	
		SnO ₂	CdS
AT6	3,68		
DT6	2,35		
AT7	3,42	3,8	2,4
DT7	2,41		

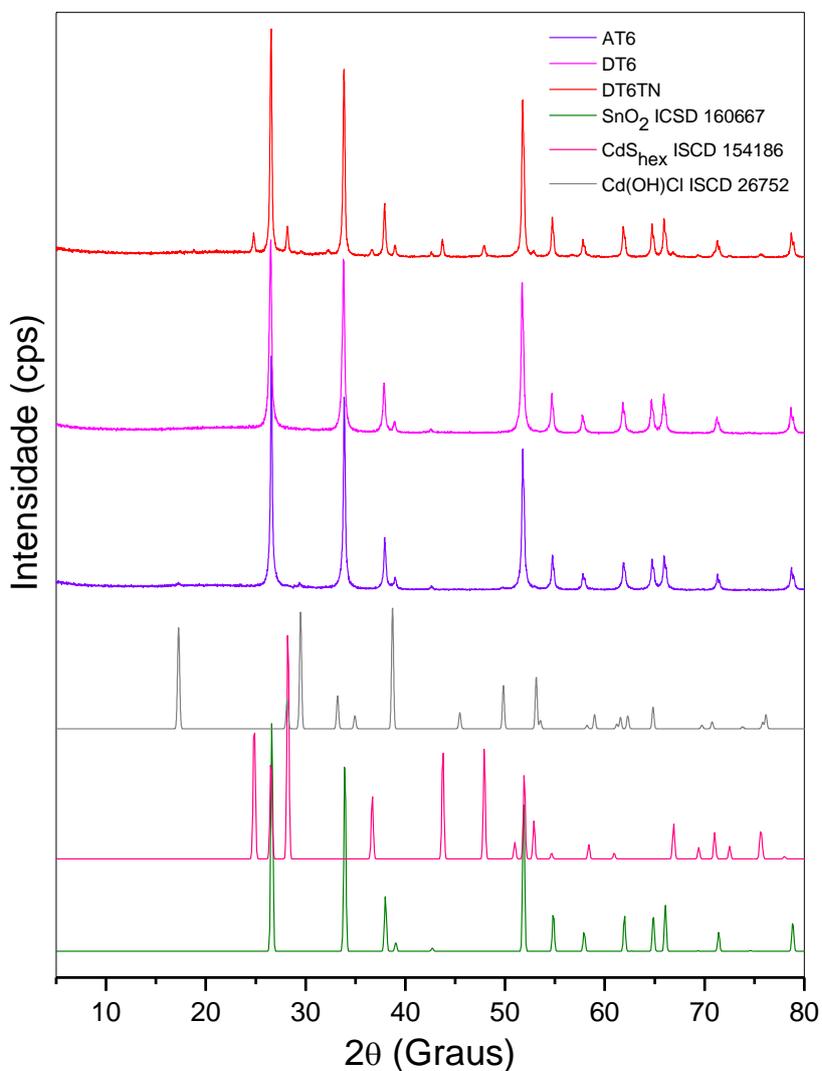
A partir da análise das caracterizações das amostras obtidas antes e depois da troca iônica nas duas temperaturas de calcinação conclui-se que a temperatura de calcinação a 600°C foi mais eficiente para a etapa da troca iônica, devido à presença da fase $\text{Cd}(\text{OH})\text{Cl}$, resultado da combustão incompleta do polímero precursor, que possibilitou substituição dos íons OH^- e Cl^- por S^{2-} , formando CdS.

5.1.3 Influência do tratamento térmico em atmosfera de nitrogênio na formação dos compósitos

A atividade fotocatalítica do CdS é influenciada por sua estrutura cristalina. A fase hexagonal, conhecida como de alta temperatura, tem demonstrado maior atividade. Como o processo de troca iônica na formação de CdS se deu em temperatura mais baixa, é mais provável que haja predominância de fase cúbica na amostra DT6, conhecida como de baixa temperatura. Para promover a transição de fase cúbica para hexagonal de CdS, foi feito um tratamento térmico da amostra DT6 a 700 °C em atmosfera de nitrogênio. Após o tratamento térmico, essa amostra passou a ser denominada DT6TN5. Como descrito anteriormente no item 4.2.2, a amostra DT6TN5 teve o precursor calcinada a 600°C, submetida à troca iônica e tratamento térmico em atmosfera de nitrogênio. Além disso, possui o mesmo teor de cádmio das amostras AT6 e DT6 ($y = 0,5$).

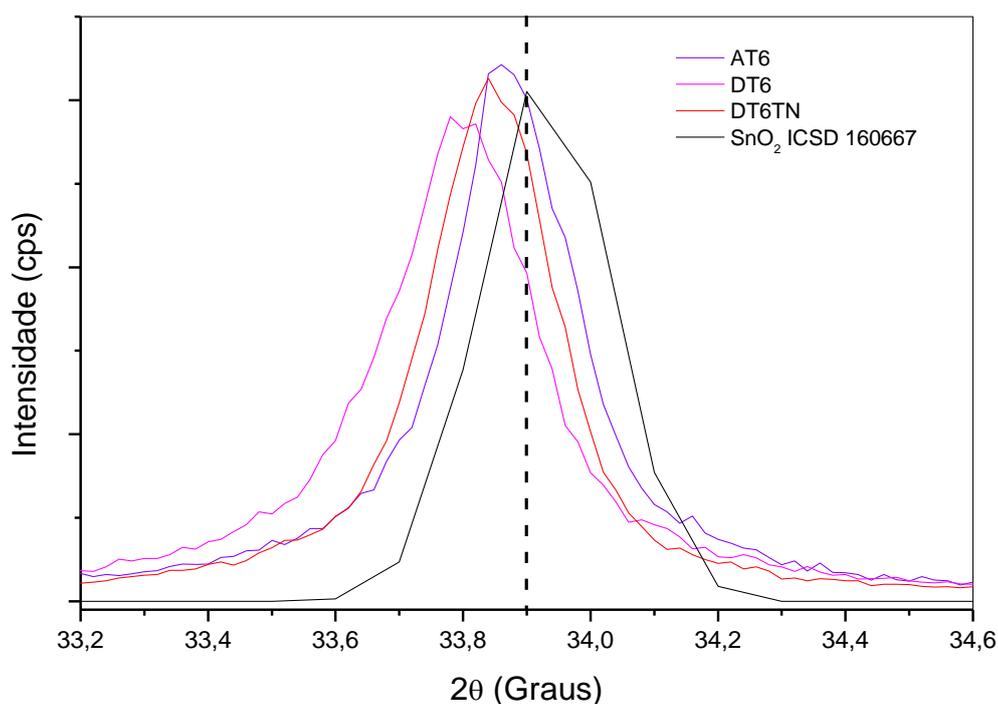
Os difratogramas de raios X das amostras AT6, DT6 e DT6TN5 são mostrados na Figura 23. Observa-se que assim como amostras AT6 e DT6, a amostra DT6TN5 também apresenta um conjunto de picos característicos (26,6°; 33,9°; 51,8°) do padrão da fase SnO₂ tetragonal (ICSD 160667). Porém, também tem outra fase, com um conjunto de picos característicos (24,8°; 26,5° e 28,1°) do padrão da fase CdS hexagonal (ICSD154186).

Figura 23 - Difratogramas de raios X das amostras AT6, DT6, e DT6TN5 comparadas a padrões SnO₂ (ICSD 160667), Cd(OH)Cl (ICSD 26752) e CdS_{hex} (ICSD 154186).



