

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Efeitos Térmicos Durante a Foto-Eleto- Oxidação de Glicerol Catalisada por CdS

Cristian Hessel de Oliveira*

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do título
de MESTRE EM QUÍMICA, área de
concentração: FÍSICO- QUÍMICA

Orientador: Prof. Dr. Elton Sitta

*** bolsista Capes**

São Carlos - SP
2019



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Química

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Cristian Hessel de Oliveira, realizada em 25/10/2019:

Prof. Dr. Elton Fabiano Sitta
UFSCar

Prof. Dr. Pablo Sebastián Fernández
UNICAMP

Prof. Dr. Ivo Freitas Teixeira
UFSCar

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a minha mãe Gersonita Hessel que sempre me apoiou nas minhas decisões, deu suporte e acreditou em mim.

Agradeço imensamente ao meu orientador professor Dr. Elton Sitta que sempre se mostrou muito solícito e prestativo para me ajudar, garantindo ótimas discussões e aprendizagem durante o desenvolver do projeto.

Agradeço ainda aos professores Dr^a Lucia Mascaro e Dr Ernesto Pereira por algumas discussões científicas e esclarecimentos de dúvidas que tive durante o projeto.

Um obrigado muito especial aos pesquisadores: Dr Marcos Andrade Jr., Dr Dyovani Coelho, Dr^a Patrícia Corradini, Msc. Kaline Nascimento, Dr. Juliana Britto e Dr. Eduardo Machado pela paciência e por todos os ensinamentos sobre técnicas químicas, termos científicos e abordagens científicas.

Agradeço ainda a todos meus colegas que compartilham o dia-a-dia do Laboratório de Materiais Nanoestruturados Fabricados Eletroquimicamente, em especial: aos meus amigos de salinha Marina Medina, Leandro Soares e Dr. Roger Gonçalves.

Agradecimento muito especial a todos meus amigos que desde os primórdios da graduação estiveram ao meu lado, me dando apoio, resolvendo listas de exercício juntos, ouvindo minhas reclamações e fazendo dos meus dias na UFSCar mais leves: Tathiane, Josilei, Robert e, mais recentemente, Patrick. E também aos amigos que conquistei fora do ambiente acadêmico e foram igualmente importantes nesta jornada: Diego, Cássio, Fabian, Senger, Carlos, Campos, Mateus, Raquel e Will.

Um muito obrigado ao Técnico Sr. Ademir Sertori pelo trabalho de altíssima qualidade com vidros, sem o qual não seria possível a realização deste projeto.

Agradeço as agências de fomento CAPES, CNPq e Fapesp pelo apoio financeiro.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001

Lista de Tabelas

Capítulo 3 – Materiais e métodos

Tabela 1: Reagentes utilizados na síntese dos materiais eletródicos e nos testes eletroquímicos. 25

Capítulo 4 – Resultados e discussão

Tabela 2: Comparação entre os ângulos de difração de raio-x para os filmes de CdS obtidos e os valores encontrados na literatura. 35

Tabela 3: Comparação entre os deslocamentos de Raman obtidos para os filmes de CdS sintetizados e os valores encontrados na literatura. 36

Tabela 4: Comparação entre as energias de ativação dos eletrodos sintetizados e um eletrodo de Pt. 51

Lista de Figuras

Capítulo 1 – Introdução

Figura 1: Conceito geral de uma célula fotovoltaica acoplada a um eletrolisador. FONTE: referência [14].	4
Figura 2: Conceito geral de uma célula PEC. FONTE: referência [14]......	4
Figura 3: Comparação entre os band gaps (E_g) de três tipos diferentes de materiais: (a) metal; (b) semicondutor e (c) isolante.	6
Figura 4: Esquema geral do <i>water splitting</i> em um fotocatalisador heterogêneo (semicondutor): (a) Absorção de luz; (b) transferência de carga; (c) reações redox; (d) adsorção, dessorção e difusão das espécies químicas; (e) recombinação do par elétron-buraco	7
Figura 5: (a) níveis de energia em um semicondutor à esquerda e um eletrólito redox à direita mostrando em uma escala de referência de vácuo. χ e ϕ são a afinidade do elétron no semicondutor e a função de trabalho, respectivamente. (b) Interface semicondutor-eletrólito antes e depois do equilíbrio para um semicondutor tipo-n. (c) Como em b, mas para um semicondutor tipo - p. FONTE: referência [17]......	9
Figura 6: Interface semicondutor-eletrólito. Um circuito equivalente altamente simplificado para a interface em equilíbrio é mostrado na parte inferior. FONTE: referência [17].	9
Figura 7: Diagrama de banda para a interface metal/semicondutor do tipo -n e -p, respectivamente.	10
Figura 8: Diagramas de energia para a quebra fotocatalítica da água em (a) excitação de etapa única e (b) excitação em duas etapas. FONTE: referência [29].	14
Figura 9: Water splitting em uma célula PEC utilizando um fotoanodo como eletrodo de trabalho. FONTE: referência [29].	15
Figura 10: Water splitting em uma célula PEC utilizando um fotocatodo como eletrodo de trabalho. FONTE: referência [29]......	16

Figura 11: Water splitting em uma célula PEC utilizando um fotoanodo e um fotocátodo em uma configuração tandem. FONTE: referência [29].	16
Figura 12: Ciclo neutro do carbono com uma célula PEC e um célula a combustível. FONTE: referência [31].	17
Figura 13: Valores do band gap (eV) e posição da VB (vermelho) e CB (azul) para vários semicondutores em pH 0 com o potencial redox para água e alguns derivados da biomassa. FONTE: referências [15] e [36].	19
Figura 14: Estrutura molecular do glicerol	21
Figura 15: Esquema para oxidação do glicerol na superfície de eletrodos de Au e Pt em meio alcalino. FONTE: referência [50].	23

Capítulo 3 – Materiais e métodos

Figura 16: Montagem experimental utilizada para a síntese e deposição do CdS via banho químico.	26
Figura 17: Deposição de Pt via eletrodeposição.	27
Figura 18: Foto retirada da célula fotoeletroquímica utilizada durante este projeto.	31

Capítulo 4 – Resultados e discussão

Figura 19: Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da área de cross section do filme de FTO/CdS.	33
Figura 20: Difractogramas de raio-x obtidos para a) FTO/CdS, b) FTO/CdS/Pt e c) FTO/Pt/CdS. Os triângulos vermelhos indicam fases referentes ao CdS e os retângulos pretos fases referentes ao FTO.	34
Figura 21: Espectros de Raman obtidos para: a) FTO/CdS, b) FTO/CdS/Pt e c) FTO/Pt/CdS.	36
Figura 22: Espectros de transmitância no UV-Visível obtidos para (a) Fto/CdS, (b) FTO/CdS/Pt e (c) FTO/Pt/CdS.	38

Figura 23: Diagramas de Tauc obtidos através dos espectros de transmitância no UV-Visível para (a) Fto/CdS, (b) FTO/CdS/Pt e (c) FTO/Pt/CdS.....	39
Figura 24: Voltametrias cíclicas de FTO/CdS em KOH 0,1 mol L ⁻¹ para (a) oxidação da água e (b) oxidação do glicerol, ambas realizadas no claro e escuro.	40
Figura 25: Voltametrias cíclicas obtidas no escuro em KOH 0,1 mol.L ⁻¹ com adição de 1,0 mol.L ⁻¹ de glicerol: (a) FTO/CdS, (b) FTO/CdS/Pt e (c) FTO/Pt/CdS.	41
Figura 26: Voltametrias cíclicas obtidas no claro em KOH 0,1 mol.L ⁻¹ com adição de 1,0 mol.L ⁻¹ de glicerol: (a) FTO/CdS, (b) FTO/CdS/Pt e (c) FTO/Pt/CdS.	43
Figura 27: Gráfico dos potenciais onset (E _{on}) versus temperatura para cada um dos materiais de FTO/CdS, FTO/CdS/Pt e FTO/Pt/CdS.	44
Figura 28: Chronoamperometrias obtidas no regime on/off em KOH 0,1 mol.L ⁻¹ com adição de 1,0 mol.L ⁻¹ de glicerol: (a) Fto/CdS, (b) FTO/CdS/Pt e (c) FTO/Pt/CdS.	45
Figura 29: Varreduras lineares à 5 mV.s ⁻¹ em KOH 0,1 mol L ⁻¹ com adição de 1,0 mol.L ⁻¹ de glicerol: (a) FTO/CdS, (b) FTO/CdS/Pt e (c) FTO/Pt/CdS.	46
Figura 30: gráfico de Arrhenius para a oxidação de glicerol em FTO/CdS no potencial de 0,6 V.....	48
Figura 31: Valores das energias de ativação em função dos potenciais aplicados durante a foto-eleto-oxidação do glicerol em: (a) FTO/CdS, (b) FTO/CdS/Pt e (c) FTO/Pt/CdS.....	49
Figura 32: Representação esquemática dos processos de recombinação e caminhos de difusão dos pares elétron-buraco fotogerados em filmes de BiVO ₄ dopados com Mo depositados em: (a) FTO e (b) FTO modificado com nanopartículas de Pt. FONTE: Referência [64].....	49
Figura 33: Voltametrias cíclicas de Pt em KOH 0,1 mol L ⁻¹ com adição de 1,0 mol.L ⁻¹ de glicerol.....	50

Resumo

EFEITOS TÉRMICOS DURANTE A FOTO-ELETRO-OXIDAÇÃO DE GLICEROL CATALISADA POR CdS. O sulfeto de cadmio (CdS) é um dos calcogenetos mais importantes na quebra catalítica da água (*water splitting*), com um *band-gap* de 2,4 eV que encaixa muito bem com o espectro solar. Além disso, o CdS possui uma alta habilidade de redução de H^+ para H_2 , tornando o uso deste material muito interessante como co-catalisador junto com outros materiais para o *water splitting*. Infelizmente, o uso da água como uma fonte de elétrons (reação de oxidação da água, OER) é dificultada devido a altos sobrepotenciais e cinética lenta. Assim, a oxidação de moléculas orgânicas, como o glicerol, aparece como uma alternativa às reações anódicas uma vez que ele possui alta densidade energética, é renovável e possui baixo custo. Este trabalho é focado na reação de eletro-oxidação do glicerol (GEOR) catalisada por FTO/CdS com eletrodepósitos de Pt, localizados abaixo ou acima dos filmes de CdS em temperaturas variando entre 10 – 35 °C. Os filmes de CdS foram depositados via banho químico e os eletrodepósitos de Pt realizados através de um precursor de Pt^{2+} . Os filmes foram caracterizados por técnicas de DRX, Raman, UV-Vis e MEV. As medidas eletroquímicas foram realizadas em uma célula de 3 eletrodos com janela de quartzo, com eletrodo reversível de hidrogênio e placa de platina como eletrodo de referência e contra eletrodo, respectivamente. As medidas foram conduzidas em KOH 0,1 mol L⁻¹ e glicerol 1.0 mol L⁻¹ na presença de luz solar simulada de 100 mW cm⁻² e demonstraram que um aumento na temperatura causa aumento nas fotocorrentes obtidas, seguindo a equação de Arrhenius e resultando em energias de ativação aparentes (E_a) de 35, 35 e 26 kJ mol⁻¹ para os eletrodos de FTO/CdS, FTO/CdS/Pt e FTO/Pt/CdS, respectivamente, em potencial fixo de 0,5 V. Para potenciais acima de 0,6 V, a E_a diminui linearmente com o aumento do potencial, tendência que também é observada quando um eletrodo de Pt é utilizado como catalisador e provavelmente está ligado a GEOR. Os resultados acima sugerem que o glicerol é um bom candidato para substituir a água nas reações do processo anódico para a produção de H_2 e que o aumento da temperatura melhora a cinética da reação do processo.

Palavras-chave: Célula fotoeletroquímica, CdS, Glicerol, Foto-eletro-oxidação

Abstract

THERMO EFFECTS DURING GLYCEROL PHOTO-ELECTRO-OXIDATION CATALYZED BY CdS. Cadmium sulfide (CdS) is one of the most important chalcogenides applied to water splitting, which has a *band gap* of 2.4 eV that suits very well with the solar spectrum. Moreover, CdS possesses a strong reduction activity for H^+ to H_2 , which makes this material interesting as a cocatalyst with another material for water splitting. Unfortunately, the use of water as electron source (oxygen evolution reaction) is difficulted due to the high overpotential and sluggish kinetic. Thereby organic molecules, as glycerol, oxidation appears as an alternative anodic reaction once it has high power density, renewability and low cost. In this work we focused on the glycerol electro-oxidation reaction (GEOR) catalyzed by FTO/CdS decorated with Platinum above or between FTO/CdS films under visible light irradiation and from 15 to 35°C temperature range. The CdS film was deposited by chemical bath deposition and Pt were deposited from Pt^{2+} precursor. The films were characterized by Raman and UV spectroscopy, XRD and SEM techniques. Electrochemical experiments were conducted in a quartz window 3 electrodes glass cell, with same solution reversible hydrogen electrode as potential reference and a platinum plate as counter electrode. The measurements were performed in KOH 0.1 mol L⁻¹ and glycerol 1.0 mol L⁻¹ under 100 mW cm⁻² light irradiation. The experiments showed that increasing temperature the photocurrent also increases, following the Arrhenius equation and resulting in an apparent activation energy (E_a) of 35, 35 and 26 kJ mol⁻¹ for the FTO/CdS, FTO/CdS/Pt and FTO/Pt/CdS, respectively, for potential under 0.5 V. For potential above 0.6 V the E_a decreases linearly with the potential increasing, tendency which is observed when Pt electrode is used as catalyst and probably linked with GEOR. The above results suggest that glycerol is a candidate to replace water in the anodic process for H_2 production, and that increasing the temperature the kinetics of the process is improved.

Key-Words: Photoelectrochemical cell, CdS, Glycerol, Photo-electro-oxidation.

Sumário

1 – INTRODUÇÃO	1
1.1 Semicondutores	5
1.2 Células foto-eletróquímicas para o water splitting	13
1.3 Uso derivados de biomassa em células foto-eletróquímicas	17
2 – OBJETIVO	24
3 – MATERIAIS E MÉTODOS	25
3.1 Reagentes	25
3.2 Preparo e deposição dos materiais	25
3.3 Métodos físicos de caracterização	27
3.4 Estudos Eletroquímicos	30
4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
4.1 – Caracterização física: MEV, DRX, Raman e UV-Vis.....	33
4.2 Estudos eletroquímicos.....	39
5 – Conclusão	52
6 – Referências bibliográficas	53

1 – INTRODUÇÃO

A sociedade atual utiliza combustíveis fósseis como fonte principal (ca 85%) para suprir a sua demanda energética. Recentemente, a taxa de consumo de energia tem aumentado aproximadamente 2% ao ano, evidenciando a relevância deste recurso para o cenário mundial.¹ Esse aumento resulta diretamente em problemas de poluição ambiental e saúde humana, oriundos principalmente da queima desses combustíveis fósseis.² Para agravar ainda mais o problema, as reservas fósseis são uma fonte de energia não renovável e estima-se que elas devem ser suficientes para abastecer a demanda mundial, considerando os aumentos anuais, por apenas mais 40 anos. Entretanto, o efeito da diminuição das reservas será sentido numa escala de tempo muito menor, pois as reservas disponíveis se tornam cada vez mais difíceis de serem recuperadas e o pico de produção ocorrerá muito antes dos suprimentos acabarem, levando a um aumento nos preços de acordo com a lei da oferta e procura. De acordo com a Agência Internacional de Energia (IEA) o pico de produção do óleo proveniente das reservas fósseis já aconteceu em 2006 e desde então seu preço vem sofrendo aumentos.³

Outro sério problema associado ao uso de recursos fósseis é o impacto ambiental. A emissão de gases de efeito estufa, principalmente do CO₂, é bastante preocupante devido a sua contribuição para o aquecimento global. Os níveis de CO₂ na atmosfera a partir da revolução industrial aumentaram de 280 para 411 ppm em 2019, o aumento da média anual de emissão de CO₂ saiu de menos de 1 ppm/ano na década de 1950 e está atualmente em torno de 2 ppm/ano.⁴ Assim, a descarbonização dos nossos sistemas de energia foi reconhecida como um importante marco para se estabilizar a temperatura média global, estimando-se que para evitar um aquecimento acima de 2 °C, deve-se reduzir as emissões de compostos carbonados na atmosfera para próximo de zero nos próximos 30 anos. Portanto, é importante reduzir o consumo dos combustíveis fósseis para que a qualidade de vida das gerações futuras não seja comprometida. Já existem muitas

alternativas viáveis para alcançar este objetivo, porém todas ainda possuem valores muito elevados quando comparadas com o sistema energético atual.⁵

O interesse por fontes de energias renováveis tais como energia eólica, fluvial, geotérmica, biomassa e solar vem crescendo nos últimos anos, destacando-se esta última como uma fonte bastante promissora.^{6,7} Todo ano a terra é irradiada com cerca de $1,3 \times 10^5$ TW de energia solar, um valor muito superior ao consumo humano anual (16.6 TW).⁸ A utilização bem-sucedida desta energia, poderia resolver tanto os problemas ambientais, pela diminuição na emissão de gases de efeito estufa, quanto a eminente crise energética que a humanidade está prestes a enfrentar devido ao esgotamento das reservas de petróleo.⁹

A utilização da energia solar foi pioneiramente realizada por Edmond Becquerel em 1839, onde aos 19 anos ele descreveu o efeito fotovoltaico, que consiste de uma tensão e uma corrente elétrica gerada através da exposição de um material a luz.¹⁰ Tal efeito é a base das chamadas células fotovoltaicas (ou células solares), dispositivos capazes de converter energia solar em elétrica. Tal efeito é hoje explicado por meio da absorção da luz solar pelo material irradiado, levando a excitação de um elétron (transportador de carga) para um maior estado de energia, onde é possível que este migre espontaneamente para outros níveis de mesma energia, ou seja, o elétron presente na banda de valência absorve essa radiação e é promovido para a banda de condução.

Esses elétrons podem migrar para um sistema externo gerando um fluxo de corrente elétrica, e, caso essa energia elétrica não seja utilizada de imediato, ela também pode ser armazenada para uso posterior. Dentre as várias formas de armazenamento desta energia, a formação de ligações químicas é um processo bastante interessante, ocorrendo por exemplo nas baterias hoje amplamente utilizadas em dispositivos portáteis, mas que ainda encontram problemas em sistemas com maiores potências. Uma outra possibilidade é a utilização da luz solar como mediador para a reação de quebra da água gerando os gases hidrogênio e oxigênio, processo chamado de *water splitting* (WS) e mostrado na equação (1), onde a estocagem da energia ocorre na ligação química da molécula de hidrogênio.



