



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Campus de São José do Rio Preto

Nayara de Araujo Alves

Síntese e otimização do uso do fotoanodo FTO/BiVO₄ para aplicação em fotoeletrocatalise

São José do Rio Preto
2018

Nayara de Araujo Alves

Síntese e otimização do uso do fotoanodo FTO/BiVO₄ para aplicação em fotoeletrocatalise

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Câmpus de São José do Rio Preto.

Financiadora: CAPES

Orientador: Prof. Dr. Marcos Fernando de Souza
Teixeira

Coorientador: Marcelo Rodrigues da Silva
Pelissari

São José do Rio Preto
2018

Alves, Nayara de Araujo.

Síntese e otimização do uso do fotoanodo FTO/BiVO₄ para aplicação em fotoeletrocatalise / Nayara de Araujo Alves. -- São José do Rio Preto, 2018
72 f. : il., gráfs.

Orientador: Marcos Fernando de Souza Teixeira
Coorientador: Marcelo Rodrigues da Silva Pelissari
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas

1. Química. 2. Eletroquímica. 3. Fotoeletroquímica. I. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. II. Título.

CDU – 541.13

Nayara de Araujo Alves

Síntese e otimização do uso do fotoanodo FTO/BiVO₄ para aplicação em fotoeletrocatalise

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Câmpus de São José do Rio Preto.

Financiadora: CAPES

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Marcos Fernando de Souza Teixeira
UNESP – Presidente Prudente
Orientador

Profa. Dra. Elen Julciléia Romão Sartori
UEL- Londrina

Prof. Dr. Celso Xavier Cardoso
UNESP – Presidente Prudente

Presidente Prudente
06 de julho de 2018

*A DEUS, fonte de vida.
Luz que clareia toda a Terra
e dá renovo aos Seus.*

A minha brilhante menina, Estela.

Ao meu querido esposo, Fabrício.

*A todos que, de alguma forma,
incentivaram-me a chegar até aqui,
acreditar neste sonho e
realizá-lo.*

AGRADECIMENTOS

A Deus por estar sempre comigo em todos os momentos, sendo minha fonte inesgotável de paz.

Ao meu esposo Fabricio, por sempre me motivar e acreditar em mim, mesmo quando eu mesma não acreditava. À minha filha Estela, pelo seu carinho, amor e motivação diários!

A minha segunda família, que a vida me presenteou, em especial a minha sogra Marilene e meu sogro Aldinei, por me acolher, aturar e me amar todos esses anos. A minha tia Josefa (que com o tempo se tornou minha mãe, rs) e a vovó Teresa, com todo amor e ensinamentos preciosos. À minha linda e fiel vovó Leonice. Família, amo vocês.

Aos meus pais, que me deram condições para que eu pudesse estar onde estou.

As minhas amigas (e irmãs em Cristo) que sempre me encorajaram: Lê (*in memoriam*), Rosinha e Daniela, pelas conversas necessárias e suficientes para que a fé e a perseverança jamais se esvaíam.

Ao querido pastor Adelino, por sempre estar disposto a orientar e sempre me lembrar do quanto sou preciosa, nunca desanimar e continuar correndo a corrida da vitória!

A minha amiga-irmã (quase idênticas), Carol, que a vida me presenteou, por sempre estar presente em minha vida, me ajudando e compartilhando comigo todos os momentos.

Ao Prof. Dr. Marcos Fernando de Souza Teixeira, pela orientação, paciência e apoio desde sempre, por compartilhar seus conhecimentos científicos e acadêmicos e pelos momentos de reflexão e descontração.

Aos professores Dr. Celso Xavier, Dr^a Sylvania Lanfredi e Dr^a Elen Sartori pelas contribuições tanto na qualificação quanto na defesa dessa dissertação de mestrado.

Aos amigos e colegas do Grupo de Pesquisa em Eletroanalítica e Sensores: André, Caio Souza, Camila Fernanda, Dani Chagas, Douglas, Diego, Daniel, Heitor, Jéssica, Marianna, Nara, Tone e Yuri. Vocês tornaram a dura jornada menos estressante e mais alegre.

Ao Prof Dr. Silvio Rainho pelas inúmeras contribuições, sempre sendo solícito. Ao Luis Fernando, pelo auxílio nas medidas no Laboratório de Difração de Raios X na FCT-UNESP.

Aos funcionários da FCT-UNESP, em especial às secretárias Juvanir, Angélica e Fernanda, pelo apoio e atenção prestados.

À Capes pelo apoio financeiro sem o qual esse trabalho não seria realizado.

*“A menos que alguém como você
se importe de montão,
nada vai mudar.
Não vai não.”*

Dr. Seuss

RESUMO

O vanadato de bismuto tem sido muito estudado na sua aplicação em fotoeletrocatalise devido suas propriedades intrínsecas, mais precisamente na degradação de compostos orgânicos em meio aquoso utilizando a luz solar. Nesse trabalho o vanadato de bismuto, na forma de filme fino depositado em substrato condutor FTO através do processo de deposição via imersão, foi obtido por meio da técnica de síntese de combustão em solução (SCS). Para caracterização morfológica e estrutural do filme, foram realizadas medidas de DRX, MEV-EDS e UV-Vis. Na caracterização eletroquímica e fotoeletroquímica, o fotoanodo FTO/BiVO₄ foi avaliado em diferentes eletrólitos e pH, a fim de analisar a densidade de fotocorrente gerada com a influência dos ânions e cátions na atividade fotoeletrocatalítica. Medidas de Espectroscopia de Impedância eletroquímica também foram realizadas a fim de elucidar os processos eletroquímicos que acontecem na interface eletrodo/solução sob excitação luminosa. Foi observado que a resistência da transferência de cargas controla a cinética da reação de oxidação das espécies na interface do eletrodo. A sensibilidade do fotoanodo à glicose foi bem maior nas medidas fotocronoamperométricas comparadas às cronoamperométricas.

Palavras chave: Vanadato de bismuto, células fotoeletroquímicas, fotoeletrocatalise.

ABSTRACT

Bismuth vanadate has been extensively studied in its application in photoelectrocatalysis due to its intrinsic properties, more precisely in the degradation of organic compounds in aqueous media using sunlight. In this work the bismuth vanadate, in the form of a thin film deposited in the conducting substrate FTO through the immersion deposition process, was obtained through the solution combustion synthesis (SCS) technique. For the morphological and structural characterization of the film, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM-EDS) images and UV-Vis spectra measurements were performed. In the electrochemical and photoelectrochemical characterization, the FTO/BiVO₄ photoanode was evaluated in different electrolytes and pH in order to analyze the photocurrent density generated under the influence of the anions and cations in the photoelectrocatalytic activity. Electrochemical Impedance Spectroscopy measurements were carried out to elucidate the electrochemical processes that occur at the electrode / solution interface under light excitation. It was observed that the load transfer resistance controls the kinetics of the oxidation reaction of the species at the interface of the electrode. The sensitivity of the photoanode to the glucose was much higher in the photochronoamperometric measurements compared to the chronoamperometric ones.

Keywords: Bismuth vanadate, photoelectrochemical cells, photoelectrocatalysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Ilustração do processo fotoeletroquímico utilizando um eletrodo com semicondutor do tipo n.....	17
Figura 2: Representação do mecanismo da fotocorrente gerada no diagrama de bandas dos semicondutores do tipo p e n.	19
Figura 3: Célula unitária do BiVO ₄ monoclínico.....	20
Figura 4: Diagrama de bandas do BiVO ₄ nas fases (a) monoclínica e (b) tetragonal.	21
Figura 5: Disposição das bandas de valência e de condução.	21
Figura 6: Interconversão da molécula de glicose e o átomo de carbono em destaque para diferenciar as duas formas estruturais cíclicas.	22
Figura 7: Fluxograma da síntese do BiVO ₄ pelo método SCS.	26
Figura 8: Esquema ilustrando o a técnica "dip-coating" e a formação do filme de BiVO ₄	27
Figura 9: (a) Ilustração da célula eletroquímica utilizando como eletrodo de trabalho (ET) o FTO/BiVO ₄ visto frontalmente, o eletrodo de referência de calomelano saturado (ER) e o eletrodo de fio de platina como auxiliar (EA). (b) Eletrodo de trabalho numa visão lateral, demonstrando a direção da luz incidida para excitação do óxido.	30
Figura 10: Esquema da investigação das espécies iônicas.....	31
Figura 11: Gaiola de Faraday utilizada nos experimentos para as medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.	32
Figura 12: Difratoograma do óxido BiVO ₄ na forma de pó (vermelho) e do filme FTO/BiVO ₄ (azul) obtidos após 1 hora de calcinação a 500°C.....	34
Figura 13: Termograma (linha preta) e curva DTA (linha pontilhada) do óxido BiVO ₄ na forma de pó obtidos após 1 hora de calcinação a 500°C.....	35
Figura 14: Espectros de absorção na região do UV-Vis do FTO/BiVO ₄ . Inset: Curva de $(\alpha h\nu)^2$ vs $(h\nu)$	36
Figura 15: Imagens de MEV da superfície do eletrodo FTO/BiVO ₄ em diferentes ampliações. (a) 4000 vezes; (b) 10000 vezes; (c) 25000 vezes.	37
Figura 16: Imagens de MEV do perfil superficial do eletrodo FTO/BiVO ₄ em diferentes ampliações. (a) 5000 vezes; (b) 20 000 vezes.....	38
Figura 17: Detalhe da área (i) demarcada indicando a formação do filme sobre o substrato FTO, ampliada 50 000 vezes.	39

Figura 18: Imagem de MEV utilizada para análise dos pontos de 1 a 5 nos espectros de EDS.	40
Figura 19: Espectros de EDS dos pontos escolhidos.	40
Figura 20: Voltamograma cíclico do fotoanodo de BiVO ₄ em solução de 0,1 mol L ⁻¹ de K ₄ Fe(CN) ₆ , com velocidade de varredura variando de 5 a 100 mV.s ⁻¹	42
Figura 21: Estudo do comportamento do processo de transferência eletrônica do tipo difusional através do gráfico do logaritmo da densidade da corrente de pico anódica pelo logaritmo das velocidades de varredura em solução de 0,1 mol L ⁻¹ de K ₄ Fe(CN) ₆	43
Figura 22: Dependência linear das correntes de picos anódica e catódica com raiz quadrada da velocidade de varredura.	43
Figura 23: Voltamograma cíclico do FTO e do FTO/BiVO ₄ em 0,1 mol L ⁻¹ de KCl, com potencial de -0,6V até 1V e velocidade de varredura de 5 mV no escuro (linhas vermelha e azul) e na presença de luz (linhas ciano e roxa).	44
Figura 24: Voltametria linear do fotoanodo de BiVO ₄ em 0.1 mol L ⁻¹ de NaAc, Na ₂ CO ₃ e NaCl com potencial de -0.25 até 1.25 V, velocidade de varredura 5 mV s ⁻¹ sob pulso de luz visível.	45
Figura 25: Voltametria linear do fotoanodo de BiVO ₄ em 0.1 mol L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ , NaNO ₃ , NaClO ₄ e NaHPO ₄ com potencial de -0.25 até 1.25 V, velocidade de varredura 5 mV s ⁻¹ sob pulso de luz visível.	46
Figura 26: Voltamograma linear do fotoanodo de BiVO ₄ em 0.1 mol L ⁻¹ NaCl, KCl, Na ₂ CO ₃ e Na ₂ SO ₄ com potencial de -0.25 até 1.25 V, velocidade de varredura 5 mV s ⁻¹ sob pulso de luz visível.....	47
Figura 27: Voltametria linear do fotoanodo de BiVO ₄ em 0.1 mol L ⁻¹ de NaNO ₃ , e KNO ₃ com potencial de -0.25 até 1.2 V, velocidade de varredura 5 mV s ⁻¹ sob pulso de luz visível.....	49
Figura 28: Voltametria linear do fotoanodo de BiVO ₄ em 0.1 mol L ⁻¹ de Ca(NO ₃) ₂ , Mg(NO ₃) ₂ e Ba(NO ₃) ₂ com potencial de -0.25 até 1.2 V, velocidade de varredura 5 mV s ⁻¹ sob pulso de luz visível.....	49
Figura 29: Voltametria linear do fotoanodo de BiVO ₄ em 0.1 mol L ⁻¹ NaCl e KCl, com potencial de -0.25 até 1.2 V, velocidade de varredura 5 mV s ⁻¹ sob pulso de luz visível.	50
Figura 30: Voltametria linear do fotoanodo de BiVO ₄ em 0.1 mol L ⁻¹ BaCl ₂ , MgCl ₂ e CaCl ₂ , com potencial de -0.25 até 1.2 V, velocidade de varredura 5 mV s ⁻¹ sob pulso de luz visível.....	51
Figura 31: Comparação das densidades de corrente dos eletrólitos: NaCl, NaNO ₃ e NaCO ₃ , em 0.1 mol L ⁻¹ , por voltametria linear do fotoanodo de BiVO ₄ com potencial de -0.25 até 1.2 V, velocidade de varredura 5 mV s ⁻¹ sob pulso de luz visível.....	52

Figura 32: Voltametria linear do fotoanodo de BiVO ₄ em 0.1 mol L ⁻¹ de Na ₂ CO ₃ , com potencial de -0.25 até 1.2 V, velocidade de varredura 5 mV s ⁻¹ na ausência de luminosidade.	54
Figura 33: Voltametria linear do fotoanodo de BiVO ₄ em 0.1 mol L ⁻¹ de Na ₂ CO ₃ , com potencial de -0.25 até 1.2 V, velocidade de varredura 5 mV s ⁻¹ sob influência de luz pulsada.	54
Figura 34: Voltametria linear do fotoanodo de BiVO ₄ em 0.1 mol L ⁻¹ de NaCl, com potencial de -0.25 até 1.2 V, velocidade de varredura 5 mV s ⁻¹ na ausência de luz.	55
Figura 35: Voltametria linear do fotoanodo de BiVO ₄ em 0.1 mol L ⁻¹ de NaCl, com potencial de -0.25 até 1.2 V, velocidade de varredura 5 mV s ⁻¹ sob influência de luz pulsada, em pH (a) de 4 a 6 e (b) de 7 a 10.	55
Figura 36: Voltametria linear do fotoanodo de BiVO ₄ em 0.1 mol L ⁻¹ de NaCl, com potencial de -0.25 até 1.2 V, velocidade de varredura 5 mV s ⁻¹ sob influência de luz pulsada, em pH de 7 a 10.	56
Figura 37: Curvas de impedância (Nyquist) em Na ₂ CO ₃ 0,1 mol L ⁻¹ , na faixa de potencial entre -0,25 a 1,0 V, para o fotoanodo BiVO ₄ no escuro.	57
Figura 38: Circuitos de Randles para os ajustes dos dados experimentais de impedância no escuro nos potenciais de 0 a 0,5 V (a) e 0,75;1,0 e -0,25V (b).	58
Figura 39: Curvas de impedância (Nyquist) em Na ₂ CO ₃ 0,1 mol L ⁻¹ , na faixa de potencial entre -0,25 a 1,0 V, para o fotoanodo BiVO ₄ na luz constante.	59
Figura 40: Circuitos de Randles para os ajustes dos dados experimentais de impedância sob iluminação nos potenciais de -0,25 e 0V (a) 0,25 a 0,75 V (b) e 1,0V (c).	59
Figura 41: Voltamograma linear de oxidação da glicose a 1,0 mmol L ⁻¹ sem e com luz permanente e pulsada, velocidade de 5 mV s ⁻¹ , em solução eletrolítica de Na ₂ CO ₃ a 0,1 mol L ⁻¹ , com potencial de -0,25 até 1,2 V e pH = 13	60
Figura 42: Fotocronoamperometria em (a) Na ₂ CO ₃ a 0,1 mol L ⁻¹ na presença e ausência de glicose a 1,0 mmol L ⁻¹ a luz pulsada, velocidade de 5 mV s ⁻¹ , potencial de 0,9 V vs ECS e pH=13. (b) Tempo de resposta do eletrodo FTO/BiVO ₄ na fotocorrente estável.	61
Figura 43: Cronoamperometria (linha preta) e fotocronoamperometria (linha vermelha) com adição padrão de glicose no escuro e sob luz constante. Potencial aplicado: 0,9V. Cada seta indica uma nova adição de glicose.	62
Figura 44: Curva de fotocorrente catalítica <i>versus</i> concentração de glicose.	64
Figura 45: Curva de calibração analítica da corrente de pico <i>vs</i> concentração de glicose.	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Descrição dos valores percentuais médios das massas e dos átomos contidos na amostra.	41
Tabela 2: Valores de fotocorrente gerada pelo filme de BiVO_4 em diferentes ânions a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ nos potenciais de 0,2 e 1,0 V.	47
Tabela 3: Valores de fotocorrente gerada pelo filme de BiVO_4 em diferentes cátions a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ nos potenciais de 0,2 e 1,0 V.	51
Tabela 4: Quantidade de solução de glicose adicionada em solução de Na_2CO_3 a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, com potencial de 0,9 V e $\text{pH} = 13$ para cronoamperometria e fotocronoamperometria com FTO/ BiVO_4	63

LISTA DE ABREVIATURAS

BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
e⁻/h⁺	Par elétron/lacuna
J	Densidade de corrente por cm ²
ECS	Eletrodo de calomelano saturado
ER	Eletrodo de referência
ET	Eletrodo de trabalho
CE	Contra eletrodo
ITO	<i>Indium doped tin oxide</i>
FTO	<i>Fluorine doped tin oxide</i>
SCS	Síntese de Combustão em Solução
DRX	Difração de Raios X
TD-DTA	Análise Térmica Diferencial e Termogravimetria
UV-Vis	Espectroscopia na Região do Ultravioleta Visível
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	15
2. Objetivos.....	24
3. Parte Experimental.....	25
3.1 Reagentes e equipamentos.....	25
3.2. Síntese do semicondutor BiVO ₄	25
3.3. Obtenção do filme de BiVO ₄	26
3.4. Técnicas de caracterização.....	27
3.4.1. Difração de raios X (DRX).....	27
3.4.2. Análise térmica diferencial e termogravimetria (TG-DTA).....	28
3.4.3. Espectroscopia na Região do Ultravioleta-Visível –UV-Vis.....	28
3.4.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS).....	29
3.4.5. Caracterização eletroquímica e fotoeletroquímica.....	29
3.4.5.1. Estudo do efeito dos ânions e cátions no comportamento fotoeletroquímico do FTO/BiVO ₄	30
3.4.5.2. Estudo do efeito do pH no comportamento fotoeletroquímico do FTO/BiVO ₄	31
3.4.5.3. Caracterização por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	31
3.4.6. Análise da oxidação da glicose usando o FTO/BiVO ₄	33
4. Resultados e discussão.....	33
4.1. Caracterização estrutural e morfológica do BiVO ₄	33
4.1.1. Difração de raios X (DRX).....	33
4.1.2. Análise Térmica Diferencial - Termogravimetria (TG-DTA).....	34
4.1.3. Espectroscopia na Região do Ultravioleta-Visível –UV-Vis.....	36
4.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS).....	37
4.2.1. Estudo do efeito dos ânions e cátions no comportamento fotoeletroquímico do FTO/BiVO ₄	44
4.2.1.1. <i>Estudo dos ânions</i>	44
4.2.1.2. <i>Estudo dos cátions</i>	48
4.2.3. Estudo do efeito do pH no comportamento fotoeletroquímico do FTO/BiVO ₄	53
4.2.4. Caracterização por espectroscopia de impedância eletroquímica.....	57
5. Análise da oxidação da glicose usando o FTO/BiVO ₄	59

7. Perspectivas futuras	67
8. Referências	68

1. INTRODUÇÃO

O avanço tecnológico e seu rápido desenvolvimento nos últimos tempos têm prejudicado drasticamente o meio ambiente. De acordo com alguns estudos, estima-se que mais de 4 bilhões de pessoas já passaram ou passarão por algum problema consequente disso, como a falta de abastecimento de água potável ou até mesmo a ausência dela, além da propagação de doenças através da sua contaminação. (MALATO et al., 2009).

O maior fator de impacto desse problema é o descarte inadequado de resíduos poluentes contendo moléculas orgânicas que podem alterar drasticamente ecossistemas aquáticos além de afetar a saúde humana e animal. Em consequência disso, muitos estudos têm sido realizados com a finalidade de desenvolver novas tecnologias para o tratamento deste tipo de efluente.

Na tentativa de minimizar esse problema emergente, esforços estão sendo voltados aos estudos para o desenvolvimento de novas tecnologias eficazes no tratamento de águas residuais, de forma adequada e que se enquadre dentro dos parâmetros permitidos pelas leis atuais, por exemplo, degradando moléculas orgânicas poluentes (ADEWUYI, 2001).

Proveniente disso, uma nova gama de estudos está ocupando espaço entre os pesquisadores: a dos semicondutores. Eles apresentam vasta aplicação e versatilidade atribuídas a sua estrutura eletrônica e, na fotoeletrocatalise, é comumente utilizado na forma de filme fino imobilizado em substrato condutor. Essa forma de aplicação se destaca quando comparado aos materiais usados na forma de pó, pois possibilita a sua remoção no final da aplicação.

A técnica de fotoeletrocatalise tem sido vastamente estudada e aplicada na degradação de compostos orgânicos, no tratamento de efluentes (BESSEGATO; GUARALDO; ZANONI, 2014), desinfecção (TEODORO et al., 2017) e também como na forma de sensores (LIU; YU; ZHANG, 2017; RIBEIRO et al., 2015; ZHANG et al., 2013). Os sensores possuem valores de limite de detecção menores na detecção fotoeletroquímica, além dos potenciais de consumo mais baixos (ZHANG et al., 2015).

Sendo assim, o uso da fotoeletrocatalise representa uma nova modalidade de detecção de moléculas orgânicas de interesse, onde os sinais obtidos são dados através da excitação dos elétrons pela luz e pelo potencial aplicado, aumentando a sensibilidade (ERTEK; AKGÜL; DILGIN, 2016; TANG et al., 2014; ZHENG et al., 2011).

Recentemente estão surgindo estudos com o uso da fotoeletrocatalise na detecção e degradação da molécula de glicose. Por exemplo, é reportado no trabalho de Gan e seus colaboradores o desenvolvimento de fotoeletrodos à base de óxido de titânio, do tipo Pt-TiO₂ para a fotoeletrodegradação da glicose sob luz ultravioleta (GAN et al., 2010).

Também no trabalho de Tang e colaboradores, eletrodos do tipo FTO/TiO₂, com a enzima glucose oxidase funcionalizada na superfície do TiO₂, foram construídos para aplicação como sensor de glicose. Através dos buracos fotogerados na superfície do semicondutor TiO₂, observaram que a formação de O₂ funcionava como um eficiente transportador de elétrons entre a glucose oxidase e a superfície do eletrodo, aumentando o valor da fotocorrente (TANG et al., 2014).

No entanto, não se encontram trabalhos utilizando um eletrodo à base do semicondutor vanadato de bismuto com os parâmetros de uso otimizados para possível aplicação como sensor para a glicose.

1.1. Fotoeletrocatalise

A fotoeletrocatalise é uma extensão da fotocatalise que consiste na aplicação de um gradiente de potencial ao processo fotocatalítico. A fotocatalise foi um fenômeno observado e relatado por Honda e Fujishima em 1967, ao observar a formação de bolhas em um eletrodo de TiO₂ em solução aquosa emergindo até a superfície quando este era iluminado por uma determinada fonte de luz e, quando se removia a fonte luminosa, cessava-se a formação de bolhas.

