

## RESSALVA

Atendendo solicitação do(a)  
autor(a), o texto completo  
desta dissertação será  
disponibilizado somente  
a partir de 06/07/2020.



**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/BiVO<sub>4</sub> para aplicação  
em fotoeletrocatalise**

São José do Rio Preto  
2018

Nayara de Araujo Alves

**Síntese e otimização do uso do fotoanodo FTO/BiVO<sub>4</sub> 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/BiVO<sub>4</sub> 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/BiVO<sub>4</sub> 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<sup>a</sup> Sylvania Lanfredi e Dr<sup>a</sup> 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/BiVO<sub>4</sub> 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/BiVO<sub>4</sub> 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

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

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 18:</b> Imagem de MEV utilizada para análise dos pontos de 1 a 5 nos espectros de EDS.                                                                                                                                                                                                                                         | 40 |
| <b>Figura 19:</b> Espectros de EDS dos pontos escolhidos.                                                                                                                                                                                                                                                                                | 40 |
| <b>Figura 20:</b> Voltamograma cíclico do fotoanodo de $\text{BiVO}_4$ em solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ , com velocidade de varredura variando de 5 a $100 \text{ mV.s}^{-1}$ .                                                                                                              | 42 |
| <b>Figura 21:</b> 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 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ .                                 | 43 |
| <b>Figura 22:</b> Dependência linear das correntes de picos anódica e catódica com raiz quadrada da velocidade de varredura.                                                                                                                                                                                                             | 43 |
| <b>Figura 23:</b> Voltamograma cíclico do FTO e do FTO/ $\text{BiVO}_4$ em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{KCl}$ , com potencial de $-0,6\text{V}$ até $1\text{V}$ e velocidade de varredura de $5 \text{ mV}$ no escuro (linhas vermelha e azul) e na presença de luz (linhas ciano e roxa).                                         | 44 |
| <b>Figura 24:</b> Voltametria linear do fotoanodo de $\text{BiVO}_4$ em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{NaAc}$ , $\text{Na}_2\text{CO}_3$ e $\text{NaCl}$ com potencial de $-0,25$ até $1,25 \text{ V}$ , velocidade de varredura $5 \text{ mV s}^{-1}$ sob pulso de luz visível.                                                     | 45 |
| <b>Figura 25:</b> Voltametria linear do fotoanodo de $\text{BiVO}_4$ em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , $\text{NaNO}_3$ , $\text{NaClO}_4$ e $\text{NaHPO}_4$ com potencial de $-0,25$ até $1,25 \text{ V}$ , velocidade de varredura $5 \text{ mV s}^{-1}$ sob pulso de luz visível.                                | 46 |
| <b>Figura 26:</b> Voltamograma linear do fotoanodo de $\text{BiVO}_4$ em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ $\text{NaCl}$ , $\text{KCl}$ , $\text{Na}_2\text{CO}_3$ e $\text{Na}_2\text{SO}_4$ com potencial de $-0,25$ até $1,25 \text{ V}$ , velocidade de varredura $5 \text{ mV s}^{-1}$ sob pulso de luz visível.                             | 47 |
| <b>Figura 27:</b> Voltametria linear do fotoanodo de $\text{BiVO}_4$ em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{NaNO}_3$ , e $\text{KNO}_3$ com potencial de $-0,25$ até $1,2 \text{ V}$ , velocidade de varredura $5 \text{ mV s}^{-1}$ sob pulso de luz visível.                                                                            | 49 |
| <b>Figura 28:</b> Voltametria linear do fotoanodo de $\text{BiVO}_4$ em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ 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 $1,2 \text{ V}$ , velocidade de varredura $5 \text{ mV s}^{-1}$ sob pulso de luz visível.                          | 49 |
| <b>Figura 29:</b> Voltametria linear do fotoanodo de $\text{BiVO}_4$ em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ $\text{NaCl}$ e $\text{KCl}$ , com potencial de $-0,25$ até $1,2 \text{ V}$ , velocidade de varredura $5 \text{ mV s}^{-1}$ sob pulso de luz visível.                                                                                   | 50 |