O hidrogênio, como transportador de energia, atrai bastante atenção devido à sua alta densidade mássica ($39,5 \text{ kWh}\cdot\text{kg}^{-1}$) aproximadamente três vezes maior que a gasolina ($12,7 \text{ kWh}\cdot\text{kg}^{-1}$)¹¹, e ao fato dele não emitir gases de efeito estufa após sua combustão. A energia armazenada nas moléculas de H_2 pode ser utilizada diretamente para uma economia baseada em hidrogênio¹² ou combinada com CO_2 num processo do tipo Fischer-Tropsch a fim de gerar combustíveis compatíveis com a infraestrutura energética vigente.⁵ Atualmente, a principal tecnologia de produção de hidrogênio envolve a reforma do petróleo, onde hidrocarbonetos são transformados em H_2 e CO_2 , porém a utilização do hidrogênio produzido por este método não condiz com a ideia inicial de um sistema energético sustentável, visto que sua produção está atrelada ao consumo de petróleo e aumento de CO_2 na atmosfera.

Existem duas possibilidades para o armazenamento e uso da energia solar na forma de ligações químicas: as células fotovoltaicas com eletrolisadores acoplados (do inglês: *PV-coupled electrolyser*); e as células fotoeletroquímicas (do inglês: *photo-electrochemical cells*, células PEC).⁵ A primeira opção consiste na captura da energia solar através de uma célula fotovoltaica, transformando-a em energia elétrica que posteriormente pode ser utilizada para a quebra catalítica da água em um eletrolisador, gerando hidrogênio e oxigênio (Figura 1). Já a segunda opção combina a captura de luz e a quebra catalítica da água em um mesmo material (Figura 2), também gerando hidrogênio e oxigênio como produtos. Apesar das *PV-coupled electrolysers* possuírem alto nível tecnológico e eficiência de até 30%¹³ estando prontas para aplicação em larga escala, o hidrogênio gerado por essa tecnologia continua com o preço muito acima da média para competir com o hidrogênio gerado na reforma do petróleo, a principal fonte de hidrogênio nos dias atuais.

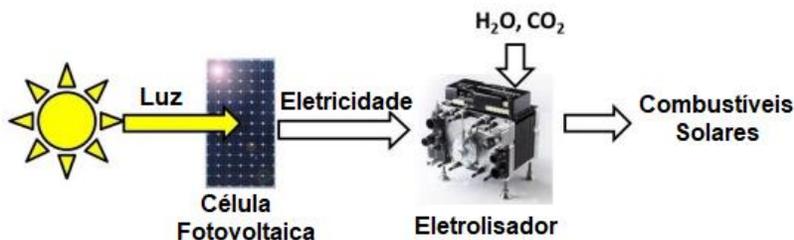


Figura 1: Conceito geral de uma célula fotovoltaica acoplada a um eletrolisador. FONTE: referência [14].

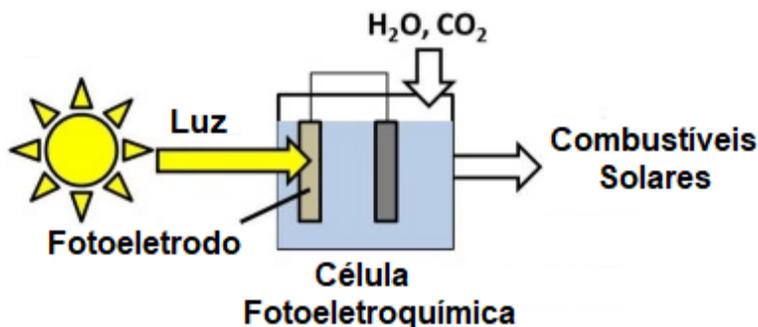


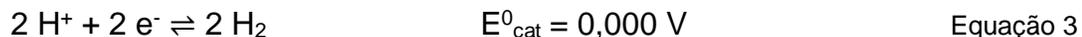
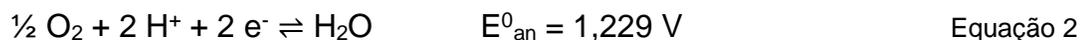
Figura 2: Conceito geral de uma célula PEC. FONTE: referência [14].

Em contrapartida, as células PEC têm atraído muita atenção nos últimos anos devido a dois fatores: o sobrepotencial necessário para conduzir a quebra da água em uma célula PEC é geralmente baixo, levando a uma maior eficiência na conversão da luz solar para hidrogênio (do inglês: *solar to hydrogen*, STH); e a célula PEC requer muito menos espaço por se tratar de um dispositivo único e também possuir menos componentes (fios, compartimentos, reatores, etc).⁸

Assim, a produção fotoeletroquímica do hidrogênio através do WS é uma tecnologia promissora, potencialmente capaz de fornecer energia limpa e economicamente viável como uma alternativa aos combustíveis fósseis. O uso de semicondutores para tal propósito foi demonstrado por Honda e Fujishima em 1972.¹⁵ e desde então, vários avanços foram realizados a fim de melhorar o desempenho desses dispositivos, visando a alta taxa de conversão da luz solar em hidrogênio, STH.¹⁶

O processo de WS pode ser entendido como duas semi-reações eletroquímicas, sendo uma de oxidação do oxigênio presente na molécula da água,

gerando O_2 , e outra de redução dos prótons da molécula de água, gerando H_2 . Em meio ácido temos:



sendo que a soma das equações (2) (3) resulta na equação (1) com potencial de $-1,23 \text{ V}$ e $\Delta G = 237,3 \text{ kJ mol}^{-1}$.

A separação dos processos de oxidação e redução resulta na formação dos produtos de reação em compartimentos separados, o que facilita a purificação do H_2 , além disso, tal estratégia permite o desenvolvimento de catalisadores mais efetivos para cada um dos processos. Na próxima seção é discutido algumas das propriedades dos semicondutores e, na seção seguinte, como esses materiais podem ser utilizados em células PEC para a produção de H_2 .

1.1 Semicondutores

De acordo com a teoria da ligação molecular, níveis ligantes e antiligantes são formados pela combinação de diversos orbitais atômicos de diversos átomos.¹⁷ Um conjunto completo destes níveis de orbitais ligantes e antiligantes constituem regiões chamadas de bandas. Em física do estado sólido estas bandas se encontram próximo ao nível de Fermi e são responsáveis por determinar a condutividade do sólido, para semicondutores e isolantes a banda ocupada de maior nível de energia é chamada de banda de valência (VB) e a banda vaga de menor nível de energia é chamada de banda de condução (CB). Enquanto que para metais a distinção entre estas bandas é inexpressiva, uma vez que a condução ocorre em uma ou mais bandas parcialmente preenchidas que assumem as propriedades das bandas de valência e condução, em materiais isolantes e semicondutores a diferença de energia entre a VB e a CB é chamada de *band gap* (E_g) e representa a quantidade de energia necessária para que um elétron seja excitado da VB para a CB. Para os materiais isolantes, o valor de E_g é muito alto, já os semicondutores possuem valores de E_g entre 1 e 5 eV, que podem ser obtidos irradiando o material por exemplo com energia na região do visível ou no UV próximo ao visível.¹⁷ A

Figura 3 mostra um diagrama de energias de bandas para um material condutor (como um metal), um semicondutor e um isolante.

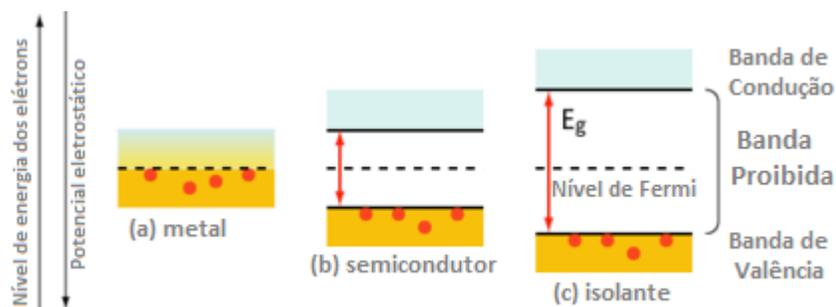


Figura 3: Comparação entre os *band gaps* (E_g) de três tipos diferentes de materiais: (a) metal; (b) semicondutor e (c) isolante.

Quando há a excitação de um elétron em um material semicondutor através de uma fonte de energia externa, transportadores de cargas são gerados e um elétron da VB é excitado para a CB, deixando uma densidade de carga positiva na VB, que usualmente é chamado de buraco. A reatividade dos semicondutores para os processos de oxidação e redução da molécula de água está diretamente relacionado com o par elétron/buraco (e^-/h^+) (Figura 4).⁸

Alguns semicondutores na sua forma pura, também chamados de semicondutores intrínsecos, possuem baixa condutividade. Assim, para aumentar a sua condutividade eles podem ser dopados por meio da inserção de átomos não pertencentes a sua rede cristalina, mas que sejam doadores ou aceptores de elétrons, tornando-se semicondutores extrínsecos. Semicondutores dopados com espécies doadoras de elétrons possuem um número maior de elétrons de valência que o semicondutor na sua forma mais pura, resultando em um semicondutor rico em elétrons (tipo-n). Em contra partida, um semicondutor dopado com átomos aceptores de elétrons resulta em um material com menos elétrons de valência, gerando uma deficiência eletrônica no material e, conseqüentemente, um semicondutor rico em buracos (tipo-p). Assim, em um semicondutor do tipo-n o transportador de carga majoritário são os elétrons, enquanto no semicondutor do tipo-p são os buracos.⁸

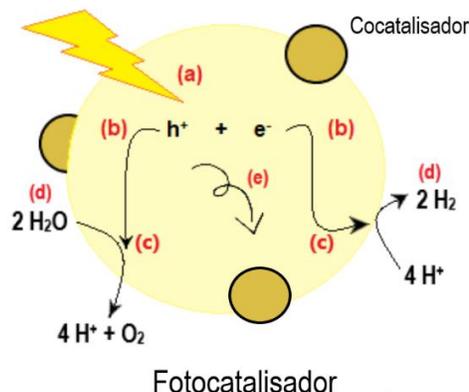


Figura 4: Esquema geral do *water splitting* em um fotocatalisador heterogêneo (semicondutor): (a) Absorção de luz; (b) transferência de carga; (c) reações redox; (d) adsorção, dessorção e difusão das espécies químicas; (e) recombinação do par elétron-buraco

Em semicondutores de óxidos metálicos, a dopagem com materiais aceptores ou doadores é quase sempre necessária por conta da baixa mobilidade dos transportadores de carga. Porém, dopagem não é a única forma de aumentar a condutividade do material. Por exemplo, um sólido semicondutor não-estequiométrico de CdTe pode ser do tipo-n ou -p, dependendo se há Cd ou Te em excesso, respectivamente. Há também os defeitos na estrutura de sólidos calcogenetos, conferindo certa condutividade para estes materiais como, por exemplo, o CdS.¹⁷

O equilíbrio da interface semicondutor/eletrólito é um processo crucial para a reatividade frente ao *WS* e, apesar de possuir alguma correspondência, difere de uma interface metal/eletrólito. O ponto chave a ser levantado é que, para uma semi-reação de oxidação/redução (redox) em equilíbrio, a diferença de potencial na interface semicondutor/eletrólito pode ser representada pela equação de Nernst:

$$E_{redox} = E_{redox}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{a_{ox}}{a_{red}} \right] \quad \text{Equação 4}$$

onde a_{ox} e a_{red} são as atividades das espécies oxidadas e reduzidas na interface, respectivamente.

Quando um semicondutor é imerso neste eletrólito, o potencial eletroquímico (nível de Fermi) do semicondutor (E_F) é desigual por toda a interface entre o semicondutor e o eletrólito. Para que a interface entre em equilíbrio é necessário

que haja fluxo de cargas de uma fase para a outra, levando a uma curvatura de banda do semicondutor, que se refere a uma mudança local na distribuição de energia da estrutura de banda do semicondutor próximo a interface semicondutor-eletrólito, devido aos efeitos de carga espacial, região em que os transportadores de carga foram difundidos ou forçados a se afastar devido a presença de um campo elétrico. A situação da energia interfacial antes e depois do contato do semicondutor com o eletrólito está ilustrado abaixo na Figura 5 (b) e (c) para um semicondutor do tipo $-n$ e $-p$, respectivamente. Após o contato, o resultado líquido do equilíbrio é que $E_F = E_{F,redox}$, onde $E_{F,Redox}$ é o nível de Fermi no eletrólito, e um potencial extra é incorporado, levando o potencial de carga espacial (V_{sc}) há um crescimento na fase do semicondutor, como ilustrados no lado direito da Figura 5 (a) e (b).¹⁷

O fenômeno de curvatura de banda não é exclusivo para o caso do semicondutor-eletrólito, pode acontecer com outros tipos similares de interfaces. Um ponto importante a se levantar desta discussão é que no caso da interface metal-eletrólito, a carga, e então a mudança de potencial associada, é concentrada na superfície penetrando no máximo poucos angstroms. Assim, quando um metal entra em contato com um eletrólito praticamente toda queda de potencial na interface ocorre na região de Helmholtz na fase do eletrólito. Em contra partida, a queda de potencial em uma interface semicondutor-eletrólito é particionada tanto na região de carga espacial quanto na região de Helmholtz, levando a um modelo de circuito equivalente único composto de dois capacitores em série (C_{sc} e C_H) (Figura 6).

Após o equilíbrio da interface semicondutor-eletrólito, existe uma região no seio do semicondutor com carga oposta à utilizada para deixar a interface em equilíbrio, a esta camada dá-se o nome de região de carga espacial ou região de depleção. A distribuição do potencial desta região interfacial pode ser estimada pela relação da densidade de carga e a força do campo elétrico.

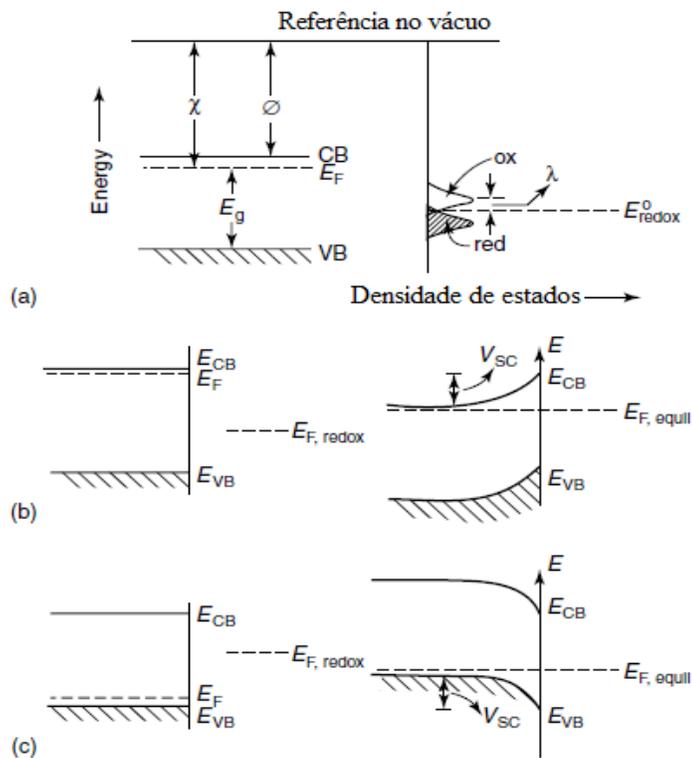


Figura 5: (a) níveis de energia em um semicondutor à esquerda e um eletrólito redox à direita mostrando em uma escala de referência de vácuo. χ e ϕ são a afinidade do elétron no semicondutor e a função de trabalho, respectivamente. (b) Interface semicondutor-eletrólito antes e depois do equilíbrio para um semicondutor tipo-n. (c) Como em b, mas para um semicondutor tipo - p. FONTE: referência [17].

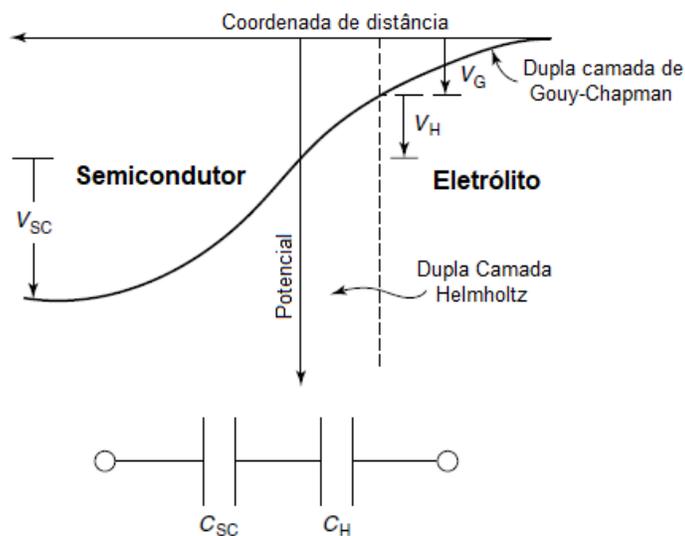


Figura 6: Interface semicondutor-eletrólito. Um circuito equivalente altamente simplificado para a interface em equilíbrio é mostrado na parte inferior. FONTE: referência [17].

Outro tipo de interface importante é a semicondutor/metal. O fluxo de corrente elétrica na interface entre um metal e um semicondutor é geralmente não-linear de acordo com a diferença de potencial aplicada, isso acontece como resultado de uma descontinuidade na escala de energia dos estados eletrônicos responsáveis pela condução nos dois materiais. No metal os estados eletrônicos deslocalizados em torno do nível de Fermi são responsáveis pela condução eletrônica, porém estes estados eletrônicos não estão acoplados com nenhum estado eletrônico deslocalizado do semicondutor. Devido a presença do *band gap* do semicondutor, os estados mais baixos em energia para um semicondutor tipo-n que pode se comunicar com os elétrons no metal estão agora com uma energia $\phi_{B,n}^0$ acima do nível de Fermi como mostrado na Figura 7. Para o transporte eletrônico através desta interface metal-semicondutor, esse deslocamento de energia, conhecido como barreira Schottky tipo-n, manifesta-se como uma barreira de energia potencial que leva a correção do comportamento entre o metal e o semicondutor tipo-n, ou seja, o fluxo de corrente na direção semicondutor-metal é mais fácil que na direção metal-semicondutor.