Mais tarde, estudos mostraram que as bolhas formadas na superfície do TiO₂ eram gás oxigênio e gás hidrogênio no fio de platina, oriundos da quebra da molécula da água (Fujishima e Honda, 1972).

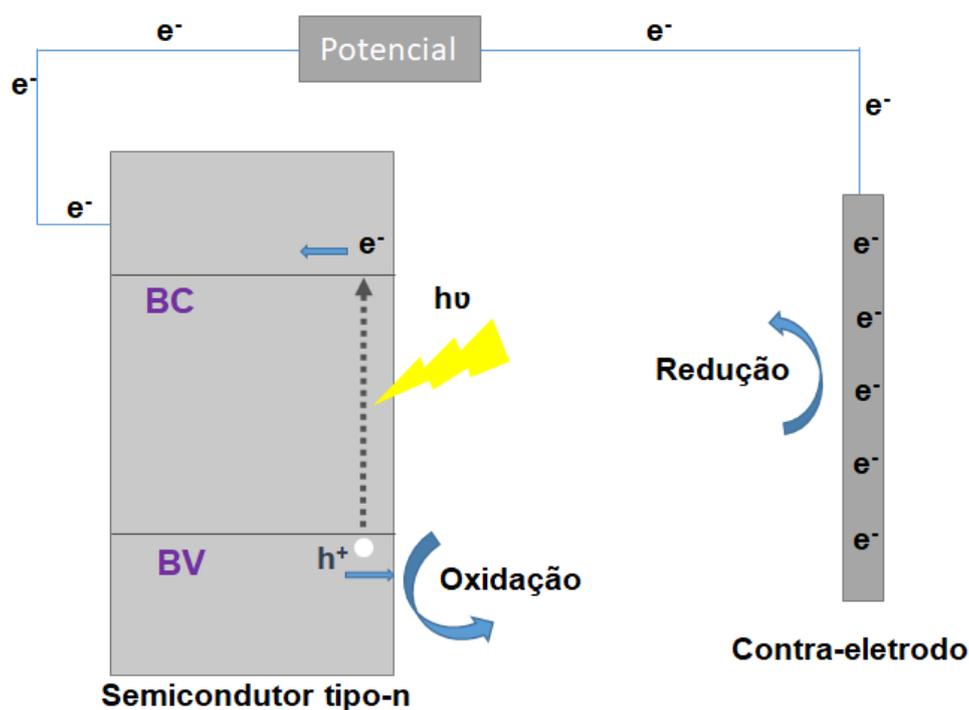
Utilizando este semicondutor em suspensão, relata-se na literatura que se obteve total mineralização do tricloroetileno em HCl e CO₂ (Pruden e Ollis, 1983) indicando que a fotocatalise é uma técnica promissora na descontaminação de águas superficiais.

A sua aplicação na degradação de moléculas orgânicas se dá pela ação dos radicais hidroxilas gerados pela oxidação da água através dos buracos (h⁺), ou lacunas, fotogerados que são regiões caracterizadas pela ausência do elétron (e⁻), e quando excitados, fluem da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) de um semicondutor (HASHIMOTO; IRIE; FUJISHIMA, 2007).

Um dos grandes empecilhos dessa técnica é a alta recombinação das cargas h^+/e^- , o que diminui a eficiência do processo. A fotoeletrocatalise diminui o processo de recombinação aumentando a taxa de transferência de elétrons e buracos. Nela, tem-se um semiconductor fixado em um substrato condutor podendo ser chamado fotocátodo ou fotoanodo, dependendo do tipo de semiconductor. A este eletrodo aplica-se um potencial anódico aumentando a eficiência da separação de cargas (BERANEK, 2011).

Assim, o potencial aplicado entre o eletrodo de trabalho (ET) onde estará fixado o semiconductor e o eletrodo de referência (ER), faz com que os elétrons fotoexcitados fluam do eletrodo de trabalho ao contra-eletrodo (CE), diminuindo a recombinação e^-/h^+ , aumentando o tempo de vida dos h^+ para que neles ocorram processos de oxidação, conforme ilustra a Figura 1 (BRUGNERA, 2009; FRAGA; PEREYRA; ALBERTIN, 2011; GARCÍA PÉREZ et al., 2011).

Figura 1: Ilustração do processo fotoeletroquímico utilizando um eletrodo com semiconductor do tipo n.



Fonte: Adaptado de: SILVA, 2012; GRÄTZEL, 2001; KUDO e MISEKI, 2009.

Porém, para uso deste dispositivo como alternativa para o tratamento de efluentes contaminados por substâncias orgânicas, bem como seu uso em degradação de moléculas

orgânicas em geral, é necessária a otimização dos parâmetros que corroboram com o aumento de sua eficiência fotoeletrocatalítica, tais como: o melhor eletrólito, pH, o custo da montagem do sistema fotoeletrocatalítico e a investigação dos processos que acontecem na interface eletrodo/solução, a fim de melhor compreendê-los.

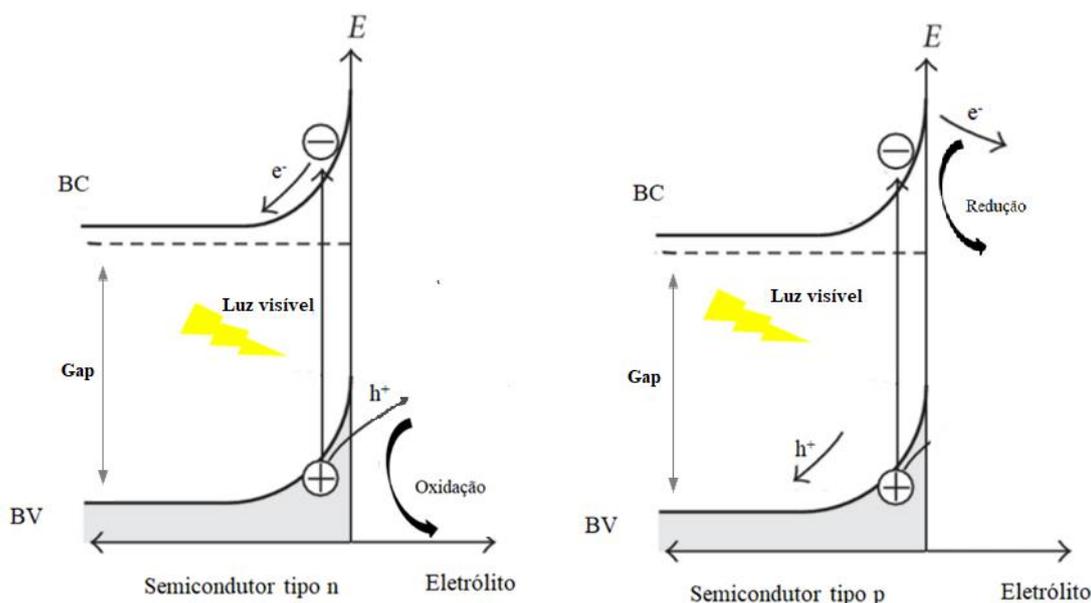
Os semicondutores usados na fotoeletroquímica determinam o tipo de processo faradaico que ocorre na interface eletrodo/solução, sendo obrigatoriamente depositados em um substrato condutor como por exemplo o FTO (óxido de estanho dopado com flúor) ou ITO (óxido de índio dopado com estanho). Esses óxidos condutores, além de serem transparentes e inertes, são capazes de conduzir a corrente fotogerada através da interação semicondutor-substrato em um sistema eletroquímico.

Dentre esses o FTO apresenta maiores vantagens frente ao ITO, pois além de apresentar maior transparência, possui maior resistência a altas temperaturas, maior transmissão em comprimentos de ondas visíveis e é mais barato (KWAK et al., 2011).

Reações de oxidação ocorrem na superfície do semicondutor quando este é do tipo n, então chamado fotoânodo, onde elétrons da banda de valência excitados pela luz vão para banda de condução, gerando um acúmulo de sítios ativos (h^+) na primeira banda, enquanto que o semicondutor do tipo p provoca reações de redução sendo chamado fotocátodo onde os seus transportadores de carga são buracos.

A Figura 2 ilustra o diagrama de bandas para os dois tipos de semicondutores, n e p, na aplicação em fotoeletrocatalise.

Figura 2: Representação do mecanismo da fotocorrente gerada no diagrama de bandas dos semicondutores do tipo p e n.



Fonte: Adaptado de BERANECK, 2011.

1.2. Vanadato de Bismuto

Dentre os semicondutores que estão atraindo a atenção dos pesquisadores o vanadato de bismuto, BiVO_4 se destaca, pois possui menores valores de *band gap* e a disposição de sua banda de valência auxilia na formação de buracos foto gerados que catalisam reações de oxidação usando como fonte de excitação a luz visível (KUDO e HIJI, 1999).

O vanadato de bismuto apresenta elevada atividade catalítica quando irradiado por uma fonte de luz de comprimento de onda no visível menores que 520 nm, sendo esse potencial aproveitado na fotoeletrólise da água (ZANG, et al., 2015 & CHANG, et al, 2015).

Pertencente ao grupo 15 da tabela periódica, o bismuto confere ao óxido formado BiVO_4 características de um semicondutor do tipo n, além dessas propriedades, o vanadato de bismuto não apresenta riscos de toxicidade, considerado como atóxico (TELPANDE & PARWATE, 2015)(KARUNAKARAN et al., 2014) e os elementos que o compõe, o vanádio e o bismuto também não apresentam riscos de intoxicação e estão presentes em abundância no nosso planeta.

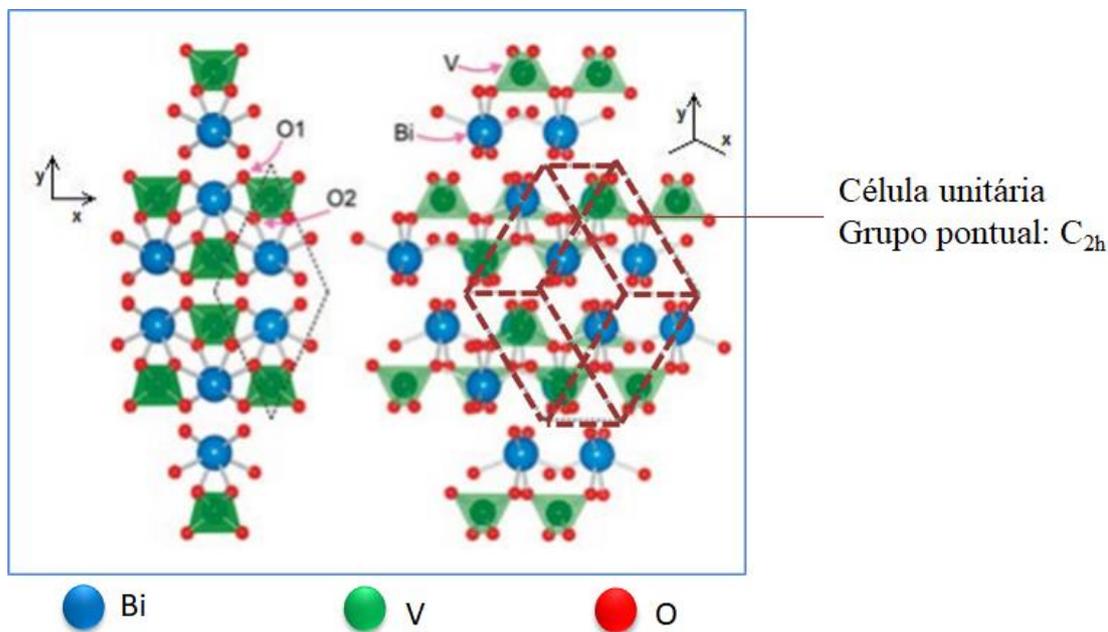
São vários os processos de síntese do vanadato de bismuto: processo hidrotermal (KARUNAKARAN et al., 2014), reação em estado sólido (PARMAR et al., 2012), co-precipitação em meio aquoso (GARCÍA-PÉREZ et al., 2012), síntese de combustão em

solução (DA SILVA et al., 2014; AFONSO et al., 2016); (GARCÍA PÉREZ et al., 2011), dentre outros.

Neste trabalho optou-se pelo processo de Síntese de Combustão em Solução, para a obtenção dos filmes finos de BiVO_4 em escala nanométrica, por ser de simples realização, baixo custo e por ser uma reação exotérmica, a energia necessária para a formação do composto é fornecida pela própria reação, sendo mínima a energia gasta no sistema (RAJESHWAR; DE TACCONI, 2009).

Em síntese, o BiVO_4 pode ser obtido em duas estruturas: *scheelita* ou zircônia. A primeira estrutura pode apresentar um sistema monoclínico ou tetragonal, enquanto que a segunda estrutura apenas tetragonal. O vanadato de bismuto com sistema monoclínico, contém 4 átomos de bismuto, 4 átomos de vanádio e 16 átomos de oxigênio em cada unidade de célula, pertencendo ao grupo pontual C_{2h} . A Figura 3 ilustra uma célula unitária do BiVO_4 monoclínico.

Figura 3: Célula unitária do BiVO_4 monoclínico.

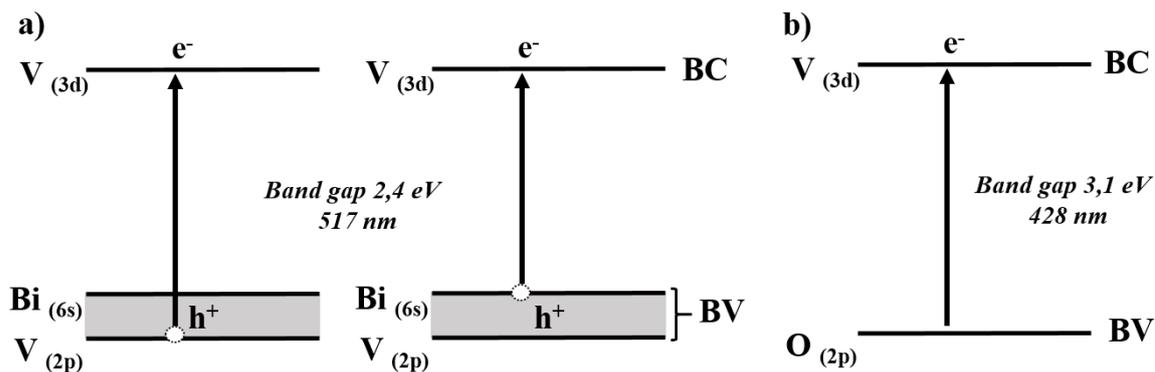


Fonte: Adaptado de: DANTAS, 2011.

Para aplicação em fotoeletrocatalise é de grande interesse a estrutura *scheelita* de sistema monoclínico, pois apresenta elevada atividade fotocatalítica, devido seu valor de *band*

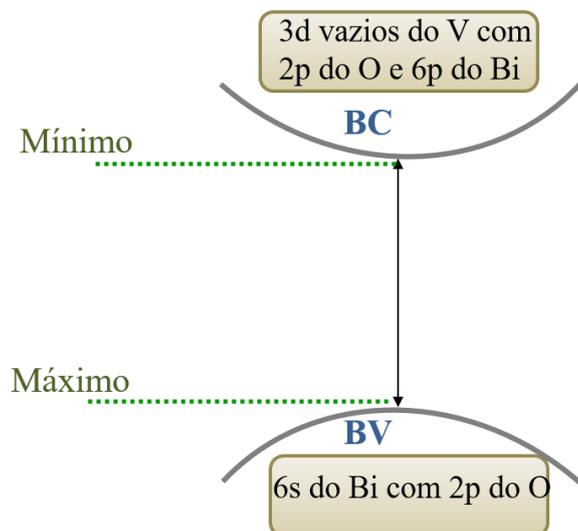
gap de 2,4 eV, bem menor quando comparado aos 3,2 eV do sistema tetragonal, impossibilitando o uso da luz visível como sua fonte de excitação (RAJESHWAR; DE TACCONI, 2009; ZHANG et al., 2015). A Figura 4 ilustra o diagrama de bandas para os sistemas tetragonal e monoclínico do vanadato de bismuto de estrutura *schellita*.

Figura 4: Diagrama de bandas do BiVO₄ nas fases (a) monoclínica *scheelita* e (b) tetragonal zircônia.



Walsh e colaboradores, em 2009, estudaram a estrutura eletrônica do BiVO₄ de sistema monoclínico, a fim de estabelecer o tipo de transição eletrônica que ocorre. Seus estudos mostraram que o máximo da banda de valência é obtida através do acoplamento dos orbitais 6s do Bi com 2p do O e o mínimo da banda de condução, pelo acoplamento dos orbitais 3d vazios do V com 2p do O e 6p do Bi, o que favorece as transições diretas de baixa energia, como ilustra a Figura 5 (WALSH et al., 2009).

Figura 5: Disposição das bandas de valência e de condução.



Sendo assim, o uso do BiVO_4 como material fotoeletrocatalítico se mostra vantajoso diante de suas propriedades intrínsecas em conjunto ao uso da luz visível na degradação de compostos orgânicos de interesse, como poluentes, fármacos entre outros.

O BiVO_4 é um semicondutor do tipo n (KARUNAKARAN et al., 2014), sítios ativos (h^+) são gerados na sua superfície provocando a oxidação parcial da água, na interface eletrodo/solução, produzindo radicais do tipo $\text{OH}\cdot$ altamente reativos e que, segundo reportado na literatura, geram a completa mineralização de compostos orgânicos a gás carbônico e água (CRUZ e PÉREZ, 2010).

A sua energia de *band gap* é insuficiente para quebra total da molécula de água em gás hidrogênio e oxigênio, pois o mínimo de sua banda de condução está em um nível energético menor do que o potencial de redução da água ($E = 0 \text{ eV}$), porém ele pode ser usado na quebra parcial da água, gerando gás oxigênio, já que o máximo de sua banda de valência está acima do potencial de oxidação da água ($E = + 1, 23 \text{ eV}$) (KUDO et al., 1998).

Com a aplicação de um potencial, a fotoeletrocatalise pode diminuir o processo de recombinação de pares elétron-buraco, a fim de otimizar a produção de radicais que atuarão na degradação de moléculas orgânicas, aumentando a eficiência fotoeletrocatalítica.

1.3. Glicose

A glicose é um dos principais compostos utilizados na indústria alimentícia e, biologicamente, essencial para o funcionamento de organismos ao fornecer energia contida nas ligações entre os átomos de sua estrutura (BROUZGOU; TSIKARAS, 2015). Sua estrutura em meio aquoso é uma cadeia de aldeído ciclizada, isto é, um hemiacetal, podendo estar conforme ilustrado na Figura 6, cuja oxidação permite sua conversão em eletricidade e produtos químicos de valor agregado, como o ácido glicárico, glicônico e arabitól (COMPTON, 2014).

Figura 6: Interconversão da molécula de glicose e o átomo de carbono em destaque para diferenciar as duas formas estruturais cíclicas.

2. Objetivos

Os principais objetivos desse trabalho foram:

- Sintetizar filmes de BiVO_4 monoclinico em substrato de FTO;
- Caracterizar morfologicamente o fotoanodo FTO/ BiVO_4 por DRX, TG-DTA, UV-Vis e MEV-EDS e eletroquimicamente por técnicas eletroquímicas como voltametria cíclica, linear e espectroscopia de impedância eletroquímica;
- Investigação do efeito dos ânions e dos cátions na atividade fotoeletroquímica e fotoeletrocatalítica;
- Investigar o efeito do pH na atividade fotoeletroquímica e fotoeletrocatalítica;
- Verificar a sensibilidade do fotoanodo FTO/ BiVO_4 à glicose.

3. Parte Experimental

Nesta seção serão apresentados os materiais e as metodologias utilizadas neste estudo.

3.1 Reagentes e equipamentos

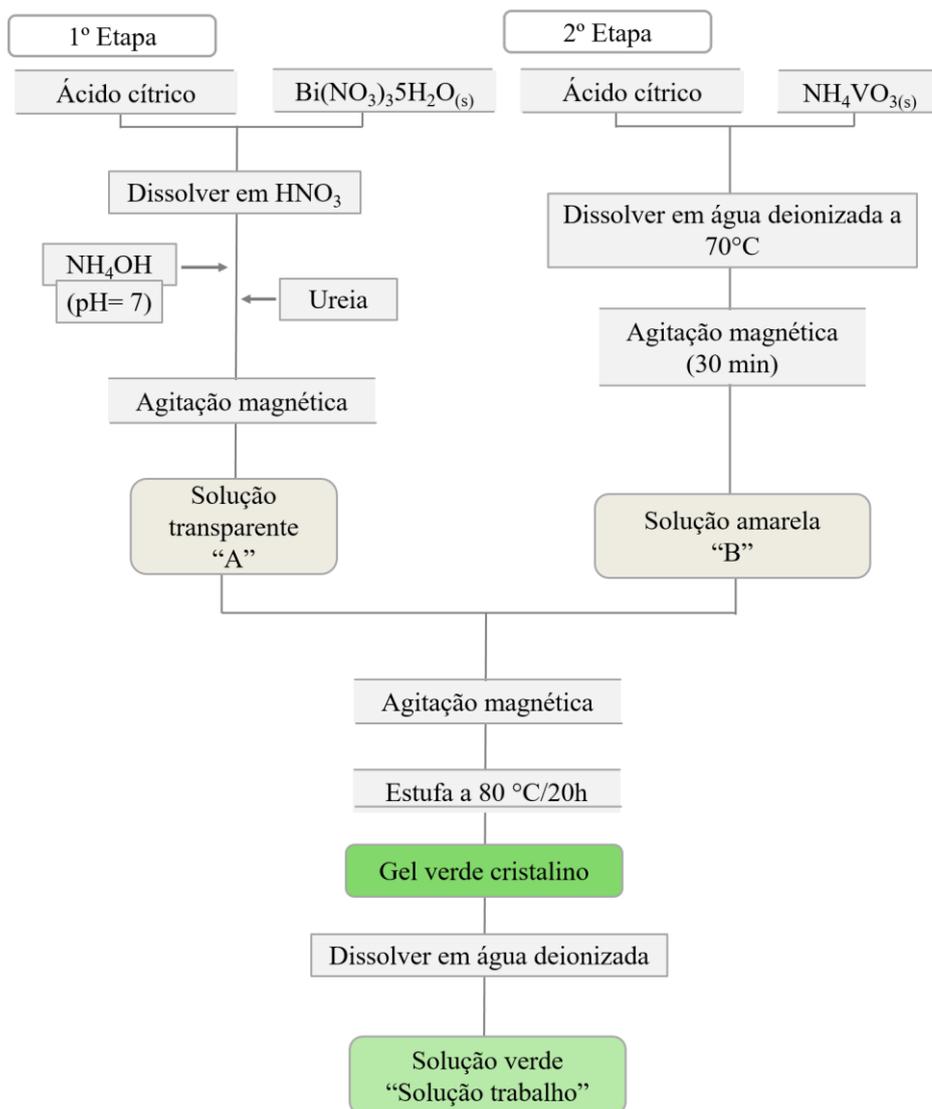
Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico (P.A.) e aplicados sem purificação prévia nos experimentos. Os equipamentos utilizados estão relatados em cada seção a ele pertinente.