| <b>Figura 30:</b> Voltametria linear do fotoanodo de $\text{BiVO}_4$ em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ $\text{BaCl}_2$ , $\text{MgCl}_2$ e $\text{CaCl}_2$ , com potencial de $-0,25$ até $1,2 \text{ V}$ , velocidade de varredura $5 \text{ mV s}^{-1}$ sob pulso de luz visível.                                                            | 51 |
| <b>Figura 31:</b> Comparação das densidades de corrente dos eletrólitos: $\text{NaCl}$ , $\text{NaNO}_3$ e $\text{NaCO}_3$ , em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , por voltametria linear do fotoanodo de $\text{BiVO}_4$ com potencial de $-0,25$ até $1,2 \text{ V}$ , velocidade de varredura $5 \text{ mV s}^{-1}$ sob pulso de luz visível. | 52 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 32:</b> Voltametria linear do fotoanodo de $\text{BiVO}_4$ em $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , com potencial de -0.25 até 1.2 V, velocidade de varredura $5 \text{ mV s}^{-1}$ na ausência de luminosidade. ....                                                                                                         | 54 |
| <b>Figura 33:</b> Voltametria linear do fotoanodo de $\text{BiVO}_4$ em $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , com potencial de -0.25 até 1.2 V, velocidade de varredura $5 \text{ mV s}^{-1}$ sob influência de luz pulsada. ....                                                                                                       | 54 |
| <b>Figura 34:</b> Voltametria linear do fotoanodo de $\text{BiVO}_4$ em $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{NaCl}$ , com potencial de -0.25 até 1.2 V, velocidade de varredura $5 \text{ mV s}^{-1}$ na ausência de luz. ....                                                                                                                             | 55 |
| <b>Figura 35:</b> Voltametria linear do fotoanodo de $\text{BiVO}_4$ em $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{NaCl}$ , com potencial de -0.25 até 1.2 V, velocidade de varredura $5 \text{ mV s}^{-1}$ sob influência de luz pulsada, em pH (a) de 4 a 6 e (b) de 7 a 10. ....                                                                              | 55 |
| <b>Figura 36:</b> Voltametria linear do fotoanodo de $\text{BiVO}_4$ em $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{NaCl}$ , com potencial de -0.25 até 1.2 V, velocidade de varredura $5 \text{ mV s}^{-1}$ sob influência de luz pulsada, em pH de 7 a 10. ....                                                                                                 | 56 |
| <b>Figura 37:</b> Curvas de impedância (Nyquist) em $\text{Na}_2\text{CO}_3$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , na faixa de potencial entre -0,25 a 1,0 V, para o fotoanodo $\text{BiVO}_4$ no escuro. ....                                                                                                                                                      | 57 |
| <b>Figura 38:</b> 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 |
| <b>Figura 39:</b> Curvas de impedância (Nyquist) em $\text{Na}_2\text{CO}_3$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , na faixa de potencial entre -0,25 a 1,0 V, para o fotoanodo $\text{BiVO}_4$ na luz constante. ....                                                                                                                                               | 59 |
| <b>Figura 40:</b> 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 |
| <b>Figura 41:</b> Voltamograma linear de oxidação da glicose a $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ sem e com luz permanente e pulsada, velocidade de $5 \text{ mV s}^{-1}$ , em solução eletrolítica de $\text{Na}_2\text{CO}_3$ a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , com potencial de -0,25 até 1,2 V e $\text{pH} = 13$ . ....                                           | 60 |
| <b>Figura 42:</b> Fotocronoamperometria em (a) $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 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 $5 \text{ mV s}^{-1}$ , potencial de 0,9 V vs ECS e $\text{pH}=13$ . (b) Tempo de resposta do eletrodo $\text{FTO/BiVO}_4$ na fototocorrente estável. .... | 61 |
| <b>Figura 43:</b> 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 |
| <b>Figura 44:</b> Curva de fotocorrente catalítica <i>versus</i> concentração de glicose. ....                                                                                                                                                                                                                                                           | 64 |
| <b>Figura 45:</b> Curva de calibração analítica da corrente de pico vs concentração de glicose. ....                                                                                                                                                                                                                                                     | 64 |

