



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

CAROLINE SANTANA DOS SANTOS

**HOMO/HETEROJUNÇÕES EM MATERIAIS
SEMICONDUCTORES:
SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO
FOTO(ELETRO)CATALÍTICA**

CAROLINE SANTANA DOS SANTOS

**HOMO/HETEROJUNÇÕES EM MATERIAIS
SEMICONDUCTORES:
SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO
FOTO(ELETRO)CATALÍTICA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Doutora em Química.

Orientador: Prof. Dr. Roberto de Matos

Londrina
2022

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

Santos, Caroline Santana dos.

Homo/heterojunções em materiais semicondutores: síntese, caracterização e aplicação foto(eleto)catalítica / Caroline Santana dos Santos. - Londrina, 2022.
173 f.

Orientador: Roberto de Matos.

Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2022.
Inclui bibliografia.

1. Fotocatálise heterogênea - Tese. 2. Semicondutores - Tese. 3. Óxidos metálicos - Tese. 4. Water splitting - Tese. I. Matos, Roberto de. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU 54

CAROLINE SANTANA DOS SANTOS

**HOMO/HETEROJUNÇÕES EM MATERIAIS
SEMICONDUCTORES:
SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO
FOTO(ELETRO)CATALÍTICA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Doutora em Química.

BANCA EXAMINADORA

Orientador: Prof. Dr. Roberto de Matos
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Prof. Dr. Juliano Alves Bonacin
Universidade Estadual de Campinas –
UNICAMP

Prof. Dr. Marcos José Leite Santos
Universidade Federal do Rio Grande do Sul –
UFRGS

Prof. Dr. Alexandre Urbano
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Prof. Dr. Luiz Henrique Dall’Antonia
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Londrina, 12 de dezembro de 2022.

Dedico este trabalho aos meus pais Jeovanice e Sérgio, ao meu irmão Eduardo, a minha tia Silvana e avó Joseja e ao meu companheiro Murilo por me apoiar, incentivar e ajudar para que eu chegasse até aqui. Dedico também a todos aqueles que acreditam na ciência.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, pois sem eles não conseguiria dar continuidade aos estudos. São meus maiores incentivadores e sempre me dão forças para continuar a conquistar tudo o que sempre almejei.

Agradeço ao meu companheiro Murilo por todo incentivo, apoio, amizade e paciência ao longo de todos esses anos. Obrigada por sempre acreditar em mim.

Agradeço aos meus familiares, em especial ao meu irmão, minha avó e minha tia por todo apoio e incentivo.

Agradeço muito ao professor Dr. Roberto de Matos por ter aceitado me orientar no doutorado. Sou imensamente grata por toda a ajuda, orientação e contribuição dada para minha formação profissional e pessoal, não medindo esforços, me ajudando sempre da melhor forma possível e ser muito compreensível.

Agradeço à Prof. Dra. Roberta Antigo Medeiros e aos meus companheiros do LaEEM por toda convivência, aprendizado e momentos de distração. Agradeço especialmente à Beatriz Benuto, que sempre esteve ao meu lado, nos momentos bons e ruins, ajudando sempre. É meu alicerce. Obrigada por ter me recebido tão bem.

Agradeço à Mariana Góes e o pessoal dos grupos GMPC e LADEMA, em especial a Maria, Érica, Lívia, Beatriz Helena, Maiyara, Luana, Felipe, Milena, Luciane e Letícia e por toda convivência diária, descontrações e apoio. São a minha família e quero tê-los por perto sempre que possível.

Agradeço especialmente às minhas amigas Lívia e Érica, pois sem elas não sei se teria me matriculado no doutorado. Elas são meus alicerces desde a época de graduação até na pós-graduação, principalmente nos momentos mais difíceis. Nunca me abandonaram e torcem por mim da mesma forma que torço por elas. São indispensáveis na minha vida e já fazem parte da minha família.

Agradeço ao grupo FILMAT por todo apoio, principalmente ao professor Dr. Jair Scarminio, por sempre acreditar em mim. Agradeço também à Stephany, ao Lucas e ao Fernando pela grande amizade construída ao longo desses anos.

Agradeço ao professor Dr. Paulo Rogério por toda ajuda fornecida nas análises de DRX de algumas amostras além de todos os ensinamentos desde o primeiro ano de graduação.

Agradeço ao grupo LEMA, em especial ao professor Dr. Luiz Henrique Dall'Antonia e ao Luan, que foi muito prestativo, não medindo esforços para ajuda nos experimentos fotoeletroquímicos que foram essenciais para o desenvolvimento do trabalho.

Agradeço ao professor Dr. Marcelo Zampiere pela ajuda com o sistema hidrotérmico e realização de medidas de Raman e ao professor Dr. Yuri Vinicius Brusque de Santana da UTFPR pela análise das medidas de transmissão.

Agradeço também às minhas amigas de infância, Rafaela e Camila, são essenciais em minha vida e me apoiam da melhor maneira possível.

Agradeço à Universidade Estadual de Londrina e ao Programa de Pós-graduação em Química pela oportunidade.

Agradeço a CAPES por ter fornecido a bolsa de doutorado.

Gostaria de agradecer a todos os professores que passaram por minha vida e a todos aqueles que desejam o melhor para mim.