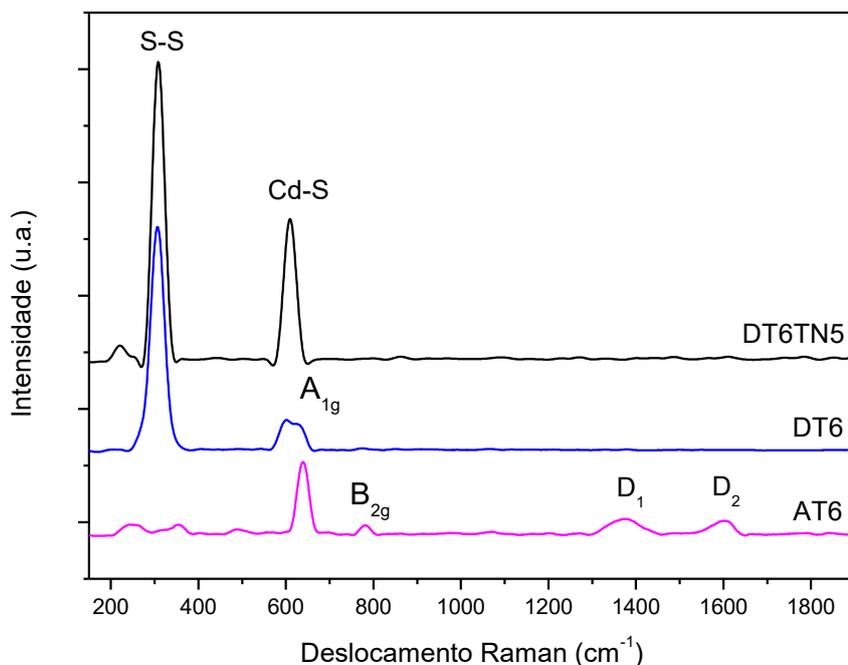
A Figura 24 mostra a faixa de $33,2^\circ - 34,6^\circ$ (2θ) ampliada, tomando como referência o pico ($2\theta = 33,9^\circ$) localizado em regiões sem sobreposição de fases e com boa resolução. Percebe-se deslocamento de picos para baixo ângulos das amostras AT6 e DT6 em relação ao pico do padrão SnO_2 (ICSD 160667). Como discutido anteriormente, esse deslocamentos são oriundos da substituição de íons menores por íons maiores através, ou seja, íons Cd(II) por íons Sn(IV) . Porém, o deslocamento mais evidente para baixo ângulo da amostra DT6 é devido à troca iônica de íons OH^- e Cl^- , e vacâncias (δ), por íons S^{2-} . Deste modo, sugere-se a formação de $\text{CdSnO}_{(2-\delta)}/\text{Cd(OH)Cl}$ e $\text{CdSnO}_{(2-x)}\text{S}_x/\text{CdS}$ para as amostras AT6 e DT6, respectivamente. Já o difratograma da amostra DT6TN5 apresenta deslocamento de picos para alto ângulo em relação à amostra DT6 e maior semelhança à amostra AT6, sugerindo que após o tratamento térmico em atmosfera de nitrogênio, íons de Cd^{2+} e S^{2-} são removidos da rede $\text{CdSnO}_{(2-x)}\text{S}_x$, e migram para a superfície formando CdS em fase hexagonal, resultando na formação do compósito $\text{CdSnO}_{(2-\delta)}/\text{CdS}_{\text{hex}}$.

Figura 24 - Difratogramas de raios X das amostras AT6, DT6, DT6TN5 comparadas ao padrão SnO_2 (ICSD 160667) selecionados na faixa de $33,2 - 34,6^\circ$ (2θ).



Os espectros Raman das amostras AT6, DT6 e DT6TN5 são comparados na Figura 25. A amostra AT6 apresenta bandas centradas em 630 cm^{-1} e 772 cm^{-1} características da fase SnO_2 tetragonal, confirmando a existência dessa fase na amostra, conforme exibido no DRX (Figura 23) [57]; fase esta ainda presente na amostra DT6. Desta forma, a amostra DT6 apresenta duas bandas superpostas no espectro Raman centradas em 630 cm^{-1} , associada à fase SnO_2 , e em 607 cm^{-1} , associada à fase CdS. Com o tratamento térmico, há um aumento na intensidade da banda centrada em 607 cm^{-1} e o desaparecimento da banda centrada em 630 cm^{-1} , indicando que SnO_2 não está presente na superfície da amostra DT6TN5. A banda intensa centrada em 300 cm^{-1} , correspondente a vibração S-S da fase CdS [59], torna-se ainda mais intensa na amostra DT6TN5. Desta forma, os espectros Raman confirmam a presença da fase CdS em ambas as amostras, porém na amostra DT6TN5 há predominância de CdS na superfície e em fase hexagonal identificada pelo DRX (Figura 23).

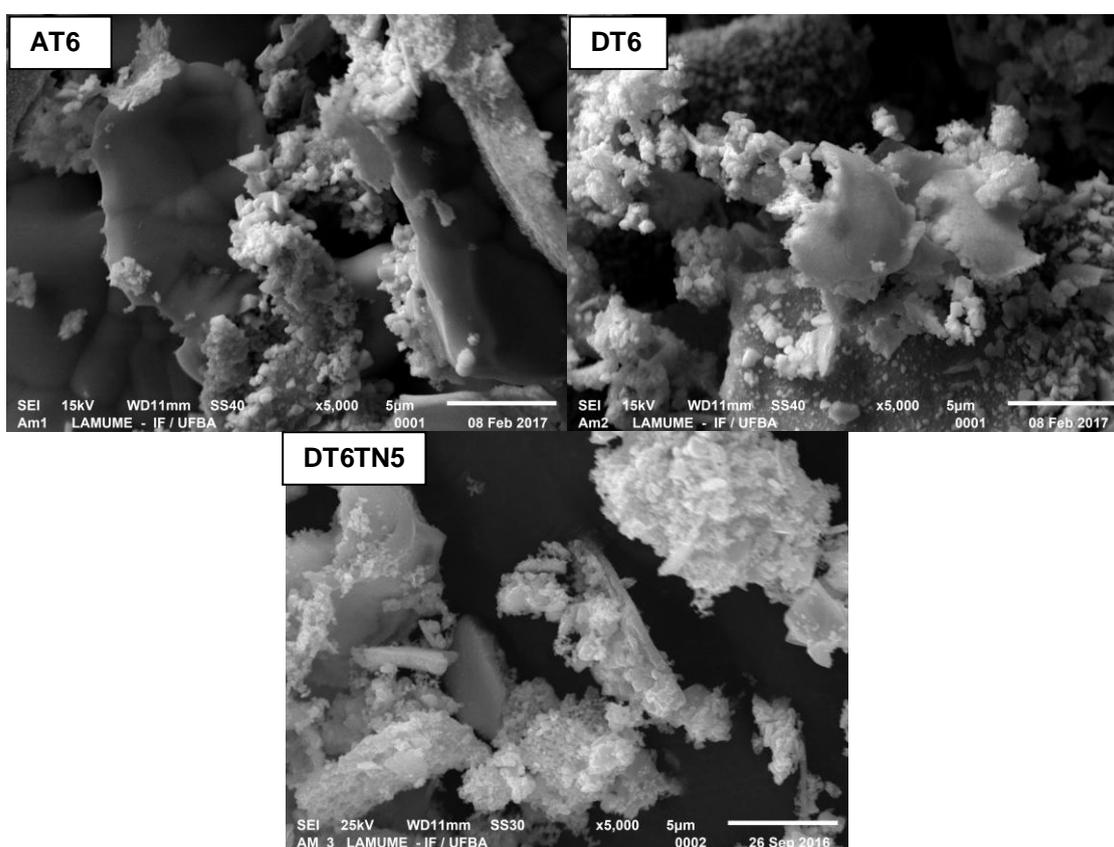
Figura 25 - Espectros Raman das amostras AT6, DT6 e DT6TN5.



As micrografias das amostras AT6, DT6 e DT6TN5 estão comparadas na Figura 26. Observa-se a formação de aglomerados de morfologia irregular

na superfície do material das amostras DT6 e DT6TN5, podendo estar relacionado com a presença de CdS na superfície, identificada pelo DRX e Raman. Nota-se também que a imagem da amostra DT6TN5 mostra um material com aparência mais porosa comparada a imagem da amostra DT6, provavelmente por conta da formação de nanopartículas de CdS na superfície em decorrência da etapa de tratamento térmico em atmosfera de nitrogênio.