3.2. Síntese do semicondutor BiVO₄

A preparação dos filmes de BiVO₄ foi feita de acordo com a Síntese de Combustão em Solução (SCS) baseada no trabalho de Silva (SILVA, 2012). Para a obtenção dos filmes finos foi empregado o processo de deposição via molhamento ou *dip-coating*. A síntese do BiVO₄ foi dividida em três etapas. Na primeira etapa, foram dissolvidos 0,48 g de ácido cítrico e 1,21 g de nitrato de bismuto em 50 mL de solução de ácido nítrico a 1,5 mol L⁻¹, após adicionou-se hidróxido de amônio concentrado para ajustar o pH da solução a 7. Após esse processo, adicionou-se 1 g de ureia sob agitação sendo esta chamada solução 1. Noutro recipiente 0,50 g de ácido cítrico e 0,30 g de metavanadato de amônio foram dissolvidos em 50 mL de água deionizada a 70°C sob agitação magnética por 30 minutos sendo obtida a solução 2. Na terceira etapa, misturou-se as soluções 1 e 2, posteriormente mantidas numa estufa a 80 °C num período de 20 horas obtendo um gel verde escuro.

Um fluxograma da síntese é ilustrado na Figura 7.

Figura 7: Fluxograma da síntese do BiVO_4 pelo método SCS.



3.3. Obtenção do filme de BiVO_4

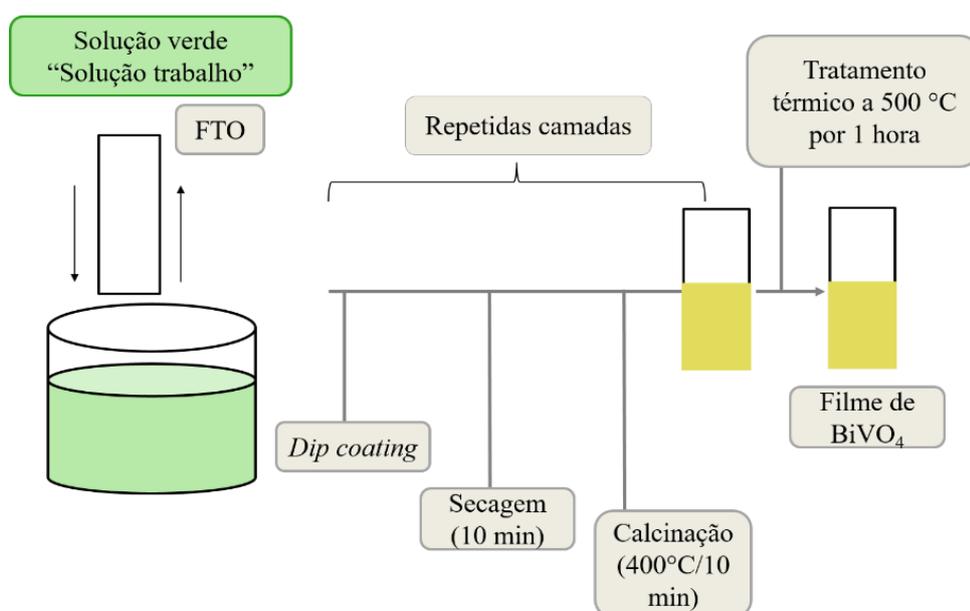
Para a obtenção do filme, o gel verde foi diluído em 50 mL de água deionizada sendo chamada solução de “trabalho”. A técnica de *dip-coating* foi aplicada nesta solução para a sobreposição de diferentes camadas depositadas em substrato condutor FTO previamente lavado.

As lâminas do substrato condutor de óxido de estanho dopado com flúor (FTO) foram lavados segundo descrito no trabalho de Rosa (ROSA, 2014). Imersas em solução de água, hidróxido de amônio e peróxido de hidrogênio (30%) na proporção 6:1:1, as lâminas foram mantidas assim por 15 minutos. Após esse tratamento, foram sonificadas por 5 minutos em

solução de acetona (10% v/v), lavadas exaustivamente com álcool isopropílico e água deionizada e posteriormente secas ao ar. Após a formação dos filmes de BiVO_4 , a sua área ativa foi delimitada em 1 cm^2 com fita de parafilme, cuidadosamente aferida por paquímetro.

A cada mergulho, foi dado o tempo de secagem ao ar de 10 minutos e depois o tempo de calcinação em mufla de 10 minutos a uma temperatura de $400 \text{ }^\circ\text{C}$ para fixação de cada camada. No final da deposição de 10 camadas, o filme recebeu tratamento térmico de $500 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora de calcinação, como ilustrado na Figura 7. Utilizou-se esse número de camadas para as análises de caracterização e estudo fotoeletroquímico e as temperaturas de calcinação de $400 \text{ }^\circ\text{C}$ e $500 \text{ }^\circ\text{C}$ para garantir a formação da fase monoclínica, como já foi investigado por Silva e colaboradores (DA SILVA et al., 2012, 2014).

Figura 8: Esquema ilustrando o a técnica "dip-coating" e a formação do filme de BiVO_4 .



3.4. Técnicas de caracterização

3.4.1. Difração de raios X (DRX)

A caracterização por Difração de Raios X teve-se por finalidade obter informações sobre a cristalinidade e formação da fase monoclínica do material estudado.

As medidas foram realizadas nas formas de pó e de filme fino depositado em FTO em um difratômetro de Raios-X da marca Shimadzu, modelo XRD-6000, utilizando uma fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$), com a varredura feita num ângulo entre 10° e 80° (2θ). Para identificação da fase do BiVO_4 utilizou-se o *software Search Match* que disponibiliza o próprio banco de dados PDF (*Powder Diffraction Files*).

O equipamento está situado no Laboratório de Difração de Raios-X, na FCT-UNESP, sob a responsabilidade do Prof. Dr. Silvio Rainho Teixeira.

3.4.2. Análise térmica diferencial e termogravimetria (TG-DTA)

As medidas por análise térmica (TG-DTA) foram realizadas com o objetivo de acompanhar a variação da massa de acordo com a temperatura na amostra, partindo do pó já calcinado a 500°C durante 1 hora, com o intuito de não encontrar transição de fase considerando a amostra já na fase monoclinica.

Para determinar a temperatura da transição da fase, o material foi submetido à rampa de aquecimento com velocidade controlada em $10^\circ\text{C min}^{-1}$, em atmosfera de ar em um cadinho de alumina com sua massa pré-definida.

As análises de TG-DTA foram realizadas num equipamento da TA Instruments, modelo SDTQ600 e se encontra no Laboratório de Difração de Raios X na FCT-UNESP sob a coordenação do Prof. Dr. Silvio Rainho Teixeira.

3.4.3. Espectroscopia na Região do Ultravioleta-Visível –UV-Vis

A espectroscopia UV-Vis, possibilita a avaliação da absorção óptica do material semicondutor BiVO_4 , em diferentes níveis energéticos, relacionando assim a borda fundamental de absorção com a energia de *band gap* do mesmo. A relação da energia do fóton incidente ($h\nu$) com a absorbância do material é dada pela seguinte equação 1 (BUTLER, 1977).

$$\alpha h\nu = A (h\nu - E_g)^{n/2} \quad (1)$$

Onde A é uma constante de proporcionalidade, $h\nu$ é a energia do fóton incidente, E_g é a energia do *band gap* e α é o coeficiente de adsorção. Para a estimativa do valor de *band gap*

do vanadato de bismuto, foi assumido que o material apresenta transição direta, sendo então $n=1c$. Assim o *band gap* pode ser estimado a partir dos gráficos de $(\alpha h\nu)^2$ vs. $(h\nu)$ pelo intercepto da tangente com o eixo x (ZHOU et al., 2006). Este experimento foi realizado com um Espectrofotômetro Ultravioleta-Visível (Shimadzu, modelo UV-1650PC, com sistema de interfaceamento para computadores) em comprimentos de onda de 300 a 700 nm, utilizando as lâminas de FTO como branco.

3.4.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

As micrografias dos filmes de BiVO_4 depositados em FTO foram realizadas com o intuito de verificar a formação da sua superfície, morfologia, uniformidade e características estruturais.

As análises de MEV foram realizadas em colaboração com o CDMF (Centro de desenvolvimento de materiais funcionais) junto ao Laboratório interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) na Universidade Federal de São Carlos.

As análises de EDS (*Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy*) foram realizadas no equipamento da marca Carl Zeiss, modelo EVO LS15 do Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica de Varredura (LabMMEV) da FCT- UNESP em Presidente Prudente. As amostras foram cortadas e coladas com fita de grafite nos porta amostras (*stubs*) metalizadas com ouro.

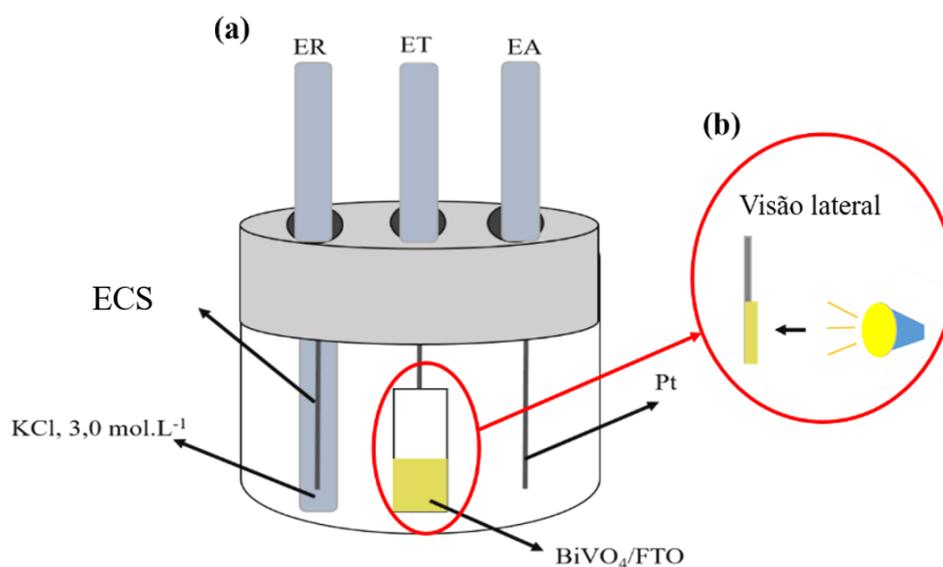
3.4.5. Caracterização eletroquímica e fotoeletroquímica

O estudo das propriedades eletroquímica e fotoeletroquímica foram realizadas pelas técnicas de voltametria cíclica, linear e cronoamperometria com o intuito de analisar a estabilidade da corrente fotogerada num determinado tempo, avaliando o perfil de decaimento da fotocorrente em um potencial fixo.

Usou-se uma célula eletroquímica de vidro com 3 eletrodos, sendo o filme FTO/ BiVO_4 , o eletrodo de trabalho (ET), Eletrodo de Calomelano Saturado- ECS (ER) como eletrodo de referência e um fio de platina como eletrodo auxiliar (EA), conectados a um potenciostato/galvanostato μ AutoLab type III.

A fonte de luz visível, para as medidas fotoeletroquímicas, foi uma lâmpada dicróica da AVANT de potência de 6 W posicionada a 25 cm da cela para excitação do óxido, com pulsos de luz de 5 segundos.

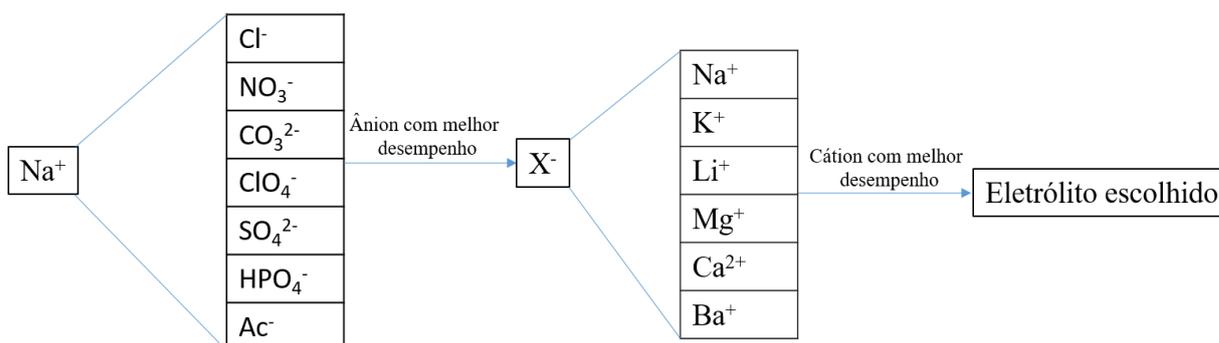
Figura 9: (a) Ilustração da célula eletroquímica utilizando como eletrodo de trabalho (ET) o FTO/BiVO₄ visto frontalmente, o eletrodo de referência de calomelano saturado (ER) e o eletrodo de fio de platina como auxiliar (EA). (b) Eletrodo de trabalho numa visão lateral, demonstrando a direção da luz incidida para excitação do óxido.



3.4.5.1. Estudo do efeito dos ânions e cátions no comportamento fotoeletroquímico do FTO/BiVO₄

A técnica de voltametria linear foi realizada na presença de diferentes eletrólitos de suporte a 0,1 mol L⁻¹ a fim de estudar a influência de ânions e cátions no comportamento do filme de BiVO₄. Fixou-se o cátion, no caso o Na⁺, e variou-se os ânions com isso avaliou-se o melhor eletrólito. Posteriormente fixou-se o melhor ânion avaliado e então estudou-se o efeito do cátion. As espécies iônicas averiguadas estão listadas na Figura 9.

Figura 10: Esquema da investigação das espécies iônicas.



3.4.5.2. Estudo do efeito do pH no comportamento fotoeletroquímico do FTO/BiVO₄

Escolhidos os melhores eletrólitos no item 3.4.5.1, variou-se o pH, de 4 a 13 (além de não ter boa atividade em meio ácido, em valores de $\text{pH} < 2$ o BiVO_4 torna-se solúvel), da solução eletrolítica utilizando NaOH e HCl concentrado para minimizar a variação da concentração do eletrólito na solução. Usou-se o pHmetro da Metrohm para verificar e acompanhar o pH de cada medida.

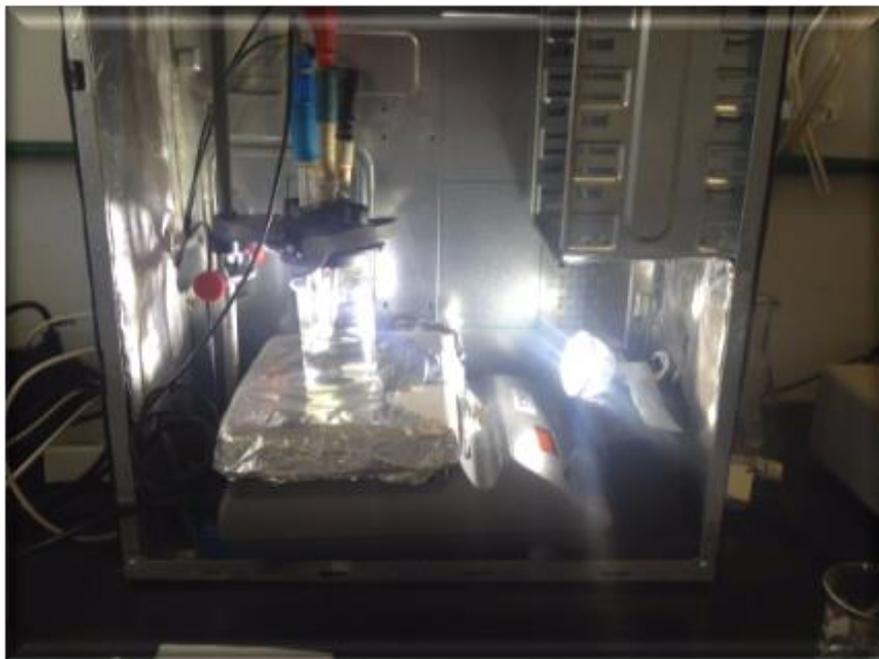
3.4.5.3. Caracterização por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) ou também chamada espectroscopia de impedância (EI) é uma técnica que pode ser usada para caracterização de propriedades elétricas de materiais em duas vertentes: parâmetros relacionados ao material em si, como condutividade, mobilidade e concentração das cargas; e parâmetros relacionados à processos na interface entre o material e o eletrodo (BARSOUKOV; MACDONALD, 2005). Nos materiais semicondutores, pode-se obter informações de processos de recombinação de cargas geradas através das medidas de impedância.

Essa técnica consiste essencialmente em determinar a impedância de um sistema. Impedância (Z) é qualquer dificuldade que uma corrente elétrica ou potencial elétrico, variável no tempo (em frequência f), encontra ao passar por um certo circuito elétrico, seja essa dificuldade dada por um tipo de resistência ou reatância (capacitiva ou indutiva). O sistema eletroquímico é adaptado como um conjunto formado pelo arranjo entre capacitor, resistor ou indutor e a variação de seu comportamento em função da variação da frequência

(BISQUERT; FABREGAT-SANTIAGO, 2010; LASIA, 1999; ORAZEM; TRIBOLLET, 2008).

Figura 11: Gaiola de Faraday utilizada nos experimentos para as medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.



As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizadas utilizando o PalmSens 3 interfaceado com o software PSTrace 5.2 para coleta de dados. Também se utilizou uma gaiola de Faraday, como ilustrado na Figura 11, a fim de criar barreira de isolamento e atenuar as possíveis interferências do campo elétrico externo.

As curvas de Nyquist foram obtidas em uma tensão de $-0,25$ a $1,25$ V vs $\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{sat}}$ com perturbação de amplitude de 10 mV, a frequência entre 5 mHz e 50.000 Hz sob iluminação e no escuro e para excitação do óxido. Os espectros foram ajustados utilizando o *software Eis Analyser 1.0* e o eletrólito utilizado foi o Na_2CO_3 $0,1$ mol L^{-1} para todas as medidas de impedância.

3.4.6. Análise da oxidação da glicose usando o FTO/BiVO₄

Utilizando a técnica de voltametria linear e cronoamperometria, foi avaliado o comportamento eletroquímico e fotoeletroquímico do filme de FTO/BiVO₄ frente a oxidação da glicose, sem incidência de luz e na presença de luz visível.

Primeiramente, foi avaliada a oxidação da glicose através da técnica de voltametria linear em eletrólito suporte Na₂CO₃ 0,1 mol L⁻¹, a um $pH = 13$, na ausência e presença de luz visível utilizando o fotoanodo de BiVO₄. Em seguida, no potencial de oxidação, foi realizada a cronoamperometria na presença de glicose.

4. Resultados e discussão

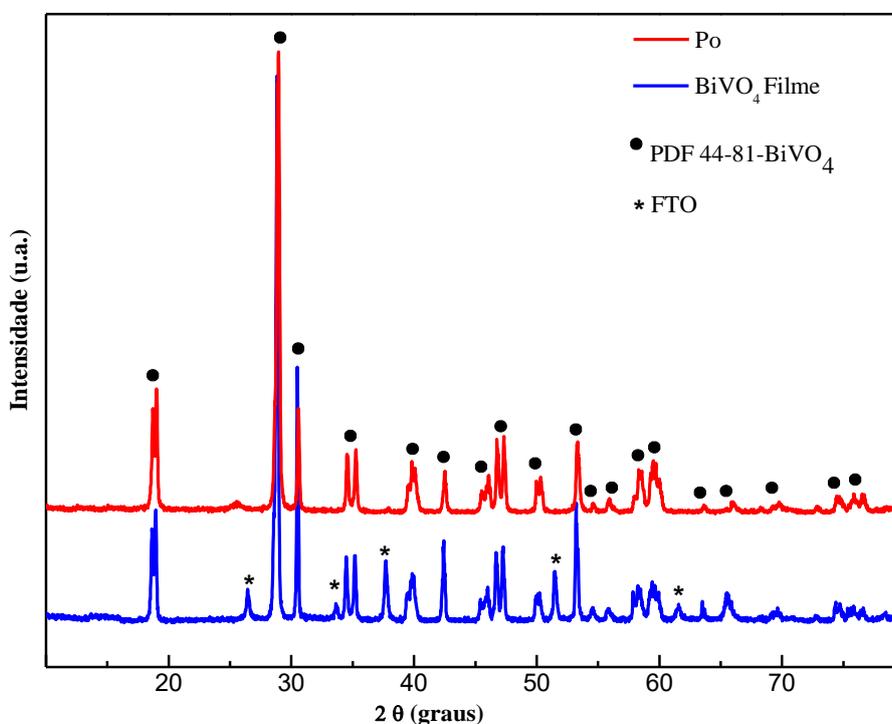
Nesta seção serão apresentados primeiramente os resultados obtidos na caracterização do óxido de BiVO₄ depositado via *dip-coating* em substrato (FTO) e na forma de pó, posteriormente avaliar-se-á a atividade fotoeletrocatalítica do fotoanodo sob influência luminosa e na sua total ausência.

4.1. Caracterização estrutural e morfológica do BiVO₄

4.1.1. Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas obtidos por DRX do pó e do filme com 10 camadas de BiVO₄ depositadas pela técnica de *dip-coating*, submetido à tratamento térmico de 500°C por 1 hora, se encontram na Figura 12.

Figura 12: Difratograma do óxido BiVO_4 na forma de pó (vermelho) e do filme FTO/ BiVO_4 (azul) obtidos após 1 hora de calcinação a 500°C .

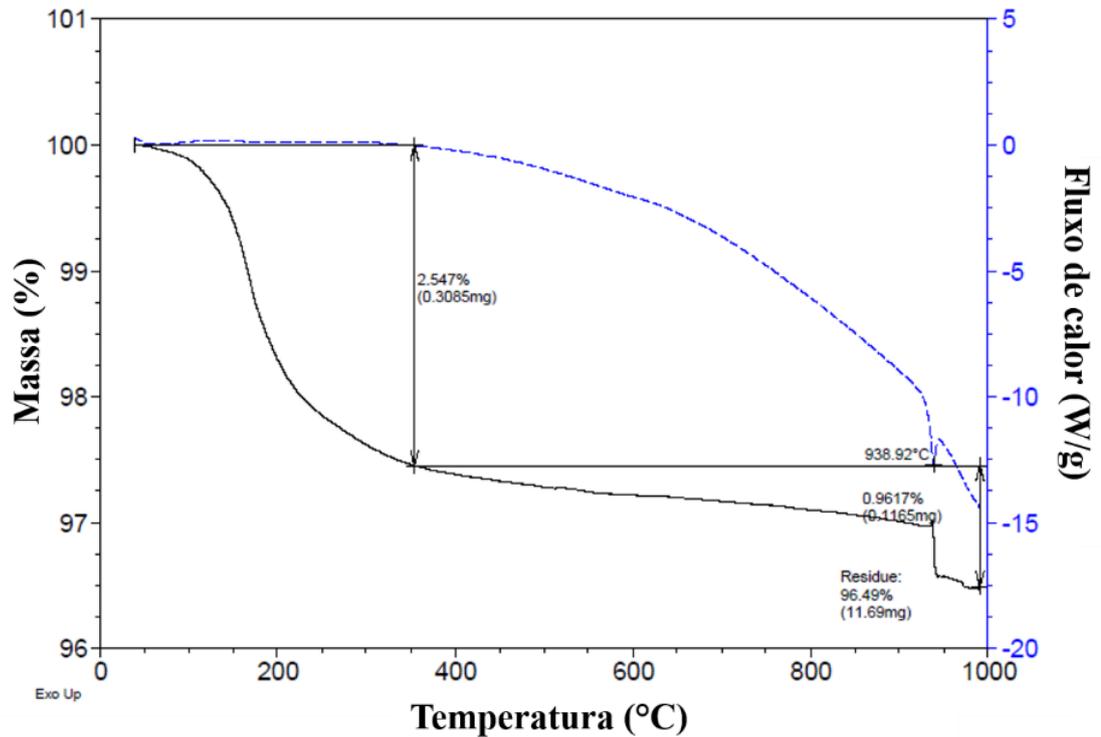


Verifica-se que o material apresenta boa cristalinidade tanto no filme quanto na forma de pó e os principais picos de difração podem ser associados à formação da fase cristalina scheelita monoclinica do BiVO_4 ao comparar com a ficha cristalográfica (PDF- *Powder Diffraction File*: 44-81). De acordo com resultados obtidos na literatura, a formação da fase monoclinica se dá entre 350°C e 400°C através da transição irreversível da forma zircônia tetragonal para scheelita monoclinica da sendo sua cristalinidade aumentada em temperaturas maiores (BHATTACHARYA et al., 1997; LI, et al., 2010).