*“Caminho se conhece andando
Então vez em quando é bom se perder
Perdido fica perguntando
Vai só procurando
E acha sem saber*

*Perigo é se encontrar perdido
Deixar sem ter sido
Não olhar, não ver
Bom mesmo é ter sexto sentido
Sair distraído espalhar bem-querer”*

- Chico César – Deus me proteja

SANTOS, Caroline Santana dos. **Homo/heterojunções em materiais semicondutores: síntese, caracterização e aplicação foto(eleto)catalítica.** 2022. 173 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2022.

RESUMO

Os semicondutores são empregados como fotocatalisadores no tratamento ambiental e na conversão de energia, entretanto, uma das principais desvantagens é o desempenho foto(eleto)catalítico que muitas vezes é relativamente baixo devido à alta taxa de recombinação do par e⁻/h⁺ fotogerado. Visando obter uma separação de cargas eficiente, várias estratégias têm sido desenvolvidas, destacando a formação das heterojunções, constituídas pelo acoplamento de dois ou mais semicondutores diferentes e homojunções, construídas a partir de diferentes fases cristalinas de um único semicondutor. Diante disto, o objetivo do trabalho foi de investigar o efeito de homo e heterojunções em semicondutores a base de óxidos (TiO₂, BiVO₄ e WO₃) para aplicações em sistemas foto(eleto)catalíticos. O Capítulo 1 aborda o desempenho fotocatalítico dos materiais TiO₂ e BiVO₄, constituídos por homojunções. Na Parte I, é relatado a síntese de TiO₂ com estrutura core-shell rutilo@anatase por meio de um método simples de coprecipitação, no qual caracterizações por DRX, MET e HRTEM confirmaram a formação desta estrutura. O desempenho fotocatalítico dos materiais foi avaliado mediante descoloração do corante Azul de Metileno (AM) sob irradiação de luz UV, e a amostra core-shell ocasionou uma maior descoloração do corante quando comparada com as demais. Na Parte II, está relatado a síntese de BiVO₄ com diferentes fases cristalinas empregando a síntese hidrotérmica. Por meio de caracterizações por DRX, MEV e fisissorção de N₂ verificou-se que o pH da solução precursora influenciou na formação das fases cristalinas de BiVO₄, na morfologia e nas propriedades texturais dos materiais. De acordo com os resultados de descoloração do corante AM sob irradiação de luz visível, a amostra BV_2 composta de 65% de fase monoclinica e 35% de fase tetragonal apresentou o melhor desempenho fotocatalítico. No Capítulo 2 é destacado a obtenção e eficiência fotoeletrocatalítica da heterojunção WO₃/BiVO₄ e o efeito da adição de um co-catalisador (Co-Pi) junto à esta heterojunção. A obtenção de WO₃ foi realizada por meio de eletrodeposição baseada na redução catódica de um peroxo-precursor e BiVO₄ foi obtido por drop casting de soluções de Bi e V após etapa de calcinação, que foi realizada em temperaturas (500 e 400 °C) e tempos (1 e 2 h) diferentes. Por meio do processo de eletrodeposição foto-assistida, Co-Pi foi adicionado sobre a heterojunção WO₃/BiVO₄ e seu efeito foi avaliado. Análises dos fotoanodos indicou que a etapa de calcinação influencia diretamente na obtenção das fases de WO₃ e BiVO₄ e no desempenho fotoeletroquímico dos fotoanodos. O fotoanodo WO₃/BiVO₄(I) (500 °C/1 h), apresentou fotocorrente de 5 mA cm⁻² a 1,23 V vs. RHE, valor maior quando comparado aos demais fotoanodos. Quando o co-catalisador foi adicionado (WO₃/BiVO₄/Co-Pi), a resposta do fotoanodo WO₃/BiVO₄(I) foi aprimorado. Diante do exposto, pode-se concluir que a formação de materiais constituídos de homo e heterojunções apresentaram melhores desempenhos foto(eleto)catalíticos, fatos que pode ser atribuído à separação eficiente dos portadores de cargas fotogerados evitando a recombinação. Assim, os materiais sintetizados são promissores para aplicações na degradação de poluentes e geração de hidrogênio via water splitting.

Palavras-chave: semicondutores; fotocatalise heterogênea; heterojunção; homojunção; *water splitting*.

SANTOS, Caroline Santana dos. **Homo/heterojunctions in semiconductor materials**: synthesis, characterization and photo(electro)catalytic application. 2022. 173 p. Thesis (Doctorate in Chemistry) – State University of Londrina, Londrina, 2022.