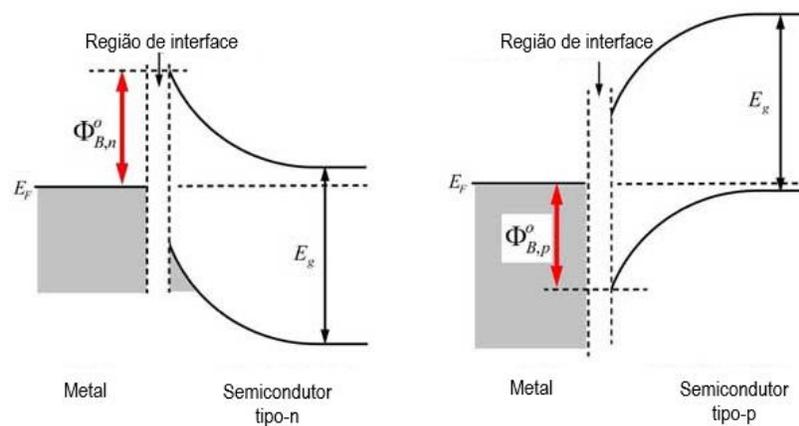


Figura 7: Diagrama de banda para a interface metal/semicondutor do tipo -n e -p, respectivamente.

Os semicondutores utilizados para aplicações em células PEC devem preencher alguns requerimentos para serem considerados materiais ideais. São estes requerimentos:

I. O valor de energia do *band-gap* e as posições de bandas

A luz irradiada pelo sol diariamente consiste de 5% de UV (300-400 nm), 43% de luz visível (400-700nm) e 52% IR (700-2500nm), assim é de grande interesse que o material utilizado seja capaz de absorver comprimentos de onda na região do visível, a fim de se aumentar a eficiência do dispositivo fotoeletroquímico. Esta característica depende da distância entre as VB e CB do semicondutor, ou seja, o *band gap*. Como o potencial para a redução de prótons e oxidação da água está em 0 V e 1,23 V vs ERH, respectivamente, o *band-gap* teórico mínimo para o WS precisa de fótons incidentes com energia mínima de 1,23 eV, o que corresponde a um valor de ~1100 nm. Porém quando consideramos processos termodinâmicos de perda de energia (0,3 – 0,4 eV) e o sobrepotencial necessário para cinéticas de reações superficiais aceitáveis (0,4 – 0,6 eV), o valor mínimo necessário aumenta para ~1,8 eV, correspondendo absorção de luz em cerca de 700 nm. O limite máximo da energia de *band gap* é de 3,2 eV, por conta da rápida diminuição na intensidade de luz abaixo de 390 nm de luz incidente no espectro solar. Além disso, a posição das bandas precisa estar de acordo com os potenciais de oxidação da água (O_2/H_2O) e redução de prótons (H^+/H_2), ou seja, o valor de E_{VB} deve ser maior que 1,23 V, potencial de oxidação da água em pH 0, assim como o valor de E_{CB} deve ser menor que 0 V, potencial de redução de prótons em pH 0;⁸

II. Baixa taxa de recombinação no semicondutor

Um dos principais desafios em dispositivos fotoeletroquímicos é o fato do par elétron-buraco se recombinar rapidamente no seio do semicondutor antes de se tornar disponível para reações redox na superfície do mesmo. Este processo depende basicamente de propriedades intrínsecas (mobilidade das cargas) e propriedades extrínsecas (cristalinidade e nanoestrutura) do material;

III. Alta atividade catalítica

Uma alta atividade catalítica implica em cinéticas rápidas de reações superficiais evitando o acúmulo de cargas na superfície do semicondutor, diminuindo a recombinação elétron-buraco;

IV. Estabilidade do semicondutor dentro da faixa de potenciais aplicados e solução eletrolítica utilizada.

Fotocorrosão é um dos principais problemas de estabilidade para a maioria dos candidatos a fotocatalisadores, em particular aos sulfetos metálicos, e acontece quando os pares elétron-buraco gerados não reduzem/oxidam água, mas ao invés disso, decompõem o catalisador. Estas reações de fotocorrosão dependem fortemente da posição das bandas de condução e valência do semicondutor bem como dos potenciais de decomposição do material. A corrosão anódica acontece quando o potencial de decomposição anódico (E_{pd}) está acima do potencial da banda de valência do semicondutor. Analogamente, a fotocorrosão catódica ocorre quando o potencial de decomposição catódica (E_{nd}) está abaixo do potencial da banda de condução do semicondutor. Uma forma de contornar a fotocorrosão dos semicondutores é controlando o pH da solução, visto que os potenciais de decomposição dependem fortemente do pH;

V. Custo e disponibilidade dos materiais

Por fim, mas não menos importante, os materiais utilizados devem ser de baixo custo e compostos de elementos abundantes na Terra para uma aplicação prática. Isto é crucial para justificar o argumento de uma economia baseada em dispositivos de combustíveis solares.

Muitos semicondutores para dispositivos fotoeletroquímicos têm sido reportados na literatura nos últimos 10 – 20 anos, tanto materiais que podem ser empregados como fotoanodo quanto materiais que podem ser empregados como fotocátodos.^{8,19,20,21,22} Aqui focaremos apenas no semicondutor do tipo-n utilizado durante o projeto, o sulfeto de cádmio (CdS).

O CdS é um composto inorgânico de cor amarela que possui duas estruturas cristalinas diferentes, a greenockita e hawleyita.²³ Ele pode ser facilmente obtido na forma de filme através do método de deposição química e pode ser aplicado em dispositivos fotoeletroquímicos. Ele possui, na sua forma pura, um *band gap* de 2,4 eV e a posição das suas bandas de condução e de valência encontram-se em -0,7 V e +1,7 V vs SHE, posições adequadas para sua utilização como fotocatalisador em reações de desprendimento de H₂ e O₂. Apesar da sua alta difusão de transportadores de cargas na faixa do micrometros, um dos principais problemas do CdS é a baixa cinética para oxidação de água, levando a um acúmulo de buracos na superfície, e conseqüentemente problemas de fotocorrosão anódica.²⁴ Para evitar esse problema, capturadores de buracos como S²⁻ e SO₃²⁻ são empregados no intuito destes diminuírem a concentração de buracos na superfície do semicondutor quando este está sendo utilizado como fotoanodo, como mostrado nas equações 5-7.⁸ Outra possibilidade é a utilização uma camada protetora^{25,26} para proteger o CdS da fotocorrosão.



Assim, desde que os devidos cuidados sejam tomados para evitar a fotocorrosão, o CdS pode ser utilizado em uma célula PEC para a reação de WS em sistemas irradiados com luz solar.

1.2 Células fotoeletroquímicas para o *water splitting*

As células fotoeletroquímicas (PEC, do inglês *PhotoElectrochemical Cells*) são dispositivos eletroquímicos que, quando sob a irradiação de luz, são capazes de produzir potencial e corrente elétrica simultaneamente. Normalmente pelo menos um dos eletrodos é um sem icondutor.²⁷ Como já abordado anteriormente, para se realizar o WS utilizando uma célula PEC com a configuração de apenas um fotocatalisador é necessário que o *band gap* do semicondutor abranja o potencial de redução e oxidação da água, como mostrado na Figura 8 (a), esta configuração é chamada de excitação em uma única etapa. Porém, é possível montar uma

segunda configuração de célula PEC que utiliza dois fotocatalisadores, onde o primeiro ficará encarregado pelas reações de redução da água a hidrogênio e oxidação dos mediadores redox reduzidos, enquanto o segundo será responsável pela redução dos mediadores redox e oxidação da água à oxigênio, Figura 8(b). Esta última configuração é chamada de “esquema z”, em referência a fotossíntese que ocorre em plantas verdes devido à similaridade nos processos de excitação e transferência de elétrons fotoexcitados, ou de excitação em duas etapas.²⁸

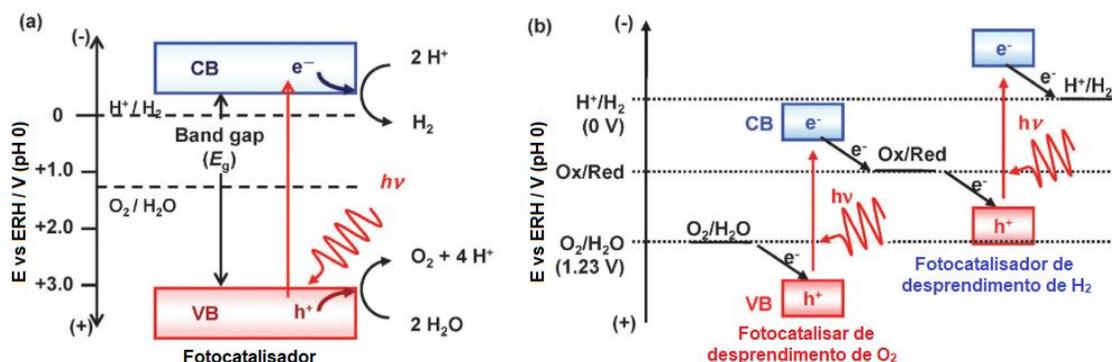
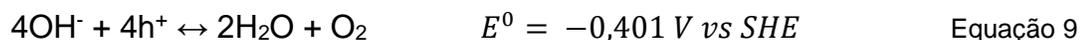
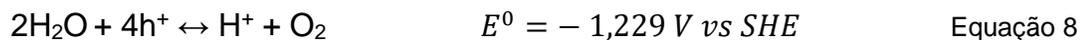


Figura 8: Diagramas de energia para a quebra fotocatalítica da água em (a) excitação de etapa única e (b) excitação em duas etapas. FONTE: referência [29].

Primeiramente, para facilitar o entendimento, vamos abordar as configurações mais simples de uma célula PEC, a Figura 9 mostra uma célula PEC baseada apenas em um fotoanodo e um catodo metálico. O semiconductor é o principal componente da célula PEC, e é o responsável pela absorção dos fótons e a respectiva conversão destes em pares e^-/h^+ . Estas cargas geradas na superfície do semiconductor permanecem separadas devido a ação de um campo elétrico presente no interior do semiconductor, evitando a recombinação das mesmas. Em fotoeletrodos de semicondutores do tipo-n, os buracos fotogerados são acumulados na superfície do semiconductor e utilizados em reações de oxidação, no caso da água, a oxidação ocorre por meio da equação (8) em meio ácido e (9) em meio alcalino.



Os elétrons gerados durante a separação do par e^-/h^+ são transferidos para o cátodo metálico através de um condutor eletrônico localizado na face oposta ao fotoanodo (*back-contact*). No cátodo ocorre a reação de redução de prótons, gerando H_2 como mostrado na equação (3).

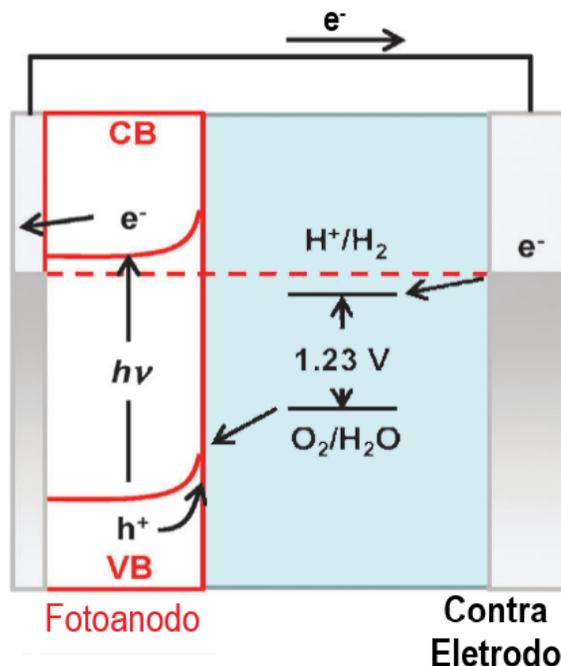


Figura 9: *Water splitting* em uma célula PEC utilizando um fotoanodo como eletrodo de trabalho. FONTE: referência [29].

Outra possibilidade é a configuração que utiliza um fotocátodo e um anodo metálico para a reação de *WS* (Figura 10). Nesta configuração o fotocatalisador é um semicondutor do tipo-p com a banda de condução posicionada em potenciais mais negativos que o valor do potencial de redução de hidrogênio. Neste caso, após a formação do par e^-/h^+ , ocorrerá a redução dos prótons por meio dos elétrons da CB do fotocatalisador, causando um excesso de buracos na VB, que por sua vez, irão induzir um fluxo de elétrons no sentido anodo-fotocátodo, causando a oxidação de moléculas de água no ânodo.

Por fim, a terceira opção é utilizar o esquema z, onde ambos os catalisadores são compostos por semicondutores. A reação de oxidação da água e redução de prótons irá ocorrer na VB do fotoanodo e na CB do fotocátodo, respectivamente como mostrado na Figura 11.

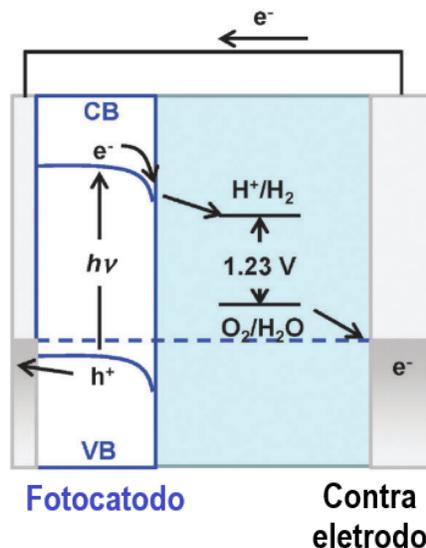


Figura 10: *Water splitting* em uma célula PEC utilizando um fotocátodo como eletrodo de trabalho. FONTE: referência [29]

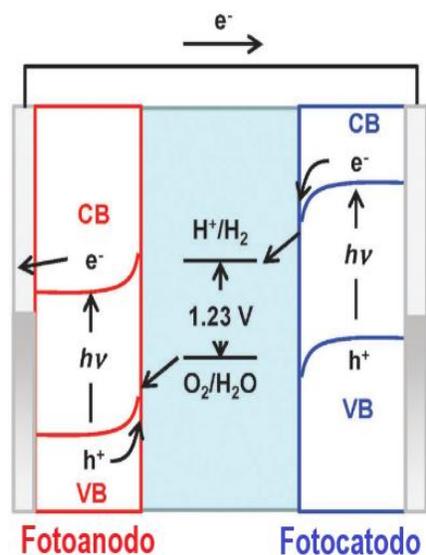


Figura 11: *Water splitting* em uma célula PEC utilizando um fotoanodo e um fotocátodo em uma configuração tandem. FONTE: referência [29].

A reação da quebra catalítica da água é uma reação muito mais complexa do que descrito nas equações (1 - 3, 8 e 9), ocorrendo em várias etapas e possuindo vários intermediários, principalmente no processo de formação de O_2 a partir de H_2O . Como já mencionado, o potencial padrão para o processo é de $-1,229\text{ V}$ vs ERH em meio ácido, porém na prática sabe-se que as limitações impostas para iniciar o processo superando a cinética lenta somados à resistência ôhmica do sistema podem crescer um sobrepotencial de algumas centenas de mV. Assim,

deve se considerar que o ramo anódico do processo de WS ocorra em potenciais maiores que 1,3 V vs ERH, o que aumenta a degradação dos fotocatalisadores.

Em 1980 Kawai *et al.* reportaram o uso de derivados da biomassa e água para a produção de hidrogênio. Eles mostraram que hidrogênio poderia ser gerado a partir de açúcar, amido e celulose em um fotocatalisador de $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2/\text{Pt}$ sob a irradiação de uma lâmpada de Xe de 500 W.³⁰ Este trabalho pioneiro inspirou a utilização de outros tipos de derivados da biomassa como alternativas para o processo anódico em células PEC para a produção de H_2 . A próxima seção descreve os avanços na utilização de derivados da biomassa em células PEC.

1.3 Uso derivados de biomassa em células fotoeletroquímicas

Apesar de grandes esforços, a eficiência atual na produção de hidrogênio diretamente da água através das PECs ainda é bastante baixa.³¹ A adição de algumas espécies eletroativas tem sido uma alternativa interessante para elevar a eficiência das células, neste contexto, moléculas abundantes, preferencialmente derivadas da biomassa como metanol, etanol, glicerol, açúcares e metano de substratos biológicos são reservas de hidrogênio em potencial para este propósito. Além disso, eles são considerados fontes renováveis, pois podem ser reciclados via fotossíntese ou células PEC,³² gerando um ciclo de carbono neutro. A figura 12 mostra como os produtos da célula PEC geram um ciclo de carbono neutro e sustentável, primeiro no fotoanodo os derivados da biomassa utilizados como moléculas de sacrifício são oxidados a CO_2 que posteriormente é reciclado pela fotossíntese e transformado em novos derivados de biomassa. Já o H_2 formado é posteriormente utilizado, por exemplo, em uma célula a combustível, onde ele será oxidado a H_2O gerando eletricidade.

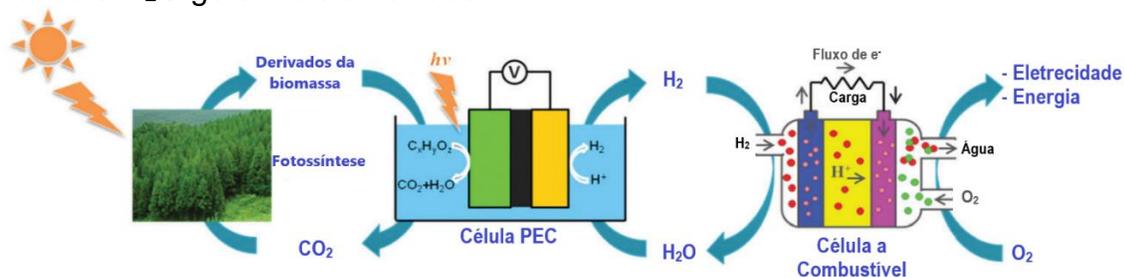


Figura 12: Ciclo neutro do carbono com uma célula PEC e um célula a combustível.

FONTE: referência [31].

A biomassa e seus derivados têm sido utilizados para a produção sustentável de hidrogênio, para isso alguns processos foram desenvolvidos tais como: gaseificação a vapor, pirólise rápida e conversão supercrítica. Porém esses processos têm um valor muito elevado, pois requerem condições extremas como altas temperaturas e pressões.³³ Assim, a utilização de células PEC são mais promissoras, visto que elas fazem uso da luz solar como força motriz, funcionam em condições ambiente e foram reconhecidos como um passo importante para a produção de hidrogênio entre o método atual de combustíveis fósseis e a tão sonhada quebra catalítica da água (WS).³¹ Outro ponto importante é que a variação da energia livre de Gibbs para a produção de hidrogênio a partir de água e derivados da biomassa é menor que aquele observado para o WS (273 kJ mol^{-1}). Desse modo, a produção de hidrogênio a partir da água e derivados da biomassa é mais eficiente do ponto de vista termodinâmico.³⁴ Além disso, uma maior gama de semicondutores pode ser estudada, visto que os potenciais redox para a maioria dos derivados da biomassa são bem baixos, encaixando-se facilmente entre uma grande variedade de semicondutores.