4.1.2. Análise Térmica Diferencial - Termogravimetria (TG-DTA)

As medidas por análise térmica e termogravimetria foram realizadas com o objetivo de acompanhar o comportamento térmico amostra, partindo do óxido na forma de pó já calcinado. Os resultados obtidos estão ilustrados na Figura 13.

Figura 13: Termograma (linha preta) e curva DTA (linha pontilhada) do óxido BiVO_4 na forma de pó obtidos após 1 hora de calcinação a 500°C .



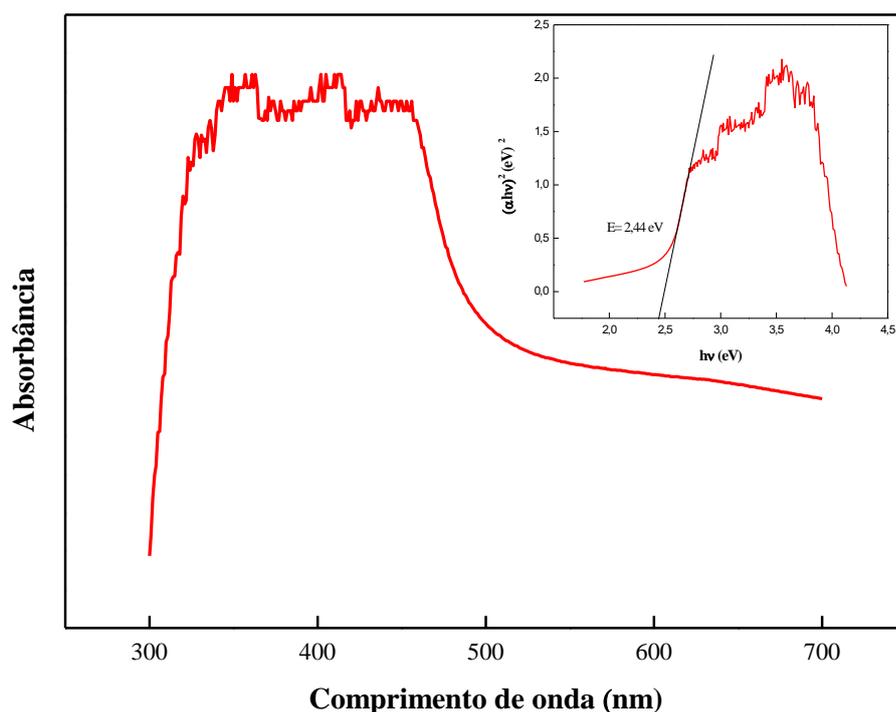
Verifica-se que a perda de massa acontece em duas etapas. A primeira é compreendida entre a temperatura ambiente até 350°C com perda de 2,547% de massa atribuída à água adsorvida, não havendo perda significativa até 930°C . A segunda perda de massa equivalente a 0,9617% está relacionada ao ponto de fusão do material em 940°C em concordância com a literatura (TOULBOUL e VACHON, 1988).

Portanto, esse estudo mostra que não houve formação de outra fase na amostra avaliada entre 200°C e 400°C , evidenciando que a forma monoclinica é predominante e irreversível até a temperatura estudada.

4.1.3. Espectroscopia de absorção na Região do Ultravioleta-Visível –UV-Vis

A Figura 14 apresenta o espectro de absorbância do filme de BiVO_4 depositado em FTO. A relação entre a energia do fóton incidente ($h\nu$) e a absorbância pode ser descrita pela Equação 1, citada na seção experimental (BUTLER, 1977).

Figura 14: Espectros de absorção na região do UV-Vis do FTO/ BiVO_4 . Inset: Curva de $(\alpha h\nu)^2$ vs $(h\nu)$.

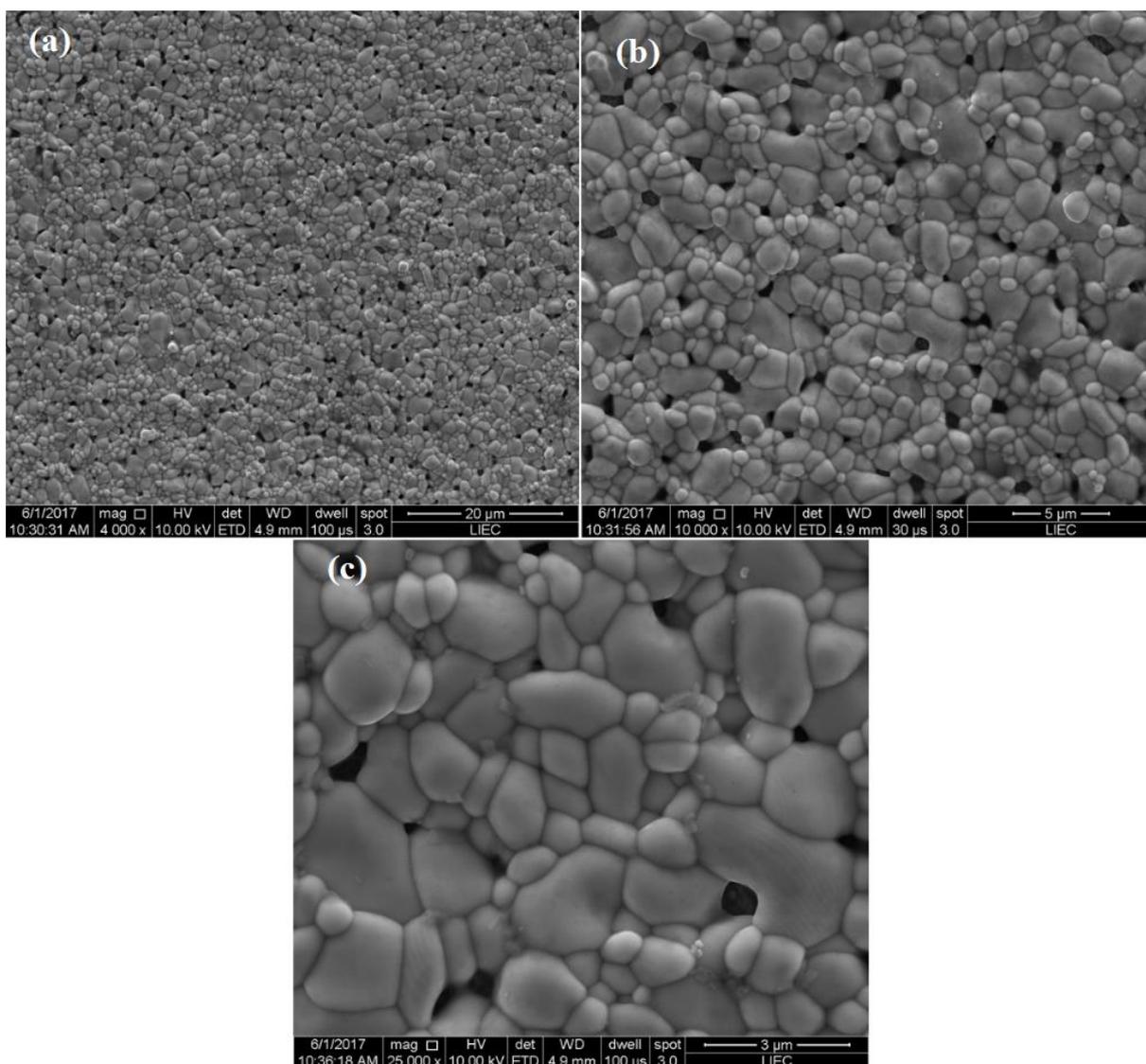


O gráfico inserido na Figura 14 mostra que o valor de *band gap* é de aproximadamente 2,44 eV que está de acordo com alguns trabalhos já publicados (CAO et al., 2013; HERNÁNDEZ et al., 2015; SHAN et al., 2017). Ressaltando que o uso do FTO como substrato não interfere nas medidas de absorbância, pois o mesmo absorve somente na região do ultravioleta, e como o BiVO_4 absorve na região do visível, essa caracterização pode ser realizada de forma despreocupante.

4.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

A Figura 15 apresenta a imagem de MEV para o eletrodo de FTO/BiVO₄ (com filme de 10 camadas de BiVO₄ depositadas em substrato condutor -FTO) em diferentes ampliações.

Figura 15: Imagens de MEV da superfície do eletrodo FTO/BiVO₄ em diferentes ampliações. (a) 4000 vezes; (b) 10000 vezes; (c) 25000 vezes.



Pode-se observar que a formação do filme apresentou certa uniformidade ao longo de toda superfície analisada, com partículas de diferentes estruturas e formatos, porém bem distribuídas. Os formatos dos grãos, como microsferas e “tipo amendoim”, estão de acordo

com estudos feitos sobre o controle da morfologia na síntese de BiVO_4 (DONG et al., 2014; LU et al., 2015; MA et al., 2015; YANG et al., 2009). De acordo com a literatura, vários fatores interferem na morfologia da partícula, como as condições reacionais, tipo de síntese e o pH, que segundo Dong, em um de seus trabalhos, estudou o efeito do pH na morfologia do BiVO_4 sem os chamados “direcionadores de estrutura” evidenciando que existe forte influência deste fator (DONG et al., 2014). O conjunto de fatores, como o uso da Síntese em Solução em Combustão, a não utilização de direcionadores de estrutura e o $\text{pH} = 7$ podem ter sido decisivos para a formação da morfologia mista obtida.

Os eletrodos foram cortados transversalmente a fim de analisar a espessura e o perfil do filme de BiVO_4 formado ilustradas na Figura 16. As imagens mostram que houve certa homogeneidade na espessura do filme observado, sendo possível estimar o valor de acordo com as setas verticais em verde demonstradas na micrografia. Em (i) tem-se a área demarcada para aumento e detalhamento das camadas do eletrodo de FTO/ BiVO_4 , ilustrada na Figura 17.

Figura 16: Imagens de MEV do perfil superficial do eletrodo FTO/ BiVO_4 em diferentes ampliações. (a) 5000 vezes; (b) 20 000 vezes.

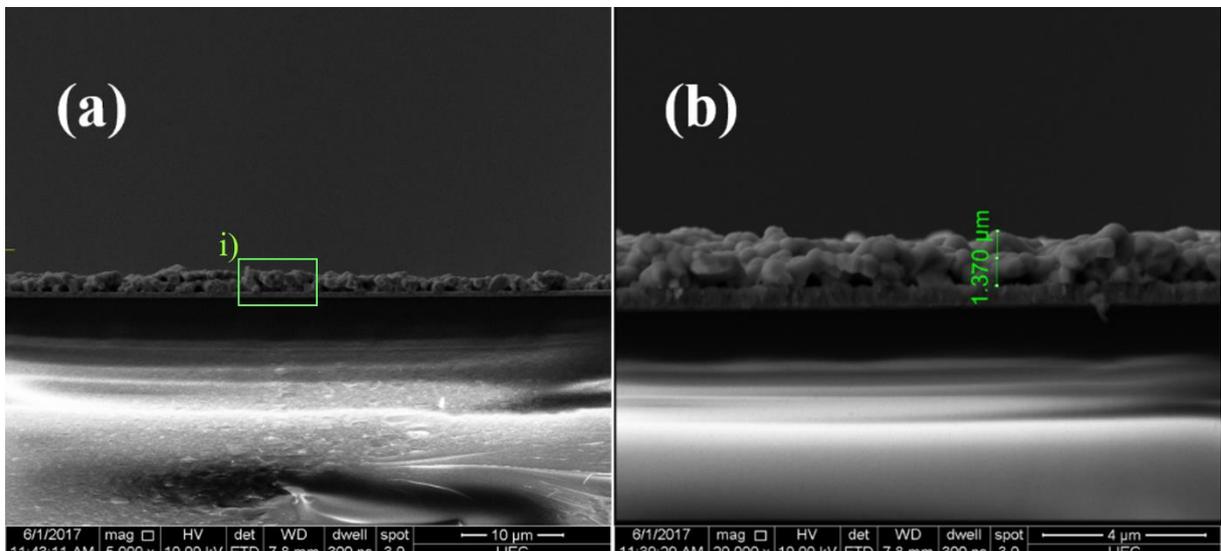
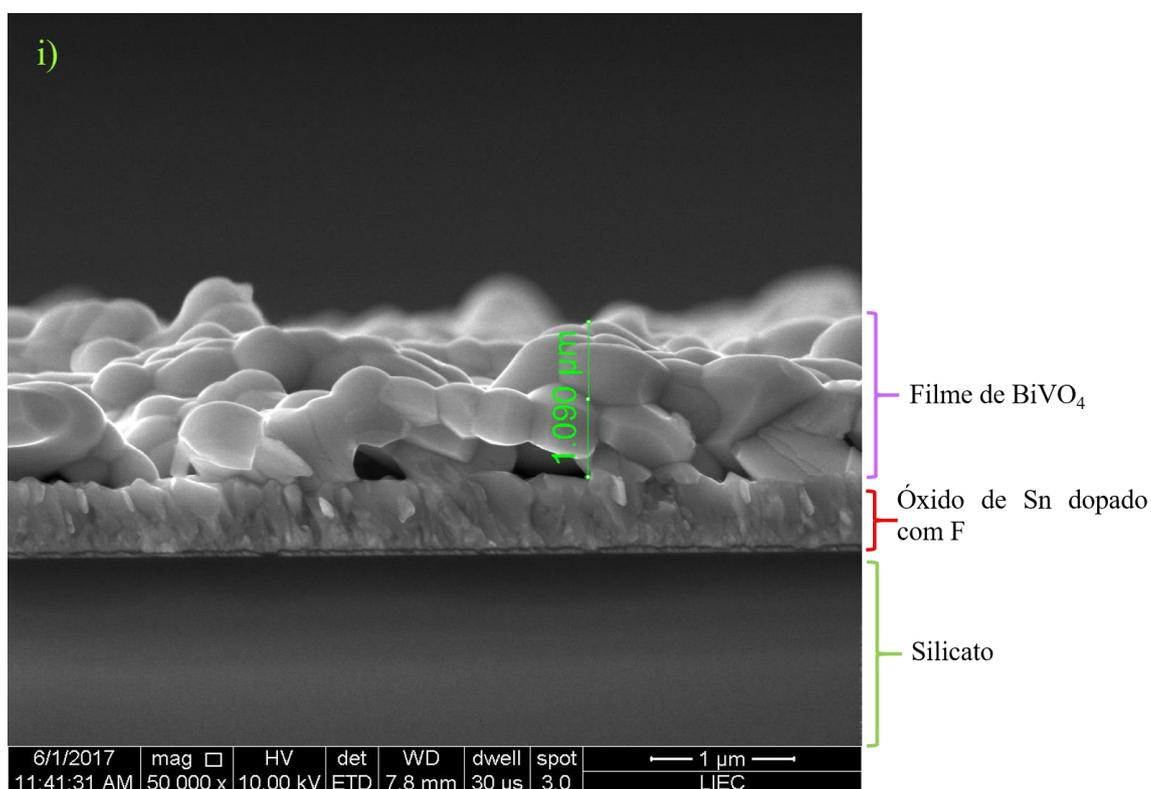


Figura 17: Detalhe da área (i) demarcada indicando a formação do filme sobre o substrato FTO, ampliada 50 000 vezes.



Foram escolhidos cinco pontos em diferentes regiões do filme, segundo indicado na Figura 18, para mapeamento químico via Espectroscopia de Energia Dispersiva.

A Figura 19 mostra picos de maior intensidade referente às espécies de Bi e V e O (devido à forma VO_4^{3+}) indicando a existência dos átomos esperados (Bi, V e O) em todos os pontos analisados, e de menor intensidade ao Si, Sn e F ocasionado pelo uso do substrato FTO usado na formação do fotoanodo, além da presença dos átomos de carbono e de ouro, referente à fita de grafite usada para a fixação da amostra no porta-amostras (*Stub*) e a sua metalização.

Figura 18: Imagem de MEV utilizada para análise dos pontos de 1 a 5 nos espectros de EDS.

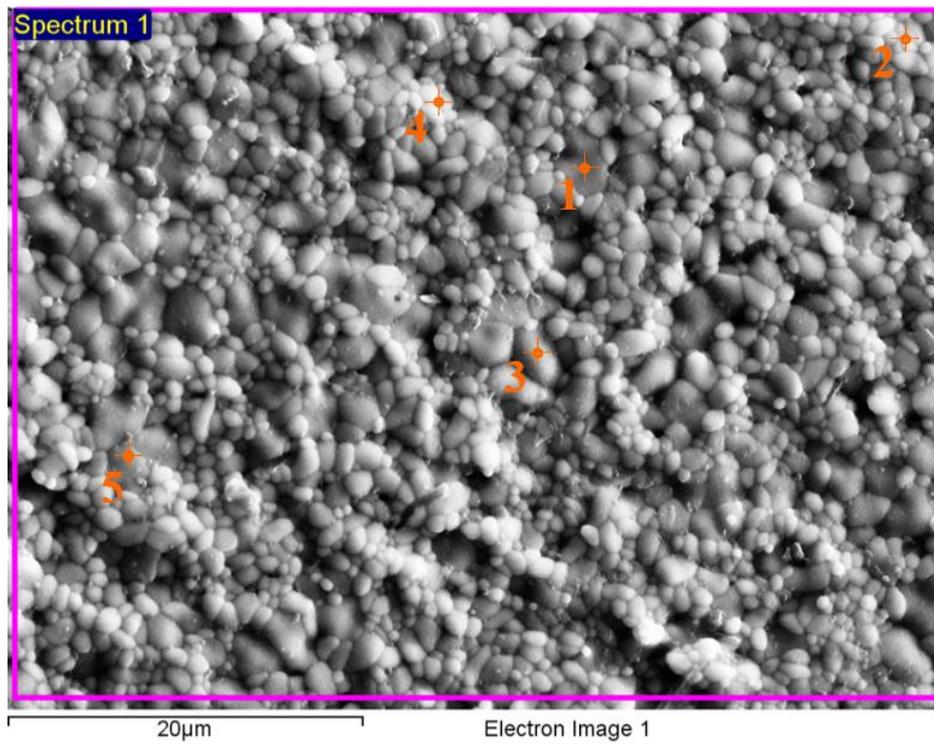
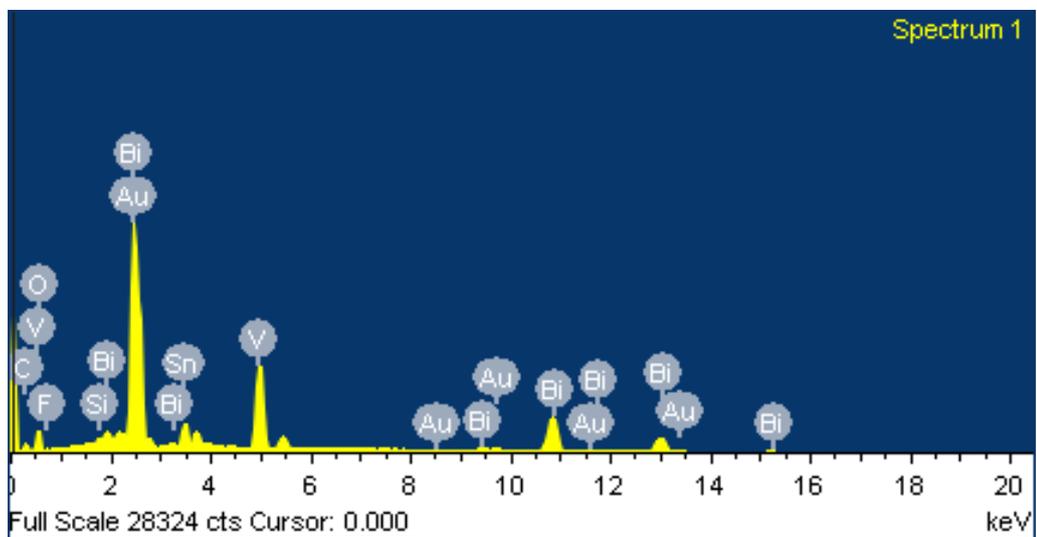


Figura 19: Espectros de EDS dos pontos escolhidos.



Visando ter um valor médio de cada elemento presente na amostra estudada, a descrição dos percentuais relativos estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1: Descrição dos valores percentuais médios das massas e dos átomos contidos na amostra.

Elemento	Massa (%)	At/At %
Bi	42,46	6.53
O	25,61	51.43
V	10,59	6.68
C	10,55	28,21
Sn	7,66	2.07
F	2,71	4,59
Si	0,42	0,48

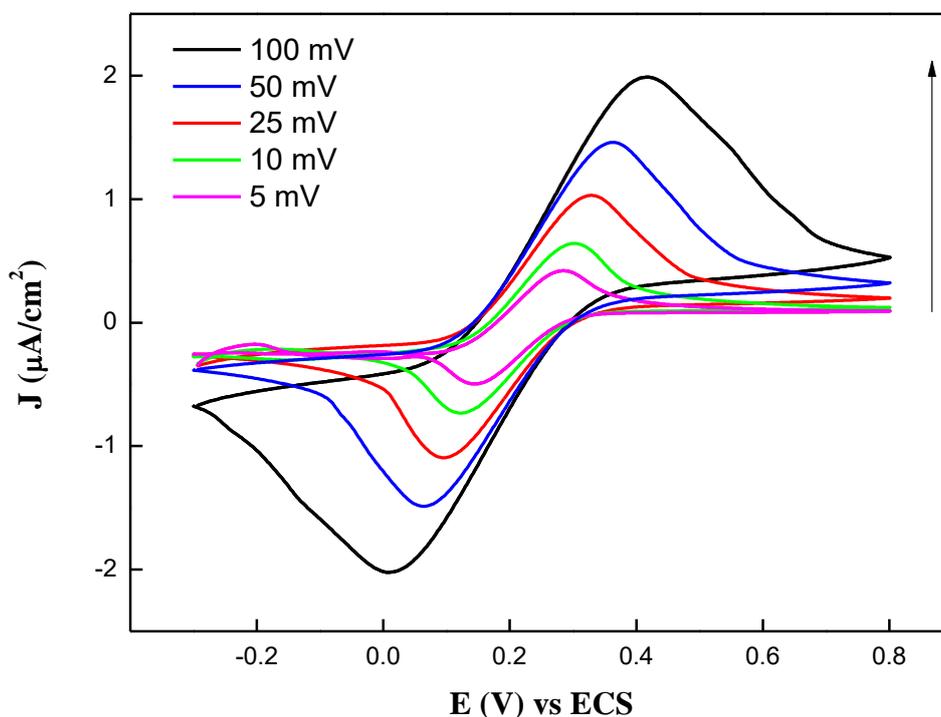
4.2. Estudo eletroquímico e fotoeletroquímico

Os resultados apresentados nesta seção referem-se ao estudo do comportamento do fotoanodo de BiVO_4 na ausência de luz visível e na sua presença em diferentes eletrólitos, listados na Figura 8 na seção anterior, e em diferentes pH, de 3 a 13. A Figura 20 ilustra o voltamograma cíclico do fotoanodo FTO/ BiVO_4 em solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl , com velocidade de varredura variando de 5 a $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

Os voltamogramas cíclicos mostram um processo anódico em aproximadamente $0,42 \text{ V}$ referente à oxidação do par redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ e a redução do par $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ em torno de 0 V na varredura catódica, mostrando que o processo é irreversível indicando que o filme de BiVO_4 possui propriedades ôhmicas, isto é, alta resistividade elétrica.