ABSTRACT

Semiconductors are used as photocatalysts in environmental treatment and energy conversion, however, one of the main disadvantages is the photo(electro)catalytic performance, which is often relatively low due to the high recombination rate of the photogenerated e⁻/h⁺ pair. To obtain an efficient charge separation, several strategies have been developed, highlighting the formation of heterojunctions, constituted by the coupling of two or more different semiconductors, and homojunction, constructed from different crystalline phases of a single semiconductor. In this context, the objective was to investigate the effect of homo and heterojunctions in oxide-based semiconductors (TiO₂, BiVO₄, and WO₃) for photo(electro)catalytic systems applications. Chapter 1 approaches the photocatalytic performance of TiO₂ and BiVO₄ materials, constituted by homojunction. In Part I, TiO₂ synthesis with rutile@anatase core-shell structure by a simple co-precipitation method is reported, in which XRD, TEM, and HRTEM characterizations confirmed the formation of this structure. The photocatalytic performance of the materials was evaluated by discoloring the dye Methylene Blue (MB) under UV light irradiation, and the core-shell sample caused greater discoloration of the dye when compared to the others. In Part II, BiVO₄ synthesis with different crystalline phases using hydrothermal synthesis is reported. Through XRD, SEM, and N₂ physisorption characterizations, it was verified that the pH of the precursor solution influenced the formation of the BiVO₄ crystalline phases, the morphology and textural properties of the materials. According to the MB dye decolorization results under visible light irradiation, the BV_2 sample composed of 65% monoclinic phase and 35% tetragonal phase showed the best photocatalytic performance. In Chapter 2, the achievement and photoelectrocatalytic efficiency of the WO₃/BiVO₄ heterojunction and the effect of adding a co-catalyst (Co-Pi) next to this heterojunction are highlighted. Obtaining WO₃ was performed by the electrodeposition based on the cathodic reduction of a peroxo-precursor and BiVO₄ was obtained by drop casting of Bi and V solutions after a calcination step, which was performed at temperatures (500 and 400 °C) and different times (1 and 2 h). Through the photo-assisted electrodeposition process, Co-Pi was added to the WO₃/BiVO₄ heterojunction and its effect was evaluated. XRD analysis of the photoanodes indicated that the calcination step directly influences the obtaining of the WO₃ and BiVO₄ phases and the photoelectrochemical performance of the photoanodes. The WO₃/BiVO₄(I) photoanode (500 °C/1 h) showed a photocurrent of 5 mA cm⁻² at 1.23 V vs. RHE, a higher value when compared to the other photoanodes. When the co-catalyst was added (WO₃/BiVO₄/Co-Pi), the response of the WO₃/BiVO₄(I) photoanode was improved. Considering the results above, it can be concluded that the formation of materials produced by homo and heterojunctions presented better photo(electro)catalytic performances, facts that can be attributed to the efficient separation of the photogenerated charge carriers avoiding recombination. Thus, the synthesized materials are promising for applications in the degradation of pollutants and hydrogen generation via water splitting.

Key words: semiconductors; heterogeneous photocatalysis; heterojunction; homojunction; water splitting.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Número de trabalhos publicados por ano sobre (a) fotocatalisadores e heterojunções e (b) fotocatalisadores e homojunções.....	20
Figura 2 – (a) Esquema representativo de um semicondutor ao ser fotoativado e (b) decomposição fotoeletroquímica da água utilizando um semicondutor do tipo n.....	24
Figura 3 – Modelo de bandas para (a) metais, (b) semicondutores e (c) isolantes.....	26
Figura 4 – Band gap e posição da banda de valência e da banda de condução de alguns semicondutores.....	28
Figura 5 – Estruturas cristalinas do BiVO ₄ (a) monoclinico do tipo scheelite e (b) tetragonal do tipo zircon.....	29
Figura 6 – Esquema representativo das transições de fases do BiVO ₄	30
Figura 7 – Esquema representativo das posições da banda de valência e da banda de condução das estruturas cristalinas monoclinica do tipo scheelite e tetragonal do tipo zircon do BiVO ₄ e seus respectivos valores de band gap.....	31
Figura 8 – (a) Estrutura cristalina e (b) posições da banda de valência e da banda de condução do WO ₃ monoclinico I.....	32
Figura 9 – Estruturas cristalinas do TiO ₂ (a) anatase, (b) rutilo e (c) broquita.....	34
Figura 10 – Esquema representativo das posições da banda de valência e da banda de condução das estruturas cristalinas anatase, rutilo e broquita do TiO ₂ e seus respectivos valores de band gap.....	34
Figura 11 – Classificação da produção de hidrogênio de acordo com a emissão de carbono.....	38
Figura 12 – (a) Potencial redox da água e (b) energia da reação versus caminho da reação de water splitting.....	40
Figura 13 – Representações dos tipos de sistemas de estruturas para os materiais que apresentam homojunções ou heterojunções.....	44
Figura 14 – Esquema de síntese do TiO ₂ com nanoestrutura core-shell utilizando o método de co-precipitação.....	51

Figura 15 – (a) Espectro de absorção do corante azul de metileno e (b) espectro de emissão da lâmpada UV-C. O inserto em (a) apresenta a estrutura química do corante azul de metileno.....	52
Figura 16 – Classificação das isothermas de fisissorção	56
Figura 17 – Histereses em isothermas de fisissorção	57
Figura 18 – Difratogramas de raios X das amostras obtidas pelo método de co-precipitação: (a) TCS_1, (b) TCS_2, (c) TCS_3 e (d) TCS_4 ...	59
Figura 19 – Espectros Raman das amostras obtidas por co-precipitação: (a) TCS_1 (b) TCS_2, (c) TCS_3 e (d) TCS_4.....	62
Figura 20 – Imagens (a) TEM, (b) HRTEM da amostra core-shell (TCS_4) e (c) representação gráfica de uma partícula core-shell (rutilo@anatase). O inserto em (b) mostra ao padrão SAED correspondente	63
Figura 21 – (a) Espectros de reflectância difusa UV-vis e (b) gráficos da função modificada de Kubelka-Munk versus energia (hv) das amostras sintetizadas pelo método de co-precipitação.....	64
Figura 22 – Isothermas de adsorção-dessorção de nitrogênio medidos a 77 K para as amostras sintetizadas pelo método de co-precipitação	66
Figura 23 – (a) Atividade fotocatalítica das amostras sintetizadas por co-precipitação para a degradação do corante AM sob irradiação de luz UV-C e (b) cinética de degradação do corante AM	68
Figura 24 – Mecanismo fotocatalítico da estrutura core-shell (rutilo@anatase).....	70
Figura 25 – Esquema do processo de síntese por sistema hidrotérmico dos fotocatalisadores de BiVO ₄	77
Figura 26 – Espectro não corrigido de emissão da lâmpada visível utilizada nos experimentos fotocatalíticos de BiVO ₄	78
Figura 27 – Difratogramas de raios X dos materiais de BiVO ₄ sintetizados: (a) BV_1 (pH=0,8), (b) BV_2 (pH=1,4), (c) BV_3 (pH=5,4), (d) BV_4 (pH=7,8), (e) BV_5 (pH=8,5) e (f) BV_6 (pH=12,0)	82
Figura 28 – Imagens de MEV para os materiais de BiVO ₄ sintetizados em diferentes valores de pH do meio reacional (a) BV_1 (pH=0,8), (b) BV_2 (pH=1,4), (c) BV_3 (pH=5,4), (d) BV_4 (pH=7,8), (e) BV_5 (pH=8,5) e (f) BV_6 (pH=12,0)	87