Na Figura 13 é possível observar a posição de banda para vários semicondutores junto com os potenciais redox da água e alguns derivados da biomassa. É fácil observar que para os derivados da biomassa como metanol, etanol e glicose, os potenciais redox são muito mais negativos que aquele apresentado pela água, isso leva a conclusão de que os derivados da biomassa são muito mais susceptíveis a oxidação pelos buracos (h^+) fotoexcitados da VB do fotoanodo.³⁵ Além disso, com os potenciais redox da biomassa, outros semicondutores tornam-se disponíveis para a utilização como materiais fotocatalíticos em células PEC, em especial o CdS é um semicondutor que pode ser empregado para estes critérios. Porém, levando em consideração as perdas inevitáveis, este potencial ainda é muito baixo para fazer com que a célula PEC funcione espontaneamente. Há um *band gap* mínimo de energia necessário para o fotoanodo que é determinado pelos potenciais redox dos reagentes, perdas termodinâmicas e sobrepotenciais. Desta forma, uma pequena diferença de

potencial deve ser aplicada, levando a um aumento da força eletromotriz conduzindo elétrons do fotoanodo para o fotocátodo.

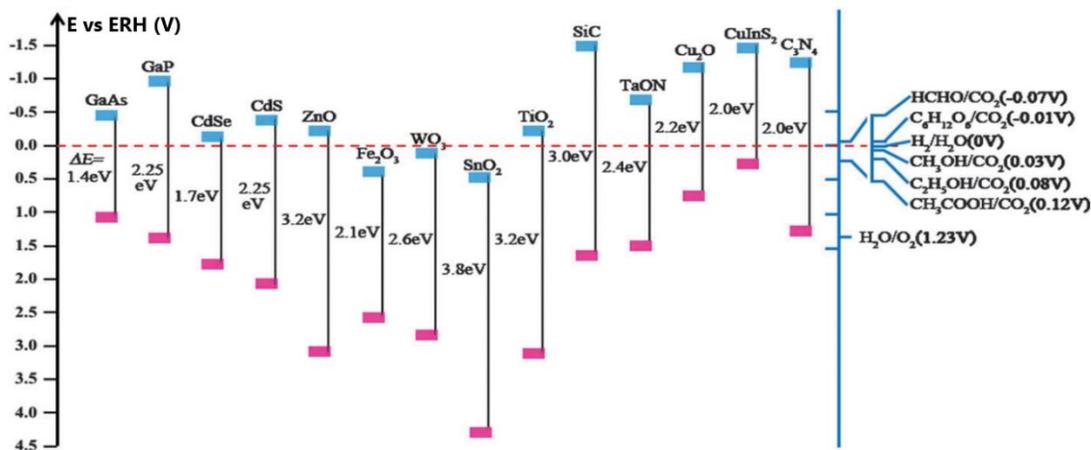


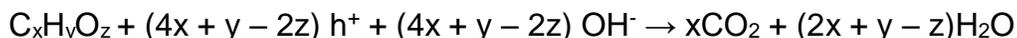
Figura 13: Valores do band gap (eV) e posição da VB (vermelho) e CB (azul) para vários semicondutores em pH 0 com o potencial redox para água e alguns derivados da biomassa. FONTE: referências [15] e [36].

Como já mencionado anteriormente, uma das configurações mais comuns para uma célula PEC é a de um eletrodo de semicondutor fotoativo, um contra eletrodo e um eletrólito, usualmente uma membrana. Na maioria dos casos o eletrodo fotoativo é um semicondutor do tipo-n, fotoanodo, e o contra eletrodo é a platina. A performance da célula PEC é determinada pelas propriedades do fotoanodo. Em geral, os fotoanodos com posições de banda que abrange o potencial redox para água, *band gap* para absorção de luz no visível e que possuem rápida transferência de carga elevam significativamente a eficiência para o WS na célula PEC. Além disso, a formação de uma barreira Schottky entre o contra eletrodo de Pt e o fotoanodo funciona como um excelente capturador de elétrons, evitando assim que a recombinação elétron-buraco ocorra, favorecendo as reações redox na superfície do semicondutor.

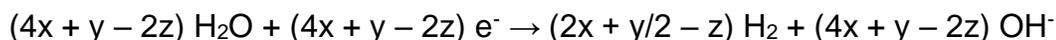
O mecanismo para o funcionamento de uma célula PEC para a produção de hidrogênio a partir de água e derivados da biomassa é muito parecido com aquele que utiliza apenas água. Ao ser irradiado com energia suficiente para suprir o *band gap* (E_g) do fotoanodo, um elétron (e^-) é excitado da banda de valência (VB) para a banda de condução (CB), onde é transferido para o contra eletrodo de Pt através

de um circuito externo. Esse e^- vai reagir com íons H^+ para gerar hidrogênio. Enquanto isso, os buracos (h^+) formados na VB do fotoanodo irão oxidar os derivados da biomassa $C_xH_yO_z$ a CO_2 e H_2O . Esses mecanismos são bastante complexos e pouco conhecidos, mas de forma genérica tem-se:

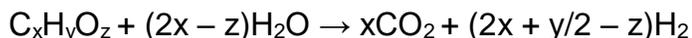
Fotoanodo:



Catodo:



Total:



A taxa de produção de H_2 depende além das propriedades do fotoanodo, da configuração do reator PEC. Uma das configurações mais razoáveis leva em consideração o máximo aproveitamento da luz incidente, bem como reduzir a taxa de recombinação elétron-buraco.

A adição de derivados da biomassa em células PEC para aumentar a eficiência na produção de H_2 , levanta uma dúvida com relação a verdadeira contribuição destes aditivos para a fotocorrente total gerada. Uma importante contribuição neste ponto foi dada por Behm *et al.*³⁷ que utilizando de um espectrômetro de massas acoplado a um sistema fotoeletroquímico, conseguiram mapear a produção de O_2 e CO_2 em um fotoanodo de WO_3 na presença de água e solução aquosas contendo metanol, formaldeído ou ácido fórmico. Foi observado um deslocamento do potencial de início das fotocorrentes na presença das três moléculas orgânicas estudadas em relação a água, que ocorre em ca 0,8 V vs ERH. Além disso, na presença das moléculas orgânicas foi possível observar a produção de CO_2 , mostrando que as fotocorrentes são geradas por meio da oxidação dessas moléculas e, mais importante, as taxas de produção de O_2 diminuíram, ou seja, as moléculas orgânicas são preferencialmente oxidadas na superfície do WO_3 .

Dentre as várias possibilidades de moléculas derivadas da biomassa, no Brasil, destacamos o glicerol, um subproduto do biodiesel. O Brasil é um dos principais produtores de biodiesel no mundo, devido à grande quantidade e diversidade de grãos de onde é extraído o óleo vegetal. Nas últimas duas décadas, Governo Federal Brasileiro intensificou as discussões sobre a produção e uso do biodiesel criando programas como o “Programa Brasileiro de Desenvolvimento Tecnológico do Biodiesel” (PROBIODIESEL), que propõe a meta de substituição do diesel puro proveniente do petróleo por uma mistura de diesel advindo do petróleo e biodiesel. A meta é que até 2024 todo o diesel comum tenha sido substituído pelo B20 (mistura de 20% de biodiesel e 80% de diesel comum).³⁸ O Ministério de Minas e Energia, em 2003, criou uma meta de produção de 1,5 milhão de toneladas de biodiesel, destinado ao mercado interno e exportação, lançando assim o “Programa Combustível Verde – Biodiesel”.³⁹ Já em 2008 a mistura do biodiesel B100 ao óleo diesel passou a ser obrigatória em todo o território nacional.⁴⁰ Neste cenário, a produção de biodiesel aumentou muito nos últimos anos, sendo que só em 2018 a produção de biodiesel no Brasil foi de cerca de 535 milhões de litros.⁴⁰ Para cada tonelada de biodiesel gerada, 100 kg de glicerol são formados.⁴¹ Este dado é alarmante, visto a alta produção brasileira e o impacto ambiental causado pelo glicerol quando descartado incorretamente, podendo causar processos como a eutrofização de corpos da água, resultando na queda do nível de oxigênio e morte de organismos vivos.³¹ Assim, uma boa alternativa seria utilizar glicerol em células PEC, ajudando a diminuir o volume de glicerol excedente bem como aumentando a eficiência de produção de hidrogênio.

O glicerol é um poliálcool com três hidroxilas em sua fórmula estrutural (Figura 14) bastante importante para a indústria farmacêutica e na síntese orgânica. Novas aplicações de glicerol como matéria prima devem ser incentivadas para que a produção de biodiesel no país seja mais rentável e sustentável.

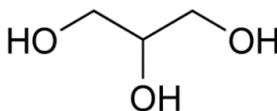
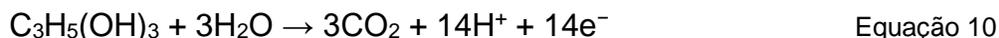


Figura 14: Estrutura molecular do glicerol

Novas pesquisas mostram o uso desse poliálcool em células PEC para se aumentar a eficiência na produção de H₂ e muitos avanços foram feitos.⁴² Porém os mecanismos da reforma do glicerol são mais complexos e precisam ser melhor analisados através dos intermediários formados. Sabe-se que a oxidação total do glicerol a CO₂ tem a seguinte equação global:



Porém a oxidação completa de glicerol a CO₂ corresponde a uma pequena fração da reação, pois vários produtos parciais de oxidação são formados, como mostrado na Figura 15 e, no caso do processo ocorrendo com catalisadores puramente eletroquímicos, Pt ou Au, por exemplo, a maior parte dos produtos corresponde a transferência de 2 ou 4 elétrons com a formação de gliceraldeído e ácido glicérico. Essa dificuldade em se oxidar o glicerol totalmente está relacionada com a dificuldade em se fazer uma quebra da ligação carbono-carbono, onde fatores como a estrutura do catalisador,⁴³ concentração de reagente e efeitos estéricos,^{44,45} material suporte⁴⁶ e pH⁴⁷ influenciam o mecanismo.

Mohapatra *et al.* estudaram o comportamento de nanotubos de TiO₂ suportados em uma folha de Ti preparados pelo método de anodização como fotoanodos em uma célula PEC na presença de metanol, etileno glicol e glicerol.⁴⁸ Similar aos resultados descritos por Behm *et al.* o uso de moléculas orgânicas mais complexas (etileno glicol e glicerol) diminuem o potencial de início e aumentam os valores das fotocorrentes.

Liu *et al.* demonstraram em um trabalho recente que ao adicionar glicerol em uma célula PEC utilizando um fotoanodo de BiVO₄ observa-se um aumento drástico nas fotocorrentes, obtendo valores de até 4 mA cm⁻². A análise dos produtos de reação por cromatografia líquida de alta eficiência revelou ainda uma alta seletividade (ca 80%) para a produção de dihidroxiacetona.⁴⁹ Assim, o uso do glicerol como espécie eletroativa em células PEC pode ser uma ideia promissora aqui no Brasil, visto a larga disponibilidade deste subproduto do biodiesel, bem como sua alta eficácia no aumento da eficiência das células PEC.

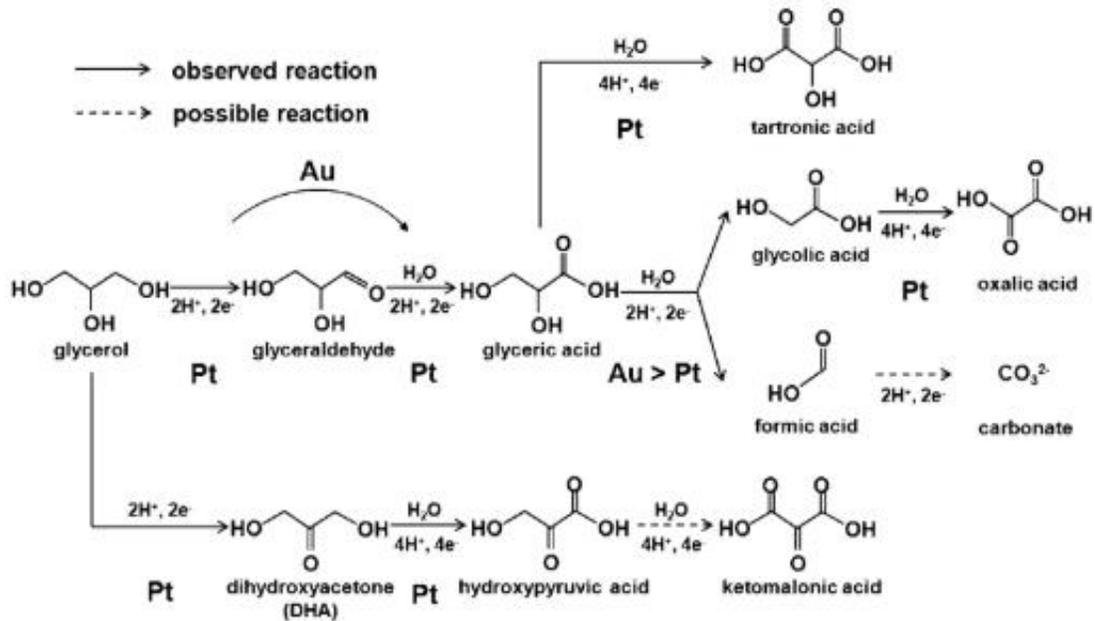


Figura 15: Esquema para oxidação do glicerol na superfície de eletrodos de Au e Pt em meio alcalino. FONTE: referência [50].

2 – OBJETIVO

O presente trabalho tem como objetivo estudar a foto-oxidação do glicerol catalisada por CdS em meio alcalino como possível anodo em células fotoeletroquímicas que produzam H₂. Além do CdS puro, o efeito da modificação do material com eletrodepósitos de Pt na eletro-oxidação do glicerol também é foco de estudo. Por fim, o efeito da temperatura nos processos ainda citados é estudado na faixa de 10-35 °C.

3 – MATERIAIS E MÉTODOS

Esta seção tem como objetivo descrever os materiais e os procedimentos de síntese utilizados no trabalho. Foram sintetizados 3 tipos de materiais, um contendo CdS sobre FTO (FTO/CdS), um que, partindo do primeiro material, foi eletrodepositado uma camada de Pt sobre o CdS (FTO/CdS/Pt) e, por fim, um material em que eletrodepositou-se uma camada de Pt antes da produção de CdS (FTO/Pt/CdS). Uma breve descrição das técnicas utilizadas para caracterizações físicas e químicas dos materiais é também realizado nesta seção.

3.1 Reagentes

Os reagentes utilizados neste trabalho estão listados na Tabela 1 abaixo.

Tabela 1: Reagentes utilizados na síntese dos materiais eletródicos e nos testes eletroquímicos.

Reagente	Procedência	Pureza / %	Fórmula
Ácido hexacloroplatínico	Sigma-Aldrich	39-40% (Pt)	H ₂ PtCl ₆
Ácido sulfúrico	Sigma-Aldrich	95,0 – 97,0%	H ₂ SO ₄
Glicerol	Sigma-Aldrich	99,5% (CG)	C ₃ H ₈ O ₃
Hidróxido de amônio	Hexis Científica	P.A.	NH ₄ OH
Hidróxido de potássio	Sigma-Aldrich	≥ 99,0%	KOH
Permanganato de potássio	Sigma-Aldrich	≥ 99,0% (A.C.S)	KMnO ₄
Peróxido de hidrogênio	Êxodo Científica	P.A.	H ₂ O ₂
Sulfato de cádmio	Sigma-Aldrich	99,995%	CdSO ₄
Tiouréia	Synth	P.A. (A.C.S)	CH ₄ N ₂ S ₂
FTO	Sigma-Aldrich	---	---

3.2 Preparo e deposição dos materiais

3.2.1 Sulfeto de Cádmio (CdS)

A síntese do CdS foi realizada pelo método do banho químico descrito na referência [51]. Primeiramente, são preparadas duas soluções em água deionizada, uma solução com 150 mmol L⁻¹ de CdSO₄ e outra solução 1,5 mol L⁻¹ de CH₄N₂S.

Em um béquer são adicionados 60 mL de água deionizada seguido da adição de 10,4 mL de NH_4OH . Neste béquer é colocado uma barra magnética e um suporte contendo os substratos de FTO e FTO/Pt, sendo este último previamente preparado por eletrodeposição descrito na seção 3.1.2. O sistema é mantido em agitação até a total homogeneização, em seguida são adicionados 8 mL da solução de CdSO_4 , 4 mL da solução de $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ e o sistema é colocado em aquecimento. Após atingir 80°C , o sistema é mantido nesta temperatura por 24 min para a total deposição do filme de CdS. Por fim os eletrodos obtidos são lavados com água destilada e secos, obtendo-se os eletrodos de FTO/CdS e FTO/Pt/CdS. A Figura 16 resume o *setup* experimental utilizado na deposição dos filmes de CdS, mostrando os substratos de FTO imersos na solução reacional dentro de um béquer posicionado em cima de uma chapa de aquecimento com agitação magnética.

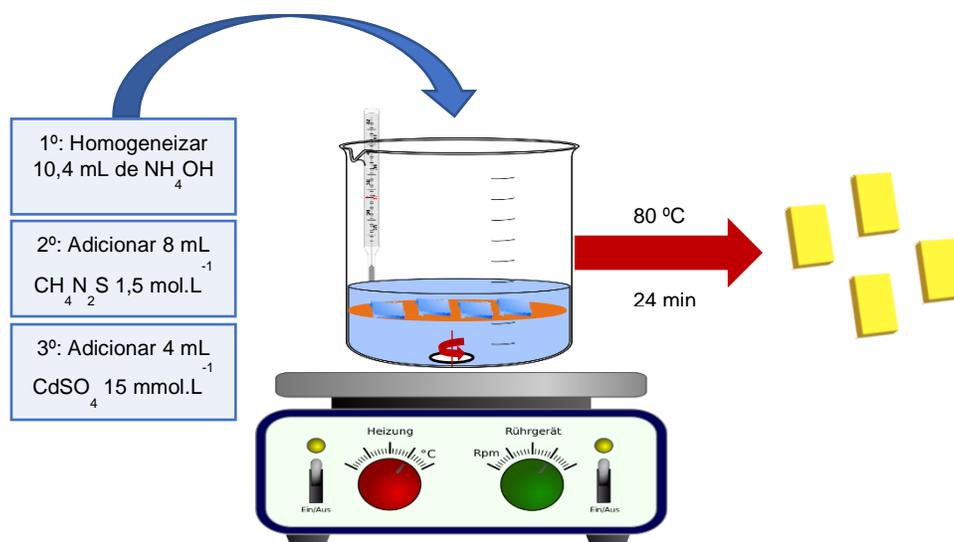


Figura 16: Montagem experimental utilizada para a síntese e deposição do CdS via banho químico.