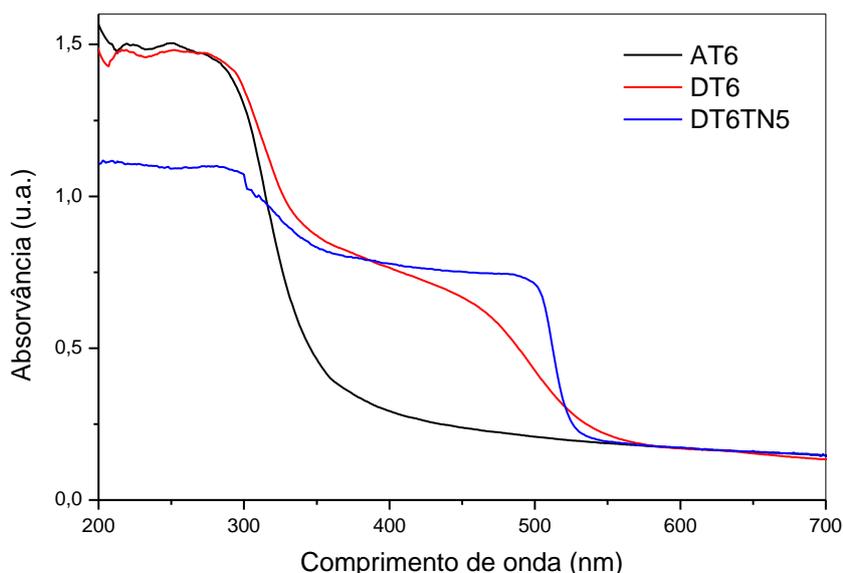
Figura 26 - Imagens MEV das amostras AT6, DT6 e DT6TN5 com ampliação de x 5.000.



Os espectros de absorção das amostras AT6, DT6, e DT6TN5 oriundos da análise por espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-vis são visualizados na Figura 27. A amostra AT6 possui limiar de absorção em comprimentos de onda no ultravioleta em torno de 350 - 400 nm. Já as amostras DT6 e DT6TN5 apresentam limiar de absorção em comprimentos de onda na faixa do visível entre 530-570 nm, compatível com a absorção esperada para o CdS conforme os dados da literatura [4, 22].

A energia de *band gap* determinada para a amostra DT6TN5 foi de 2,36 eV, semelhante ao obtido anteriormente para a amostra DT6, também próximo ao valor de E_g para CdS puro.

Figura 27 - Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis das amostras AT6, DT6 e DT6TN5.



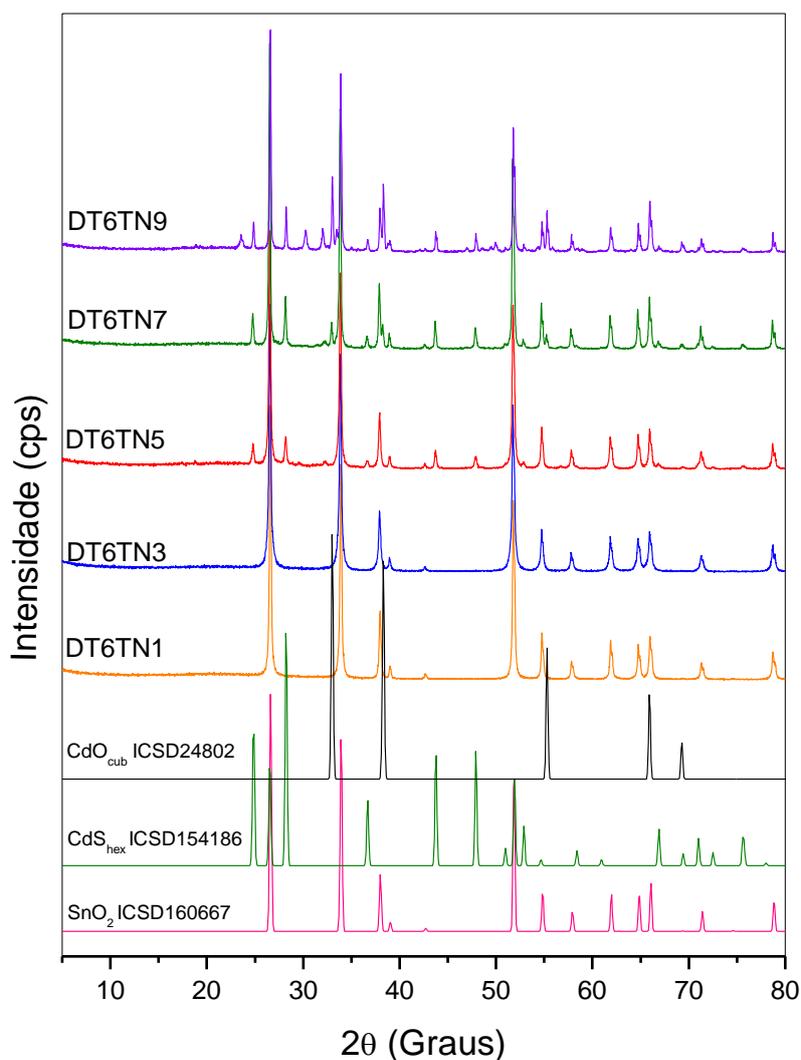
5.1.4 Influência da variação do teor de cádmio na formação dos compósitos

Os compósitos foram sintetizados a partir de diferentes razões estequiométricas de cádmio (0,1; 0,3; 0,5; 0,7 e 0,9), obtendo as amostras DT6TN1, DT6TN3, DT6TN5, DT6TN7 e DT6TN9, respectivamente, conforme descrito no item 4.2.2 (Tabela 05). Esses materiais foram caracterizados e analisados visando investigar a influência do teor de cádmio na formação dos compósitos.

Os difratogramas de raios X das amostras DT6TN1 a DT6TN9 comparados com padrões ICSD são mostrados na Figura 28. Todas as amostras apresentaram um conjunto de picos característicos ($26,6^\circ$; $33,9^\circ$; $51,8^\circ$) do padrão da fase SnO_2 tetragonal (ICSD 160667), sendo que as amostras DT6TN1 e DT6TN3 possuem SnO_2 como fase cristalina majoritária.

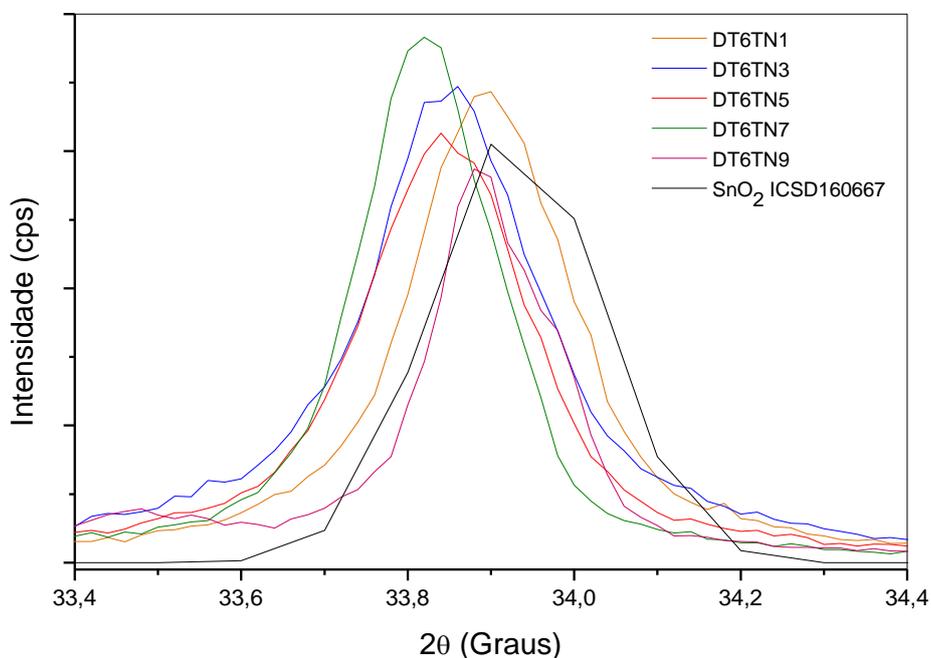
As amostras DT6TN5, DT6TN7 e DT6TN9 apresentaram um conjunto de picos característicos ($24,8^\circ$; $26,5^\circ$ e $28,1^\circ$) do padrão da fase CdS hexagonal (ICSD154186). Deste modo, percebe-se que a formação de CdS não foi favorecida com teores menores de cádmio (0,1 e 0,3). Além disso, as amostras DT6TN7 e DT6TN9 possuem picos característicos ($32,9^\circ$ e $38,3^\circ$) do padrão da fase CdO cúbica (ICSD 24802).

Figura 28 - Difratomogramas de raios X das amostras DT6TN1, DT6TN3, DT6TN5, DT6TN7 e DT6TN9 comparadas a padrões SnO₂ (ICSD 160667), CdSHex (ICSD 154186), CdO (ICSD 24802).