Figura 29 – (a) Espectros de reflectância difusa UV-vis das amostras de BiVO ₄ sintetizadas pelo método hidrotérmico e (b) gráficos da função modificada de Kubelka-Munk versus energia	89
Figura 30 – Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ para os compostos de BiVO ₄ sintetizados	91
Figura 31 – Estruturas químicas do azul de metileno e de intermediários N-desmetilados durante a fotocatalise	94
Figura 32 – Mecanismo de desmetilação do corante orgânico azul de metileno	94
Figura 33 – Taxa de descoloração do corante AM sob luz visível empregando BiVO ₄ sintetizados em diferentes valores de pH: BV_1 (pH=0,8), BV_2 (pH=1,4), BV_3 (pH=5,4), BV_4 (pH=7,8), BV_5 (pH=8,5) e BV_6 (pH=12,0)	96
Figura 34 – Espectros de absorção da solução de AM na presença do material BV_2 sob incidência de luz visível. Inseto: estrutura química do corante azul de metileno	97
Figura 35 – Cinética de descoloração do corante AM para os materiais sintetizados BV_2 (pH = 1,4), BV_4 (pH = 7,8) e BV_5 (pH = 8,5) sob irradiação de luz visível	98
Figura 36 – Mecanismo fotocatalítico para a mistura de fases monoclinica e tetragonal do BiVO ₄	99
Figura 37 – Esquema da síntese dos fotoanodos compostos por WO ₃ e BiVO ₄	108
Figura 38 – Espectro não corrigido de emissão da lâmpada de Xênon automotiva (35 W). Inseto mostrando ampliação da base do espectro entre 350 e 650 nm	110
Figura 39 – Eletrodeposição de W (a) durante e (b) após o término do procedimento	114
Figura 40 – Preparo dos fotoanodos contendo BiVO ₄ (a) antes e (b) após a calcinação	114
Figura 41 – Difractogramas de raios X dos (a) substrato de FTO limpo e calcinado em 500 °C durante 1 h e do (b) fotoanodo após eletrodeposição de W e drop casting das soluções de Bi e V sem calcinação	115

Figura 42 – Difrátogramas de raios X dos fotoanodos (a) WO ₃ , (b) BiVO ₄ , (c) WO ₃ /BiVO ₄ (I), (d) WO ₃ /BiVO ₄ (II), (e) WO ₃ /BiVO ₄ (III) e (f) WO ₃ /BiVO ₄ (IV).....	116
Figura 43 – Imagens de MEV de (a) FTO, (b) WO ₃ , (c) BiVO ₄ , (d) WO ₃ /BiVO ₄ antes de tratamento térmico, (e) WO ₃ /BiVO ₄ (I)-500°C/1h, (f) WO ₃ /BiVO ₄ (II)-500°C/2h, (g) WO ₃ /BiVO ₄ (III)-400°C/1h e (h) WO ₃ /BiVO ₄ (IV)-400°C/2h	120
Figura 44 – Microscopia eletrônica do corte transversal do WO ₃ /BiVO ₄ (I)-500°C/1h. Inseto destacando a camada de FTO	122
Figura 45 – (a) Voltamogramas cíclicos na ausência e presença de luz visível; (b) voltamogramas lineares com diferentes velocidades de varredura obtidos na ausência e (c) presença de luz visível. Medidas realizadas em solução de [Fe(CN) ₆] ^{3-/4-} 6,6x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ em KCl 0,1 mol L ⁻¹	123
Figura 46 – Voltamogramas cíclicos dos fotoanodos obtidos em ausência e incidência de luz em uma janela de potencial de -0,4 V até 1,0 V versus Ag/AgCl e velocidade de varredura de 20 mV s ⁻¹	125
Figura 47 – Voltamogramas lineares obtidos em uma janela de potencial de -0,4 V até 1,0 V vs. Ag/AgCl e velocidade de varredura de 5 e 20 mV s ⁻¹ sob condição de iluminação intermitente (chopped) a cada 5 s (a) WO ₃ , (b) BiVO ₄ , (c) WO ₃ /BiVO ₄ (I), (d) WO ₃ /BiVO ₄ (II), (e) WO ₃ /BiVO ₄ (III) e (f) WO ₃ /BiVO ₄ (IV).....	127
Figura 48 – Cronoamperogramas dos fotoanodos obtidos em potenciais -0,4 V; -0,2 V; 0 V; +0,2 V; +0,4 V; +0,6 V; +0,8 V e +1,0 V vs. Ag/AgCl	128
Figura 49 – Curvas de Mott-Schottky obtidas no escuro e frequência aplicada de (a) 1000 Hz, (b) 750 Hz e (c) 250 Hz para os fotoanodos preparados	130
Figura 50 – (a) Modelo do circuito de Randles para ajustar os dados experimentais e gráficos de Nyquist para as medidas de impedância eletroquímica para os fotoanodos (b) WO ₃ , (c) BiVO ₄ , (d) WO ₃ /BiVO ₄ (I), (e) WO ₃ /BiVO ₄ (II), (f) WO ₃ /BiVO ₄ (III) e (g) WO ₃ /BiVO ₄ (IV).....	131