3.2.2 Eletrodeposição de Platina

Para a deposição de Pt foi utilizado o método de eletrodeposição com corrente contínua. Para o preparo do eletrólito foi empregada 16 mL de uma solução ácida 0,1 M de H_2SO_4 com adição de 4 mL de uma solução 10 mM de H_2PtCl_6 . Dentro do sistema de deposição os substratos a serem eletrodepositados foram colocados frente a frente com um contra eletrodo de Pt com área geométrica

superior à dos substratos. A carga utilizada para o procedimento foi de $11,6 \text{ mC cm}^{-2}$ de Pt. A eletrodeposição foi feita em eletrodos de FTO e FTO/CdS (previamente preparados na etapa descrita na seção 3.1.1). A Figura 17 mostra resumidamente o *setup* experimental utilizado para a eletrodeposição de Pt, onde o substrato a ser depositado assume a posição de eletrodo de trabalho (WE) e a placa de platina é utilizada tanto como contra eletrodo (CE) quanto como eletrodo de referência (RE).

Todos os eletrodos produzidos foram armazenados em suportes de vidro dentro de um dissecador à vácuo para evitar que os mesmos sofressem reações indesejadas.

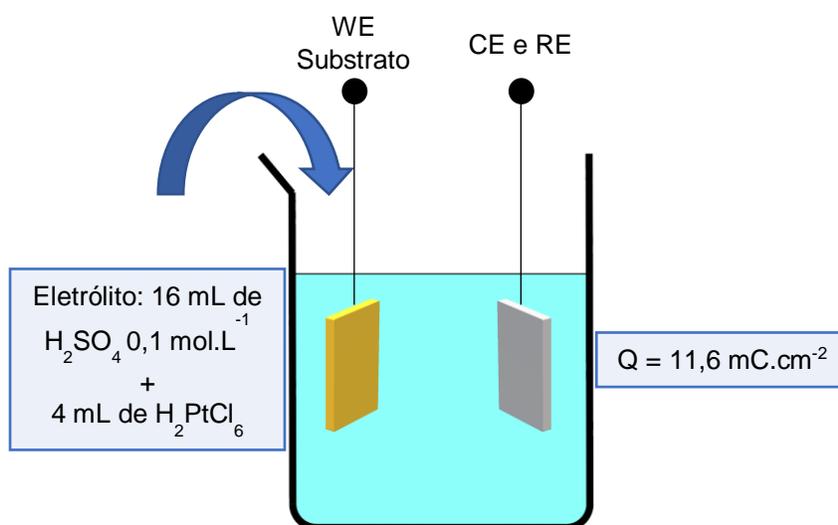


Figura 17: Deposição de Pt via eletrodeposição.

3.3 Métodos físicos de caracterização

3.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica bastante versátil e usada rotineiramente para em análise microestrutural e de materiais sólidos. O aumento máximo obtido pelo MEV é de cerca de 300 mil vezes, o que o localiza entre o microscópio eletrônico de transmissão (MET) que possui capacidade de aumento de até 1 milhão de vezes e o microscópio, que é de 1000 vezes. As vantagens do MEV se encontram na possibilidade de análise dos filmes na forma em que serão utilizados nos ensaios catalíticos com resolução até na ordem dos nanômetros. Além disso, a altíssima profundidade de foco alcançada pelo MEV,

permite a obtenção de imagens com aparência tridimensional, fazendo desta técnica uma ótima opção para análise de filmes depositados.⁵²

Sendo assim, neste trabalho foram realizadas microscopias eletrônicas de varredura do material sintetizado utilizando um microscópio eletrônico de varredura FEI Inspect f50. O método de *cross section* para a análise da microestrutura do material foi utilizado, onde o substrato de FTO com o filme de CdS depositado foi partido ao meio e a região onde ocorreu o corte transversal foram analisadas. Além disso, as medidas foram realizadas em alto vácuo com resolução de 0,8 a 3,0 nm, com tensão de aceleração de 5 kV e corrente de sonda de até 2 μ A.

3.3.2 Difratomia de raios X (DRX)

Esta é uma das técnicas mais importantes em química de semicondutores, pois com ela é possível realizar a caracterização dos materiais obtidos através de uma medida simples. A técnica de DRX utiliza-se do espalhamento em todas direções, aqui chamado de difração, gerados durante a interação dos raios-x (1-100 Å) incidentes sobre uma determinada amostra cristalina com as distâncias interplanares dos átomos do material em uma rede cristalina. Um difratograma que correlaciona a intensidade de espalhamento e o ângulo de incidência do raio-x é gerado, sendo este único para cada material. Um mesmo material com estruturas cristalinas diferentes, como é o caso do grafite e diamante que são ambos alótropos do carbono, possui um difratograma único para cada estrutura, pois o padrão de difração varia de acordo com a posição dos átomos na rede cristalina.⁵³

As análises de difratometria de Raios X foram realizadas utilizando-se um Difrátômetro Shimadzu 6000 operando com 60 kV / 40 mA de potência, usando um tubo de Cu: $\lambda \cdot k\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$, no intervalo de varredura de 20 à 60° (2 θ) com uma velocidade de varredura de 2° min⁻¹. Os filmes já depositados sobre o substrato de FTO foram acoplados a um porta amostra para a análise.

3.3.3 Espectroscopia Raman

Esta espectroscopia tem como base o espalhamento inelástico dos fótons, conhecidos como espalhamento Raman. Nesta técnica utiliza-se um feixe de luz

monocromática, geralmente de um laser na faixa do visível, infravermelho próximo ou ultravioleta próximo. A luz do laser interage com as vibrações moleculares, fônons ou outras excitações no sistema, resultando em um aumento ou diminuição da energia dos fótons do laser. Essa mudança no estado de energia dos fótons dá informação sobre os modos vibracionais do sistema.⁵⁴

As medidas foram realizadas utilizando um espectrômetro micro-Raman Horiba iHR550 acoplado a um detector CCD operando com um laser de íons argônio de 514,5 nm e potência máxima de 200 mW.

3.3.4 Espectroscopia de UV-Vis

A absorção de radiação no visível e ultravioleta (UV) está associada com a excitação de elétrons, tanto em átomos quanto em moléculas, dos níveis de energia mais baixos. Como os níveis de energia são quantizados, apenas luz com a quantidade exata de energia pode causar transições de um nível de energia mais baixo para um nível de energia maior.

Os espectros de absorção foram obtidos utilizando-se um equipamento fabricado pela Varian, modelo Cary 5E em uma faixa de comprimentos de onda de 300 – 700 nm. Os filmes foram analisados no modo de transmitância, para a análise o substrato de FTO com os filmes depositados foram posicionados no porta amostras. Um filamento de tungstênio foi utilizado como fonte de luz. As medidas de UV-Vis foram utilizadas para verificar a região de absorção do CdS, bem como para plotar os gráficos de Tauc, através dos quais é possível calcular o *band gap* do material sintetizado. A seguinte expressão foi proposta por Tauc, Davis e Mott:

$$(h\nu\alpha)^{1/n} = A(h\nu - E_g)$$

onde h é a constante de Planck, ν é a frequência de vibração, α é o coeficiente de absorvidade, E_g o *band-gap* e A uma constante de proporcionalidade. O valor do expoente n é dependente do tipo de transição da amostra e podem ser de 4 tipos diferentes:

$$n = 1/2 \text{ (transição direta e permitida)}$$

$n = 3/2$ (transição direta e proibida)

$n = 2$ (transição indireta e permitida)

$n = 3$ (transição indireta e proibida)

Para obtenção dos gráficos de Tauc é necessário plotar o valor de $(h\nu\alpha)^{1/n}$ versus $h\nu$, a curva obtida deve possuir uma região linear que se extrapolada para o eixo-x nos fornece o valor do band-gap em eV. Os diferentes valores de n devem ser testados, adotando-se aquele que resultar em uma curva com região linear.

3.4 Estudos Eletroquímicos

Para os estudos eletroquímicos foi utilizado um potenciostato Autolab PGSTAT128N, interfaciado a um microcomputador. Utilizou-se durante as medidas uma placa de platina com área geométrica de $2,0 \times 2,0 \text{ cm}^2$ e um eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) como contra eletrodo e eletrodo de referência, respectivamente. O eletrodo de trabalho consistiu de um substrato de FTO com área superficial de $1,5 \times 1,0 \text{ cm}^2$. Em sua superfície foram depositados os filmes de CdS e eletrodepósitos de Pt (ver seção 3.1). Antes da realização dos experimentos, as soluções de eletrólitos foram isentas de O_2 por meio da passagem de N_2 .

3.4.1 Célula fotoeletroquímica

Para os experimentos realizados neste trabalho foi utilizado uma célula de vidro encamisada com janela de quartzo e tampa de teflon com encaixe para 3 eletrodos, como mostrado na Figura 18. O desenho da célula foi pensado de forma a minimizar os fenômenos de espalhamento da luz incidente, por isso optou-se por uma janela de quartzo com 20 mm de diâmetro e 0,5 mm de espessura. Além disso, a temperatura foi controlada por meio de banho termostaticado. A distância entre a fonte de luz e a célula foi feita de tal modo que a potência de incidência do simulador solar sobre o eletrodo de trabalho fosse de 100 mW cm^{-2} produzida por um simulador solar Oriel LCS-100 o que equivale a aproximadamente 13 cm de distância entre o simulador e o WE. Previamente ao início das medidas a fonte solar era sempre calibrada a fim de se manter a mesma potência incidente.

Todos os componentes que são internos a cela eletroquímica de vidro comum foram limpos por no mínimo 12 horas em solução alcalina de permanganato de potássio para oxidação de espécies orgânicas presentes. Após esse processo, os componentes foram imersos em uma solução de peróxido de hidrogênio para a solubilização do permanganato de potássio residual. Em seguida, lavou-se os componentes com água em ebulição quatro vezes.⁵⁵ Já para a célula eletroquímica com janela de quartzo segue quase o mesmo procedimento, porém o teflon que constitui a célula e as janelas de quartzo são lavados apenas em água fervente.



Figura 18: Foto retirada da célula fotoeletroquímica utilizada durante este projeto.

3.4.3 Procedimento experimental

Para a caracterização do sistema foram tomadas medidas eletroquímicas utilizando um potenciostato Autolab PGSTAT128N. O eletrólito utilizado para as medidas com todos os eletrodos de trabalho foi uma solução de KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Antes do início de qualquer medida foram realizadas voltametrias cíclicas em eletrólito suporte a fim de se ter um padrão do sistema em seus estados iniciais. Após observar-se estabilidade do sistema, ele foi submetido a uma concentração de glicerol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ para as medidas de foto-eleto-oxidação. Foram então realizadas voltametrias cíclicas no claro (sobre incidência de radiação solar gerada em um simulador solar) e no escuro (sem irradiação solar), voltametrias de varredura linear no modo *on/off* - modo em que o sistema de luz é aberto e fechado durante a varredura a fim de se verificar o que acontece com a corrente logo que a luz é removida do sistema e cronoamperometrias também no modo *on/off*. Esses

dados então puderam ser utilizados para se analisar o comportamento dos eletrodos de trabalho na presença de luz e como suas respostas de fotocorrente. A potência nominal do simulador solar é de 100 mW cm^{-2} .

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão discutidos os dados obtidos durante o desenvolvimento do trabalho, bem como a comparação dos dados obtidos com os dados já encontrados na literatura.

4.1 – Caracterização física: MEV, DRX, Raman e UV-Vis

Os filmes de CdS foram depositados sobre substratos de FTO e FTO com eletrodepósito de Pt. Para verificar se a composição dos filmes depositados era realmente de CdS, aplicou-se as técnicas de MEV, DRX, Raman e UV-Vis em todos os diferentes eletrodos sintetizados (FTO/CdS, FTO/CdS/Pt e FTO/Pt/CdS).

Analisando primeiramente a imagem obtida por MEV (Figura 19) pode-se observar que há duas fases distintas bem definidas, sendo uma referente aos cristais de FTO (em vermelho) e a outra referente a forma cristalina do CdS com morfologia esférica.⁵⁶

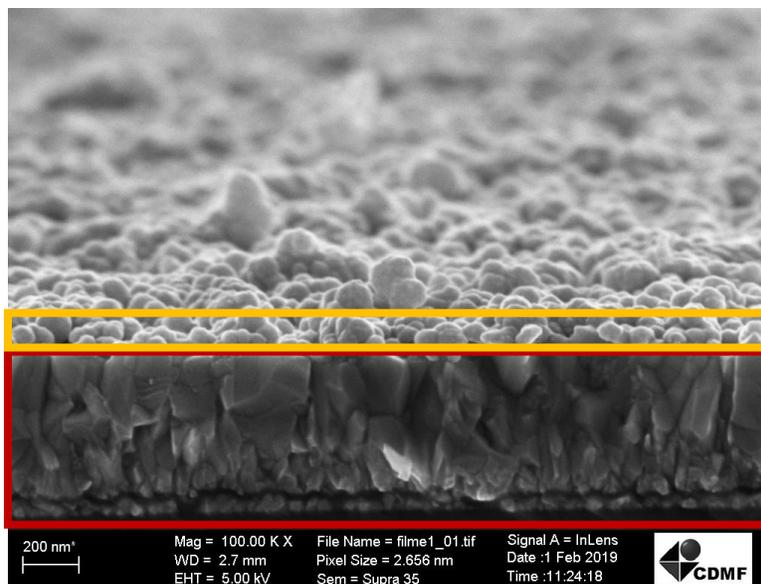


Figura 19: Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da área de cross section do filme de FTO/CdS.

A partir da imagem de MEV foi possível estimar que a espessura do filme é de ~ 120 nm, como os substratos de FTO possuíam dimensões conhecidas (1,0 x 1,0 cm²) foi possível calcular a quantidade de CdS depositada em cada filme

que é de aproximadamente $0,4 \mu\text{mol}$ de CdS por cm^2 . Assim, juntamente com os valores da carga de Pt eletrodepositada (ver seção 3.1.2) foi possível estimar também a quantidade de Pt contida nos filmes modificados, onde os filmes modificados com Pt possuíam cerca de $0,08 \mu\text{mol cm}^{-2}$ de Pt, resultando em 20% de Pt com relação ao CdS.

Os difratogramas de raio-x obtidos são mostrados na Figura 20 e a Tabela 2 reúne os dados obtidos a partir dos difratogramas e os dados encontrados na literatura que foram utilizados como padrão. Assim, analisando os difratogramas de

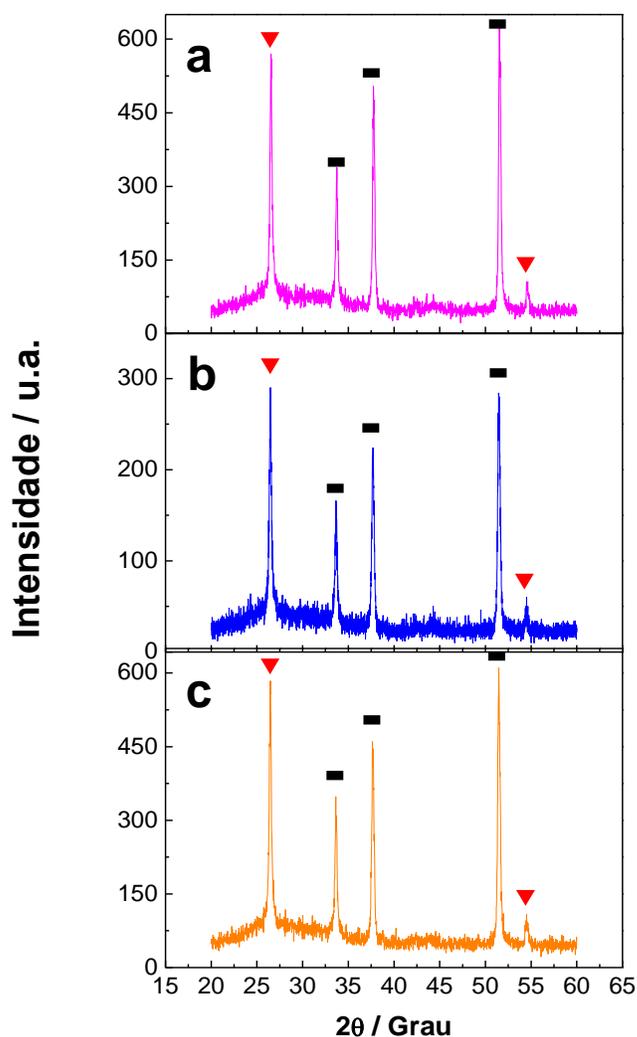


Figura 20: Difratogramas de raio-x obtidos para a) FTO/CdS, b) FTO/CdS/Pt e c) FTO/Pt/CdS. Os triângulos vermelhos indicam fases referentes ao CdS e os retângulos pretos fases referentes ao FTO.

Raios X é possível observar que há cinco picos principais presentes nas amostras e, de acordo com as informações disponíveis na referência [57], apenas os picos posicionados em aproximadamente $26,5^\circ$ e 54° são referentes ao CdS, indicando sua estrutura cúbica de face centrada (CFC) e hexagonal compacta (HC). Nota-se ainda que os valores obtidos para os picos referentes ao CdS nos difratogramas estão muito próximos dos valores padrão encontrados, sendo isto um forte indício da formação correta dos filmes. Já os outros três picos observados em 34° , $37,5^\circ$ e 52° são referentes ao substrato de FTO.

Tabela 2: Comparação entre os ângulos de difração de raio-x para os filmes de CdS obtidos e os valores encontrados na literatura.

	Padrão	FTO/CdS	FTO/CdS/Pt	FTO/Pt/CdS
CdS – C(111)	26,5	26,6	26,5	26,4
FTO	34,0	33,7	33,7	33,6
FTO	37,5	37,8	37,7	37,7
FTO	52,0	51,5	51,5	51,5
CdS - C(311)	54,0	54,6	54,6	54,6

As bandas de deslocamento de Raman obtidas são mostradas na Figura 21 e a Tabela 3 confronta os dados destes deslocamentos obtidos com aqueles encontrados na literatura. De acordo com a referência [58] há três bandas de deslocamento Raman presentes no CdS em aproximadamente 300 , 600 e 900 cm^{-1} . Os três deslocamentos encontrados são referentes ao modo óptico longitudinal (LO) de vibração da rede cristalina, onde o deslocamento dos átomos da sua posição de equilíbrio coincide com a direção de propagação da onda. Aqui é interessante apontar o fato de que os filmes de FTO/CdS e FTO/Pt/CdS apresentaram valores menores para o deslocamento 3 LO , já no filme de FTO/CdS/Pt este deslocamento está ausente.