## LISTA DE TABELAS

|                                                                                                                                                                                                                                                          |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tabela 1:</b> Descrição dos valores percentuais médios das massas e dos átomos contidos na amostra. ....                                                                                                                                              | 41 |
| <b>Tabela 2:</b> Valores de fotocorrente gerada pelo filme de $\text{BiVO}_4$ em diferentes ânions a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ nos potenciais de 0,2 e 1,0 V. ....                                                                                        | 47 |
| <b>Tabela 3:</b> Valores de fotocorrente gerada pelo filme de $\text{BiVO}_4$ em diferentes cátions a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ nos potenciais de 0,2 e 1,0 V. ....                                                                                       | 51 |
| <b>Tabela 4:</b> Quantidade de solução de glicose adicionada em solução de $\text{Na}_2\text{CO}_3$ a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , com potencial de 0,9 V e $\text{pH} = 13$ para cronoamperometria e fotocronoamperometria com FTO/ $\text{BiVO}_4$ ..... | 63 |

## LISTA DE ABREVIATURAS

|                                    |                                                  |
|------------------------------------|--------------------------------------------------|
| <b>BC</b>                          | Banda de condução                                |
| <b>BV</b>                          | Banda de valência                                |
| <b>e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup></b> | Par elétron/lacuna                               |
| <b>J</b>                           | Densidade de corrente por cm <sup>2</sup>        |
| <b>ECS</b>                         | Eletrodo de calomelano saturado                  |
| <b>ER</b>                          | Eletrodo de referência                           |
| <b>ET</b>                          | Eletrodo de trabalho                             |
| <b>CE</b>                          | Contra eletrodo                                  |
| <b>ITO</b>                         | <i>Indium doped tin oxide</i>                    |
| <b>FTO</b>                         | <i>Fluorine doped tin oxide</i>                  |
| <b>SCS</b>                         | Síntese de Combustão em Solução                  |
| <b>DRX</b>                         | Difração de Raios X                              |
| <b>TD-DTA</b>                      | Análise Térmica Diferencial e Termogravimetria   |
| <b>UV-Vis</b>                      | Espectroscopia na Região do Ultravioleta Visível |
| <b>MEV</b>                         | Microscopia Eletrônica de Varredura              |
| <b>EDS</b>                         | Espectroscopia de Energia Dispersiva             |
| <b>EIE</b>                         | 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 <sub>4</sub> .....                                                             | 25 |
| 3.3. Obtenção do filme de BiVO <sub>4</sub> .....                                                                | 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 <sub>4</sub> ..... | 30 |
| 3.4.5.2. Estudo do efeito do pH no comportamento fotoeletroquímico do FTO/BiVO <sub>4</sub> .....                | 31 |
| 3.4.5.3. Caracterização por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica .....                                     | 31 |
| 3.4.6. Análise da oxidação da glicose usando o FTO/BiVO <sub>4</sub> .....                                       | 33 |
| 4. Resultados e discussão .....                                                                                  | 33 |
| 4.1. Caracterização estrutural e morfológica do BiVO <sub>4</sub> .....                                          | 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 <sub>4</sub> .....   | 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 <sub>4</sub> .....                  | 53 |
| 4.2.4. Caracterização por espectroscopia de impedância eletroquímica .....                                       | 57 |
| 5. Análise da oxidação da glicose usando o FTO/BiVO <sub>4</sub> .....                                           | 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-TiO<sub>2</sub> para a fotoeletrodegradação da glicose sob luz ultravioleta (GAN et al., 2010).

Também no trabalho de Tang e colaboradores, eletrodos do tipo FTO/TiO<sub>2</sub>, com a enzima glucose oxidase funcionalizada na superfície do TiO<sub>2</sub>, foram construídos para aplicação como sensor de glicose. Através dos buracos fotogerados na superfície do semicondutor TiO<sub>2</sub>, observaram que a formação de O<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> eram gás oxigênio e gás hidrogênio no fio de platina, oriundos da quebra da molécula da água (Fujishima e Honda, 1972).