Figura 51 – Representação do diagrama de bandas de energia para a heterojunção WO ₃ /BiVO ₄ e possível mecanismo de transferência de carga.....	134
Figura 52 – Voltamogramas lineares dos fotoanodos WO ₃ /BiVO ₄ e WO ₃ /BiVO ₄ /Co-Pi obtidos em ausência e incidência de luz visível em uma faixa de potencial de 0 V a 1,2 V vs. Ag/AgCl. Velocidade de varredura = 20 mV s ⁻¹ e eixo x superior igual a Potencial (V) vs RHE.....	135
Figura 53 – Cronoamperogramas dos fotoanodos WO ₃ /BiVO ₄ e WO ₃ /BiVO ₄ /Co-Pi obtidos em potenciais (a) 0,6 V, (b) 0,8 V e (c) 1,0 V vs. Ag/AgCl.....	135
Figura 54 – Esquema ilustrativo do diagrama de bandas de energia para o fotoanodo WO ₃ /BiVO ₄ /Co-Pi.....	136
Figura 55 – Cronoamperogramas dos fotoanodos (a) WO ₃ /BiVO ₄ e (b) WO ₃ /BiVO ₄ /Co-Pi obtidos em potencial 1,2 V vs. RHE com incidência de luz em tempos diferentes	138
Figura 56 – Cronoamperogramas dos fotoanodos WO ₃ /BiVO ₄ e WO ₃ /BiVO ₄ /Co-Pi obtidos em potencial 1,2 V vs. Ag/AgCl	139

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Descrição das amostras de TiO ₂ preparadas pelo método de co-precipitação e calcinadas a 500 °C	52
Tabela 2 – Dados obtidos por refinamento Rietveld a partir dos difratogramas das amostras de TiO ₂	60
Tabela 3 – Área específica (SBET), volume total de poros (V _p) e diâmetro médio de poros (d _p) das amostras sintetizadas pelo método de co-precipitação.....	66
Tabela 4 – Descrição das amostras de BiVO ₄ com diferentes valores de pH da solução precursora submetida à tratamento hidrotérmico durante 6 horas à 140 °C	78
Tabela 5 – Fases cristalinas, parâmetros de rede (a, b e c), volume de célula unitária (V _{cela}), obtidas dos refinamentos pelo método de Rietveld, avaliados pelo fator de qualidade χ^2 e tamanho de cristalito (D), para as amostras sintetizadas.....	83
Tabela 6 – Energias de band gap (E _{gap}) obtidas pela extrapolação da função linear até o eixo x obtidas por $(F(R)h\nu)^2$ versus E.....	90
Tabela 7 – Valores de área específica (SBET), volume de poro (V _p) e diâmetro médio de poro obtidos por adsorção-dessorção física de nitrogênio gasoso a 77,4 K.....	92
Tabela 8 – Métodos para obtenção de filmes finos contendo a heterojunção WO ₃ /BiVO ₄	104
Tabela 9 – Descrição dos fotoanodos preparados pela eletrodeposição de W e drop casting de soluções de Bi ³⁺ e V ⁵⁺ e as diferentes temperaturas e tempos de calcinações.....	108
Tabela 10 – Fases cristalinas, concentração relativa em massa das fases, parâmetros de rede (a, b e c) volume da célula unitária (V _{cela}) inferidas por refinamento pelo método de Rietveld, avaliados pelo fator de qualidade χ^2 , para os fotoanodos sintetizados.....	119
Tabela 11 – Área eletroativa determinada por meio da equação de Randles-Sevcik utilizando valores de corrente de pico obtidas por medidas realizadas na ausência de luz para os fotoanodos	

preparados por eletrodeposição de W e drop casting de soluções de Bi e V.....124

Tabela 12 – Valores de elementos de circuito equivalentes obtidos pelo ajuste dos dados experimentais e espectroscopia de impedância eletroquímica.....132