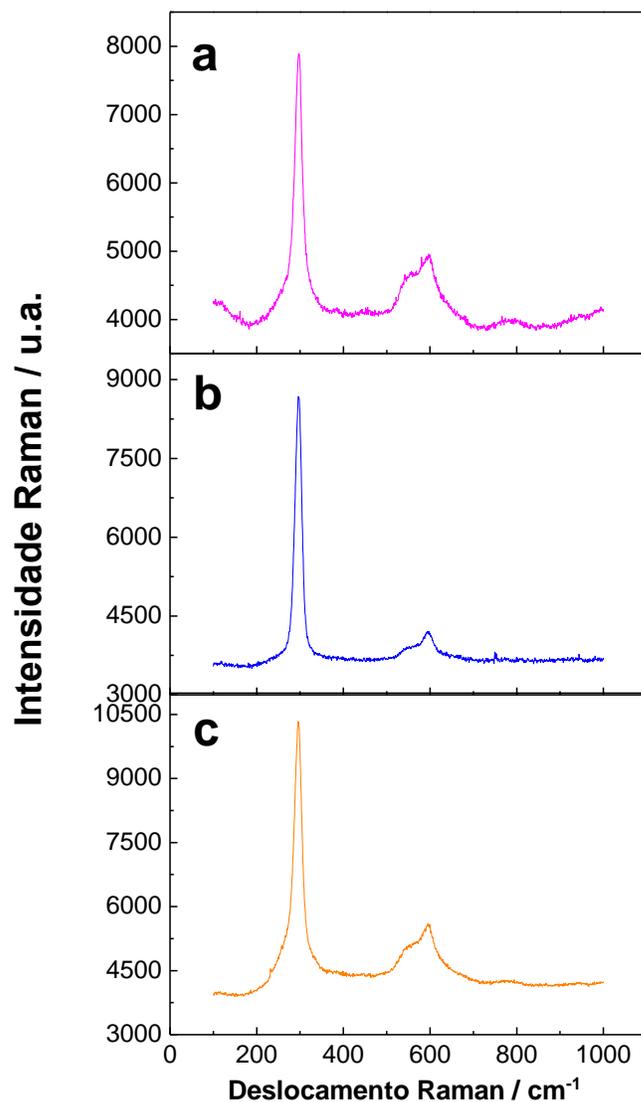


Figura 21: Espectros de Raman obtidos para: a) FTO/CdS, b) FTO/CdS/Pt e c) FTO/Pt/CdS.

Tabela 3: Comparação entre os deslocamentos de Raman obtidos para os filmes de CdS sintetizados e os valores encontrados na literatura.

	Padrão*	FTO/CdS	FTO/CdS/Pt	FTO/Pt/CdS
1 LO	300	297,2	299,6	296,2
2 LO	600	595,7	595,4	594,7
3 LO	900	780,0	-	780,0

A Figura 22 mostra os espectros de transmitância no UV-Vis onde se pode observar que nos três casos a principal região de absorção está situada entre

300 ~ 500 nm, além disso, os filmes de FTO/CdS e FTO/Pt/CdS possuem maior transmitância quando comparados com o filme de FTO/CdS/Pt. A transmissão da luz nesta região ocorre quando o filme é fino ou a espessura do filme não é uniforme como por exemplo quando há formação de *pinholes* - defeito de filmes finos, onde uma ou mais regiões do material apresentam pequenos buracos com diâmetro na ordem dos nanômetros. Assim, os três filmes são efetivamente “filmes finos”, porém a menor transmitância do filme de FTO/CdS/Pt indica que este possui menor quantidade de defeitos em sua estrutura, bem como baixa probabilidade de se encontrar *pinholes*.⁵⁶ Agora analisando a região em que $\lambda > 500$ nm é possível observar que os filmes modificados com Pt (FTO/Pt/CdS e FTO/CdS/Pt) possuem uma menor transmitância quando comparados com o filme de FTO/CdS. A absorção de luz nesta região é causada por defeitos cristalinos, como borda de grãos e deslocamentos. Portanto, os maiores valores de transmitância obtidos para o filme de FTO/CdS nesta região indica que este filme possui uma maior densidade de defeitos cristalinos.

Ainda utilizando os dados obtidos por meio dos espectros de UV-Vis foi possível construir os gráficos de Tauc para cada um dos eletrodos preparados (Figura 23). O valor do *band-gap* para o CdS encontrado na literatura é de aproximadamente 2,40 eV,⁵⁹ os filmes de FTO/CdS e FTO/CdS/Pt obtiveram E_g de 2,36 e 2,32 eV, respectivamente. Já o filme de FTO/Pt/CdS, assim como o primeiro filme modificado com Pt, também obteve um E_g de 2,32 eV, porém no diagrama de Tauc foi possível observar uma segunda região de linearidade levando a um segundo E_g de 2,46 eV. Isso indica que o eletrodo de FTO/Pt/CdS pode ter um tipo de absorção secundária devido a defeitos ou diferente cristalinidade na estrutura do material. A transição escolhida que melhor representou o sistema foi o de $n = 1/2$, indicando transição direta permitida para todos os filmes.

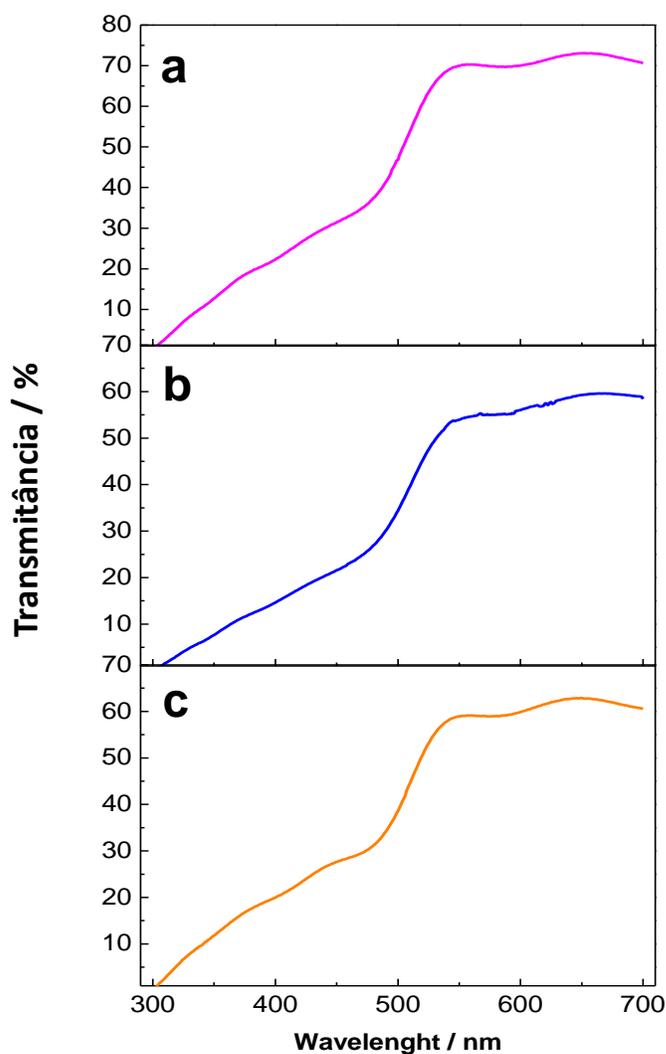


Figura 22: Espectros de transmitância no UV-Visível obtidos para (a) Fto/CdS, (b) FTO/CdS/Pt e (c) FTO/Pt/CdS.

Por fim, é possível dizer que os métodos de caracterização física estão de acordo com o esperado indicando a formação do filme de CdS. Porém não foi possível assegurar o sucesso da eletrodeposição de platina, sendo necessário a realização de outras medidas de caracterização para melhor averiguar a presença efetiva da Pt.

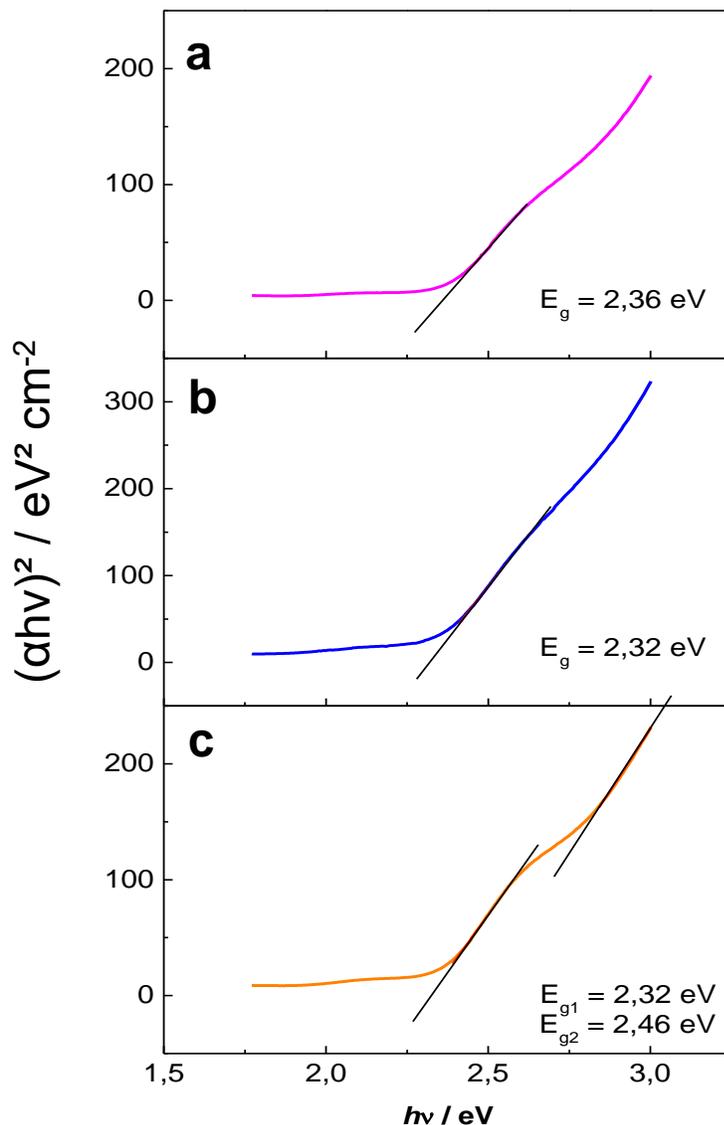


Figura 23: Diagramas de Tauc obtidos através dos espectros de transmitância no UV-Visível para (a) Fto/CdS, (b) FTO/CdS/Pt e (c) FTO/Pt/CdS.

4.2 Estudos eletroquímicos

Sabe-se que o CdS é ativo para a oxidação de água,^{8,59,60} funcionando como um fotoanodo em células PEC, além disso também é conhecido que a adição de moléculas orgânicas, com interesse principalmente em derivados da biomassa, podem elevar a eficiência destas células.³¹ Assim, medidas de voltametria cíclica com o eletrodo de FTO/CdS em KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ na presença e ausência de glicerol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ foram realizadas a fim de verificar a atividade do filme de CdS frente a

oxidação de glicerol, molécula orgânica derivada da biomassa e produzida em abundância no Brasil como subproduto no processo de fabricação do biodiesel.

Na Figura 24 é apresentado voltamogramas cíclicos com características gerais do CdS. Primeiramente, a atividade para oxidação da água é apresentada no plano (a) comparando o comportamento do sistema na ausência e presença de luz. Enquanto que no primeiro caso, as correntes obtidas são inferiores a $1 \mu\text{A cm}^{-2}$, na presença de luz chega-se a *ca* $15 \mu\text{A cm}^{-2}$ a 0,8 V. O plano (b) compara o sistema na presença de glicerol, onde é possível observar fotocorrentes 10x maiores na presença do álcool. Na ausência de luz as correntes de oxidação possuem valores da ordem dos observados na ausência do glicerol, indicando que o CdS nesta região de potencial não é um catalisador para as reações de oxidação da água e do glicerol. O potencial de *onset* (região de início da fotocorrente) também é modificado na presença de glicerol, com um deslocamento de *ca* - 300 mV na presença de glicerol em comparação com a oxidação da água. Assim, pode-se esperar que os aumentos de fotocorrente obtidos a partir da adição de glicerol são causados pela oxidação preferencial deste álcool frente a oxidação da água na superfície do eletrodo, como demonstrado por Behm *et al.*, que por meio do monitoramento dos produtos de reação por espectrometria de massas demonstraram que ocorre uma drástica diminuição da produção de O_2 seguido da presença de CO_2 quando moléculas orgânicas pequenas estão presentes na interface fotoanodo/solução.³⁷

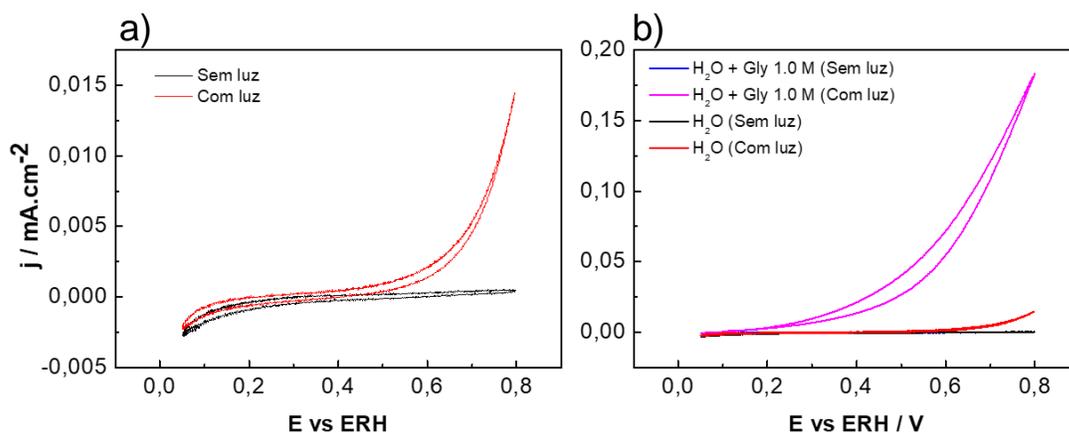


Figura 24: Voltametrias cíclicas de FTO/CdS em KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para (a) oxidação da água e (b) oxidação do glicerol, ambas realizadas no claro e escuro.

A Figura 25 compara as voltametria cíclica em KOH 0,1 mol L⁻¹ e glicerol 1,0 mol L⁻¹ para os materiais de FTO/CdS, FTO/CdS/Pt e FTO/Pt/CdS com variação da temperatura em uma faixa entre 10 – 35 °C na ausência de luz, onde as correntes obtidas são de -40 a 10 µA cm⁻², e são atribuídas a processos pseudo-capacitivos do sistema, indicando que o fluxo de cargas no sistema está sendo utilizado apenas para a carga e descarga da dupla camada. O aumento da temperatura exerce um efeito muito pequeno nos processos de oxidação nestas condições.

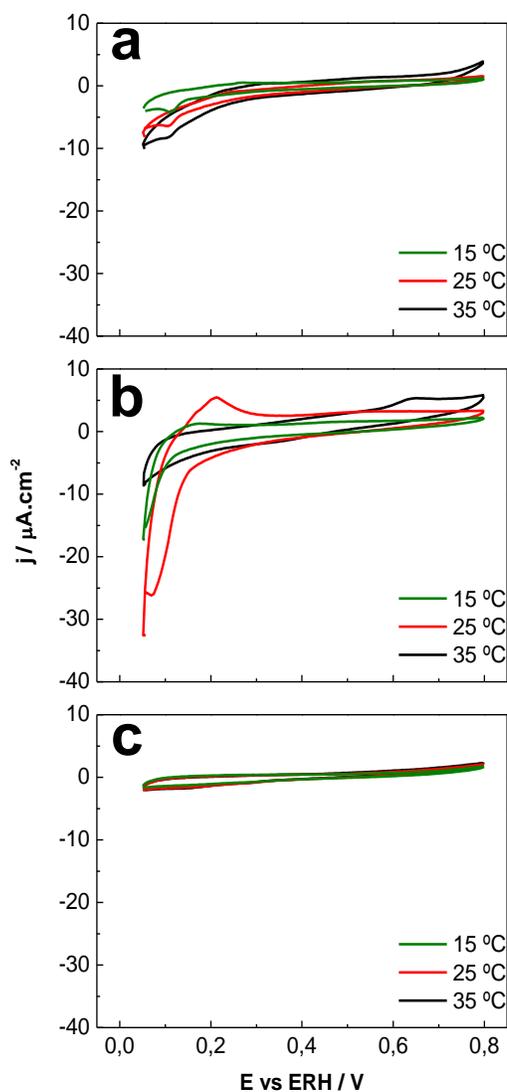


Figura 25: Voltametrias cíclicas obtidas no escuro em KOH 0,1 mol.L⁻¹ com adição de 1,0 mol.L⁻¹ de glicerol: (a) FTO/CdS, (b) FTO/CdS/Pt e (c) FTO/Pt/CdS.