A ampliação da faixa de $33,4^\circ - 34,4^\circ$ (2θ) pode ser visualizada na Figura 29, tendo como referência o pico ($2\theta = 33,9^\circ$) localizado em regiões sem sobreposição de picos e com boa resolução. Observa-se deslocamento de picos para baixo ângulos das amostras em relação ao pico do padrão SnO_2 (ICSD 160667), com exceção da amostra DT6TN9. Esse deslocamento é oriundo da substituição isomórfica do íon Cd(II) por Sn(IV) na rede SnO_2 . Percebe-se um aumento gradativo do deslocamento à medida que se aumenta o teor de cádmio das amostras, com exceção da amostra DT6TN9. As amostras DT6TN5 e DT6TN7 apresentam um deslocamento maior para baixos ângulos devido à troca iônica de íons menores OH^- , Cl^- , por íons maiores S^{2-} formando CdS . Já o difratograma da amostra DT6TN9 apresenta o pico com maior semelhança ao do SnO_2 puro, o que sugere a não ocorrência da substituição isomórfica formando SnO_2 .

Figura 29 - Difratogramas de raios X das amostras DT6TN1, DT6TN3, DT6TN5, DT6TN7 e DT6TN9 comparadas ao padrão SnO_2 (ICSD 160667) selecionados na faixa de $33,4 - 34,4^\circ$ (2θ).



Deste modo, a partir da análise dos difratogramas sugere-se a formação de $\text{CdSnO}_{(2-\delta)}$ para as amostras DT6TN1 e DT6TN3, e de compostos $\text{CdSnO}_{(2-\delta)}$

δ)/CdS_{hex}; CdSnO_(2- δ)/CdO/CdS_{hex}; SnO₂/CdO/CdS_{hex} para as amostras DT6TN5, DT6TN7 e DT6TN9, respectivamente.

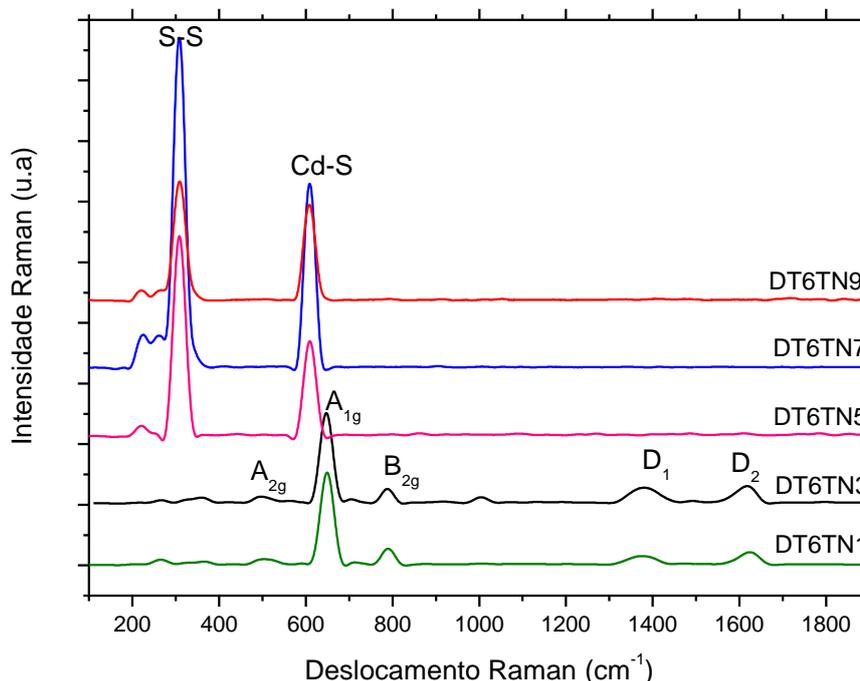
O diâmetro médio do cristalito das amostras DT6TN1 a DT6TN9 foi estimado pela equação de Debye-Scherrer (equação 18) descrita no item 4.3.2., para as fases existentes em cada amostra. Os valores de B foram obtidos tomando como referência o pico localizado em regiões sem sobreposição e com boa resolução. Para o cálculo, utilizou-se os valores 2 θ de 33,9° e 28,1° para as fases SnO₂ e CdS_{hex}, respectivamente. Observa-se na Tabela 11, a obtenção de compósitos de dimensões nanométricas, com redução do diâmetro médio do cristalito da amostra DT6TN1 a DT6TN5 da fase SnO₂, e um aumento do diâmetro médio do cristalito da amostra DT6TN5 a DT6TN9 em ambas fases.

Tabela 11 - Diâmetros médios dos cristalitos estimados a partir dos dados do DRX das amostras DT6TN1, DT6TN3, DT6TN5, DT6TN7 e DT6TN9.

Amostra	D (nm) da fase SnO ₂	D (nm) da fase CdS _{hex}
DT6TN1	36,7	-
DT6TN3	33,6	-
DT6TN5	32,2	33,2
DT6TN7	40,3	39,8
DT6TN9	44,8	49,7

Os espectros Raman das amostras DT6TN1 a DT6TN9 são exibidos na Figura 30. As amostras DT6TN1 e DT6TN3 apresentam as duas bandas centradas em 630 cm⁻¹ e 772 cm⁻¹ característicos da fase SnO₂ tetragonal reforçando a presença dessa fase nas amostras conforme apresentado no DRX (Figura 28) [57]. Já os espectros Raman das amostras DT6TN5, DT6TN7 e DT6TN9 apresentam as bandas centradas em 300 cm⁻¹ e 607 cm⁻¹ atribuídas presença de CdS [59]. Isto está de acordo com a fase CdS hexagonal identificada nessas amostras pelo DRX (Figura 27). As amostras DT6TN1 e DT6TN3 apresentam bandas de absorção (D1 e D2) características de material carbonáceo [58].

Figura 30 - Espectros Raman das amostras DT6TN1, DT6TN3, DT6TN5, DT6TN7 e DT6TN9.



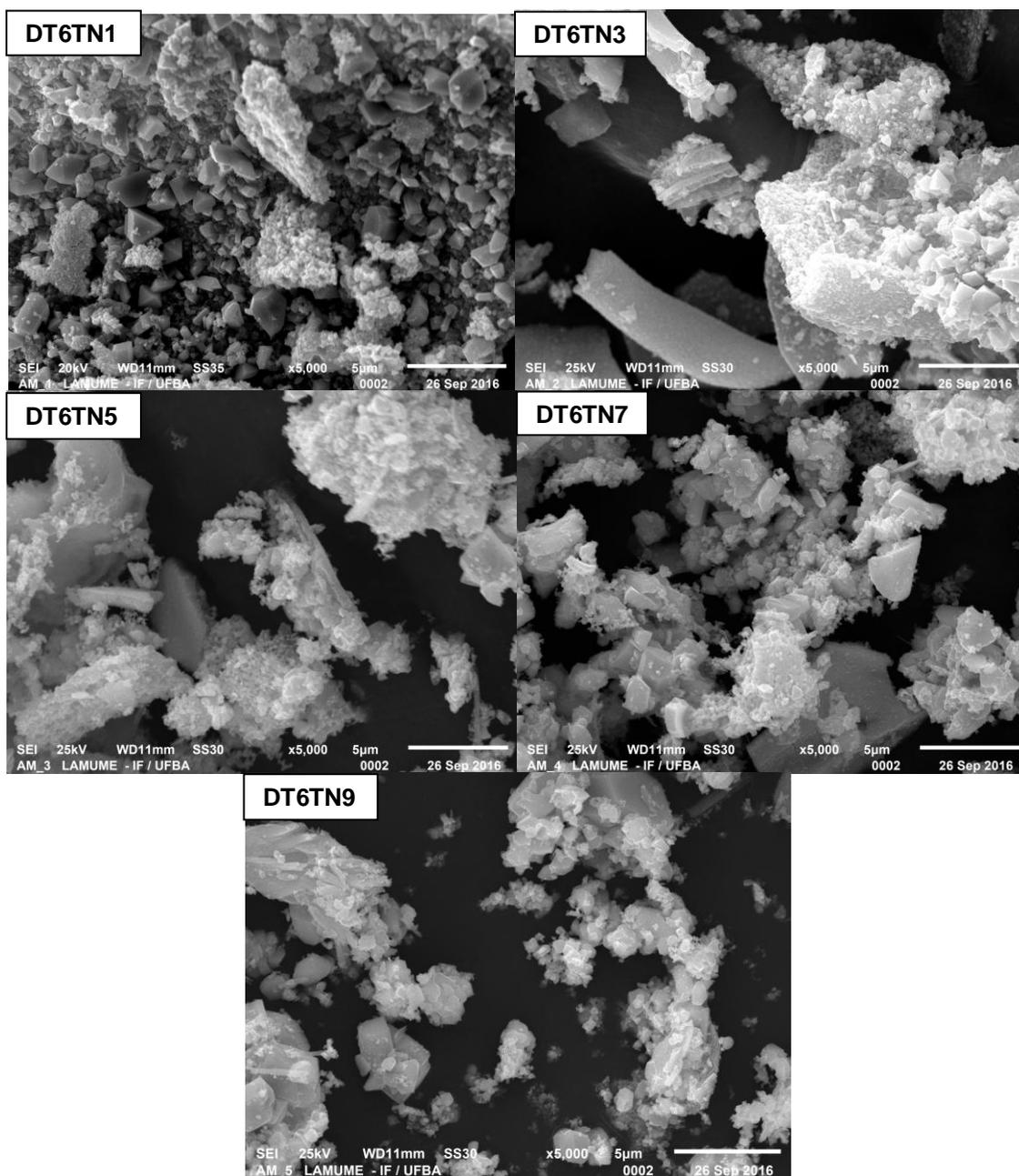
Os resultados da análise elementar por EDX da superfície das amostras DT6TN1 a DT6TN9 expostos na Tabela 12 mostram o aumento de cádmio de DT6TN1 a DT6TN9, assim como de enxofre de DT6TN5 a DT6TN9. A ausência de enxofre na superfície das amostras DT6TN1 e DT6TN3 condiz com os resultados do DRX, já que não foi identificada a fase CdS para esses materiais (Figura 28). De modo inverso, a presença do enxofre nas amostras DT6TN5 a DT6TN9 está relacionado à existência da fase CdS hexagonal apresentadas tanto no DRX quanto no espectro Raman (Figuras 28 e 30).