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

θ	Ângulo de difração de Bragg
S_{BET}	Área de superfície
AE	Área eletroativa
A	Área de superfície do eletrodo
AM	Azul de metileno
E_{gap}	<i>Band gap</i>
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
BJH	Barrett–Joyner–Halenda
BET	Brunauer-Emmet-Teller
h^+	Lacuna
C_1	Capacitância da dupla camada elétrica
C_i	Capacitância interfacial
e	Carga de um único elétron
Co-Pi	Cobalto-fosfato
α	Coeficiente de extinção
λ	Comprimento de onda
C	Concentração
C_0	Concentração inicial
k	Constante cinética aparente
B	Constante de absorção
k_b	Constante de Boltzman
h	Constante de Planck
ε	Constante dielétrica
i_P	Corrente de pico
i_{pa}	Corrente de pico anódico
j_N	Densidade de corrente normalizada
N_D	Densidade dos portadores de carga
d_P	Diâmetro médio de poros
DRX	Difração de Raios X
Z_w	Elemento de Warburg
e^-	Elétron

E	Energia
ΔG°	Energia Livre de Gibbs
EIE	Espectroscopia de impedância eletroquímica
ERD	Espectroscopia de Reflectância Difusa
AM*	Estado excitado azul de metileno
R_{exp}	<i>Expected profile factor</i> (fator de perfil esperado)
ν	Frequência da luz
FWHM	<i>Full-width-at- half maximum</i> (largura a meia altura)
F(R)	Função de Kubelka-Munk
χ^2	<i>Goodness of fit</i> (qualidade de ajuste)
HOMO	<i>Highest occupied molecular orbital</i> (orbital molecular ocupado mais alto)
HER	<i>Hydrogen evolution reaction</i> (reação de evolução de hidrogênio)
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> (União Internacional de Química Pura e Aplicada)
LARX	Laboratório de Análises por Técnicas de Raios X
ESPEC	Laboratório de Espectroscopia
LMEM	Laboratório de Microscopia e Microanálise
β	Largura a meia altura
LUMO	<i>Lowest unoccupied molecular orbital</i> (orbital molecular mais baixo desocupado)
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
HRTEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução
M-S	Mott-Schottky
E_F	Nível de Fermi
FTO	Óxido de estanho dopado com flúor
OER	<i>Oxygen evolution reaction</i> (reação de evolução de oxigênio)
PC	<i>Particulate photocatalytic</i> (fotocatalítico particulado)
ϵ_0	Permissividade do vácuo
PEC	<i>Photoelectrochemical</i> (fotoeletroquímica)
PV-PEC	<i>Photovoltaic-photoelectrochemical</i> (fotovoltaica-fotoeletroquímica)
E_{fb}	Potencial de banda plana
POA's	Processos oxidativos avançados
$v^{1/2}$	Raiz quadrada da velocidade de varredura

R	Reflectância
R_s	Resistência de solução
R_{ct}	Resistência de transferência de carga
RHE	<i>Reversible hydrogen electrode</i> (eletrodo reversível de hidrogênio)
SAED	<i>Selected area electron diffraction</i> (difração de elétrons de área selecionada)
D	Tamanho de cristalito
T	Temperatura
n	Tipo de transição eletrônica do material
UV	Ultravioleta
UEL	Universidade Estadual de Londrina
UFSCar	Universidade Federal de São Carlos
V	Vanádio
y	Velocidade de varredura
Vis	Visível
VC	Voltametria cíclica
VL	Voltametria linear
V_{cela}	Volume da célula unitária
V_T	Volume total de poros
R_{wp}	<i>Weighted profile factor</i> (fator de perfil ponderado)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO, MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS	19
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
2.1	FOTOCATÁLISE E FOTOELETROCATÁLISE: FUNDAMENTOS	22
2.2	MATERIAIS FOTOCATALISADORES.....	25
2.1.1	Vanadato de Bismuto (BiVO ₄)	28
2.1.2	Trióxido de Tungstênio (WO ₃)	31
2.1.3	Dióxido de Titânio (TiO ₂).....	33
2.3	DESPOLUIÇÃO AMBIENTAL: DEGRADAÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS...35	
2.4	FONTE DE ENERGIA LIMPA: GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO VIA FOTOELETROCATÁLISE	36
2.5	EFICIÊNCIA DOS FOTOCATALISADORES	41
2.6	HETEROJUNÇÃO/HOMOJUNÇÃO	42
C.1.	EFICIÊNCIA DOS MATERIAIS TiO₂ E BiVO₄ COM DIFERENTES ESTRUTURAS CRISTALINAS NA FOTODEGRADAÇÃO DE MOLÉCULAS POLUENTES	47
C.1. 1	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE TiO₂ COM ESTRUTURA CORE-SHELL DO TIPO RUTILO@ANATASE	48
C.1. 1.1	INTRODUÇÃO	48
C.1. 1.2	OBJETIVOS.....	50
C.1. 1.3	PARTE EXPERIMENTAL	51
C.1. 1.3.1	Síntese do Material TiO ₂ com Estrutura Core-Shell.....	51
C.1. 1.3.2	Experimentos Fotocatalíticos	52
C.1. 1.3.3	Caracterização dos Materiais	53
C.1. 1.4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
C.1. 1.4.1	Difração de Raios X	59
C.1. 1.4.2	Raman.....	61
C.1. 1.4.3	Microscopia Eletrônica de Transmissão	63
C.1. 1.4.4	Espectroscopia de Reflectância Difusa	64
C.1. 1.4.5	Análise Textural – Fisissorção de Nitrogênio	65