A Figura 26 traz as medidas de voltametria cíclica nas mesmas condições apresentadas na Figura 25, KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e glicerol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, porém sob irradiação de luz. Neste caso é possível observar em potenciais superiores a $0,2 \text{ V}$ fotocorrentes com valores de até $\sim 0,95 \text{ mA cm}^{-2}$ para o FTO/CdS a 35°C , valor este muito acima daqueles observados para as mesmas medidas no escuro, bem como para as medidas realizadas a temperatura ambiente na presença e ausência de glicerol. Nestas condições, observa-se que as fotocorrentes possuem uma dependência com a temperatura e com o material do eletrodo. Além disso, os valores do potencial onset, assim como é mostrado na Figura 24 para o FTO/CdS em temperatura ambiente, observados com os três materiais diminuem para valores abaixo de $0,3 \text{ V}$ em toda a faixa de temperatura analisada. Assim, de modo geral, a adição de glicerol como espécie eletroativa no sistema fotoeletroquímico demonstrou claramente um aumento na eficiência do processo anódico para os três eletrodos. Este aumento é observado devido a dois principais fatores, em primeiro lugar os potenciais redox de moléculas orgânicas são em geral mais negativos (próximos de 0 V vs ERH) que aquele observado para a água ($1,23 \text{ V vs ERH}$), permitindo que estas moléculas orgânicas sejam mais suscetíveis a oxidação pelos buracos (h^+) gerados na banda de valência (VB) do semiconductor,³⁵ levando a uma maior variação da energia livre de Gibbs que aquela observada para água. Em segundo lugar, os filmes de semicondutores possuem uma maior seletividade às moléculas orgânicas em relação à água.³⁷

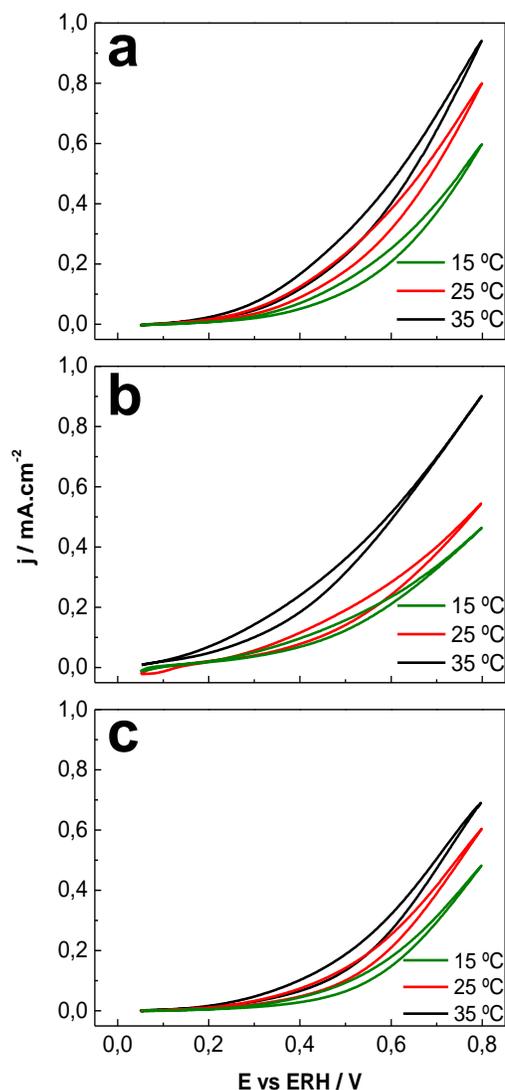


Figura 26: Voltametrias cíclicas obtidas no claro em KOH 0,1 mol.L⁻¹ com adição de 1,0 mol.L⁻¹ de glicerol: (a) FTO/CdS, (b) FTO/CdS/Pt e (c) FTO/Pt/CdS.

Os valores do potencial *onset* em função da temperatura são mostrados para cada um dos três materiais na Figura 27. O material que possui os menores valores para o potencial de início das reações de oxidação do glicerol é o FTO/Pt/CdS, seguido pelo FTO/CdS e FTO/CdS/Pt. Valores mais baixos do potencial *onset* indicam uma maior atividade fotocatalítica do eletrodo de FTO/Pt/CdS para a oxidação do glicerol em todas as temperaturas. Analisando as inclinações das retas obtêm-se os valores de - 5,95, - 3,54 e - 3,80 mV °C⁻¹ para os filmes de FTO/CdS, FTO/CdS/Pt e FTO/Pt/CdS, respectivamente. Esses valores de inclinação mostram que, apesar dos menores valores de E_{on} observados para o FTO/Pt/CdS, o eletrodo

de FTO/CdS possui uma maior dependência da sua atividade fotocatalítica com o aumento da temperatura.⁶¹ Finalmente, considerando um processo de oxidação de dois elétrons, levando a reação a gliceraldeído ou dihidroxiacetona, os valores de entropia para o processo tornam-se: 1,15, 0,68 e 0,73 kJ mol⁻¹ K⁻¹ para FTO/CdS, FTO/CdS/Pt e FTO/Pt/CdS, respectivamente.

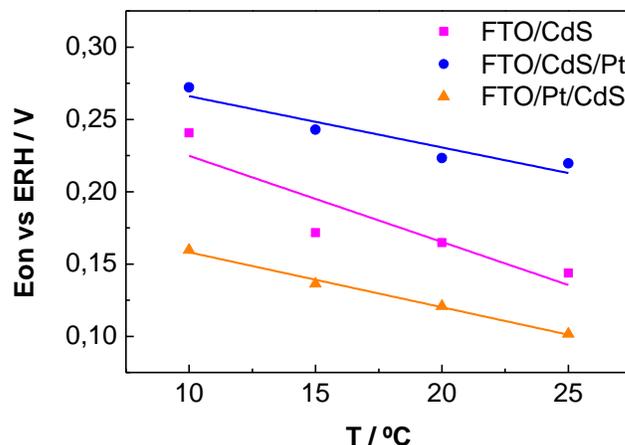


Figura 27: Gráfico dos potenciais onset (E_{on}) versus temperatura para cada um dos materiais de FTO/CdS, FTO/CdS/Pt e FTO/Pt/CdS.

A atividade para a oxidação de glicerol em potencial fixo também foi testada. Na Figura 28 as medidas de cronoamperometria à 0,6 V em eletrólito de KOH 0,1 mol L⁻¹ com adição de glicerol 1,0 mol L⁻¹ foram realizadas durante 300 s para os três materiais a fim de verificar o perfil de estabilidade, bem como analisar os transientes de fotocorrente dos mesmos. De modo geral, as densidades de fotocorrente para os dois primeiros materiais de FTO/CdS e FTO/Pt/CdS possuem um aumento instantâneo ao serem irradiados com luz, mas decaem e voltam a crescer infimamente até atingir o estado estacionário. A esse processo de aumento de densidade de fotocorrente e consequente diminuição em apenas microssegundos dá-se o nome de transiente de fotocorrente, observa-se que isso ocorre de maneira mais notória nas temperaturas de 25 e 35 °C com os dois primeiros eletrodos.⁶² No instante em que a luz é incidida no material, a fotocorrente imediatamente atinge seu valor de pico (j_0), depois disso ela decai para um estado estacionário (j_{ss}) devido a recombinação de parte dos elétrons e buracos

fotogerados ($j_0 - j_{ss}$).³ A recombinação pode ocorrer por conta do acúmulo de buracos fotogerados na superfície do semicondutor, acúmulo de espécies que irão liberar os elétrons na interface ou aprisionamento de transportadores na superfície. No caso do CdS, a origem desses transientes está relacionada majoritariamente com a recombinação no semicondutor de elétrons fotogerados que não conseguem atingir o circuito externo a tempo de serem transferidos para o cátodos.⁶³ Ainda, quando a luz é removida, há uma diminuição de densidade de fotocorrente instantânea, indicando ótima resposta dos materiais preparados. Já para o eletrodo de FTO/Pt/CdS observa-se valores mais baixos de fotocorrente, porém com aumentos consistentes com a elevação da temperatura, também não são observados transientes, indicando que este material não possui indícios de acúmulo de transportadores na superfície.

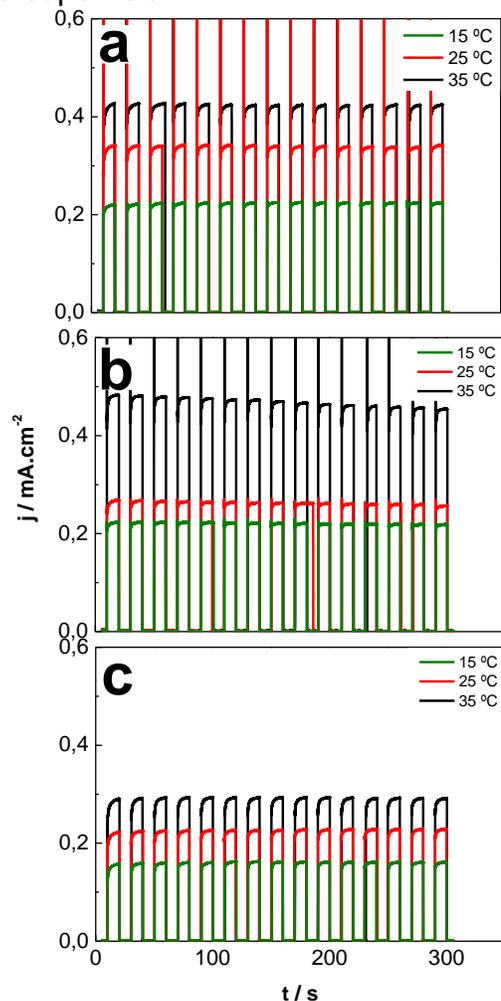


Figura 28: Chronoamperometrias obtidas no regime *on/off* em KOH 0,1 mol.L⁻¹ com adição de 1,0 mol.L⁻¹ de glicerol: (a) Fto/CdS, (b) FTO/CdS/Pt e (c) FTO/Pt/CdS.

Varreduras lineares à 5 mV s^{-1} em $\text{KOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e glicerol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ foram realizadas a fim de verificar o comportamento dos materiais preparados frente a oxidação do glicerol no momento exato da exposição a luz e ausência da mesma. A Figura 29 traz este perfil e verifica-se que os valores de fotocorrente de oxidação do glicerol se mantêm aproximadamente os mesmos àqueles observados na Figura 26, além disso nesta velocidade de varredura é possível notar que o aumento nas correntes de oxidação acontecem no momento exato em que o sistema é irradiado com luz, destacando o efeito fotocatalítico dos materiais.

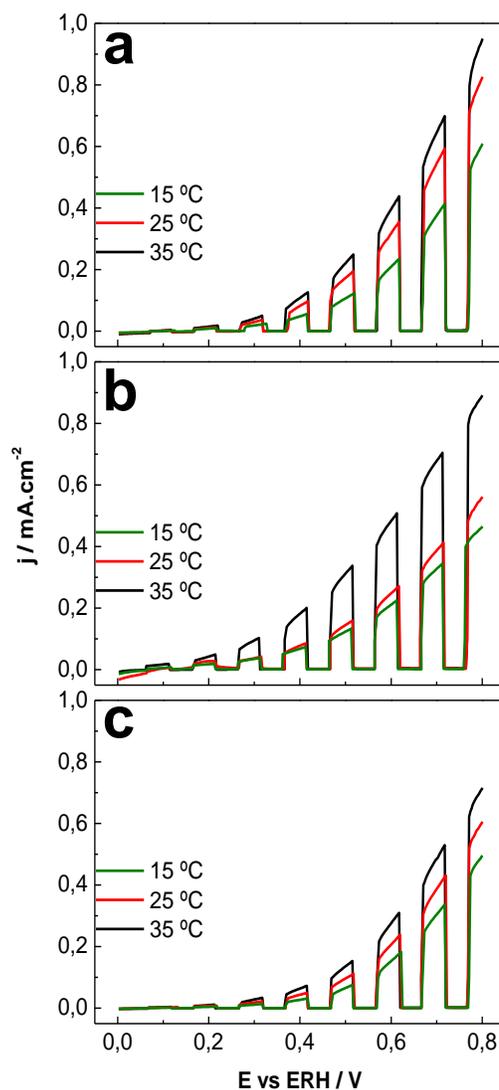


Figura 29: Varreduras lineares à 5 mV.s^{-1} em $\text{KOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com adição de $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de glicerol: (a) FTO/CdS, (b) FTO/CdS/Pt e (c) FTO/Pt/CdS.

As varreduras lineares também foram utilizadas para obter os valores da energia de ativação aparente em função dos potenciais aplicados. A partir da equação de Arrhenius temos:

$$k = Ae^{\frac{-Ea}{RT}} \quad \text{Equação 11}$$

Extraindo o valor do logaritmo natural em ambos lados da equação temos:

$$\ln(k) = -\frac{Ea}{R} \left[\frac{1}{T} \right] + \ln(A) \quad \text{Equação 12}$$

Sabe-se que a densidade de carga em sistemas eletroquímicos é proporcional a constante de velocidade na equação de Arrhenius:

$$j \propto nFk \quad \text{Equação 13}$$

Logo:

$$\ln(j) = -\frac{Ea}{R} \left[\frac{1}{T} \right] + \ln(A) \quad \text{Equação 14}$$

Assim, através das densidades de corrente nos diferentes potenciais obtidas a partir das medidas de varredura linear *on/off* (Figura 29) é possível plotar o gráfico de Arrhenius para cada um dos potenciais. Primeiramente, deve-se escolher um potencial o qual deseja-se saber a energia de ativação aparente para a oxidação do glicerol e monta-se uma tabela como mostrado abaixo. Como exemplo utilizaremos o potencial de 0,4 V para o eletrodo de FTO/Pt/CdS.

Tabela 4: Valores da densidade de corrente em função da temperatura obtidas para o eletrodo de FTO/Pt/CdS.

T / °C	T / K	T ⁻¹ / K ⁻¹	j _{0.4 V} / mA cm ⁻¹	ln(j _{0.4 V}) / mA cm ⁻¹
10	283,15	0,00353	0,0218	-3,82585
15	288,15	0,00347	0,0276	-3,58994
20	293,15	0,00341	0,0348	-3,35814
25	298,15	0,00335	0,0437	-3,13041
30	303,15	0,00330	0,0556	-2,88957
35	308,15	0,00325	0,064	-2,74887

Ao plotar $\ln(j_{0,4 \text{ V}})$ versus T^{-1} obtém-se o gráfico de Arrhenius, a partir do qual é possível extrair o valor da energia de ativação aparente e calcular a inclinação da melhor reta que passa entre os pontos obtidos, como é mostrado na Figura 30.

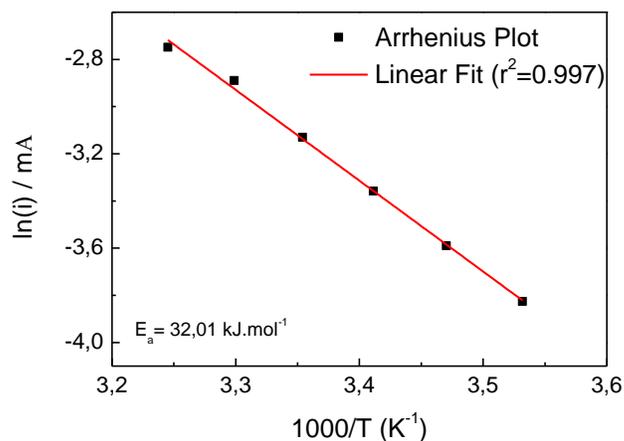


Figura 30: gráfico de Arrhenius para a oxidação de glicerol em FTO/CdS no potencial de 0,6 V.

Deste modo, foram calculadas as energias de ativação para os três materiais em cada um dos diferentes potenciais aplicados como é mostrado na Figura 31. É comum aos três eletrodos observar que, com exceção dos primeiros pontos de 0,2 a 0,4 V, a energia de ativação aparente vai diminuindo com o aumento do potencial, algo que é esperado visto que é natural que com o aumento do potencial aplicado a barreira energética necessária para a oxidação do glicerol seja mais facilmente suprida. Os menores valores de energia de ativação aparente são obtidos para o filme de FTO/Pt/CdS. Schuhmann *et al.* obtiveram resultados semelhantes ao adicionar uma monocamada de nanopartículas de Pt entre o substrato de FTO e o filme semicondutor, como mostrado na Figura 32. Neste trabalho através de medidas de IPCE foi mostrado que assumindo o contato direto entre FTO e os filmes de BiVO₄, os elétrons precisam percorrer um caminho mais longo até o *back contact*, causando uma limitação devido a recombinação destes elétrons com buracos no semicondutor, diminuindo a eficiência fotoeletroquímica do material. Assim, ao modificar o FTO com Pt, uma barreira Schottky entre a platina depositada e o filme de semicondutor é gerada devido a alta função de trabalho da platina. Então, sob a irradiação de luz e um pequeno potencial externo, os elétrons

fotogerados podem passar a barreira de energia entre o FTO/semicondutor ficando protegidos da recombinação no semicondutor. A energia desses elétrons é tão alta que eles conseguem difundir até o metal sem voltar para o semicondutor.⁶⁴ Assim, pode-se atribuir as baixas energias de ativação aparente para a oxidação de glicerol nos filmes de FTO/Pt/CdS a presença de Pt entre o substrato de FTO e semicondutor de CdS. Além disso, esses resultados convergem com aqueles apresentados na Figura 28, onde o filme de FTO/Pt/CdS não apresenta transientes de fotocorrente, indicando que não há acúmulo de transportadores em sua superfície que causem a recombinação instantânea dos elétrons e buracos fotogerados, diferentemente dos filmes de FTO/CdS e FTO/CdS/Pt.

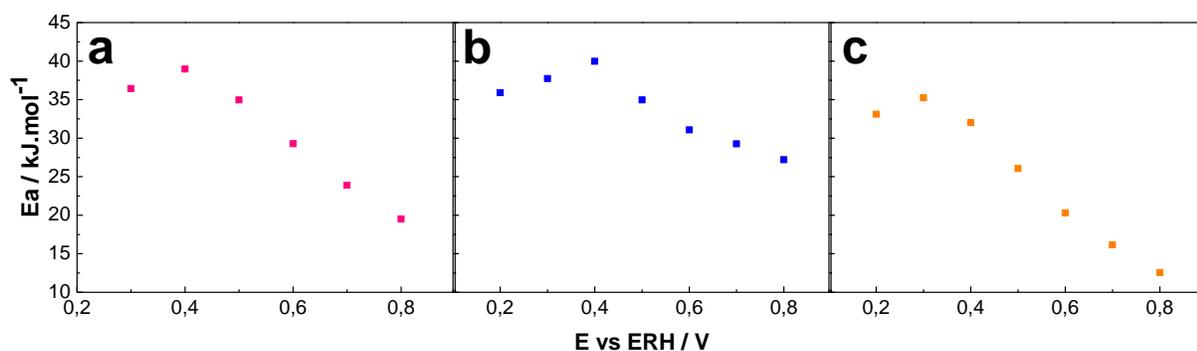


Figura 31: Valores das energias de ativação em função dos potenciais aplicados durante a foto-eleto-oxidação do glicerol em: (a) FTO/CdS, (b) FTO/CdS/Pt e (c) FTO/Pt/CdS.