Tabela 12 - Composição estimada pela análise superficial por EDX (m/m%) das amostras DT6TN1, DT6TN3, DT6TN5, DT6TN7 e DT6TN9 obtida durante análise de MEV.

Amostras	EDX (m/m%)		
	Sn	Cd	S
DT6TN1	72,80	2,05	-
DT6TN3	67,14	3,10	-
DT6TN5	52,23	16,90	3,67
DT6TN7	53,01	22,34	3,72
DT6TN9	32,58	38,60	6,26

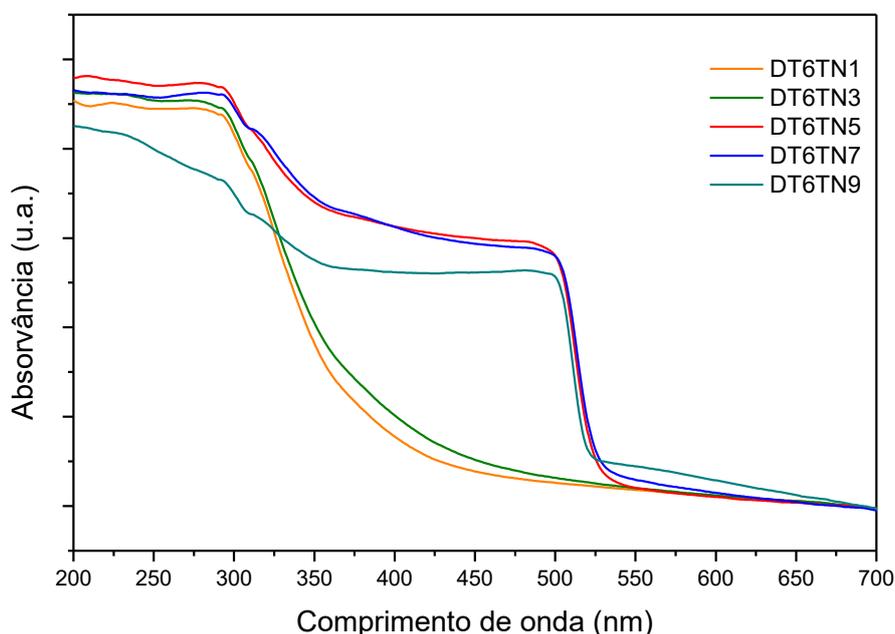
O aspecto morfológico das amostras DT6TN1 a DT6TN9 é mostrado na Figura 31. A imagem da amostra DT6TN1, com menor teor de cádmio, apresenta morfologia distinta das imagens das outras amostras, com formação de grãos similares a trapezóides de diferentes tamanhos. À medida que aumenta o teor de cádmio nas amostras, percebe-se a formação de aglomerados de morfologia irregular na superfície, principalmente, nas amostras DT6TN5, DT6TN6 e DT6TN9 que pode estar associado com a presença de CdS na superfície, identificada pelo difratograma de raios X e Raman (Figuras 28 e 30). A imagem da amostra DT6TN5 mostra aglomerados de partículas de tamanhos menores na superfície comparada às imagens das outras amostras, coincidindo com o valor estimado do diâmetro médio do cristalito da amostra DT6TN5, sendo o menor valor obtido entre as amostras (Tabela 11).

Figura 31 - Imagens de MEV das amostras DT6TN1, DT6TN3, DT6TN5, DT6TN7 e DT6TN9 com ampliação de x 5.000.



Os espectros de absorção das amostras DT6TN1 a DT6TN9 são apresentados na Figura 32. As amostras DT6TN1 e DT6TN3 apresentam perfis semelhantes, possuem limiar de absorção em comprimentos de onda no ultravioleta em torno 350 - 400 nm mais próximo do limiar de absorção do SnO₂ encontrado na literatura [60].

Figura 32 - Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis das amostras DT6TN1, DT6TN3, DT6TN5, DT6TN7 e DT6TN9.



As amostras DT6TN5 a DT6TN9 apresentaram duas estruturas de absorção. Os limiares de absorção na região do ultravioleta sofreram deslocamento, em relação aos das amostras DT6TN1 e DT6TN3, no sentido do comprimento de onda do visível. A outra estrutura de absorção apresenta limiar de absorção em comprimentos de ondas na faixa do visível, em torno de 550 nm, sendo que as amostras DT6TN5 e DT6TN7 possuem perfis muito semelhantes.

Os valores das energias de *band gap* mostrados na Tabela 13 foram determinados pelo método geométrico descrito no item 4.3.3. Todas as amostras possuem valores inferiores de energias de *band gap* ao valor teórico do SnO₂ puro. Porém as amostras DT6TN5, DT6TN7 e DT6TN9 apresentaram banda de absorção associada à presença de CdS, com valores próximos do valor teórico da energia de *band gap* do CdS, decorrente da presença da fase CdS_{hex} identificada pelo DRX (Figura 28).

Tabela 13 - Energias de *band gap* das amostras calculadas pelo método geométrico comparadas aos valores teóricos.

Amostra	Eg (eV) encontrado	Eg (eV) Teórico	
		SnO ₂	CdS
DT6TN1	3,38		
DT6TN3	3,35		
DT6TN5	2,36	3,8	2,4
DT6TN7	2,36		
DT6TN9	2,41		

5.2 Estudo da química de superfície

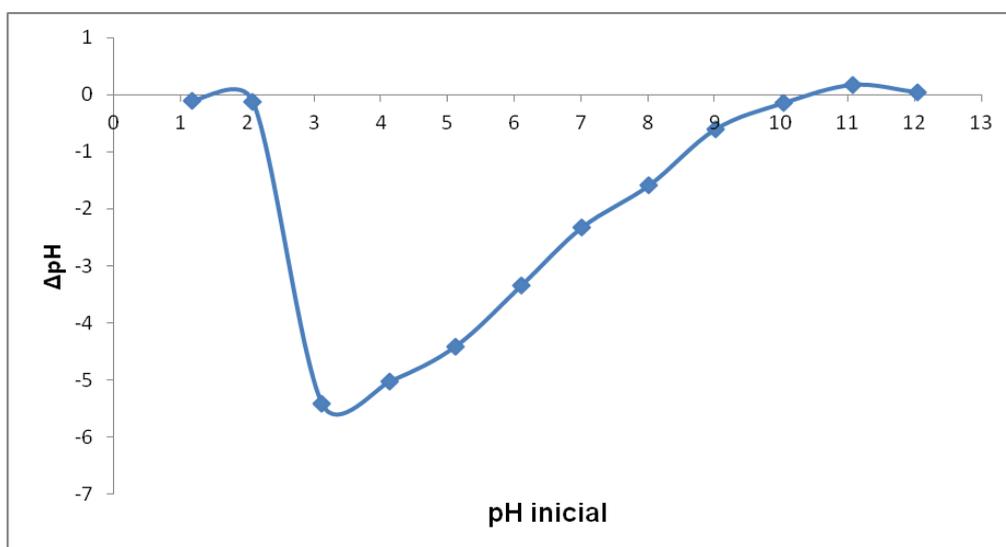
A eficiência de uma reação fotocatalítica na geração de hidrogênio pode ser influenciada por diversos parâmetros, tais como pH, a massa do fotocatalisador, o tipo e concentração do co-catalisador, a presença e a concentração de eletrólitos e o tipo e concentração do reagente de sacrifício. Dentre estes, Bastos e cols [36] constataram, empregando planejamento experimental, que o pH foi o fator de maior influência na eficiência da produção de hidrogênio utilizando o fotocatalisador CdS irradiado por luz visível. Então, foi realizado um estudo da química de superfície do compósito CdSnO_(2-δ)/CdS_{hex} pelo método de adsorção, descrito no item 4.3.7, visando obter as condições de pH onde há concentração máxima de cargas positivas e negativas e, assim, determinar o melhor pH para realizar os testes fotocatalíticos.