C.1. 1.4.6	Atividade Fotocatalítica	67
C.1. 1.5	CONCLUSÃO PARCIAL I.....	72
C.1. 2	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE BiVO₄: INFLUÊNCIA DO pH NA FORMAÇÃO DAS HOMOJUNÇÕES E NO DESEMPENHO FOTOCATALÍTICO	73
C.1. 2.1	INTRODUÇÃO.....	73
C.1. 2.2	OBJETIVOS.....	76
C.1. 2.3	PARTE EXPERIMENTAL	77
C.1. 2.3.1	Síntese de Fotocatalisadores BiVO ₄ com Diferentes Proporções de Fases Cristalinas por Método Hidrotérmico.....	77
C.1. 2.3.2	Experimentos Fotocatalíticos	78
C.1. 2.3.3	Caracterização de Materiais.....	79
C.1. 2.4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	82
C.1. 2.4.1	Estrutura e Composição do BiVO ₄	82
C.1. 2.4.2	Análise Morfológica	86
C.1. 2.4.3	Propriedades Ópticas e Elétricas – Band Gap	88
C.1. 2.4.4	Propriedades Texturais	91
C.1. 2.4.5	Atividade Fotocatalítica	93
C.1. 2.5	CONCLUSÃO PARCIAL II.....	100
C.2.	OBTENÇÃO DE FOTOANODOS CONSTITUÍDOS PELA HETEROJUNÇÃO WO₃/BiVO₄ PARA GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO VIA WATER SPLITTING.....	101
C.2. 1	INTRODUÇÃO.....	102
C.2. 2	OBJETIVOS.....	106
C.2. 3	PARTE EXPERIMENTAL	107
C.2. 3.1	PREPARO DOS FOTOANODOS WO ₃ /BiVO ₄	107
C.2. 3.2	CARACTERIZAÇÕES DOS FILMES	109
C.2. 3.2.1	Difração de Raios X (DRX).....	109
C.2. 3.2.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	109

C.2. 3.2.3	Caracterizações Fotoeletroquímicas	109
C.2. 3.3	PREPARO DO FOTOANODO WO ₃ /BIVO ₄ /CO-PI E CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA	111
C.2. 4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	113
C.2. 4.1	ELETRODEPOSIÇÃO DE WO ₃ E PREPARO DE BIVO ₄ POR DROP CASTING	113
C.2. 4.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	115
C.2. 4.3	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	120
C.2. 4.4	CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS FOTOANODOS WO ₃ , BIVO ₄ E WO ₃ /BIVO ₄	122
C.2. 4.5	CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DO FOTOANODO WO ₃ /BIVO ₄ /CO-PI.....	134
C.2. 5	CONCLUSÃO	141
3	CONCLUSÃO	142
	REFERÊNCIAS.....	144
	ANEXOS	161

1 INTRODUÇÃO, MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS

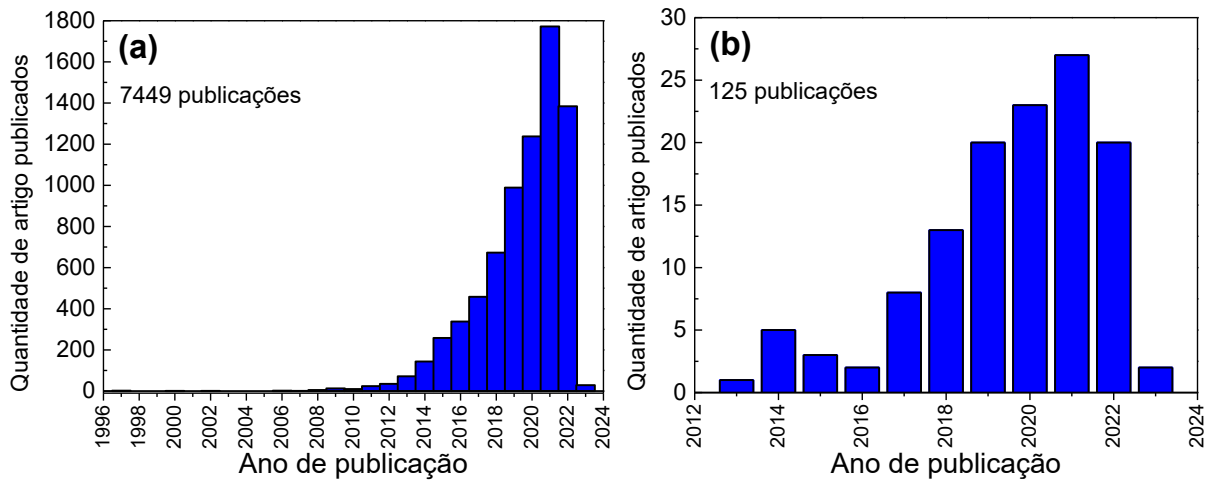
A fotocatalise, baseada em semicondutores constituídos de óxidos metálicos, atrai grande atenção devido à sua capacidade de produzir combustíveis solares, como hidrogênio e hidrocarbonetos, e ser utilizada na degradação de espécies poluentes. Além disso, as maiorias desses óxidos são naturalmente abundantes, não tóxicos e de baixo custo. No entanto, grande parte das reações fotocatalíticas possuem ainda baixa eficiência relativa devido à rápida recombinação dos portadores de cargas, elétron (e^-) e lacuna (h^+), fotogerados e baixo desempenho sob luz visível. (LOW; YU; *et al.*, 2017).