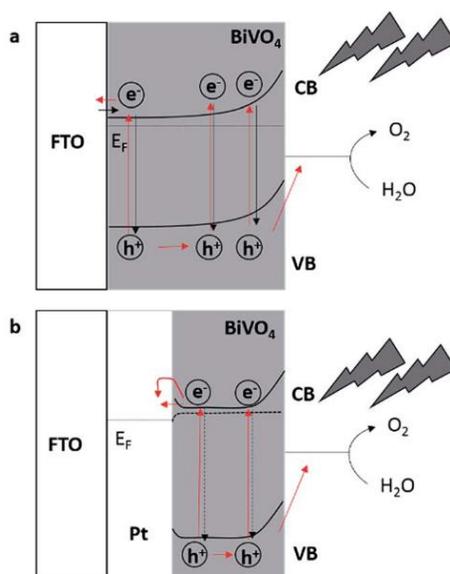


Figura 32: Representação esquemática dos processos de recombinação e caminhos de difusão dos pares elétron-buraco fotogerados em filmes de BiVO₄ dopados com Mo depositados em: (a) FTO e (b) FTO modificado com nanopartículas de Pt. FONTE: Referência [64]

Para comparar os resultados obtidos com um sistema puramente eletroquímico, a eletro-oxidação do glicerol foi realizada em um eletrodo de Pt nas mesmas condições de eletrólito utilizadas para os fotocatalisadores. A Figura 33 mostra voltamogramas cíclicos obtidos neste sistema na presença de glicerol em três temperaturas (15, 25 e 35 °C). De forma geral, a oxidação inicia-se em ca 0,5 V apresentando um pico de corrente em ca 1,0 V durante a varredura no sentido crescente de potencial. A presença deste pico é explicada por meio da competição entre dois processos inibidores, sendo o primeiro referente à adsorção do glicerol a baixos potenciais produzindo espécies fortemente adsorvidas a superfície da Pt e que necessitam de espécies oxigenadas para serem oxidadas. A adsorção dessas espécies oxigenadas promove a oxidação dos adsorbatos e do glicerol majoritariamente a gliceraldeído e glicerato.⁵⁰ Em altos potenciais, ocorre a formação de óxidos na superfície do catalisador, que modifica o mecanismo de oxidação resultando em menores corrente de oxidação e podendo também ser entendido como um processo inibitório. Na varredura no sentido negativo de potencial, observam-se correntes de oxidação após a redução dos óxidos formados a altos potenciais, entretanto, a oxidação do glicerol compete com adsorção de OH⁻ e com os resíduos resultantes da adsorção do glicerol. As energias de ativação para o eletrodo de Pt também foram calculadas.

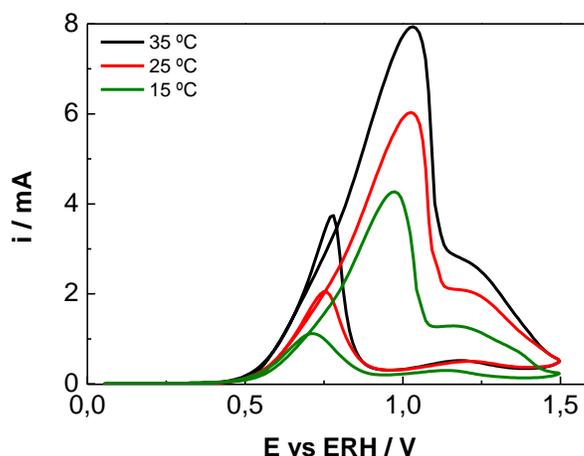


Figura 33: Voltametrias cíclicas de Pt em KOH 0,1 mol L⁻¹ com adição de 1,0 mol.L⁻¹ de glicerol.

A Tabela 4 resume as energias de ativação obtidas para os materiais de CdS sintetizados e para o eletrodo de Pt durante a oxidação do glicerol em 0,6 V e 0,8 V.

Tabela 4: Comparação entre as energias de ativação dos eletrodos sintetizados e um eletrodo de Pt.

E vs ERH (V)	Ea_{Pt} (kJ.mol⁻¹)	Ea_{FTO/CdS} (kJ.mol⁻¹)	Ea_{FTO/CdS/Pt} (kJ.mol⁻¹)	Ea_{FTO/Pt/CdS} (kJ.mol⁻¹)
0,6	25,90	29,28	31,06	20,31
0,8	19,40	19,51	27,20	12,55

Ao analisar a tabela acima é possível verificar que o eletrodo de FTO/CdS possui energia de ativação aparente para a oxidação de glicerol comparável à observada para um eletrodo de Pt. Já o eletrodo que possui eletrodepósitos por cima da camada de CdS possui as maiores energias de ativação. Por fim, os eletrodos que apresentaram melhores resultados foram os de FTO/Pt/CdS, com energias de ativação muito baixas, superando inclusive as observadas para a Pt.

5 – Conclusão

Os filmes de CdS foram eficientemente depositados por meio da deposição via banho químico e tiveram sua composição confirmada pelos resultados obtidos na caracterização dos três materiais via DRX, MEV, Raman e UV-Vis. Além disso, os três materiais sintetizados (FTO/CdS, FTO/CdS/Pt e FTO/Pt/CdS) são ativos para a foto-eleto-oxidação do glicerol, gerando correntes de até $\sim 0,95 \text{ mA cm}^{-2}$ a 0,8 V e 35 °C em um eletrodo de FTO/CdS, sendo esta a maior fotocorrente obtida. No filme de FTO/Pt/CdS foi possível observar a ausência de transientes de fotocorrente, indicando que este material, diferente dos eletrodos de FTO/CdS e FTO/CdS/Pt, não possui acúmulo de buracos (h^+) na superfície. As menores energias de ativação e os menores valores de potencial *onset* também foram observadas para o eletrodo de FTO/Pt/CdS. Acredita-se que tais características estejam correlacionadas a presença de Pt entre o substrato de FTO e o filme de CdS, melhorando o fluxo de e^- do semicondutor para o *back contact* e impedindo que estes retornem para o semicondutor, onde podem sofrer recombinação. Apesar das características do FTO/Pt/CdS apontarem para este material como o mais promissor para a oxidação do glicerol, ele não apresenta as maiores fotocorrentes, de modo que outros fatores podem estar influenciando esta atividade.

6 – Referências bibliográficas

1. SHAFIEE, S.; TOPAL, E. An econometrics view of worldwide fossil fuel consumption and the role of US. *Energy Policy* **36**, 775–786 (2008).
2. NICOLETTI, G.; ARCURI, N.; BRUNO, R. A technical and environmental comparison between hydrogen and some fossil fuels. *Energy Convers. Manag.* **89**, 205–213 (2015).
3. VAN DE KROL, R.; GRÄTZEL, M. *Photoelectrochemical Hydrogen Production. Hydrogen Energy System* **102**, (Springer US, 2012).
4. Carbon dioxide levels will soar past the 410 ppm milestone in 2019 | New Scientist. Available at: <https://www.newscientist.com/article/2191881-carbon-dioxide-levels-will-soar-past-the-410-ppm-milestone-in-2019/>. (Accessed: 9th September 2019)
5. TILLEY, S. D. Recent Advances and Emerging Trends in Photo-Electrochemical Solar Energy Conversion. *Adv. Energy Mater.* **9**, 1–13 (2019).
6. ALMEIDA, C. G.; TRINDADE, T. N. S.; SILVA, M. V. S.; SILVA, L. A. Avaliação do papel do óxido de grafeno (GO) na geração fotocatalítica de hidrogênio em sistemas binários (GO-CdS) e ternários (Pt-GO-CdS). **41**, 748–755 (2018).
7. BASAK, A.; SINGH, U. P.; MISHRA, S. S.; MONDAL, A. Influence of substrate heating on structural, optical and electrical properties of CdS thin film deposited from precursor solutions. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **28**, 6560–6565 (2017).
8. JIANG, C.; MONIZ, S. J. A.; WANG, A.; ZHANG, T.; TANG, J. Photoelectrochemical devices for solar water splitting-materials and challenges. *Chem. Soc. Rev.* **46**, 4645–4660 (2017).
9. HISATOMI, T.; DOMEN, K. Introductory lecture: sunlight-driven water splitting and carbon dioxide reduction by heterogeneous semiconductor systems as key processes in artificial photosynthesis. *Faraday Discuss.* **198**, 11–35

- (2017).
10. GREGORY, R. B.; ANTIPOLLS, S. The present state and future prospects of high efficiency photovoltaic cells mfor solar power systems. **24**, 171–179 (1991).
 11. BOUDRIES, R. Hydrogen as a fuel in the transport sector in Algeria. *Int. J. Hydrogen Energy* **39**, 15215–15223 (2014).
 12. ARMAROLI, N.; BALZANI, V. The hydrogen issue. *ChemSusChem* **4**, 21–36 (2011).
 13. JIA, J. Solar water splitting by photovoltaic-electrolysis with a solar-to-hydrogen efficiency over 30%. *Nat. Commun.* **7**, 1–6 (2016).
 14. Introduction – Esposito Research Group. Available at: <https://solarfuelsengineering.com/introduction/>. (Accessed: 9th September 2019)
 15. FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Eletrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature* **238**, 37–38 (1972).
 16. DINH, H. N.; CHEN, Z.; MILLER, E. *Photoelectrochemical Water Splitting Standards , Experimental Methods , and Protocols*. (2013).
 17. RAJESHWAR, K. Encyclopedia of Electrochemistry, Vol. 6 (Semiconductor Electrodes and Photoelectrochemistry). *Encycl. Electrochem.* 1–51 (2007). doi:10.1002/9783527610426.bard060001
 18. EYRING, H.; HENDERSON, D.; JOST, W. Physical chemistry: an advanced treatise. (1970).
 19. MISHRA, P. R.; SHUKLA, P. K.; SRIVASTAVA, O. N. Study of modular PEC solar cells for photoelectrochemical splitting of water employing nanostructured TiO₂ photoelectrodes. *Int. J. Hydrogen Energy* **32**, 1680–1685 (2007).
 20. MAÇAIRA, J.; ANDRADE, L.; MENDES, A. Review on nanostructured

- photoelectrodes for next generation dye-sensitized solar cells. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **27**, 334–349 (2013).
21. QUEYRIAUX, N.; KAEFFER, N.; MOROZAN, A.; CHAVAROT-KERLIDOU, M.; ARTERO, V. Molecular cathode and photocathode materials for hydrogen evolution in photoelectrochemical devices. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **25**, 90–105 (2015).
 22. RAI, S. CNT based photoelectrodes for PEC generation of hydrogen: A review. *Int. J. Hydrogen Energy* **42**, 3994–4006 (2017).
 23. WIBERG, E.; HOLLEMAN, A. F. WIBERG, N. Inorganic Chemistry *J. Chem. Edu.* **79**, n. 8. Nova Iorque (2001).
 24. TRINDADE, T. N. S.; SILVA, L. A. Cd-doped SnO₂/CdS heterostructures for efficient application in photocatalytic reforming of glycerol to produce hydrogen under visible light irradiation. *J. Alloys Compd.* **735**, 400–408 (2018).
 25. BAE, D.; SEGER, B.; VESBORG, P. C. K.; HANSEN, O.; CHORKENDORFF, I. Strategies for stable water splitting: Via protected photoelectrodes. *Chem. Soc. Rev.* **46**, 1933–1954 (2017).
 26. HU, S. Thin-Film Materials for the Protection of Semiconducting Photoelectrodes in Solar-Fuel Generators. *J. Phys. Chem. C* **119**, 24201–24228 (2015).
 27. VERHOEVEN, J. W. Glossary of terms used in photochemistry (IUPAC Reconunendations 1996). *Pure Appl. Chem.* **68**, 2223–2286 (1996).
 28. MAEDA, K. Z-scheme water splitting using two different semiconductor photocatalysts. *ACS Catal.* **3**, 1486–1503 (2013).
 29. HISATOMI, T.; KUBOTA, J.; DOMEN, K. Recent advances in semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting. *Chem. Soc. Rev.* **43**, 7520–7535 (2014).
 30. KAWAI, T.; SAKATA, T. Conversion of carbohydrate into hydrogen fuel by a

- photocatalytic process. *Nature* **286**, 474–476 (1980).
31. LU, X.; XIE, S.; YANG, H.; TONG, Y.; JI, H. Photoelectrochemical hydrogen production from biomass derivatives and water. *Chem. Soc. Rev.* **43**, 7581–7593 (2014).
 32. AMPELLI, C.; PASSALACQUA, R.; GENOVESE, C.; PERATHONER, S.; CENTI, G. A novel photo-electrochemical approach for the chemical recycling of carbon dioxide to fuels. *Chem. Eng. Trans.* **25**, 683–688 (2011).
 33. MELERO, J. A.; IGLESIAS, J.; GARCIA, A. Biomass as renewable feedstock in standard refinery units. Feasibility, opportunities and challenges. *Energy Environ. Sci.* **5**, 7393–7420 (2012).
 34. LEE, K.; HAHN, R.; ALTOMARE, M.; SELLI, E.; SCHMUKI, P. Intrinsic Au decoration of growing TiO₂ nanotubes and formation of a high-efficiency photocatalyst for H₂ production. *Adv. Mater.* **25**, 6133–6137 (2013).
 35. TANIGUCHI, Y.; YONEYAMA, H.; TAMURA, H. Hydrogen evolution on surface-modified silicon powder photocatalysts in aqueous solutions. *Chem. Soc. Japan* **12**, 269–272 (1983).
 36. INOUE, T.; FUJISHIMA, A.; KONISHI, S.; HONDA, K. Photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powders [3]. *Nature* **277**, 637–638 (1979).
 37. BEHM, R. J.; REICHERT, R.; ZAMBRZYCKI, C.; JUSYS, Z. Photoelectrochemical oxidation of organic C₁ molecules over WO₃ films in aqueous electrolyte: Competition between water oxidation and C₁ oxidation. *ChemSusChem* **8**, 3677–3687 (2015).
 38. POUSA, G. P. A. G.; SANTOS, A. L. F.; SUAREZ, P. A. Z. History and policy of biodiesel in Brazil. *Energy Policy* **35**, 5393–5398 (2007).
 39. HOLANDA, A. Biodiesel e Inclusão Social. *Centro de documentação e informação*. Brasília (2004).

40. Dados estatísticos. Available at: <http://www.anp.gov.br/dados-estatisticos>. (Accessed: 10th September 2019)
41. BOWKER, M.; DAVIES, P. R.; AL-MAZROAI, L. S. Photocatalytic reforming of glycerol over gold and palladium as an alternative fuel source. *Catal. Letters* **128**, 253–255 (2009).
42. DAVDA, R. R.; SHABAKER, J. W.; HUBER, G. W.; CORTRIGHT, R. D.; DUMESIC, J. A. A review of catalytic issues and process conditions for renewable hydrogen and alkanes by aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons over supported metal catalysts. *Appl. Catal. B Environ.* **56**, 171–186 (2005).
43. GOMES, J. F.; TREMILOSI-FILHO, G. Spectroscopic Studies of the Glycerol Electro-Oxidation on Polycrystalline Au and Pt Surfaces in Acidic and Alkaline Media. *Electrocatalysis* **2**, 96–105 (2011).
44. GOMES, J. F.; MARTINS, C. A.; GIZ, M. J.; TREMILOSI-FILHO, G.; CAMARA, G. A. Insights into the adsorption and electro-oxidation of glycerol: Self-inhibition and concentration effects. *J. Catal.* **301**, 154–161 (2013).
45. ANGELUCCI, C. A.; VARELA, H. TREMILOSI-FILHO, G.; GOMES, J. F. The significance of non-covalent interactions on the electro-oxidation of alcohols on Pt and Au in alkaline media. *Electrochem. commun.* **33**, 10–13 (2013).
46. RIBEIRO, L. S. Pd, Pt, and Pt-Cu Catalysts Supported on Carbon Nanotube (CNT) for the Selective Oxidation of Glycerol in Alkaline and Base-Free Conditions. *Ind. Eng. Chem. Res.* **55**, 8548–8556 (2016).
47. QUISPE, C. A. G.; CORONADO, C. J. R.; CARVALHO, J. A. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **27**, 475–493 (2013).
48. MOHAPATRA, S. K.; RAJA, K. S.; MAHAJAN, V. K.; MISRA, M. Efficient photoelectrolysis of water using TiO₂ nanotube arrays by minimizing recombination losses with organic additives. *J. Phys. Chem. C* **112**, 11007–

- 11012 (2008).
49. LIU, D. Selective photoelectrochemical oxidation of glycerol to high value-added dihydroxyacetone. *Nat. Commun.* **10**, (2019).
 50. KOPER, M. T. M.; KWON, Y.; SCHOUTEN, K. J. P. Mechanism of the Catalytic Oxidation of Glycerol on Polycrystalline Gold and Platinum Electrodes. *ChemCatChem* **3**, 1176–1185 (2011).
 51. PAVASKAR, N. R. Photoconductive CdS Films by a Chemical Bath Deposition Process. *J. Electrochem. Soc.* **124**, 743 (1997).
 52. MALISCA, A. M. Microscopia eletrônica de Varredura e Microanálise. *Univ. Fed. St. Catarina-UFSC* 97 (2006).
 53. FILHO, H. D. D. F.; CARVALHO, G. A. Avanços em caracterização de amostras sólidas cristalinas através de Difractometria de Raios-X. *Estação Científica UNIFAP* **3**, 31–45 (2013).
 54. GARDINER, D. J.; GRAVES, P. R.; BOWLEY, H. J. *Practical Raman spectroscopy*. (Springer-Verlag, 1989).
 55. SITTA, E. Efeito de Cátions Alcalinos e Cinética Complexa durante a Eletro-Oxidação de Etileno Glicol. 121 (2012).
 56. CHOI, J. Y.; KIM, K.-J.; YOO, J.-B.; KIM, D. Properties of cadmium sulfide thin films deposited by chemical bath deposition with ultrasonication. **64**, 41–47 (1998).
 57. ZYOUD, A. CdS/FTO thin film electrodes deposited by chemical bath deposition and by electrochemical deposition: A comparative assessment of photo-electrochemical characteristics. *Solid State Sci.* **18**, 83–90 (2013).
 58. KUMAR, P. Nanotwinning and structural phase transition in CdS quantum dots. *Nanoscale Res. Lett.* **7**, 1–7 (2012).
 59. CHEN, X.; SHANGGUAN, W. Hydrogen production from water splitting on CdS-based photocatalysts using solar light. *Front. Energy* **7**, 111–118 (2013).

60. MARTÍNEZ-ALONSO, C. Solution synthesized CdS nanoparticles for hybrid solar cell applications. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **26**, 5539–5545 (2015).
61. HABIBI, E.; RAZMI, H. Glycerol electrooxidation on Pd, Pt and Au nanoparticles supported on carbon ceramic electrode in alkaline media. *Int. J. Hydrogen Energy* **37**, 16800–16809 (2012).
62. FANG, Z. Cadmium sulfide with tunable morphologies: Preparation and visible-light driven photocatalytic performance. *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures* **93**, 116–123 (2017).
63. HAGFELDT, A.; LINDSTR, H.; LINDQUIST, S. Photoelectrochemical studies of colloidal TiO₂ films: The effect of oxygen studied by photocurrent transients. **381**, 39–46 (1995).
64. SCHUHMANN, W.; GUTKOWSKI, R.; PEETERS, D. Improved photoelectrochemical performance of electrodeposited metal-doped BiVO₄ on Pt-nanoparticle modified FTO surfaces. *J. Mater. Chem. A* **4**, 7875–7882 (2016).