O teste foi realizado em solução aquosa de NaCl 1,5 mol L⁻¹, na mesma concentração deste eletrólito no teste fotocatalítico. Os valores de ΔpH foram plotados em um gráfico em função do pH inicial (Figura 33). No pH de carga zero (pHzpc), a carga superficial do compósito é neutra, obtido pelo ponto de intersecção no eixo x (pH_{inicial}), sendo aproximadamente 10,3; um valor maior que o encontrado para o CdS nessa mesma concentração de NaCl (pHzpc= 8,4) [36]. Em valores de pH abaixo do pHzpc a superfície do compósito está positivamente carregada, sendo que a maior variação de pH ocorre por volta do pH 3 (Figura 33) que pode ser atribuída à presença de vacâncias de oxigênio no compósito CdSnO_(2-δ)/CdS_{hex}, tornando-o capaz de se combinar com um

grande número de prótons na superfície formando grupos hidroxil. Além disso, a superfície de CdS hidratada pode combinar com prótons para formar grupos tiol. A desprotonação da superfície é dificultada pela capacidade do material para reter prótons. Deste modo, observa-se na Figura 33 uma variação do pH insignificante acima do pHzpc, indicando que o compósito praticamente não se encontra em sua forma desprotonada em meio aquoso e presença de eletrólito, logo, em meios de pH's elevados as reações fotocatalíticas na produção de hidrogênio não são favorecidas.

Deste modo, o estudo permitiu identificar o pH 3 como o de maior concentração de cargas superficiais positivas na superfície do compósito, no qual terá uma melhor interação com o glicerol (reagente de sacrifício) via átomos de oxigênio, sendo assim o melhor pH para realizar os testes fotocatalíticos.

Figura 33 - Variação de pH do meio (ΔpH) em função do pH inicial na suspensão compósito do $\text{CdSnO}_{(2-\delta)}/\text{CdS}_{\text{hex}}$ em água.



5.3 Teste fotocatalítico

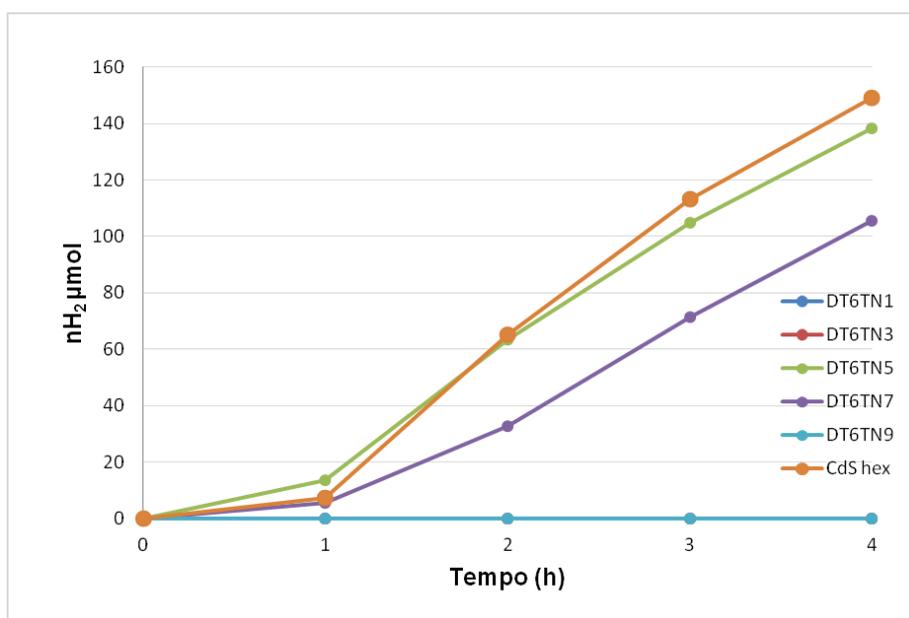
A presença e concentração de eletrólitos no meio reacional influencia a eficiência de uma reação fotocatalítica na geração de hidrogênio. Bastos e cols [36] constataram, utilizando um planejamento experimental, que a presença do eletrólito exerce um efeito positivo na produção de hidrogênio, pois facilita o

transporte de carga em solução. Por conta disso, o glicerol bruto oriundo da produção de biodiesel pode ser empregado nas reações fotocatalíticas, pois em sua composição há elevados teores de eletrólitos adicionados no processo refinamento dos óleos e gorduras, como visto anteriormente na Tabela 01. Bastos e cols. [36] obtiveram a maior atividade fotocatalítica na produção de hidrogênio com concentração de $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl. Deste modo, foi escolhida essa concentração para ser utilizada nos testes fotocatalíticos desse trabalho.

As condições dos testes fotocatalíticos estão descritas no item 4.4. As amostras obtidas antes do tratamento térmico DT6 e DT7 foram testadas nessas condições, porém não houve produção de hidrogênio, provavelmente, devido a formação de CdS na fase cúbica. O CdS comercial, tratado termicamente em atmosfera de nitrogênio por uma hora, também foi testado nessas mesmas condições visando comparar sua atividade fotocatalítica com as dos compósitos obtidos pós tratamento térmico.

A Figura 34 mostra as curvas cinéticas com o perfil de produção de hidrogênio em função do tempo de irradiação para as amostras DT6TN1 a DT6TN9 e CdS comercial. Os valores apresentados de $n\text{H}_2$ foram calculados pela equação 20, descrita no item 4.4.

Figura 34 - Curva cinética de produção de hidrogênio empregando as amostras DT6TN1 a DT6TN9 e CdS_{hex} como fotocatalisadores irradiadas com luz visível ($\lambda > 420 \text{ nm}$).



Pode-se notar no gráfico que devido à baixa produção de H₂ das amostras DT6TN1, DT6TN3, e DT6TN9, suas curvas cinéticas se sobrepõem ao eixo X. Entre os compósitos, a amostra DT6TN5 foi a que apresentou maior atividade fotocatalítica na produção de hidrogênio com uma taxa de 289,98 μmol g⁻¹ h⁻¹, seguida da DT6TN7 com 225,50 μmol g⁻¹ h⁻¹ como pode ser visto na Tabela 14. A Figura 34 mostra que as curvas cinéticas de produção de hidrogênio da amostra DT6TN5 e do CdS comercial estão bem próximas, com taxas de 289,98 μmol g⁻¹ h⁻¹ e 311,92 μmol g⁻¹ h⁻¹, respectivamente (Tabela 14). Isto mostra que ambos possuem atividades fotocatalíticas bem próximas. Porém, o emprego do compósito DT6TN5 na produção de hidrogênio tem maior vantagem, pois na massa de 120 mg de fotocatalisador usado no teste fotocatalítico há uma quantidade bem menor de cádmio no compósito comparado no CdS comercial, sendo um semiconductor menos tóxico.

Tabela 14 - Taxa de produção de H₂ em μmol g⁻¹ h⁻¹.