Observando que para potenciais mais negativos não ocorre reação, as varreduras foram estendidas para potenciais mais positivos. Nas análises de fotocorrente, utilizou-se somente a técnica de voltametria linear, considerando somente as varreduras anódicas, a fim de facilitar a visualização do perfil da fotocorrente, pois quando o potencial é menor a corrente fotogerada também é reduzida o que é um comportamento típico de semicondutor tipo-n.

Figura 20: Voltamograma cíclico do fotoanodo de BiVO₄ em solução de 0,1 mol L⁻¹ de K₄Fe(CN)₆, com velocidade de varredura variando de 5 a 100 mV.s⁻¹.



A Figura 21 apresenta o gráfico do logaritmo da densidade de corrente em função do logaritmo da velocidade de varredura, obtido através da correlação linear dos valores das correntes anódica e catódica dos voltamogramas cíclicos contidos na Figura 20.

Nota-se dependência linear de logaritmo da densidade de corrente em função do logaritmo da velocidade de varredura, apresentando coeficiente angular igual a 0,518. Valores de coeficiente angular próximos a 0,5 indicam que o processo de transferência eletrônica que ocorre na superfície do óxido é controlado difusionalmente (BARD; FAULKNER, 2010).

É possível observar o efeito da velocidade de varredura no comportamento eletroquímico do fotoanodo de FTO/BiVO₄ através do gráfico da Figura 22, existindo variação linear entre as correntes de pico anódica e catódica com o aumento da velocidade de varredura. As equações 1 e 2 foram obtidas para os picos catódico e anódico, respectivamente:

$$J \text{ (mA/cm}^2\text{)} = -1,000 \times 10^{-4} - 2,021 \times 10^{-6} (\text{v}^{1/2}\text{mVs}^{-1})^{1/2} \quad R = 0,997 \quad (1)$$

$$J \text{ (mA/cm}^2\text{)} = -1,941 \times 10^{-4} + 2,021 \times 10^{-4} (\text{v}^{1/2}\text{mVs}^{-1})^{1/2} \quad R = 0,997 \quad (2)$$

Figura 21: Estudo do comportamento do processo de transferência eletrônica do tipo difusional através do gráfico do logaritmo da densidade da corrente de pico anódica pelo logaritmo das velocidades de varredura em solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$.

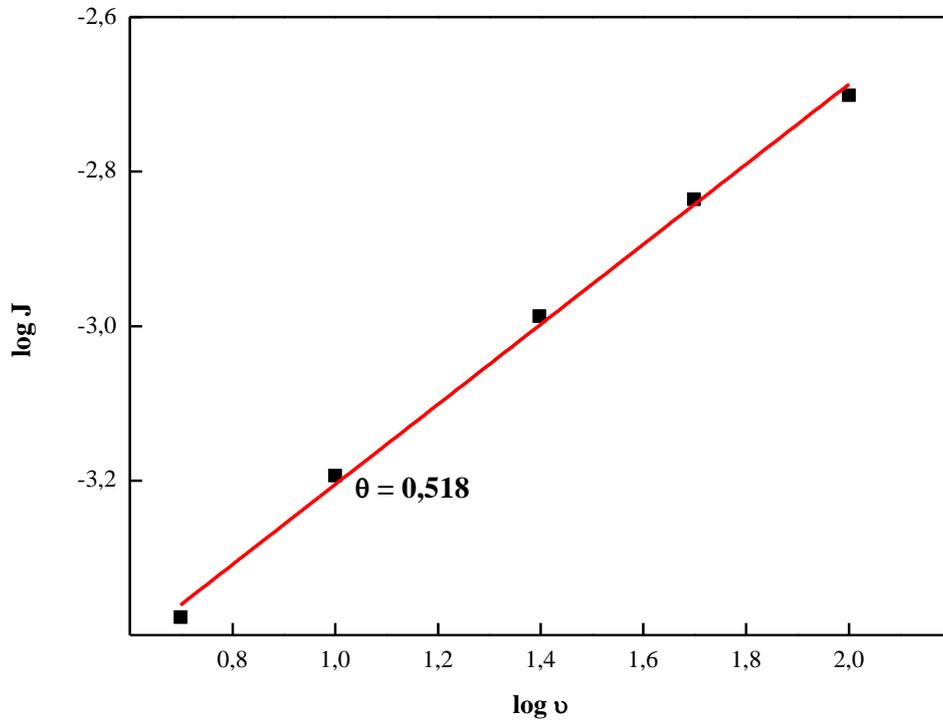
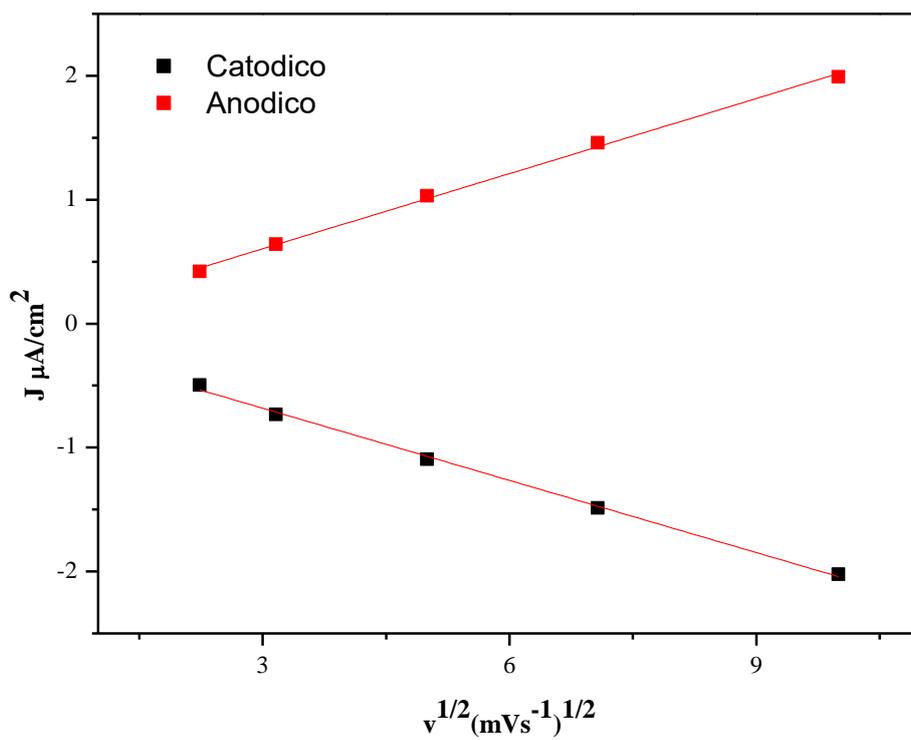
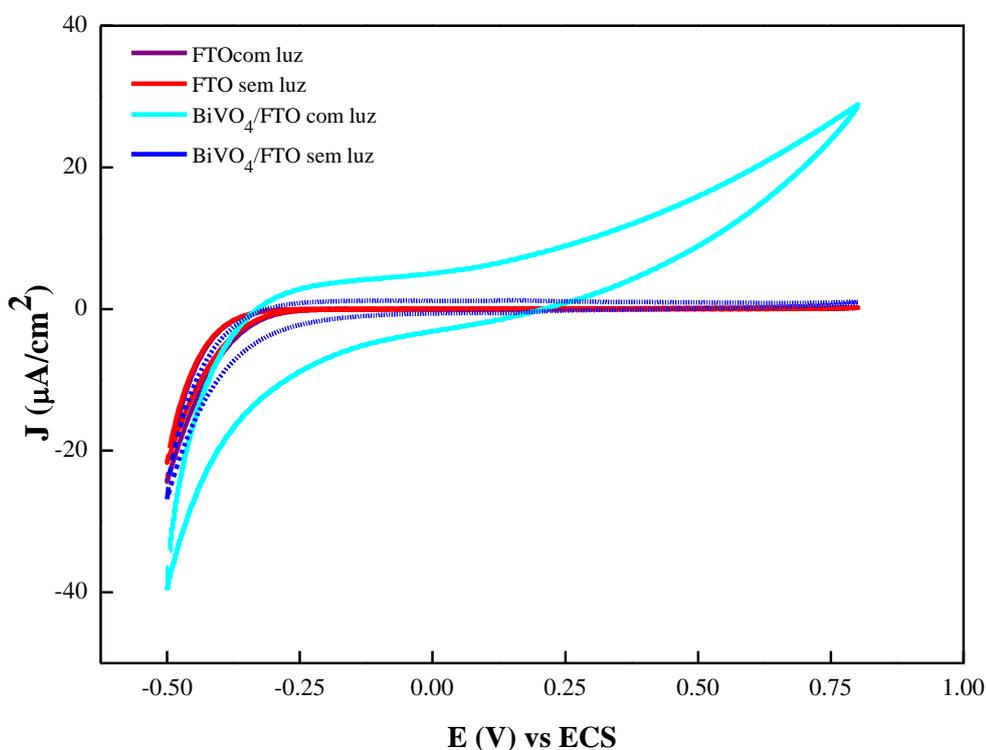


Figura 22: Dependência linear das correntes de picos anódica e catódica com raiz quadrada da velocidade de varredura.



O grande incremento da fotocorrente (J) gerada pelo fotoanodo FTO/BiVO₄ frente ao uso somente do FTO, na presença e na ausência de luz visível em ambos os casos, é mostrado na Figura 23. Observa-se em torno de -0,33 V a corrente anódica começa a aumentar em relação aos perfis do FTO com e sem luz e do filme de BiVO₄ sem luz. O aumento da corrente pode ser à oxidação da molécula de água, visto que nessa solução de KCl essa é a única espécie possível de sofrer esse processo (SAYAMA, et al.,2006).

Figura 23: Voltamograma cíclico do FTO e do FTO/BiVO₄ em 0,1 mol L⁻¹ de KCl, com potencial de -0,6V até 1V e velocidade de varredura de 5 mV no escuro (linhas vermelha e azul) e na presença de luz (linhas ciano e roxa).



4.2.1. Estudo do efeito dos ânions e cátions no comportamento fotoeletroquímico do FTO/BiVO₄

4.2.1.1. Estudo dos ânions

Sabe-se que em solução eletrolítica de Na₂SO₄ o filme de BiVO₄ apresenta melhor eficiência nas propriedades fotoeletroquímicas quando comparado com a solução de KCl, devido à possibilidade de os íons sulfatos serem mais facilmente oxidados na interface do

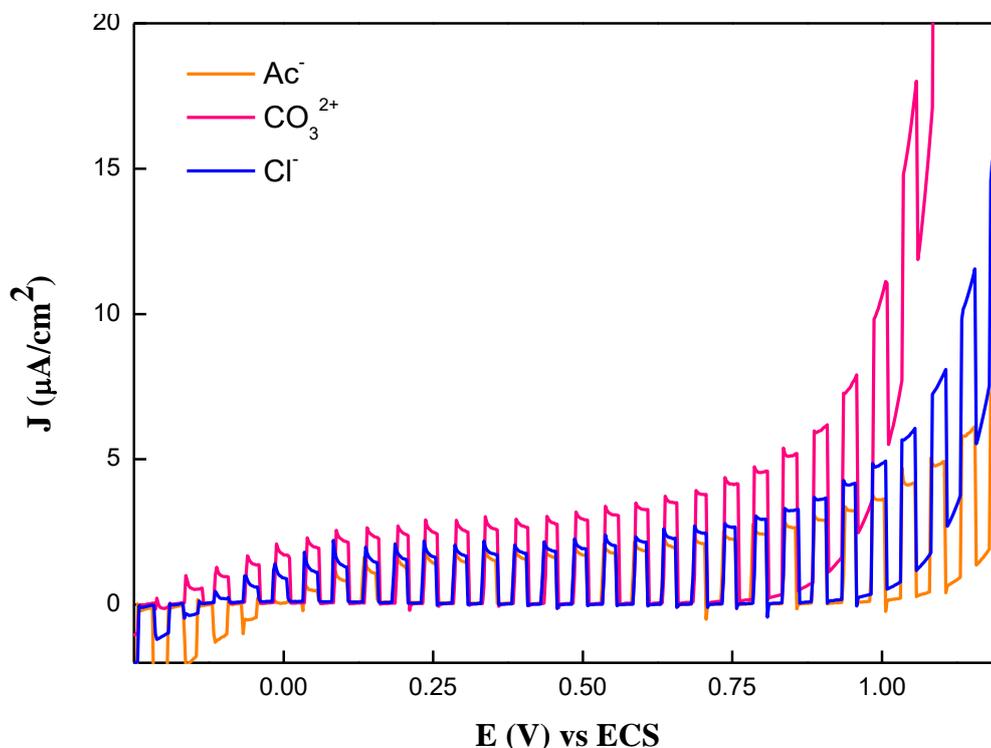
eletrodo/solução do que os íons cloreto contribuindo para maior transferência de carga na interface (SILVA, 2012).

Desta forma, estudou-se o efeito dos eletrólitos (baseando-se primeiramente nos ânions destes) na atividade fotoeletroquímica do filme de BiVO_4 depositado em FTO partindo de um cátion fixo variando-se o ânion, a fim de analisar sua influência na geração da fotocorrente.

Os ânions estudados foram os íons cloreto (Cl^-), nitrato (NO_3^-), carbonato (CO_3^{2-}), perclorato (ClO_4^-), sulfato (SO_4^{2-}), fosfato dibásico (HPO_4^{2-}) e acetato (Ac^-) de sódio. Escolheu-se o sódio por conveniência e facilidade de se encontrar todos esses eletrólitos, e também como um parâmetro, já que muito se utiliza eletrólitos com o sódio, como o Na_2SO_4 para medidas fotoeletroquímicas.

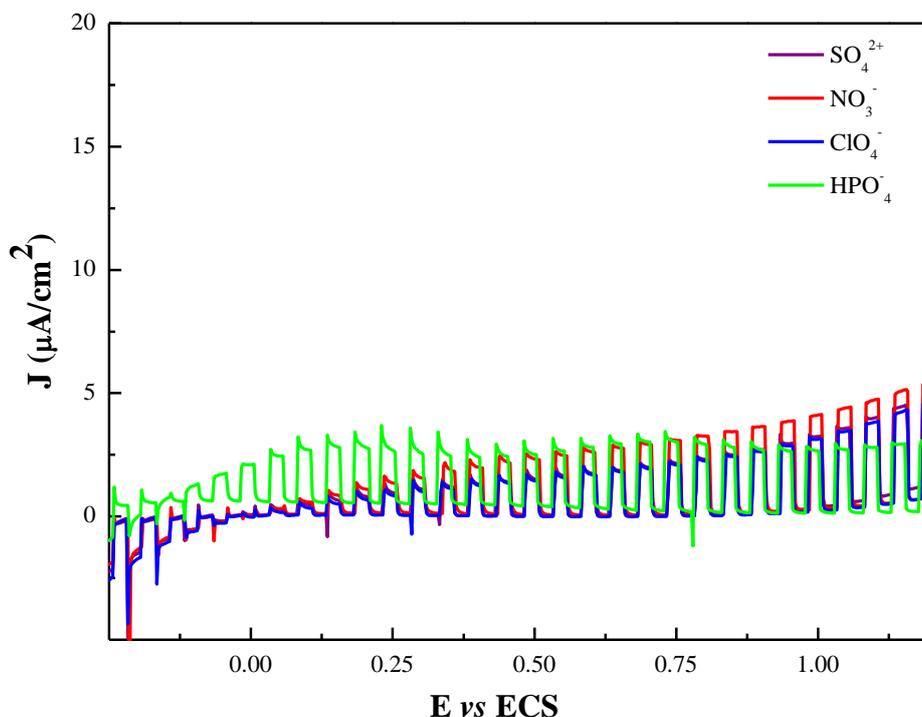
Na Figura 24 é ilustrado o comportamento do filme de BiVO_4 em soluções eletrolíticas de acetato, carbonato e cloreto de sódio. Observou-se que a atividade fotoeletroquímica foi maior em carbonato de sódio, seguido pelo cloreto de sódio e em acetato de sódio o filme teve menor atividade dentre os três eletrólitos analisados.

Figura 24: Voltametria linear do fotoanodo de BiVO_4 em 0.1 mol L^{-1} de NaAc , Na_2CO_3 e NaCl com potencial de -0.25 até 1.25 V , velocidade de varredura 5 mV s^{-1} sob pulso de luz visível.



Concomitantemente, os voltamogramas obtidos em eletrólitos de sulfato, nitrato, perclorato e fosfato dibásico de sódio foram estudados e estão ilustrados na Figura 25.

Figura 25: Voltametria linear do fotoanodo de BiVO_4 em 0.1 mol L^{-1} Na_2SO_4 , NaNO_3 , NaClO_4 e NaHPO_4 com potencial de -0.25 até 1.25 V , velocidade de varredura 5 mV s^{-1} sob pulso de luz visível.



Foi analisada a fotocorrente gerada no potencial em torno de $0,2 \text{ V}$ e $1,0 \text{ V}$, em cada eletrólito para melhor comparar os valores aproximados. Pelo fato da iluminação ser realizada manualmente, os tempos de pulso não foram realizados nos mesmos potenciais instantaneamente em todas as medidas, por isso os potenciais analisados são em torno desses valores.

Potenciais em torno de $0,2 \text{ V}$ os eletrólitos que proporcionaram melhor atividade fotoeletrocatalítica foram, em ordem decrescente: fosfato dibásico de sódio, carbonato de sódio, acetato de sódio, nitrato de sódio, sulfato de sódio, perclorato de sódio e por último cloreto de sódio. O eletrólito fosfato dibásico de sódio teve maiores valores de fotocorrente nos potenciais entre 0 e $0,3$ e depois na faixa de $0,5$ e $0,75$ com valores muito parecidos à fotocorrente do nitrato de sódio.

Já próximo de $1,0 \text{ V}$, os valores de fotocorrente foram obtidos, em ordem decrescente, pelos seguintes eletrólitos: carbonato de sódio, cloreto de sódio, nitrato de sódio, acetato de

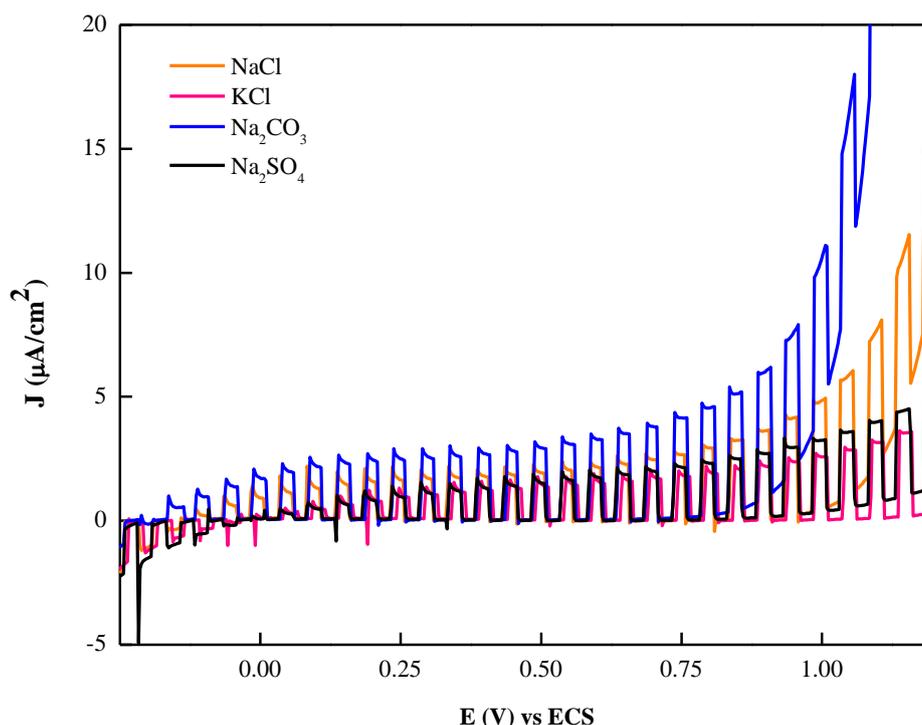
sódio, sulfato de sódio, perclorato de sódio e fosfato dibásico de sódio. A Tabela 2 mostra os valores aproximados das fotocorrentes em potenciais próximos a 0,2V e 1,0 V.

Tabela 2: Valores de fotocorrente gerada pelo filme de BiVO₄ em diferentes ânions a 0,1 mol L⁻¹ nos potenciais de 0,2 e 1,0 V.

E (V) (aprox)	Eletrólitos (0,1mol L ⁻¹)							J (μA/cm ²)
	HPO ₄ ⁻	CO ₃ ²⁻	Ac ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	ClO ₄ ⁻	Cl ⁻	
1,0	2,64	11,11	3,64	4,05	3,24	3,23	4,94	
0,2	3,69	2,91	1,84	1,59	1,39	1,08	0,99	

Os íons sulfato e acetato também se mostraram bastante eficientes quanto à resposta do eletrodo para sistemas eletroquímicos utilizando este óxido, o que está de acordo com a literatura (BERLUNG et al., 2011). Porém não foram os que tiveram maior valor densidade de corrente, como ilustra a Figura 26, onde há o estudo comparativo com outros eletrólitos e pode-se afirmar que, nestas condições, os melhores ânions que propiciaram maiores valores de fotocorrente foram os íons carbonato seguido do cloreto e, por último, nitrato.

Figura 26: Voltamograma linear do fotoanodo de BiVO₄ em 0.1 mol L⁻¹ NaCl, KCl, Na₂CO₃ e Na₂SO₄ com potencial de -0.25 até 1.25 V, velocidade de varredura 5 mV s⁻¹ sob pulso de luz visível.



A fotocorrente observada pode ser atribuída à água, em razão das medidas serem realizadas somente em soluções aquosas desses eletrólitos, a molécula de água pode ter sofrido oxidação frente à geração dos pares elétrons-buraco na banda de valência do BiVO_4 (SAYAMA et al., 2006).

4.2.1.2. Estudo dos cátions

Através das respostas de maior densidade de fotocorrente no uso do eletrodo de FTO/ BiVO_4 , foram escolhidos os ânions cloreto (Cl^-), nitrato (NO_3^-) e o carbonato (CO_3^{2-}) para avaliar o efeito do cátion na atividade.

Estudou-se os cátions Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} para os ânions Cl^- e NO_3^- e, devido à não disponibilidade de todos os reagentes em laboratório, não foi possível o uso de todos os cátions para o íon carbonato (comparou-se com o carbonato de sódio), porém com o estudo dos cloretos e nitratos já foi possível analisar o efeito dos cátions na atividade fotoeletroquímica do fotoanodo. Os eletrólitos utilizados foram na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

O uso dos cátions cálcio, magnésio e bário forneceu fotovoltagens muito parecidas, como mostra a Figura 28, tendo uma discreta elevação na utilização da solução de nitrato de bário a partir de $0,50 \text{ V}$. O nitrato de magnésio apresentou menores valores de corrente enquanto que o nitrato de sódio se mostrou, mais uma vez, vantajoso ao atingir valores de $5,38 \mu\text{A}$ em torno de $1,18 \text{ V}$ (Figura 27) quando comparado ao íon potássio que atingiu valores próximos dos outros cátions analisados.