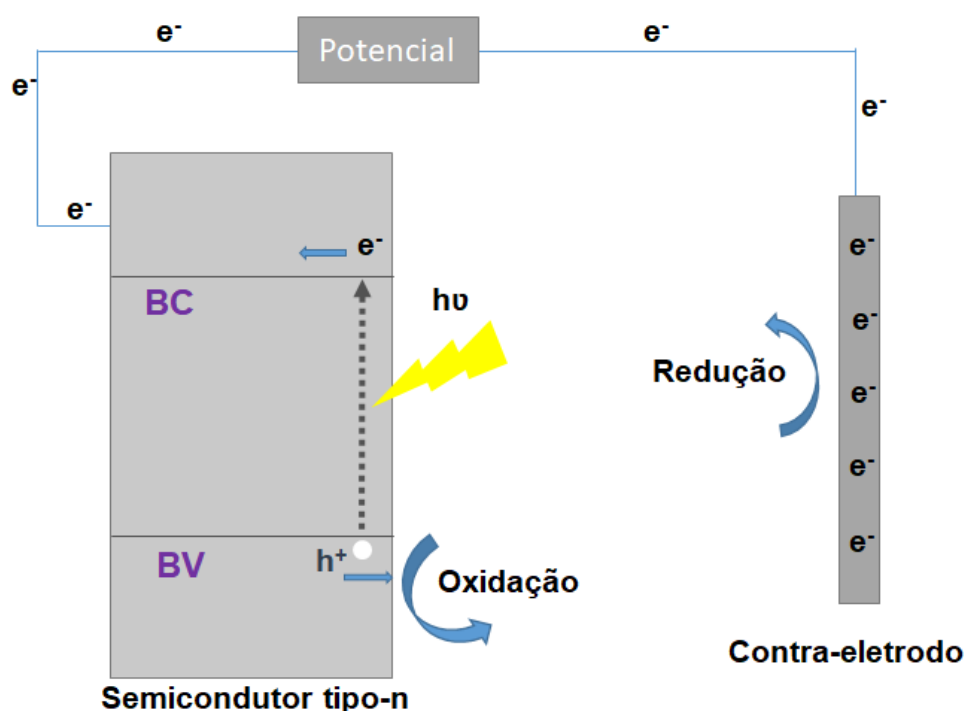
Utilizando este semicondutor em suspensão, relata-se na literatura que se obteve total mineralização do tricloroetileno em HCl e CO<sub>2</sub> (Pruden e Ollis, 1983) indicando que a fotocatalise é uma técnica promissora na descontaminação de águas superficiais.

A sua aplicação na degradação de moléculas orgânicas se dá pela ação dos radicais hidroxilas gerados pela oxidação da água através dos buracos (h<sup>+</sup>), ou lacunas, fotogerados que são regiões caracterizadas pela ausência do elétron (e<sup>-</sup>), 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.

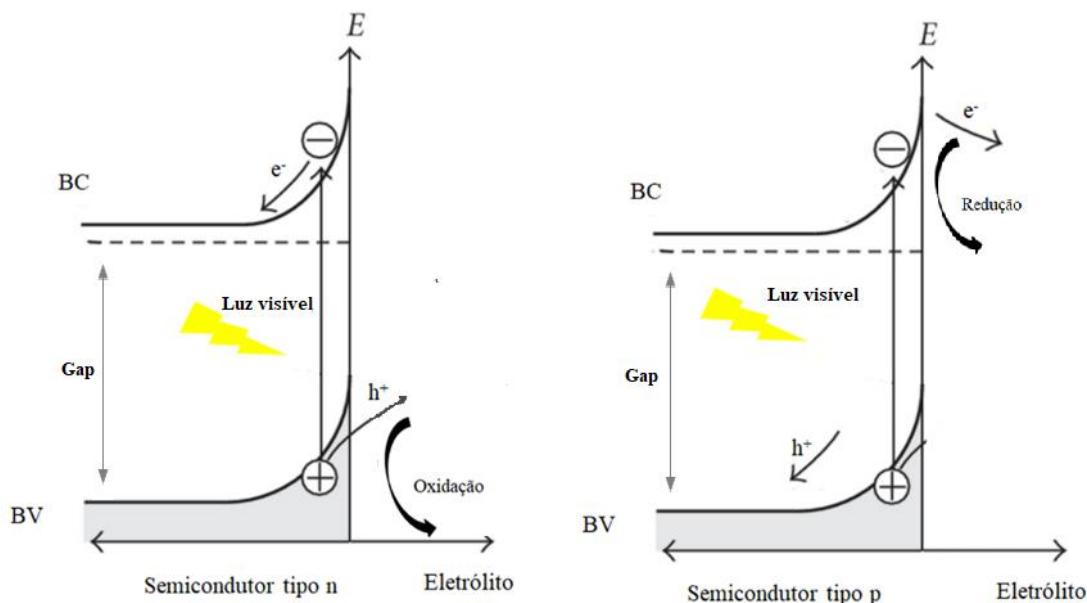
Os semicondutores usados na fotoeletroquímica determinam o tipo de processo faradaico que ocorre na interface eletrodo/solução, sendo obrigatoriamente depositados em um substrato condutor como por exemplo o FTO (óxido de estanho dopado com flúor) ou ITO (óxido de índio dopado com estanho). Esses óxidos 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,  $\text{BiVO}_4$  se destaca, pois possui menores valores de *band gap* e a disposição de sua banda de valência auxilia na formação de buracos fotogerados 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 fotoeletrolise da água (ZANG, et al., 2015 & CHANG, et al, 2015).