Semicondutor	Taxa de H₂ (μmol g⁻¹ h⁻¹)
DT6TN1	0,015
DT6TN3	0,031
DT6TN5	289,98
DT6TN7	225,50
DT6TN9	0,033
CdS_{hex} comercial	311,92

Entre os compósitos obtidos, a melhor atividade fotocatalítica foi a do compósito DT6TN5, que pode ser atribuída à presença de nanopartículas de CdS em fase hexagonal e ausência de fase segregada de cádmio, como CdO, além da presença de CdSnO_(2-δ), um bom aprisionador de elétrons. Essas condições favorecem o efeito sinérgico da heterojunção no compósito por conta do alinhamento dos níveis de Fermi permitindo que os elétrons foto gerados da banda de condução do CdS fotoexcitado migrem para a banda de condução do CdSnO_(2-δ) pela ação de um campo elétrico gerado pelo gradiente de concentração de elétrons. Esse fenômeno minimiza os processos de recombinação de carga, aumentando o tempo de meia vida dos elétrons foto gerados, como pode ser visualizado nas equações 21 e 22 [7,47].



Na Tabela 14, observa-se que o aumento do teor de cádmio está relacionado ao aumento linear da taxa de produção nas amostras DT6TN1 a DT6TN5 e à redução linear da taxa de produção nas amostras DT6TN5 a DT6TN9. Como discutido anteriormente, teores menores de cádmio ($y = 0,1$ e $0,3$) das amostras DT6TN1 e DT6TN3 não favoreceram a formação de CdS, e os resultados sugerem a presença do óxido misto $\text{CdSnO}_{(2-\delta)}$, isso porque há predominância de Sn(IV), uma cátion duro, que tem maior afinidade por ânions duros como o íon O^{2-} . A ausência de CdS interfere na etapa de formação das cargas fotogeradas (equação 21), pois é a espécie absorvedora de luz visível, resultando em baixa atividade fotocatalítica.

Por outro lado, as amostras DT6TN7 e DT6TN9 possuem uma maior quantidade de cádmio tendo assim a formação de sulfeto de cádmio e a fase segregada CdO que é inativa na produção fotocatalítica de hidrogênio. Além disso, a ausência da fase CdSnO_2 impede a supressão do efeito de recombinação de cargas fotogeradas o que contribui para reduzir a atividade fotocatalítica [5].

Utilizando as mesmas condições dos testes fotocatalíticos descritos anteriormente foi realizado um teste de longa duração com a amostra que apresentou maior atividade fotocatalítica (DT6TN5). A Tabela 15 mostra a quantidade de matéria produzida em função do tempo de irradiação.

Tabela 15 - Número de mol de produção de H_2 em μmol do teste de longa duração da amostra DT6TN5.

Tempo de irradiação	nH ₂ (μmol)
4h	115,41
8h	187,45
23h	272,37
27h	257,85
31h	243,76

O fotocatalisador DT6TN5 apresentou aumento da produção de hidrogênio por 23 h, obtendo 272,37 μmol de H_2 . Após 23 h de irradiação, observa-se uma diminuição da quantidade de hidrogênio produzida, indicando a desativação do semicondutor após um longo período de reação, provavelmente, em consequência de fotocorrosão ou lixiviação da fase CdS.

6. CONCLUSÃO

A partir da análise das caracterizações das amostras obtidas antes e depois da troca iônica nas temperaturas de calcinação de 600°C e 700°C foi possível perceber que a primeira foi mais eficiente na etapa da troca iônica, pois a combustão incompleta favoreceu a presença de íons Cl^- e OH^- que foram substituídos por S^{2-} formando CdS. Além disso, foi possível analisar a influência do aumento do teor de cádmio na formação de óxidos $\text{CdSnO}_{(2-\delta)}$ e de compósitos $\text{CdSnO}_{(2-\delta)}/\text{CdS}_{\text{hex}}$; $\text{CdSnO}_{(2-\delta)}/\text{CdO}/\text{CdS}_{\text{hex}}$; $\text{SnO}_2/\text{CdO}/\text{CdS}_{\text{hex}}$, tendo a formação de CdS hexagonal favorecida com teores maiores de cádmio (0,5; 0,7 e 0,9).

A atividade fotocatalítica na geração de hidrogênio dos materiais obtidos foi avaliada utilizando solução aquosa de glicerol sob ação de luz visível e comparada com a atividade fotocatalítica do CdS comercial tratado termicamente em atmosfera de nitrogênio. Entre os compósitos preparados, o $\text{CdSnO}_{(2-\delta)}/\text{CdS}_{\text{hex}}$ (com teor de cádmio 0,5) apresentou a melhor taxa média de produção de hidrogênio, cerca de $290 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$, devido à presença de nanopartículas de CdS em fase hexagonal e de $\text{CdSnO}_{(2-\delta)}$, um bom aprisionador de elétrons, e à ausência de fase segregada de cádmio CdO, que é inativa na produção fotocatalítica de hidrogênio. Esta taxa é bem próxima da taxa obtida com CdS comercial, e com vantagem em relação a este por possuir um menor teor de cádmio, sendo assim menos tóxica.

Portanto, foram obtidos compósitos do tipo $\text{Cd}_{(1-x)}\text{SnO}_2/(\text{CdS})_x$ que absorvem luz visível com potencial emprego na geração de hidrogênio a partir da reforma fotocatalítica de soluções aquosas de glicerol.

Perspectivas Futuras

- Investigar a influência da utilização de diferentes precursores de cádmio na etapa da troca iônica, pois neste trabalho foi empregado o cloreto de cádmio e foi possível perceber que a presença de íons cloretos favoreceu a etapa da troca iônica.
- Realizar um estudo mais detalhado com desenvolvimento de um planejamento fatorial visando obter a melhor condição de reação e consequentemente maior taxa de produção de hidrogênio.
- Testar o compósito de maior atividade fotocatalítica, DT6TN5, na fotodegradação de corantes assistida por luz visível visando comparar com a atividade fotocatalítica de outros compósitos obtidos pela combinação SnO_2 e CdS [7] ou de CdSnO_3 e CdS [47], trabalhos realizados encontrados na literatura.

7. REFERÊNCIAS

- [1] AHMED, A. et al. Hydrogen fuel and transport system: A sustainable and environmental future. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, p. 1369-1380, 2016.
- [2] BALL, M.; WIETSCHHEL, M. The future of the hydrogen: opportunities and challenges. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, p. 615-627, 2009.
- [3] SOUZA, M. de M. V. M. **Tecnologia do hidrogênio**. Rio de Janeiro: Synergia-FAPERJ, p.132, 2009.
- [4] MELO, M. O; SILVA, L. A. Photocatalytic Production of Hydrogen: an Innovative Use for Biomass Derivatives. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, n. 8, p.1399-1406, 2011.
- [5] GAO, C. et al. Synergistic effects in three-dimensional SnO₂/TiO₂/CdS multi heterojunction structure for highly efficient photoelectrochemical hydrogen production. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 141, p. 101–107, 2015.
- [6] LOPES, P.A.L.; MASCARENHAS, A. J.S.; SILVA, L. A. Sonochemical synthesis of Cd_{1-x}Zn_xS solid solutions for application in photocatalytic reforming of glycerol to produce hydrogen. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 649, p. 332-336, 2015.
- [7] GHUGAL, S. G.; UMARE, S. S; SASIKALA R. A stable, efficient and reusable CdS–SnO₂ heterostructured photocatalyst for the mineralization of Acid Violet 7. **Applied Catalysis A: General**, v. 496, p. 25–31, 2015.
- [8] PEIXOTO, E. M. A. Hidrogênio e Hélio. **Química nova na escola**. Elemento Químico. n° 1, 1995.
- [9] RIFKIN, J. J. **A economia do hidrogênio: a criação de uma nova fonte de energia e a redistribuição do poder na terra**. São Paulo, M. Books, 301p, 2003.
- [10] ATKINS, P. W.; SHRIVER, D. F. **Química inorgânica**. 4. ed. Porto Alegre, RS: Bookman, 2008.
- [11] LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. São Paulo, SP: Edgard Blucher, 1999.
- [12] MIESSLER, G. L.; TARR, D. **Química Inorgânica**. 5.ed. Editora Pearson, 2014.
- [13] HOFFMANN, M. R. et al. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. **Chemical Review**, v. 95, p. 69-96, 1995.
- [14] SUIB, S. L. **New and Future Developments in Catalysis. Department of Chemistry and Chemistry Engineering and Institute of Materials Science**. The University of Connecticut, Storrs, Elsevier, 478p, 2013.
- [15] NOGUEIRA, R.F.P.; JARDIM, W.F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química nova**, v.21, n.1, p. 69-72, 1998.
- [16] CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 5. ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2002.
- [17] KITTEL, C. **Introdução à Física do estado sólido**. 8. ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2006.