Figura 27: Voltametria linear do fotoanodo de BiVO_4 em 0.1 mol L^{-1} de NaNO_3 , e KNO_3 com potencial de -0.25 até 1.2 V , velocidade de varredura 5 mV s^{-1} sob pulso de luz visível.

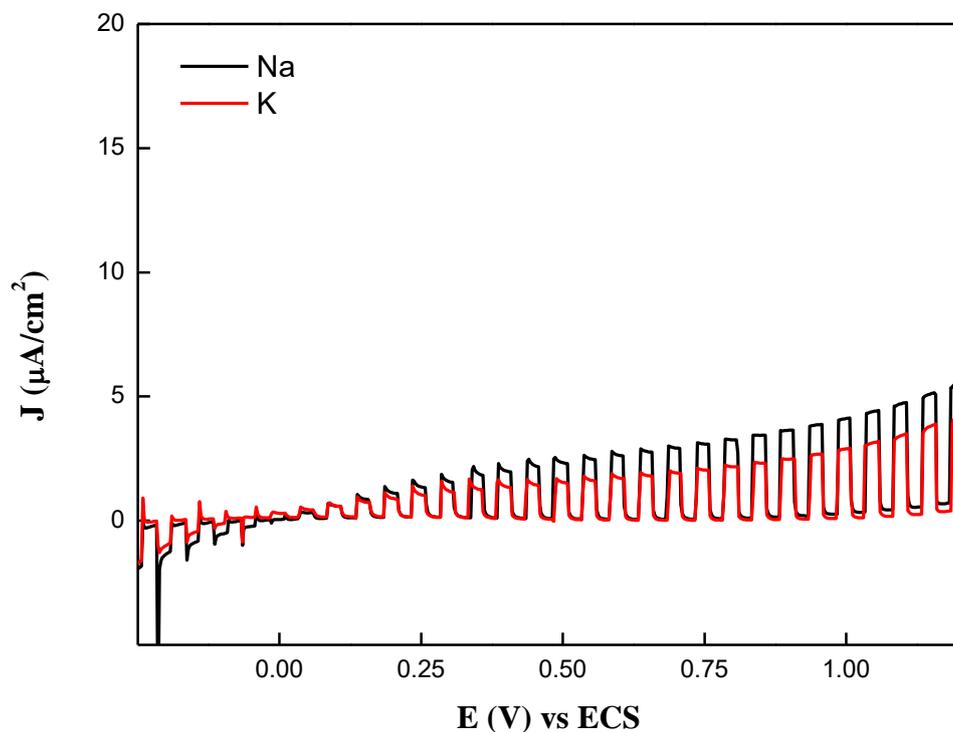
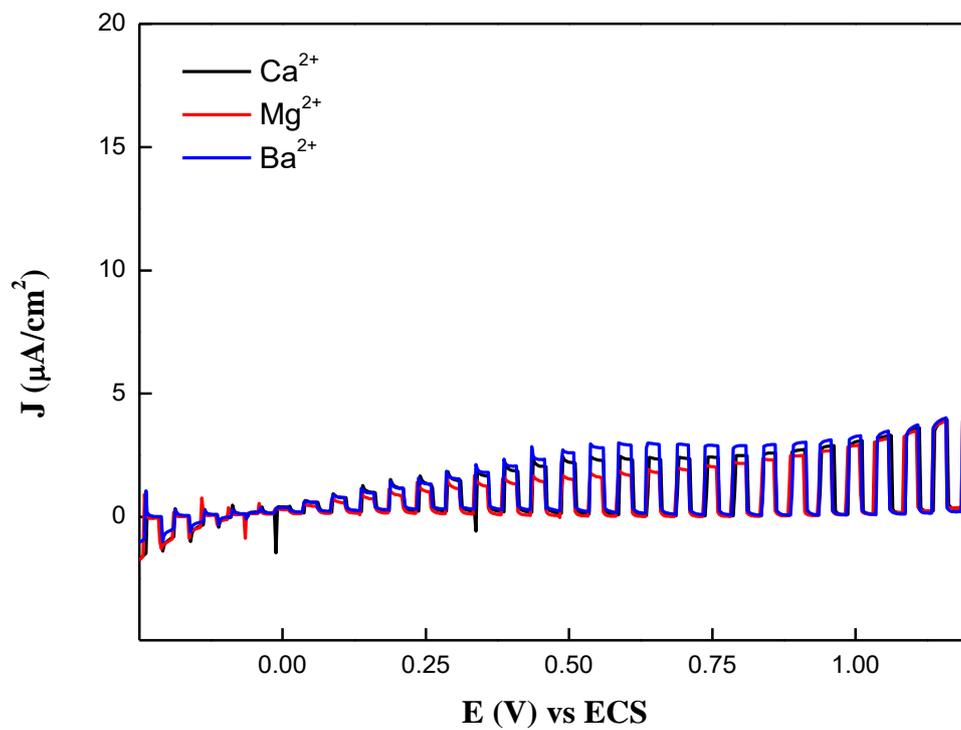


Figura 28: Voltametria linear do fotoanodo de BiVO_4 em 0.1 mol L^{-1} de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ com potencial de -0.25 até 1.2 V , velocidade de varredura 5 mV s^{-1} sob pulso de luz visível.



Para se obter mais informações a respeito da influência dos cátions na atividade fotoeletroquímica do filme de BiVO_4 , foram realizadas as medidas de voltamograma de varredura linear usando como contra íon o cloreto avaliando os mesmos cátions acima.

A Figura 29 ilustra o perfil do cloreto de sódio e cloreto de potássio a concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ sob pulso de luz de 5 segundos, em que o eletrólito cloreto de sódio apresentou maiores valores de potencial em toda a faixa de varredura. Os outros cátions, magnésio, cálcio e bário, ilustrados na Figura 30, tiveram perfis parecidos, com valores de fotocorrentes parecidas, sendo o cálcio o que mais se destacou dentre esses três últimos. A Tabela 3 traz os valores de corrente fotoerada em potenciais próximos de cada eletrólito usado.

Figura 29: Voltametria linear do fotoanodo de BiVO_4 em 0.1 mol L^{-1} NaCl e KCl , com potencial de -0.25 até 1.2 V , velocidade de varredura 5 mV s^{-1} sob pulso de luz visível.

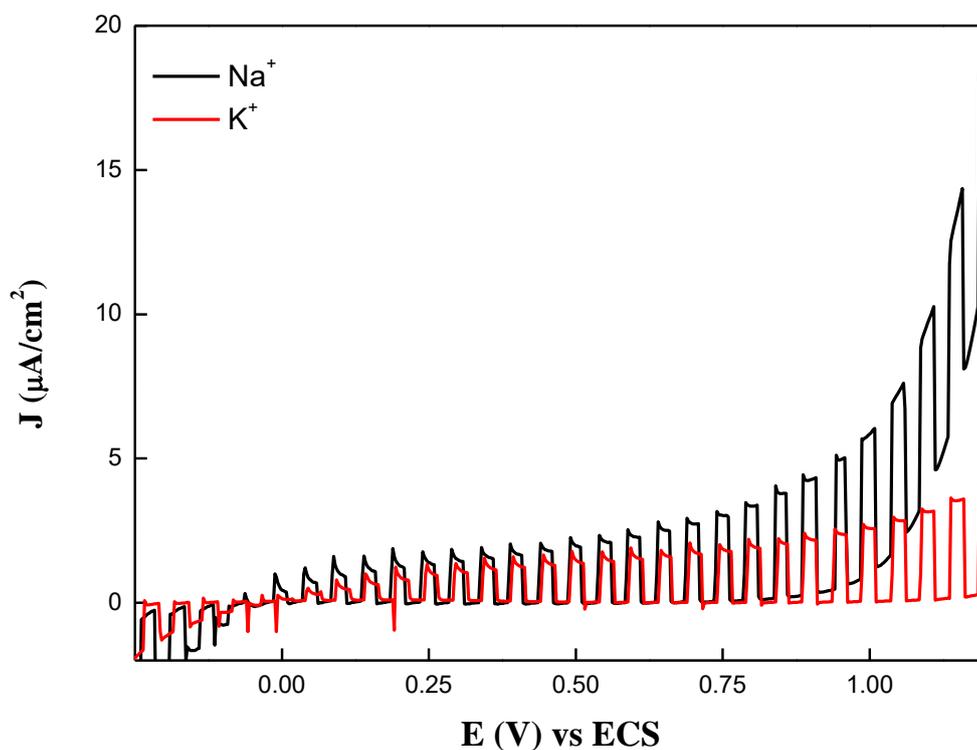


Figura 30: Voltametria linear do fotoanodo de BiVO₄ em 0.1 mol L⁻¹ BaCl₂, MgCl₂ e CaCl₂, com potencial de -0.25 até 1.2 V, velocidade de varredura 5 mV s⁻¹ sob pulso de luz visível.

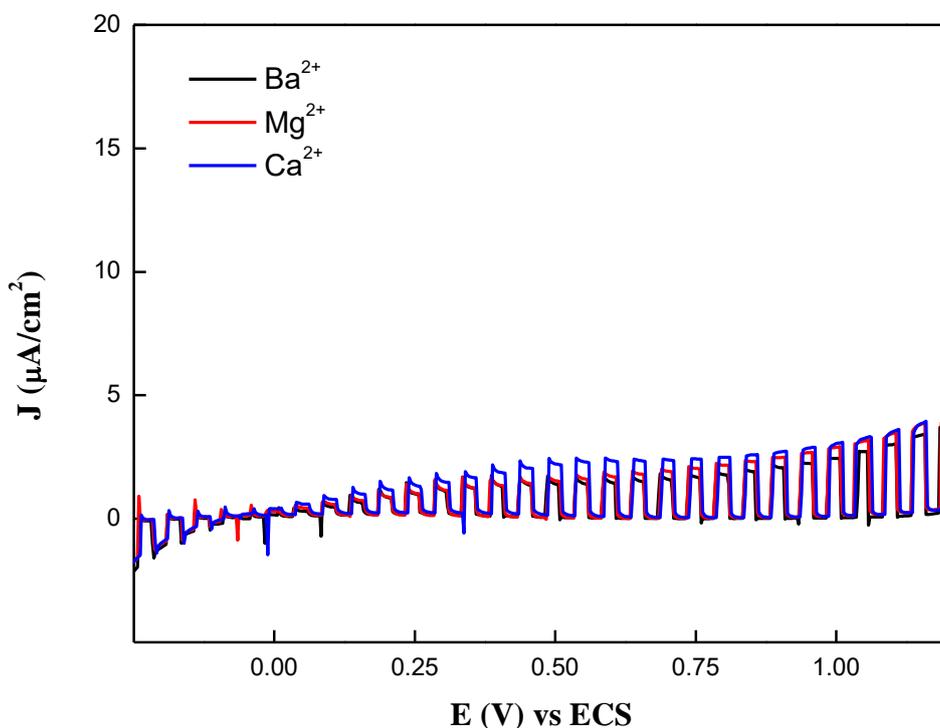


Tabela 3: Valores de fotocorrente gerada pelo filme de BiVO₄ em diferentes cátions a 0,1 mol L⁻¹ nos potenciais de 0,2 e 1,0 V.

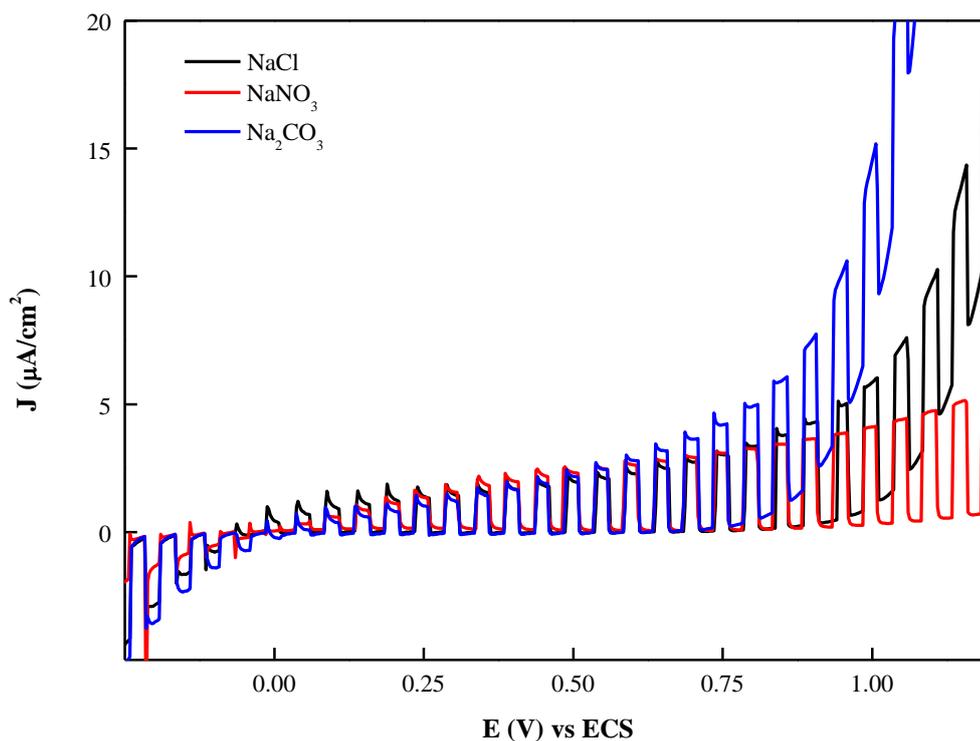
Contra-íon	E (V) (aprox)	Cátions (0,1 mol L ⁻¹)					J (µA/cm ²)
		Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Ba ²⁺	
Nitrato (NO ₃ ⁻)	1,0	4,05	2,83	2,89	2,83	3,13	
	0,2	1,63	1,4	1,66	1,40	1,58	
Cloreto (Cl ⁻)	1,0	5,67	2,72	2,89	2,83	2,48	
	0,2	1,87	1,23	1,52	1,12	1,19	

Através dos dados adquiridos, observa-se que o nitrato de sódio e o cloreto de sódio apresentaram um crescimento da fotocorrente conforme o potencial aplicado, sendo o cloreto de sódio o de maior intensidade (5,67 µA/cm²), podendo ser devido à natureza alcalina do Na⁺ e ser um eletrólito forte. Além disso, o íon Cl⁻ tem prioridade de descarga para transporte de carga até o anodo, já que é um íon não oxigenado.

O eletrodo de FTO/BiVO₄ apresentou valores de fotocorrente maiores em meio de Na₂SO₄ do que em KCl, como reportado na literatura (SILVA, 2012). Porém, o carbonato de sódio destaca-se dentre esses eletrólitos com grande incremento de corrente frente ao mesmo potencial aplicado, assim como é ilustrado na Figura 31.

O íon carbonato possui em sua estrutura elétrons deslocalizados, explicado tanto pela teoria dos orbitais deslocalizados quanto pela ressonância eletrônica. Isso implica em sua maior estabilidade e, apesar de apresentar maior densidade eletrônica, consegue “transportar” melhor os elétrons da corrente formada quando o potencial é aplicado (CHANG; GOLDSBY, 2013).

Figura 31: Comparação das densidades de corrente dos eletrólitos: NaCl, NaNO₃ e Na₂CO₃, em 0.1 mol L⁻¹, por voltametria linear do fotoanodo de BiVO₄ com potencial de -0.25 até 1.2 V, velocidade de varredura 5 mV s⁻¹ sob pulso de luz visível.

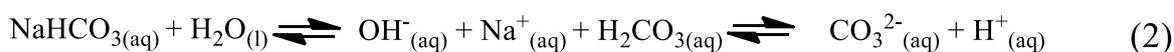
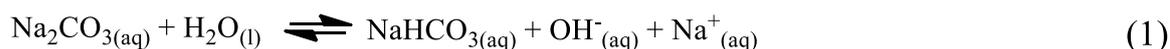


4.2.3. Estudo do efeito do pH no comportamento fotoeletroquímico do FTO/BiVO₄

Foi realizado um estudo do comportamento do eletrodo FTO/BiVO₄ frente à variação do potencial hidrogeniônico em duas soluções eletrolíticas estudadas. Observado que em NaCl e Na₂CO₃, a 0,1 mol L⁻¹, o fotoanodo apresentou melhores valores de fotocorrente, escolheu-se estas como parâmetro no estudo da variação do pH.

Não foi possível avaliar ambas as soluções numa mesma faixa de pH, visto que soluções de carbonato de sódio são naturalmente alcalinas, e em meio ácido o equilíbrio sempre será deslocado à valores de pH mais alcalinos, portanto a realização de medidas em pH ácidos não foram possíveis.

A reação de equilíbrio de carbonato de sódio em meio aquoso e ácido é demonstrada nas Reações 1, 2 e 3 abaixo (CHANG; GOLDSBY, 2013):



Observou-se maiores valores de fotocorrente em solução eletrolítica de Na₂CO₃ e em potenciais menores. O comportamento fotoeletroquímico do FTO/BiVO₄ em pH alcalinos se assemelha ao observado na literatura, onde o óxido BiVO₄, do tipo n, apresenta alta eficiência faradaica em altos valores de pH (LONG, 2008), conforme os voltamogramas lineares das Figuras 32 a 36.

Figura 32: Voltametria linear do fotoanodo de BiVO_4 em 0.1 mol L^{-1} de Na_2CO_3 , com potencial de -0.25 até 1.2 V, velocidade de varredura 5 mV s^{-1} na ausência de luminosidade.

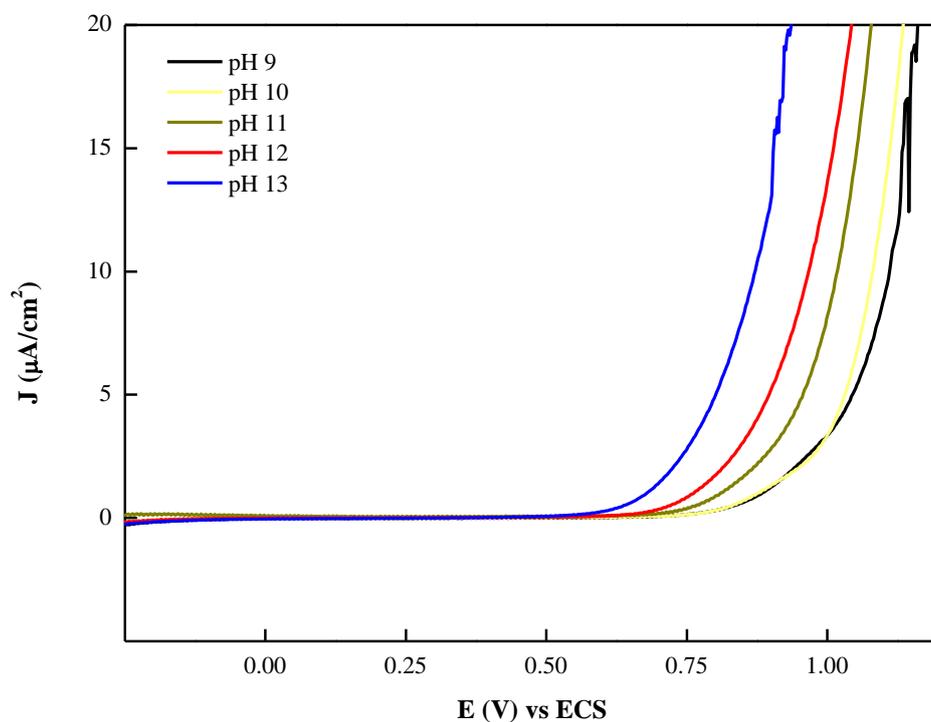


Figura 33: Voltametria linear do fotoanodo de BiVO_4 em 0.1 mol L^{-1} de Na_2CO_3 , com potencial de -0.25 até 1.2 V, velocidade de varredura 5 mV s^{-1} sob influência de luz pulsada.

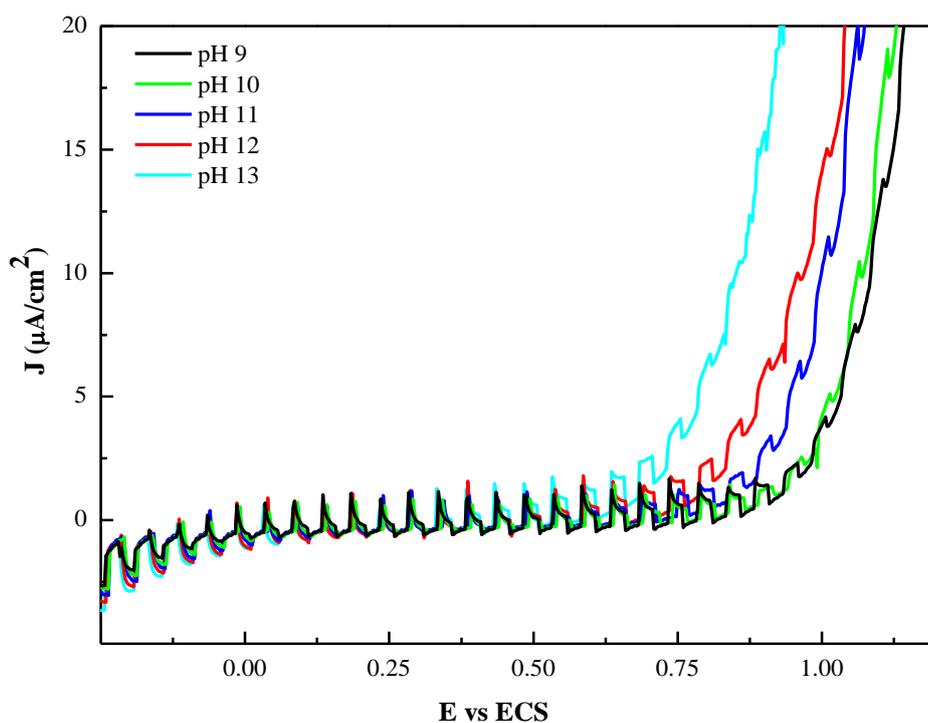


Figura 34: Voltametria linear do fotoanodo de BiVO_4 em 0.1 mol L^{-1} de NaCl , com potencial de -0.25 até 1.2 V , velocidade de varredura 5 mV s^{-1} na ausência de luz.