Pertencente ao grupo 15 da tabela periódica, o bismuto confere ao óxido formado  $\text{BiVO}_4$  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.

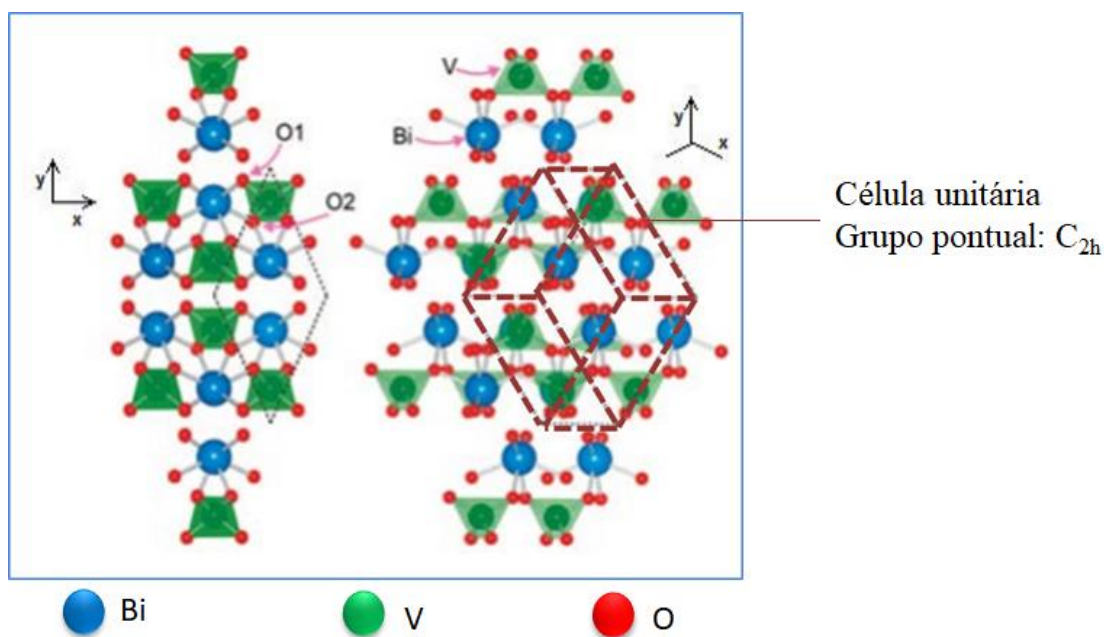
São vários os processos de síntese do vanadato de bismuto: processo hidrotermal (KARUNAKARAN et al., 2014), reação em estado sólido (PARMAR et al., 2012), co-precipitação em meio aquoso (GARCÍA-PÉREZ et al., 2012), síntese de combustão em

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  $\text{BiVO}_4$  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  $\text{BiVO}_4$  pode ser obtido em duas estruturas: *scheelita* ou zircônia. A primeira estrutura pode apresentar um sistema monoclinico ou tetragonal, enquanto que a segunda estrutura apenas tetragonal. O vanadato de bismuto com sistema monoclinico, 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  $\text{BiVO}_4$  monoclinico.