- [18]SCHMAL, M. **Catálise Heterogênea**. Rio de Janeiro: Synergia, 2011.
- [19]ESTAHBANATI, M.R.K.; FEILIZADEH, M.; LLIUTA, M.C Photocatalytic valorization of glycerol to hydrogen: Optimization of operating parameters by artificial neural network. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 209, p. 483-492, 2017.
- [20]ACAR, C.; DINCER, I.; ZAMFIRESCU, C.; A review on selected heterogeneous photocatalysts for hydrogen production. **International Journal of Energy Research**, v. 38, n. 15, p. 1903-1920, 2014.
- [21]FU, X. et al. Photocatalytic reforming of biomass: a systematic study of hydrogen evolution from glucose solution. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, p. 6484-6491, 2008.
- [22]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**, v. 112, p. 12069-12073, 2008.
- [23]HE, Q, S.; MCNUTT, J.; YANG, J. Utilization of the residual glycerol from biodiesel production for renewable energy generation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 71, p. 63–76, 2017.
- [24]TAMOSIUNAS A. et al. Glycerol steam reforming for hydrogen and synthesis gas production. **International Journal of Hydrogen Energy XXX**, p. 1-9, 2017.
- [25]BEATRIZ, A.; ARAÚJO, Y. J. K. ; LIMA, D. P. Glicerol: um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas. **Química Nova**, v. 34, n. 2, p. 306-319, 2011.
- [26]RIVALDI, J. D. et al. Glicerol de biodiesel: Estratégias biotecnológicas para o aproveitamento do glicerol gerado da produção de biodiesel. **Biociência & Desenvolvimento**, v. 37, p. 44–51, 2007.
- [27]SÁNCHEZ, E. A.; D'ANGELO, M. A.; COMELLI, R. A. Hydrogen production from glycerol on Ni/Al₂O₃ catalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 5902- 5907, 2010.
- [28]HASHAIKEH, R.; BUTLER, I. S.; KOZINSKI, J. A. Selective promotion of catalytic reactions during biomass gasification to hydrogen. **Energy & Fuels**, v. 20, p. 2743- 2747, 2006.
- [29]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, p.6617-6623, 2010.
- [30]WEN, G.et al. Production of hydrogen by aqueous-phase reforming of glycerol. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, p. 6657- 6666, 2008.
- [31]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**, v. 33, p. 4649-4654, 2008.
- [32]SABOURIN-PROVOST, G.; HALLENBECK, P. C. High yield conversion of a crude glycerol fraction from biodiesel production to hydrogen by photofermentation. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 3513-3517, 2009.
- [33]BYRD, A. J., PANT, K. K., GUPTA, R. B. Hydrogen production from glycerol by reforming in supercritical water over Ru/Al₂O₃ catalyst. **Fuel**, v. 87, p. 2956–2960, 2008.

- [34] DASKALAKI, V. M.; KONDARIDES, D. I. Efficient production of hydrogen by photo-induced reforming of glycerol at ambient conditions. **Catalysis Today**, v. 144, p. 75-80, 2009.
- [35] KONDARIDES, D. I. et al. Hydrogen production by photo-induced reforming of biomass components and derivatives at ambient conditions. **Catalysis Letter**, v. 122, p. 26-32, 2008.
- [36] LUO, N. et al. Photo-catalytic Conversion of Oxygenated Hydrocarbons to Hydrogen over Heteroatom-doped TiO₂ Catalysts. International Journal of Hydrogen Energy. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, p. 125-129, 2009.
- [37] 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**, v. 39, p. 14588-14595, 2014.
- [38] KUMAR, D. P. et al. Shape dependence structural, optical and photocatalytic properties of TiO₂ nanocrystals for enhanced hydrogen production via glycerol reforming. **Solar Energy Materials & Solar Cells**. 163.113–119, 2017.
- [39] KUMAR, D. P. et al. Nano-size effects on CuO/TiO₂ catalysts for highly efficient H₂ production under solar light irradiation, **Chemical Communications**, v. 49, p. 9443–9445, 2013.
- [40] MACIEL, A. P.; LONGO, E.; LEITE E. R. Dióxido de estanho nanoestruturado síntese e crescimento de nanocristais e Nanofitas. **Química Nova**, v. 26, n. 6, p. 855-862, 2003.
- [41] DAS, S.; JAYARAMAN, V. SnO₂: A comprehensive review on structures and gas sensors. **Progress in Materials Science**, v. 66, p. 112–255, 2014.
- [42] ERDEM, I.; KART, H. H.; CAGIN, T. High pressure phase transitions in SnO₂ polymorphs by first-principles calculations. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 587, p. 638–645, 2014.
- [43] DIEGUEZ, A. et al. The complete Raman spectrum of nanometric SnO₂ particles. **Journal of Applied Physics**, v. 90. n. 3, 2001.
- [44] MELO, M.O.; SILVA, L.A. Visible light-induced hydrogen production from glycerol aqueous solution on hybrid Pt–CdS–TiO₂ photocatalysts. **Journal Photochemical Photobiology A: Chemistry**, v. 226, p. 36-41, 2011.
- [45] LIU, J., ZHANG, G. Ion-exchange synthesis of one-dimensional Cd₂Ge₂O₆/CdS core–shell composites and their enhanced visible-light photocatalytic activity. **Applied Surface Science**, v. 319, p. 291–297, 2014.
- [46] MATSUMURA, M.; FURUKAWA, S.; SAHO, Y.; TSUBOMURA, H. **Journal Physics Chemistry**, v. 89, p. 1327, 1985.
- [47] LIN, Y.; HSU, Y. Interfacial charge carrier dynamics of type-II semiconductor nanoheterostructures. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 130-131, p. 93–98, 2013.
- [48] IONASHIRIO, M. G. **Fundamentos da Termogravimetria da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial**. São Paulo. Giz Editorial, 82p., 2004.
- [49] BRAGG, W. L. S. **The development of x-ray analysis/Sir Lawrence Bragg**. Dover publications, INC. New York, 1975.

- [50] RODRIGUES, A. de G. GALZERANI, J. C. Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 34, n. 4, 4309, 2012.
- [51] DEVADID, B. A.; GOMES, C. I. MACHADO, GE. **Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e Preparação de Amostras**, Material Polimérico, metálicos e semicondutores. Porto Alegre, PUCRS, 2007.
- [52] CORBARI, L.; BONAVITA, M. A. C; LONG, G. J. **Biogeosciences**, v. 5, p. 1295-1310, 2008.
- [53] VIEIRA, A. P. et al. Kinetics and thermodynamics of textile dye adsorption from aqueous solutions using babassu coconut mesocarp. **Journal of Hazardous Materials**, v.166, p. 1272–1278, 2009.
- [54] ALMEIDA, G. G. et al. Synthesis of nanosized β -BiTaO₄ by the polymeric precursor method. **Materials Letters**, v. 64, p. 1088–1090, 2010.
- [55] The Periodic Table by WebElements. Disponível em: <<https://www.webelements.com/>> Acesso em 17 de março de 2017.
- [56] SILVA, T. P et al. Desenvolvimento e caracterização de partículas nanorecobertas à base de nanoargilas de haloisita. **Cerâmica**, v. 57, p. 115-121, 2011
- [57] ULLAH, H. et al. Sonochemical-driven ultrafast facile synthesis of SnO₂ nanoparticles: Growth mechanism structural electrical and hydrogen gas sensing properties. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 34, p. 484–490, 2017.
- [58] KOUKETSU, Y. et al. Raman spectra of carbonaceous materials in a fault zone in the Longmenshan thrust belt, China; comparisons with those of sedimentary and metamorphic rocks. **Tectonophysics**, v. 699, p. 129–145, 2017.
- [59] SÁNCHEZ, Y. A. et al. Ultra-thin CdS for highly performing chalcogenides thin film based solar cells. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 158, p. 138–146, 2016.
- [60] SUN, M. et al. Enhanced visible light photocatalytic activity in BiOCl/SnO₂: heterojunction of two wide band-gap semiconductors. **RSC Advances**, v. 29, 2015.
- [61] CHEN, H. et al. The mode of multi-tier nested Tin dioxide polyhedral nanoparticles with exposed high-energy facets and their gas sensing properties. **Materials Letters**, v. 164, p. 627–630, 2016.

ANEXO A

Figura 35- Difratoogramas de raios X das amostras AT6, DT6, AT7 e DT7 comparadas ao padrão Cd(OH)Cl (ICSD 26752).