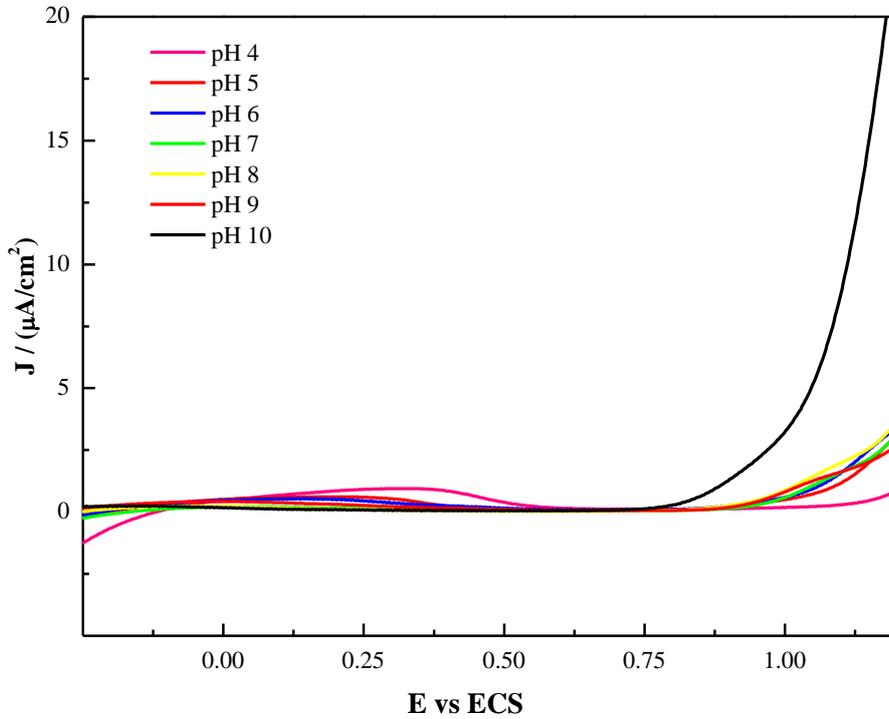


Figura 35: Voltametria linear do fotoanodo de BiVO_4 em 0.1 mol L^{-1} de NaCl , com potencial de -0.25 até 1.2 V , velocidade de varredura 5 mV s^{-1} sob influência de luz pulsada, em pH (a) de 4 a 6 e (b) de 7 a 10.

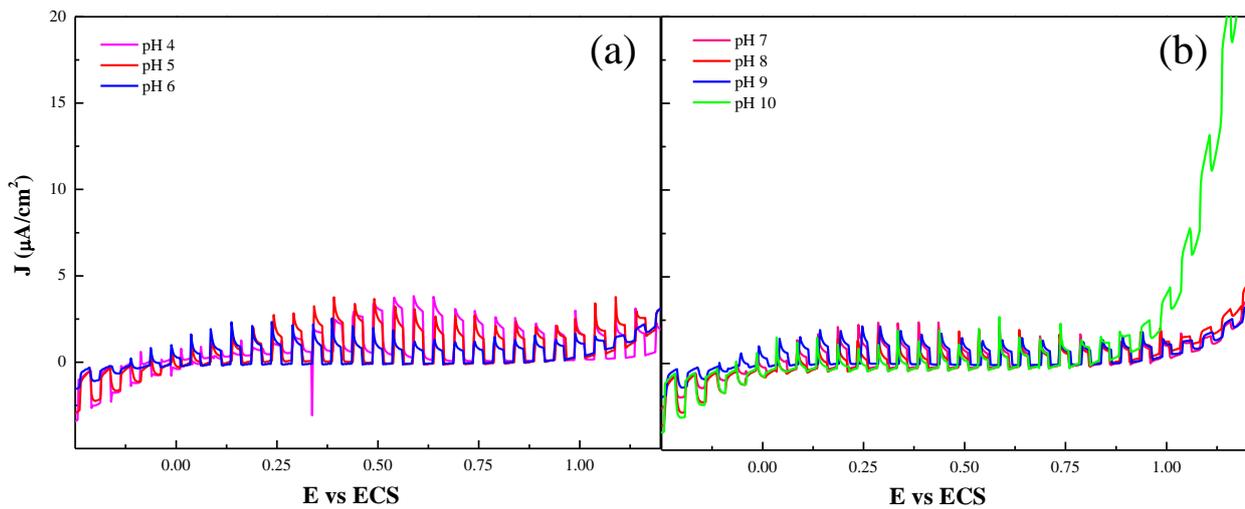
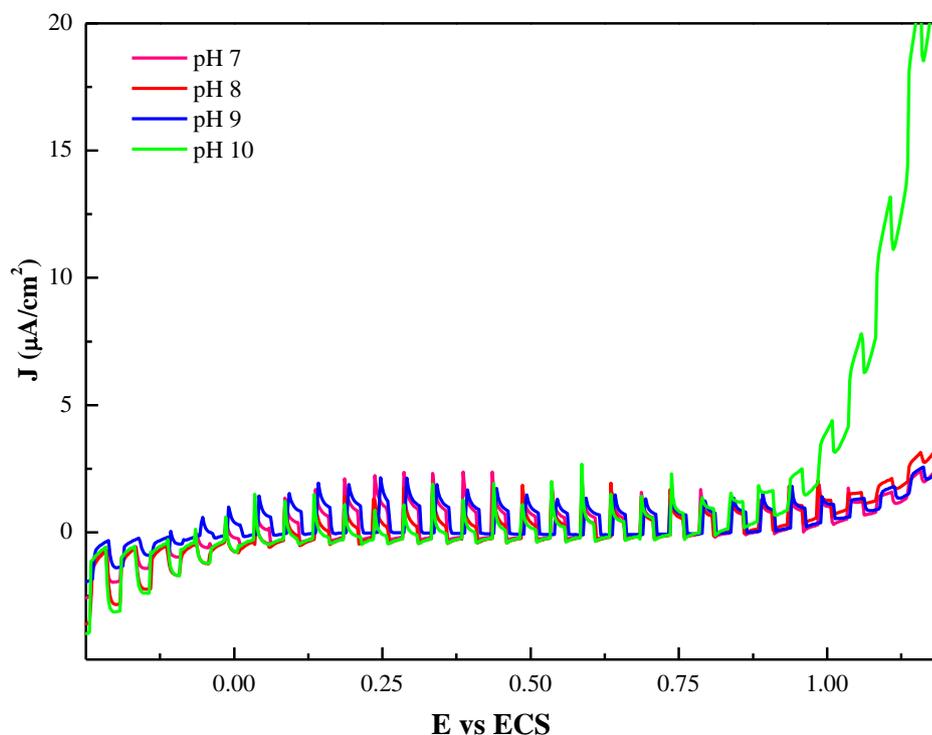


Figura 36: Voltametria linear do fotoanodo de BiVO_4 em 0.1 mol L^{-1} de NaCl , com potencial de -0.25 até 1.2 V , velocidade de varredura 5 mV s^{-1} sob influência de luz pulsada, em pH de 7 a 10.



Além disso, soluções com pH alcalinos possuem alta condutividade elétrica sem a necessidade de tampão ou adição de outros eletrólitos, quando comparados a outros eletrólitos em valores menores de pH (LICHTERMAN, et al., 2013).

Embora exista muitos trabalhos sobre o comportamento do BiVO_4 , poucos são os trabalhos relatados acerca de pH alcalino na oxidação da água adsorvida, para geração de radicais do tipo OH^\bullet altamente reativos com potencial em degradação de compostos orgânicos (FUJISHIMA et al., 2007).

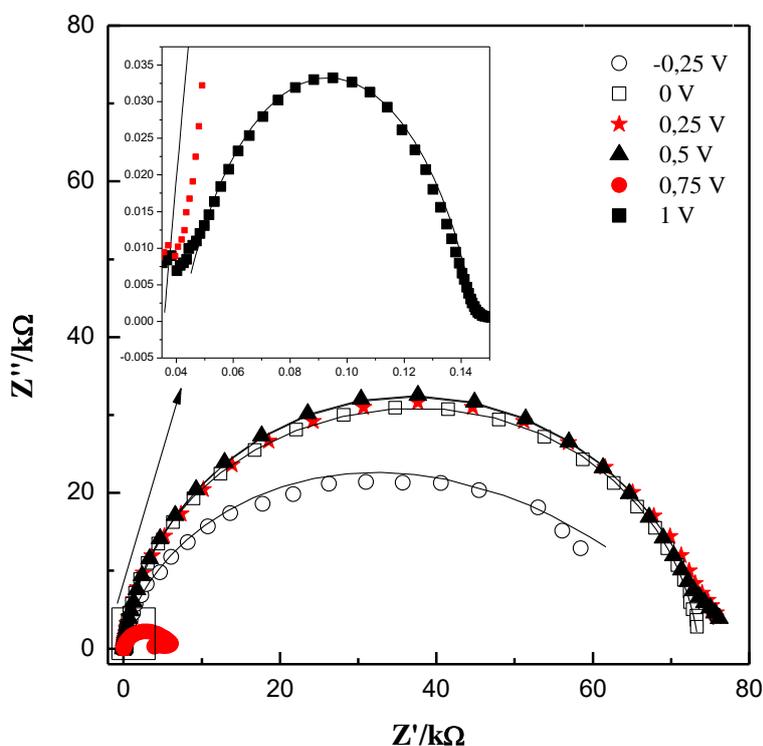
4.2.4. Caracterização por espectroscopia de impedância eletroquímica

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizadas para avaliar a cinética de transferência de cargas e a resistência nos filmes frente à variação de potencial e compará-los sob luz branca (>400 nm) e ausência de luz.

Os diagramas de Nyquist das medidas realizadas no escuro e na luz constante estão ilustrados nas Figuras 37 e 39 respectivamente. O eixo x representa a parte real da impedância medida e o eixo y representa o valor negativo, isto é, a parte imaginária da impedância medida. Os símbolos representam os dados experimentais e as linhas sólidas são resultados dos ajustes destes dados aos circuitos equivalentes utilizando o modelo de Randles-Ershler.

Observa-se que, no diagrama de Nyquist ilustrado na Figura 37, a impedância é diminuída de acordo com o aumento do potencial. Nos potenciais de valores 1 e 0,75 V observou-se uma redução no raio dos arcos em relação aos potenciais menos positivos devido a hidrólise da água (JO et al., 2012), com exceção do único potencial negativo, -0,25V que pode ser relacionado à redução da água.

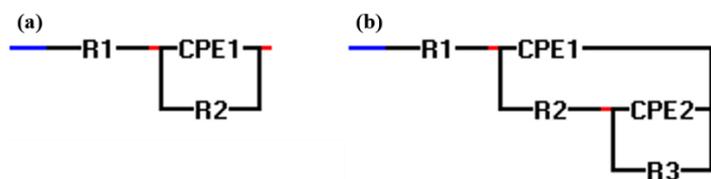
Figura 37: Curvas de impedância (Nyquist) em Na_2CO_3 0,1 mol L^{-1} , na faixa de potencial entre -0,25 a 1,0 V, para o fotoanodo BiVO_4 no escuro.



O perfil de semicírculo não completo indica que as reações ocorridas na superfície do eletrodo não ocorrem de forma uniforme, devido ao fato do filme de BiVO_4 apresentar morfologia porosa, conforme observado na microscopia eletrônica de varredura.

Os circuitos de Randles equivalentes para o fotoanodo FTO/BiVO_4 no escuro e na luz são mostrados na Figura 38 e 40, onde R_1 pode ser atribuído a resistência da solução, CPE_1 é a capacitância referente à dupla camada, R_2 a resistência referente transferência de carga oriundos da oxidação da água e W_1 a impedância de Warburg, pode ser relacionada à difusão semi-infinita e à porosidade do material (JO et al., 2012).

Figura 38: Circuitos de Randles para os ajustes dos dados experimentais de impedância no escuro nos potenciais de 0 a 0,5 V (a) e 0,75; 1,0 e -0,25V (b).



Foram realizadas as mesmas medidas de impedância sob iluminação constante do eletrodo de FTO/BiVO_4 . As curvas de impedância (Nyquist) estão ilustradas na Figura 39.

Observou-se que se manteve as características semicirculares das medições de impedância na presença de luz branca permanente nos potenciais 0 e -0,25 V aumentando somente os valores de impedância, indicando que a resistência de transferência de cargas controla a cinética da reação na interface eletrodo/solução.

Nos outros potenciais, houve um aumento de um ombro nas curvas indicando a presença de outro processo na interface. Quando irradiado, o filme de BiVO_4 tem sua condutividade aumentada, o que facilita a transferência carga na superfície do filme para a solução eletrolítica. Esse processo, induzido pela excitação luminosa, minimiza a recombinação dos elétrons e lacunas na superfície do filme de BiVO_4 (PARMAR et al., 2012; ZHANG et al., 2017).

Figura 39: Curvas de impedância (Nyquist) em Na_2CO_3 0,1 mol L^{-1} , na faixa de potencial entre -0,25 a 1,0 V, para o fotoanodo BiVO_4 na luz constante.

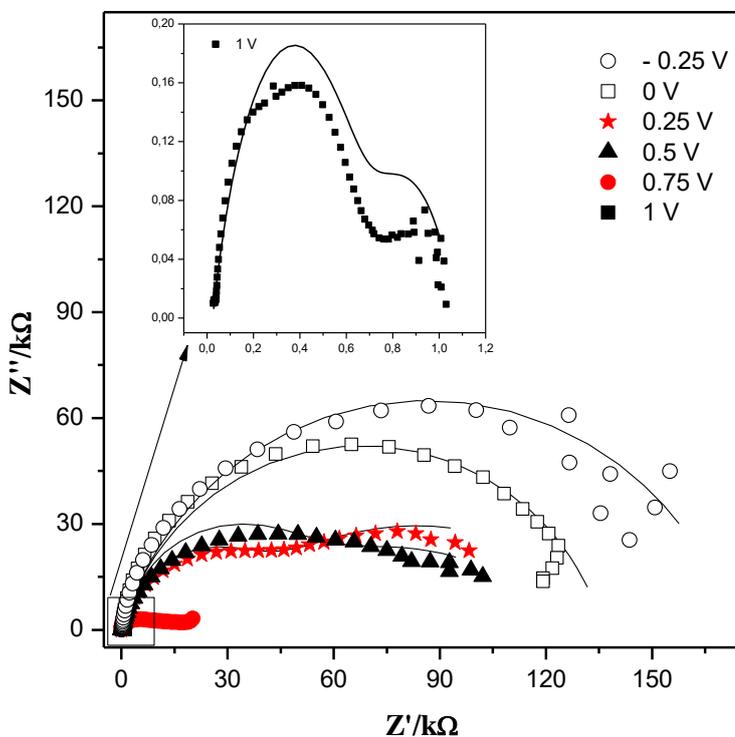
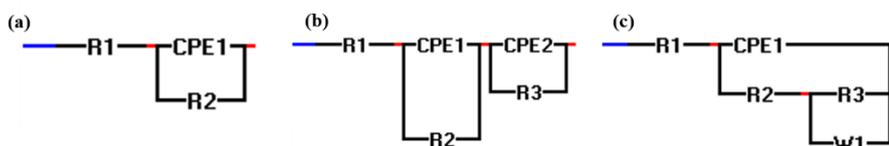


Figura 40: Circuitos de Randles para os ajustes dos dados experimentais de impedância sob iluminação nos potenciais de -0,25 e 0V (a) 0,25 a 0,75 V (b) e 1,0V (c).



Com o aumento do potencial, tanto nas medidas realizadas na ausência de luz, quanto na presença de luz visível, é possível atribuir à diminuição do arco de impedância aos processos químicos relacionado à hidrólise da água, que ocorre em potenciais próximos a 1 V.

5. Análise da oxidação da glicose usando o FTO/BiVO_4

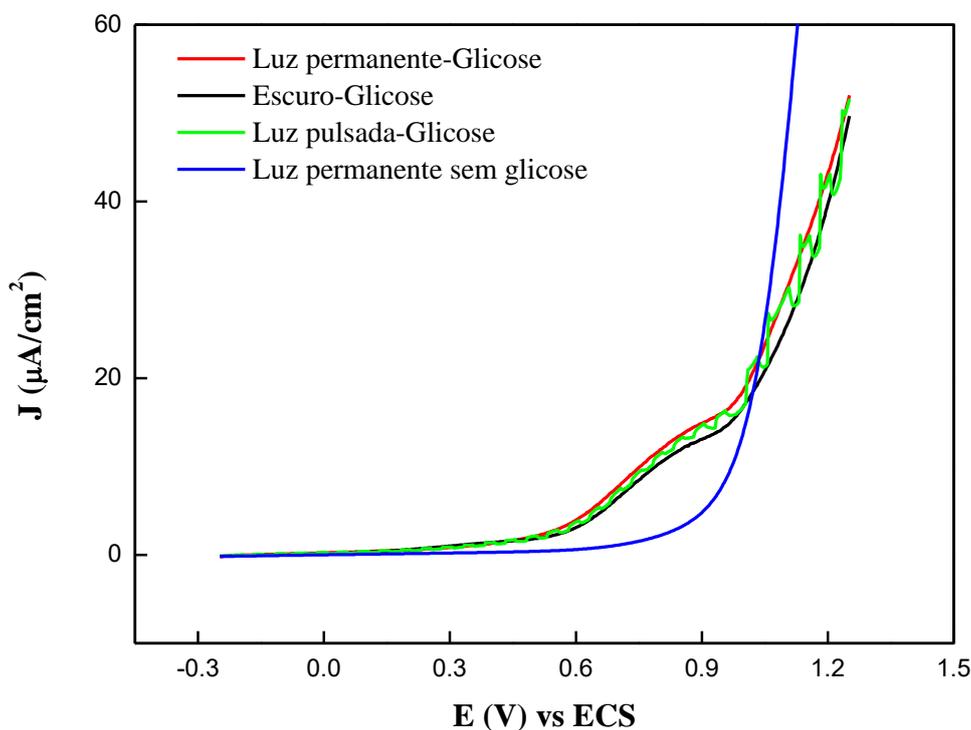
Utilizando a técnica de voltametria linear e cronoamperometria, foi avaliado o comportamento eletroquímico e fotoeletroquímico do filme de FTO/BiVO_4 frente a oxidação da glicose, como molécula teste, sem incidência de luz e na presença de luz visível.

Os parâmetros adotados estão de acordo com os resultados de otimização no uso do fotoanodo FTO/BiVO₄ obtidos até agora nesse estudo.

Primeiramente, foi avaliado o pico de oxidação da glicose, que se deu por volta de 0,9 V, através da técnica de voltametria linear em eletrólito suporte Na₂CO₃ 0,1 mol L⁻¹, em **pH = 13**, na ausência e presença de luz visível utilizando o fotoanodo de BiVO₄ (Figura 41). Foi observado um incremento de fotocorrente a partir de 0,50 V na medida realizada com luz permanente (linha vermelha) e pulsada (linha verde) em relação à medida feita no escuro (linha preta).

Em seguida, em 0,9 V, foi realizada a cronoamperometria na presença de glicose (em solução estoque de 1 mmolL⁻¹) para avaliar o tempo de resposta do eletrodo FTO/BiVO₄ na geração da fotocorrente.

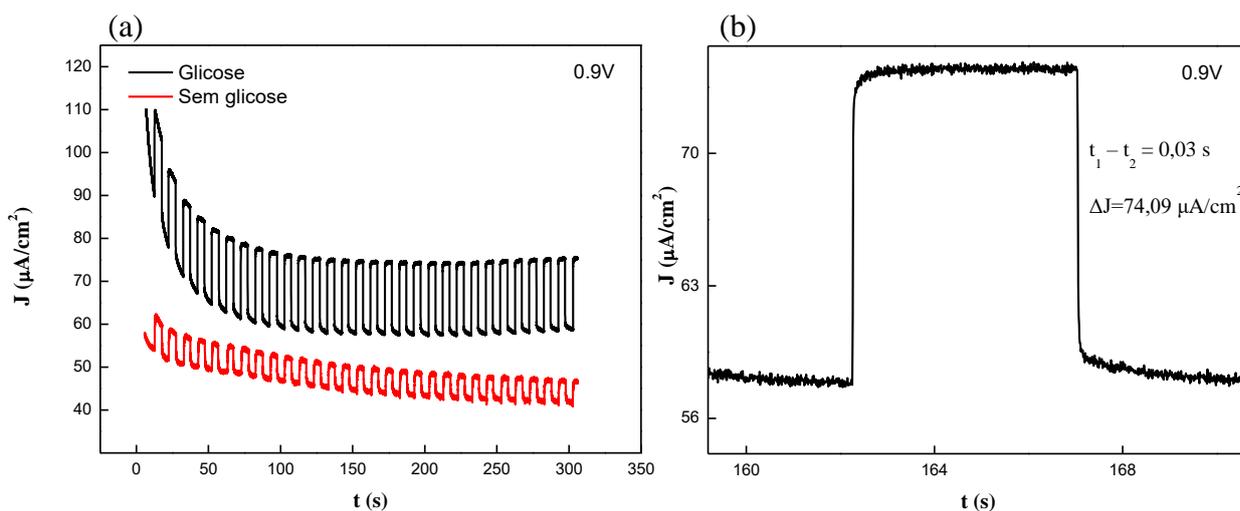
Figura 41: Voltamograma linear de oxidação da glicose a 1,0 mmol L⁻¹ sem e com luz permanente e pulsada, velocidade de 5 mV s⁻¹, em solução eletrolítica de Na₂CO₃ a 0,1 mol L⁻¹, com potencial de -0,25 até 1,2 V e **pH = 13**.



O fotocronoamperograma ilustrado na Figura 42 (a), mostra o perfil do decaimento da fotocorrente em Na₂CO₃ a 0,1 mol L⁻¹, na ausência (linha vermelha) e presença (linha preta) de glicose, e em (b) observa-se o tempo de resposta frente à excitação luminosa do fotoanodo,

que foi de 0,03 segundos e a variação de fotocorrente gerada entre esse tempo de 74,09 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Figura 42: Fotocronoamperometria em (a) Na_2CO_3 a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ na presença e ausência de glicose a $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ a luz pulsada, velocidade de 5 mV s^{-1} , potencial de $0,9 \text{ V}$ vs ECS e $\text{pH}=13$. (b) Tempo de resposta do eletrodo FTO/ BiVO_4 na fotocorrente estável.

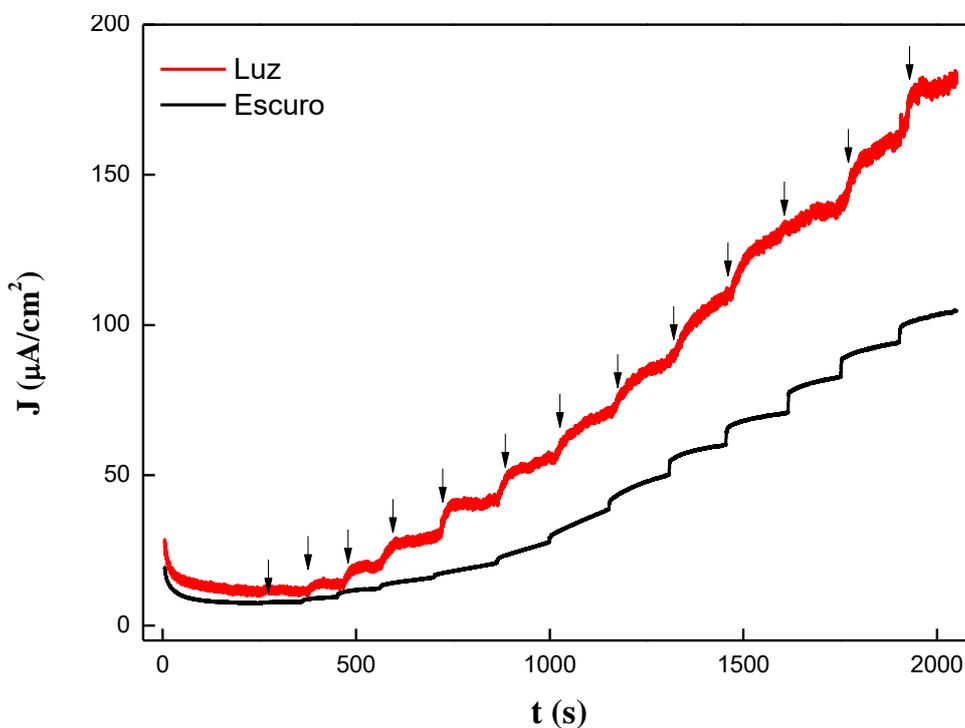


Observa-se um decaimento de corrente nos primeiros 100 segundos sendo que após esse tempo a fotocorrente adquire estabilidade até o tempo analisado de 300 segundos. Nota-se que no tempo de 13 s, à concentração zero de glicose, o nível de corrente fotogerada é de $61,50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, valor baixo ao ser comparado com a presença da glicose quando a corrente é aumentada em para $109,64 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Isso indica que a detecção e oxidação da glicose é mais evidente com a fotoexcitação do FTO/ BiVO_4 , sugerindo reações redox mais intensas atribuídas às lacunas fotogeradas e o transporte de elétrons, além de se manter estável e responder bem aos ciclos “luz-escuro” repetidos de iluminação o que confirma as características de um bom fotoeletrocatalisador (TANG et al., 2014).