**Figura 3:** Célula unitária do  $\text{BiVO}_4$  monoclinico.

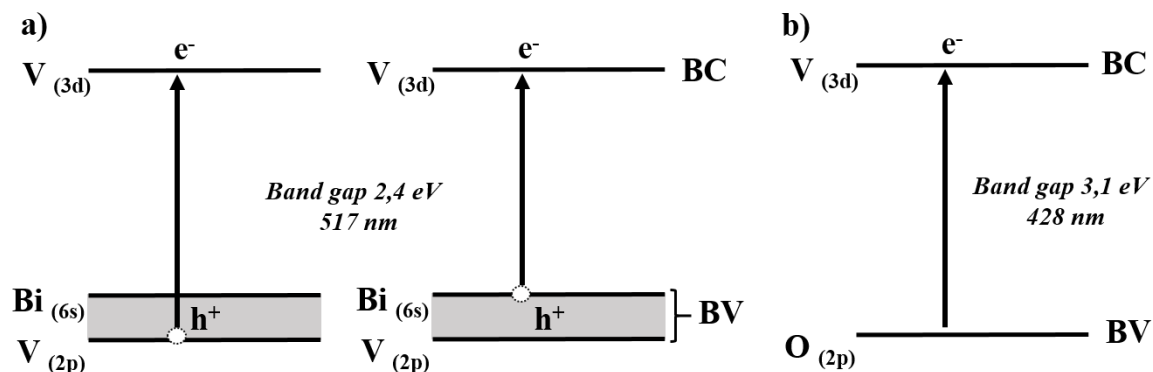


Fonte: Adaptado de: DANTAS, 2011.

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

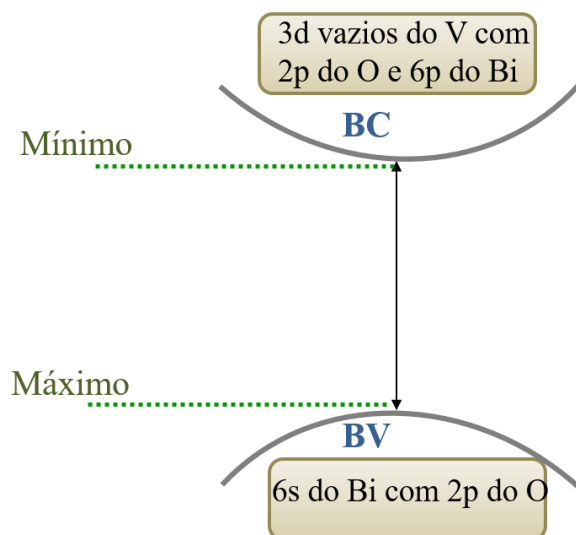
*gap* de 2,4 eV, bem menor quando comparado aos 3,2 eV do sistema tetragonal, impossibilitando o uso da luz visível como sua fonte de excitação (RAJESHWAR; DE TACCONI, 2009; ZHANG et al., 2015). A Figura 4 ilustra o diagrama de bandas para os sistemas tetragonal e monoclínico do vanadato de bismuto de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

**Figura 4:** Diagrama de bandas do BiVO<sub>4</sub> nas fases (a) monoclínica *scheelita* e (b) tetragonal zircônia.



Walsh e colaboradores, em 2009, estudaram a estrutura eletrônica do BiVO<sub>4</sub> 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  $\text{BiVO}_4$  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  $\text{BiVO}_4$  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).

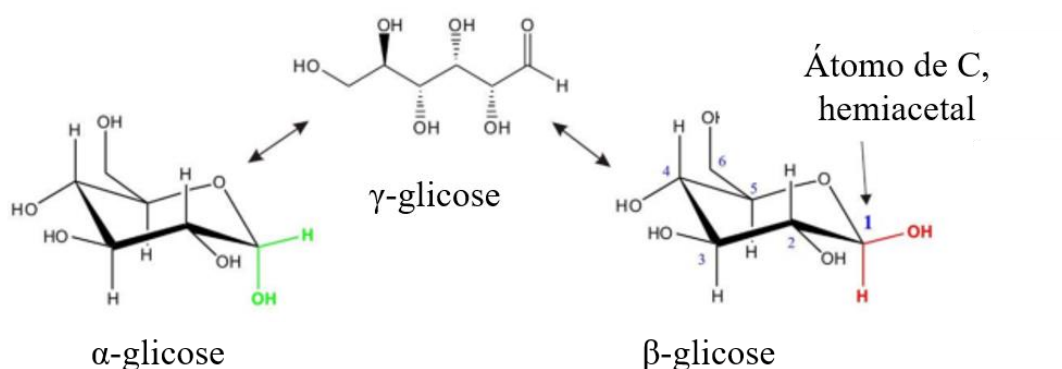
A sua energia de *band gap* é insuficiente para quebra total da molécula de água em gás hidrogênio e oxigênio, pois o mínimo de sua banda de condução está em um nível energético menor do que o potencial de redução da água ( $E = 0 \text{ eV}$ ), porém ele pode ser usado na quebra parcial da água, gerando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

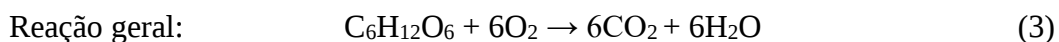
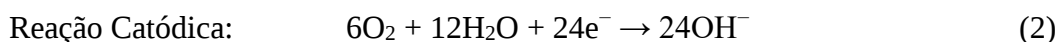
A glicose é um dos principais compostos utilizados na indústria alimentícia e, biologicamente, essencial para o funcionamento de organismos ao fornecer energia contida nas ligações entre os átomos de sua estrutura (BROUZGOU; TSIAKARAS, 2015). Sua estrutura em meio aquoso é uma cadeia de aldeído ciclizada, 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.



**Fonte:** Adaptado de (COMPTON, 2014).

A oxidação completa da glicose ao dióxido de carbono pode produzir 24 elétrons para cada molécula de glicose através das seguintes reações químicas (BROUZGOU et al., 2014; BROUZGOU; TSIKARAS, 2015):



Atualmente, a eletroquímica da molécula de glicose vêm sendo estudada para aplicação em diversos setores da ciência como, por exemplo, sensores (TANG et al., 2014; ZHENG et al., 2011), biosensores (ERTEK; AKGÜL; DILGIN, 2016; WU et al., 2013), para sua detecção em amostras biológicas, entre outras aplicações.

Neste trabalho, usou-se a glicose como molécula teste para averiguar o comportamento fotoeletrocatalítico e fotocronoamperométrico do fotoanodo FTO/BiVO<sub>4</sub>, frente aos parâmetros otimizados neste estudo.

## 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  $\text{BiVO}_4$ , 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* monoclínica, 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  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  a  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em pH elevado.

Além de apresentar boa sensibilidade na detecção da molécula de glicose, o  $\text{BiVO}_4$  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/ $\text{BiVO}_4$  tem grande potencial de ser um sensor fotoeletroquímico para a glicose se funcionalizado, a fim de torná-lo seletivo para futuras aplicações.

## 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. BiVO<sub>4</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/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 TiO<sub>2</sub>-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 / TiO<sub>2</sub> 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 WO<sub>2</sub>. **Journal of Applied Physics**, v. 48, n. 5, p. 1914–1920, 1977.

CAO, J. et al. Surface modification of m-BiVO<sub>4</sub> 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 BiVO<sub>4</sub> 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-BiVO<sub>4</sub> 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 BiVO<sub>4</sub> 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<sup>+</sup>/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 TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> 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 BiVO<sub>4</sub> 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 BiVO<sub>4</sub> 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 BiVO<sub>4</sub> 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 BiVO<sub>4</sub> nanoparticles synthesized hydrothermally at different pH. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 21, n. 1, p. 122–131, 2014.

KUDO, A. et al. Photocatalytic O<sub>2</sub> evolution under visible light irradiation on BiVO<sub>4</sub> in aqueous AgNO<sub>3</sub> 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 BiVO<sub>4</sub> Electrode. **Electroanalysis**, v. 29, n. 1, p. 305–311, 2017.

LU, Y. et al. Preparation and efficient visible light-induced photocatalytic activity of m-BiVO<sub>4</sub> 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 BiVO<sub>4</sub> 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 BiVO<sub>4</sub> photoanodes. **ChemSusChem**, v. 5, n. 10, p. 1926–1934, 2012.

QIN, D.-D. et al. Reduced monoclinic BiVO<sub>4</sub> 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 BiVO<sub>4</sub> 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 H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> on Porous BiVO Thin-Film Electrodes under Visible Light and Significant Effect of Ag Ion Treatment Photoelectrochemical Decomposition of Water into H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> on Porous BiVO<sub>4</sub> 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 BiVO<sub>4</sub> 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 BiVO<sub>4</sub> 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 TiO<sub>2</sub> 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 BiVO<sub>4</sub>: 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 BiVO<sub>4</sub> 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 BiVO<sub>4</sub>. **Materials Chemistry and Physics**, v. 114, n. 1, p. 69–72, 2009.

ZHANG, B. et al. Doping strategy to promote the charge separation in BiVO<sub>4</sub> 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 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 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 WO<sub>3</sub>decorated 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 BiVO<sub>4</sub> photocatalyst. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 252, n. 1–2, p. 120–124, 2006.

ZHOU, T. et al. P-type Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>nanomaterials-based gas sensor: Preparation and acetone sensing performance. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 242, p. 369–377, 2017.