Para avaliar a performance do fotoanodo de FTO/ BiVO_4 como um possível sensor de glicose, foram realizadas medidas de cronoamperometria e fotocronoamperometria, feitas em solução de Na_2CO_3 a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, em $\text{pH}= 13$, na presença (linha preta) e ausência (linha vermelha) de luz, com adição padrão de glicose, como ilustra a Figura 43.

Figura 43: Cronoamperometria (linha preta) e fotocronoamperometria (linha vermelha) com adição padrão de glicose no escuro e sob luz constante. Potencial aplicado: 0,9V. Cada seta indica uma nova adição de glicose.



Através de 13 adições repetidas de solução padrão de glicose a $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em solução de Na_2CO_3 a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, com potencial de $0,9 \text{ V}$ e $\text{pH} = 13$ para cronoamperometria e fotoamperometria com FTO/BiVO_4 , nas concentrações listadas na Tabela 4.

É verificado o aumento de corrente que tende à estabilidade antes de uma nova adição em um tempo de resposta curto, tanto no escuro quanto na exposição à luz. Porém, na presença de luz, percebe-se a discrepância frente ao escuro com valores de fotocorrente bem maiores que no escuro indicando a maior sensibilidade do FTO/BiVO_4 na luz.

Sensores eficazes apresentam boa sensibilidade, rápido tempo de resposta além de alta eletrocondutividade e atividade eletrocatalítica (MURALIKRISHNA et al., 2015). Dentro da faixa de medição, a amplitude da fotocorrente gerada muda de acordo com cada adição de glicose, e isso tende a saturação da concentração da glicose, que não foi observada nesse estudo.

Tabela 4: Quantidade de solução de glicose adicionada em solução de Na_2CO_3 a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, com potencial de $0,9 \text{ V}$ e $\text{pH} = 13$ para cronoamperometria e fotoamperometria com FTO/ BiVO_4 .

Tempo (segundos)	Volume (μL)	Concentração (mol L^{-1})
250	10	$1,999.10^{-5}$
350	25	$6,995.10^{-5}$
450	50	$1,697.10^{-4}$
550	75	$3,189.10^{-4}$
700	100	$5,173.10^{-4}$
850	200	$9,116.10^{-4}$
1000	250	0,001
1150	300	0,001
1300	500	0,002
1450	750	0,004
1600	1000	0,006
1750	1000	0,007
1900	1000	0,009

A Figura 44 ilustra o gráfico de corrente versus concentração de glicose. A partir deste gráfico foi plotado a curva de calibração analítica, ilustrada na Figura 45, que relaciona a concentração de glicose e os primeiros picos de corrente obtidos pelos métodos amperométricos e fotoamperométricos nas concentrações de glicose entre $0,2$ até $0,5 \text{ mmol}$.

Figura 44: Curva de fotocorrente catalítica *versus* concentração de glicose.

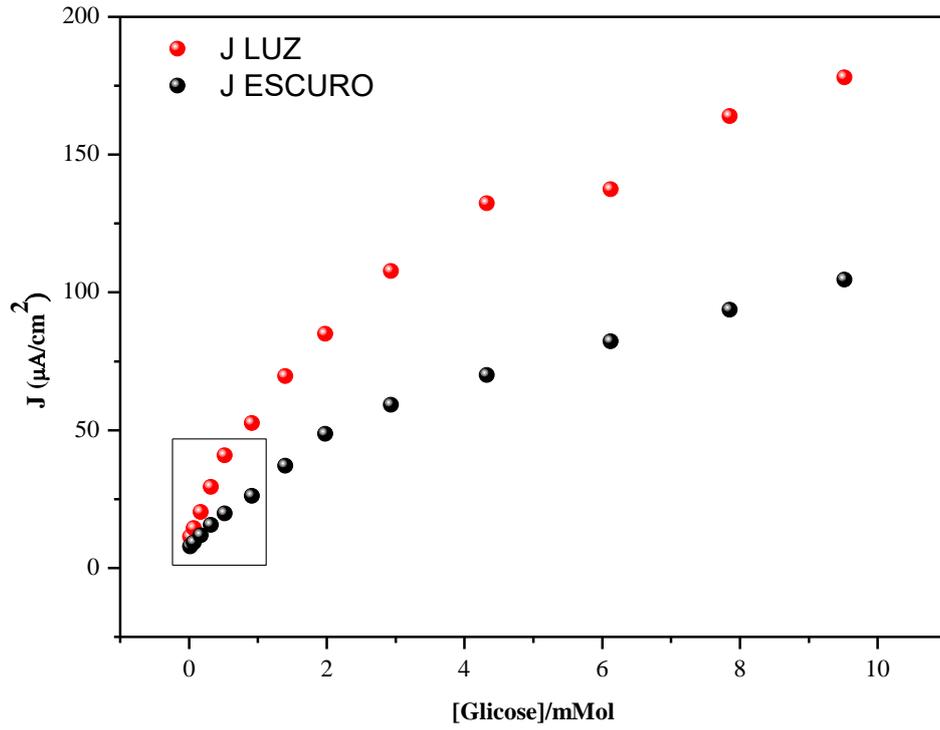
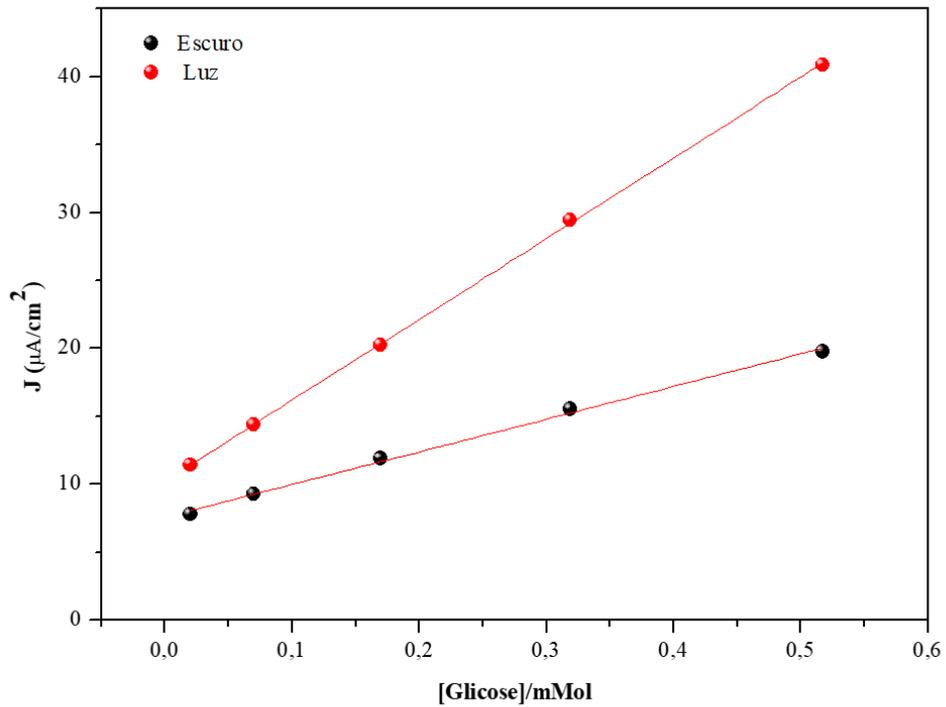


Figura 45: Curva de calibração analítica da corrente de pico vs concentração de glicose.



A linearidade do método é dada pelas seguintes equações para as medidas fotoamperométricas e amperométricas respectivamente:

$$J (\mu\text{A cm}^{-2}) = 1,0256 + 0,05 [\text{Glicose}] \text{ mmol L}^{-1} \quad R^2 = 0,9998 \quad (3)$$

$$J (\mu\text{A cm}^{-2}) = 7,57821 + 0,02 [\text{Glicose}] \text{ mmol L}^{-1} \quad R^2 = 0,9961 \quad (4)$$

Fica evidente que a sensibilidade da fotocronoamperometria do FTO/BiVO₄ é maior que na ausência da luz, o que pode ser devido ao incremento de corrente pela excitação luminosa do óxido e também pela oxidação da glicose (ERTEK; AKGÜL; DILGIN, 2016).

Na literatura, também têm sido reportado em novos trabalhos o estudo tanto de sensores quanto biosensores baseados na fotoeletroquímica onde a sensibilidade é aumentada quando comparado a estudos convencionais sem a utilização da luz (ERTEK; AKGÜL; DILGIN, 2016; TANG et al., 2014; ZHANG et al., 2013; ZHENG et al., 2011).

Portanto o FTO/BiVO₄ demonstrou elevada eficiência e sensibilidade quando excitado por luz visível podendo futuramente ser usado como sensor.

6. Conclusão

Os resultados obtidos até o momento são bem satisfatórios e os objetivos propostos no início deste trabalho foram alcançados. Ressaltando que, neste estudo, foi utilizada técnicas de baixo custo, como na síntese do óxido de BiVO_4 , mantendo suas propriedades intrínsecas o que é de grande importância para seu uso na fotoeletrocatalise, onde garante sua resposta à excitação luminosa.

A fase cristalina almejada foi obtida, *scheelita* monoclinica, e seu valor de *band gap* calculado foi bem próximo ao constado na literatura. As imagens de microscopia eletrônica de varredura mostraram a morfologia dos grãos e indicaram que são necessárias adaptações para obter formato de grãos menores, entretanto o filme obtido apresentou excelentes respostas à excitação luminosa com alto incremento de fotocorrente.

O uso do vanadato de bismuto, na forma de filme depositado em substrato FTO, mostrou-se com melhor desempenho fotoeletrocatalítico em resposta à excitação da fonte luminosa e incremento da fotocorrente quando usado em solução eletrolítica de Na_2CO_3 a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH elevado.

Além de apresentar boa sensibilidade na detecção da molécula de glicose, o BiVO_4 se mostra como um material alternativo para construção de eletrodos com sensibilidade à compostos orgânicos na fotoeletrocatalise. Com valores de corrente aumentadas na incidência de luz, tal comportamento indica que o FTO/ BiVO_4 tem grande potencial de ser um sensor fotoeletroquímico para a glicose se funcionalizado, a fim de torná-lo seletivo para futuras aplicações.

7. Perspectivas futuras

É necessária a continuidade deste trabalho a fim de aprimorar e estudar o comportamento do FTO/BiVO₄ como sensor para a glicose, bem como para outras moléculas orgânicas.

Tem-se como perspectivas futuras para esse trabalho:

- ✓ Dopagem da molécula de BiVO₄ com metais que possam torna-lo seletivo à glicose;
- ✓ Estudos adicionais do fotoanodo dopado, por métodos fotocronoamperométricos e voltamétricos na presença de luz, para analisar melhor o comportamento fotoeletrocatalítico na aplicação como sensor da glicose;
- ✓ Estudos de interferentes na sensibilidade do fotoanodo e da reprodutibilidade e repetibilidade destinada à aplicação como sensor.
- ✓ Investigação da influência da intensidade luminosa na atividade catalítica do fotoanodo, por exemplo, o uso de comprimentos de onda distintos dentro do espectro visível.

8. Referências

ADEWUYI, Y. G. Sonochemistry: Environmental Science and Engineering Applications. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 40, n. 22, p. 4681–4715, 2001.

AFONSO, R. et al. BiVO₄-Bi₂O₃/ITO electrodes prepared by layer-by-layer: Application in the determination of atenolol in pharmaceutical formulations and urine. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 765, p. 30–36, 2016.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **ELECTROCHEMICAL METHODS Fundamentals and Applications**. [s.l: s.n.]. v. 677

BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R. **Impedance Spectroscopy**. [s.l: s.n.].

BERANEK, R. (Photo)electrochemical methods for the determination of the band edge positions of TiO₂-based nanomaterials. **Advances in Physical Chemistry**, v. 2011, n. Iv, p. 80–83, 2011.

BESSEGATO, G. G.; GUARALDO, T. T.; ZANONI, M. V. B. Enhancement of Photoelectrocatalysis Efficiency by Using Nanostructured Electrodes. **Modern Electrochemical Methods in Nano, Surface and Corrosion Science**, 2014.

BISQUERT, J.; FABREGAT-SANTIAGO, F. Impedance spectroscopy: a general introduction and application to dye-sensitized solar cells. **Dye-sensitized Solar Cells**, p. 604, 2010.

BROUZGOU, A. et al. Applied Catalysis B : Environmental Glucose electrooxidation over Pd x Rh / C electrocatalysts in alkaline medium. **“Applied Catalysis B, Environmental”**, v. 147, p. 481–489, 2014.

BROUZGOU, A.; TSIAKARAS, P. Electrocatalysts for Glucose Electrooxidation Reaction: A Review. **Topics in Catalysis**, v. 58, n. 18–20, p. 1311–1327, 2015.

BRUGNERA, M. F. Eletroanálise e oxidação fotoeletrocatalítica dos disruptores endócrinos bisfenol A e nonilfenol sobre eletrodos de nanotubos de Ti / TiO₂ auto-organizados Eletroanálise e oxidação fotoeletrocatalítica dos disruptores endócrinos bisfenol A e nonilfenol. p. 1–141, 2009.

BUTLER, M. A. Photoelectrolysis and physical properties of the semiconducting electrode WO₂. **Journal of Applied Physics**, v. 48, n. 5, p. 1914–1920, 1977.

CAO, J. et al. Surface modification of m-BiVO₄ with wide band-gap semiconductor

BiOCl to largely improve the visible light induced photocatalytic activity. **Applied Surface Science**, v. 284, p. 263–269, 2013.

CHANG, R.; GOLDSBY, K. A. **Chang - Química, 11ª Edição (Bookman).pdf**. [s.l: s.n.].

COMPTON, K. E. T. AND R. G. Electrochemical Non-enzymatic Glucose Sensors: A Perspective and a Evaluation. **Int. J. Electrochem. Sci.**, **5 (2010) 1246 - 1301 International Journal of ELECTROCHEMICAL SCIENCE**, n. September 2010, 2014.

DA SILVA, M. R. et al. Deposition and characterization of BiVO₄ thin films and evaluation as photoanodes for methylene blue degradation. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 16, n. 10, p. 3267–3274, 2012.

DA SILVA, M. R. et al. Photoelectrochemical properties of FTO/m-BiVO₄ electrode in different electrolytes solutions under visible light irradiation. **Ionics**, v. 20, n. 1, p. 105–113, 2014.

DONG, S. et al. Shape-controlled synthesis of BiVO₄ hierarchical structures with unique natural-sunlight-driven photocatalytic activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 152–153, n. 1, p. 413–424, 2014.

ERTEK, B.; AKGÜL, C.; DILGIN, Y. Photoelectrochemical glucose biosensor based on a dehydrogenase enzyme and NAD⁺/NADH redox couple using a quantum dot modified pencil graphite electrode. **RSC Adv.**, v. 6, n. 24, p. 20058–20066, 2016.

FRAGA, T. M. .; PEREYRA, I. .; ALBERTIN, K. F. . Production of TiO₂ nanotubes and nanoparticles. **ECS Transactions**, v. 39, n. 1, p. 131–136, 2011.

GAN, W. Y. et al. A comparative study between photocatalytic and photoelectrocatalytic properties of Pt deposited TiO₂ thin films for glucose degradation. **Chemical Engineering Journal**, v. 158, n. 3, p. 482–488, 2010.

GARCÍA-PÉREZ, U. M. et al. Selective synthesis of monoclinic bismuth vanadate powders by surfactant-assisted co-precipitation method: Study of their electrochemical and photocatalytic properties. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 7, n. 10, p. 9622–9632, 2012.

GARCÍA PÉREZ, U. M. et al. Photocatalytic activity of BiVO₄ nanospheres obtained by solution combustion synthesis using sodium carboxymethylcellulose. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 335, n. 1–2, p. 169–175, 2011.

HASHIMOTO, K.; IRIE, H.; FUJISHIMA, A. A Historical Overview and Future Prospects. **AAPPS Bulletin**, v. 17, n. 6, p. 12–28, 2007.

HERNÁNDEZ, S. et al. Photo-catalytic activity of BiVO₄ thin-film electrodes for solar-driven water splitting. **Applied Catalysis A: General**, v. 504, p. 266–271, 2015.

JO, W. J. et al. Phosphate doping into monoclinic BiVO₄ for enhanced photoelectrochemical water oxidation activity. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 51, n. 13, p. 3147–3151, 2012.

KARUNAKARAN, C. et al. Electrical, optical and visible light-photocatalytic properties of monoclinic BiVO₄ nanoparticles synthesized hydrothermally at different pH. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 21, n. 1, p. 122–131, 2014.

KUDO, A. et al. Photocatalytic O₂ evolution under visible light irradiation on BiVO₄ in aqueous AgNO₃ solution. **Catalysis Letters**, v. 53, n. 3, p. 229–230, 1998.

KWAK, D.-J. et al. Comparison of transparent conductive indium tin oxide, titanium-doped indium oxide, and fluorine-doped tin oxide films for dye-sensitized solar cell application. **Journal of Electrical Engineering and Technology**, v. 6, n. 5, p. 684–687, 2011.

LASIA, A. Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications. **Modern Aspects Of Electrochemistry**, v. 32, p. 143–248, 1999.

LIU, M.; YU, Y. X.; ZHANG, W. DE. A Non-enzymatic Hydrogen Peroxide Photoelectrochemical Sensor Based on a BiVO₄ Electrode. **Electroanalysis**, v. 29, n. 1, p. 305–311, 2017.

LU, Y. et al. Preparation and efficient visible light-induced photocatalytic activity of m-BiVO₄ with different morphologies. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 85, p. 44–50, 2015.

MA, Y. et al. Efficient suppression of back electron/hole recombination in cobalt phosphate surface-modified undoped bismuth vanadate photoanodes. **J. Mater. Chem. A**, v. 3, n. 41, p. 20649–20657, 2015.

MALATO, S. et al. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. **Catalysis Today**, v. 147, n. 1, p. 1–59, 2009.

MARTÍNEZ-DE LA CRUZ, A.; PÉREZ, U. M. G. Photocatalytic properties of BiVO₄ prepared by the co-precipitation method: Degradation of rhodamine B and possible reaction mechanisms under visible irradiation. **Materials Research Bulletin**, v. 45, n. 2, p. 135–141, 2010.

MURALIKRISHNA, S. et al. Non-Enzymatic Amperometric Determination of Glucose

by CuO Nanobelt Graphene Composite Modified Glassy Carbon Electrode. v. 26, n. 8, p. 1632–1641, 2015.

ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B. **Electrochemical Impedance Spectroscopy**. [s.l: s.n.]. v. 48

PARMAR, K. P. S. et al. Photocatalytic and photoelectrochemical water oxidation over metal-doped monoclinic BiVO₄ photoanodes. **ChemSusChem**, v. 5, n. 10, p. 1926–1934, 2012.

QIN, D.-D. et al. Reduced monoclinic BiVO₄ for improved photoelectrochemical oxidation of water under visible light. **Dalton Transactions**, v. 43, n. 21, p. 7691, 2014.

RAJESHWAR, K.; DE TACCONI, N. R. Solution combustion synthesis of oxide semiconductors for solar energy conversion and environmental remediation. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 7, p. 1984, 2009.

RIBEIRO, F. W. P. et al. New application for the BiVO₄ photoanode: A photoelectroanalytical sensor for nitrite. **Electrochemistry Communications**, v. 61, p. 1–4, 2015.

ROSA, D. A. Denilson Albuquerque Rosa Estudo de filme fino modificado por eletropolimerização de fenotiazina em FTO (óxido de estanho dopado com flúor) para construção de sensor eletroquímico Presidente Prudente Denilson Albuquerque Rosa Estudo de filme fino modifi. 2014.

SAYAMA, K. et al. Photoelectrochemical Decomposition of Water into H₂ and O₂ on Porous BiVO Thin-Film Electrodes under Visible Light and Significant Effect of Ag Ion Treatment Photoelectrochemical Decomposition of Water into H₂ and O₂ on Porous BiVO₄ Thin-Film Electrode. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 3, p. 11352–11360, 2006.

SHAN, L. et al. Enhanced photocatalytic activity with a heterojunction between BiVO₄ and BiOI. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 721, p. 784–794, 2017.

SILVA, M. R. DA. **INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS, ÓPTICAS E ELETROQUÍMICAS ELETROQUÍMICAS DE FILMES FINOS SEMICONDUTORES DE BiVO₄ E NiO PARA APLICAÇÃO EM FOTOELETROCATÁLISE**. [s.l.] Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru., 2012.

TANG, J. et al. Sensitive enzymatic glucose detection by TiO₂ nanowire photoelectrochemical biosensors. **J. Mater. Chem. A**, v. 2, n. 17, p. 6153–6157, 2014.

TEODORO, A. et al. Desinfecção de água cinza por fotocatalise heterogênea.

Engenharia Sanitaria e Ambiental, n. 0, p. 1017–1026, 2017.

WALSH, A. et al. Band Edge Electronic Structure of BiVO₄: Elucidating the Role of the Bi s and V d Orbitals. **Chemistry of Materials**, v. 21, n. 3, p. 547–551, 2009.

WANG, S. et al. An Electrochemically Treated BiVO₄ Photoanode for Efficient Photoelectrochemical Water Splitting. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 56, n. 29, p. 8500–8504, 2017.

WU, Y. L. et al. Glucose biosensor based on new carbon nanotube-gold-titania nanocomposites modified glassy carbon electrode. **Chinese Chemical Letters**, v. 24, n. 12, p. 1087–1090, 2013.

YANG, T. et al. Influence of the surfactant and temperature on the morphology and physico-chemical properties of hydrothermally synthesized composite oxide BiVO₄. **Materials Chemistry and Physics**, v. 114, n. 1, p. 69–72, 2009.

ZHANG, B. et al. Doping strategy to promote the charge separation in BiVO₄ photoanodes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 211, p. 258–265, 2017.

ZHANG, J. et al. Biosensors and Bioelectronics Fluorescent gold nanoclusters based photoelectrochemical sensors for detection of H₂O₂ and glucose. **Biosensors and Bioelectronic**, v. 67, n. 3, p. 296–302, 2015.

ZHANG, X. et al. Non-enzymatic hydrogen peroxide photoelectrochemical sensor based on WO₃decorated core-shell TiC/C nanofibers electrode. **Electrochimica Acta**, v. 108, p. 491–496, 2013.

ZHENG, M. et al. Photoelectrochemical sensing of glucose based on quantum dot and enzyme nanocomposites. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 656, n. 1–2, p. 167–173, 2011.

ZHOU, L. et al. A sonochemical route to visible-light-driven high-activity BiVO₄ photocatalyst. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 252, n. 1–2, p. 120–124, 2006.

ZHOU, T. et al. P-type Co₃O₄ nanomaterials-based gas sensor: Preparation and acetone sensing performance. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 242, p. 369–377, 2017.