Recentemente, diferentes estudos experimentais e teóricos sobre tratamento e modificação de superfície de semicondutores aplicados à fotocatalise foram relatados (KIM, J. H. *et al.*, 2019; LI, W. *et al.*, 2018; XU, J. *et al.*, 2008). Dentre as estratégias utilizadas para superar as limitações do material fotocatalisador único (puro) está a formação de homojunções e/ou heterojunções (YANG, K. *et al.*, 2019). Esta abordagem permite que diferentes propriedades favoráveis de cada composto participante sejam combinadas, ocasionando a ampliação da faixa de absorção do espectro visível, a redução da recombinação do par e^-h^+ e aumento da estabilidade à fotocorrosão, melhorando assim o desempenho desses fotocatalisadores principalmente para geração de hidrogênio a partir da reação de decomposição da água (*water splitting*) (AFROZ *et al.*, 2018).

Do ponto de vista estrutural, as junções construídas a partir de diferentes fases cristalinas de um único semicondutor, como TiO_2 anatase/rutilo e $\alpha/\beta - Bi_2O_3$, são denominadas de homojunções (YANG, K. *et al.*, 2019). Por outro lado, as heterojunções são constituídas pelo acoplamento de dois ou mais semicondutores diferentes, como $CdS/BiVO_4$ (LI, L.-P.; LIU; ZHANG, 2018).

Nos últimos anos estudos voltados à homo/heterojunções com aplicações em foto(eleto)catalise tem atraído grande interesse científico, e isto pode ser evidenciado por meio do crescente número de trabalhos que estão publicados. A Figura 1 apresenta esta evolução do número de artigos científicos publicados envolvendo “fotocatalisadores” e “heterojunções” (“*heterojunction*” and “*photocatalyst*”), e “fotocatalisadores” e “homojunções” (“*homojunction*” and “*photocatalyst*”).

Figura 1 – Número de trabalhos publicados por ano sobre (a) fotocatalisadores e heterojunções e (b) fotocatalisadores e homojunções



Fonte: *Web of Science*. Tópicos: (a) “heterojunction” and “photocatalyst” e (b) “homojunction” and “photocatalyst”. Acesso em outubro de 2022.

Como exposto, o número de trabalhos publicados em revistas científicas contendo o termo fotocatalisadores constituídos por heterojunções são muito maiores quando comparados aos fotocatalisadores compostos por homojunções. Os dois primeiros trabalhos utilizando o termo heterojunção em fotocatalise foram relatados primeiramente em 1997 por Ranjit e Viswanathan (RANJIT; VISWANATHAN, 1997) e por Levy (LEVY, 1997) enquanto o termo homojunção foi empregado para fotocatalisadores apenas em 2013 por Kim e colaboradores (KIM, K. J. *et al.*, 2013).

Vale ressaltar que muitos autores têm classificado como heterojunção junções entre as fases polimórficas de um mesmo semicondutor. Entretanto, pelo nosso entendimento a definição para heterojunção mais coerente, e que foi utilizada neste trabalho, foi a estipulada por Ranjit e Viswanathan (RANJIT; VISWANATHAN, 1997). Materiais constituídos por diferentes semicondutores como, por exemplo, o $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$, são classificados como heterojunções. Para materiais formados pelo mesmo semicondutor contendo diferentes fases polimórficas como, por exemplo, o TiO_2 anatase/rutilo e BiVO_4 monoclinica/tetragonal, são classificados como homojunções.

Para o ano de 2023, trabalhos envolvendo materiais fotocatalisadores que chamam a atenção para o efeito das homo e heterojunções,

estão sendo disponibilizados, sendo estes materiais promissores para a geração de energias alternativas como o gás hidrogênio (GENG *et al.*, 2023), redução de CO₂ (ZHANG, S. *et al.*, 2023), produção de H₂O₂ (LAI *et al.*, 2023), entre outros processos fotocatalíticos (CAI *et al.*, 2023; YANG, W. *et al.*, 2023). Para materiais formados por homojunções há dois trabalhos disponíveis (FENG, C. *et al.*, 2023; ZHANG, M. *et al.*, 2023) sendo que em ambos o material estudado foi o nitreto de carbono (g-C₃N₄). No trabalho de Feng e colaboradores, por exemplo, este material foi aplicado na degradação de atrazina e tetraciclina (FENG, C. *et al.*, 2023).

De um modo geral, apesar do crescente número de trabalhos científicos demonstrando a eficiência de materiais constituídos por homo e heterojunções, há ainda muitos desafios a serem superados neste campo da ciência, principalmente no que diz respeito ao processo de síntese e preparo destes materiais (YANG, K. *et al.*, 2019).

Com isso, fotocatalisadores constituídos por diferentes semicondutores são sistematicamente discutidos, uma vez que a construção de uma arquitetura heteroestrutural efetiva promovida pela engenharia de bandas proibidas (*band-gap engineering*) é um grande desafio, visto que há diversas rotas e técnicas de síntese que podem ser utilizadas e possibilidades de estruturas (como exemplo *core-shell*, filmes multicamadas, decoração de superfície) que podem ser obtidas.

Os fotocatalisadores constituídos por homojunção e heterojunção podem ser aplicados em diferentes processos foto(eleto)catalíticos, como a despoluição ambiental, no qual, esses materiais podem reagir com diferentes compostos por meio de reações de oxirredução obtendo-se compostos menos agressivos ao meio ambiente; também, são amplamente estudados para serem utilizados na produção de gás hidrogênio (H₂) a partir da reação de decomposição da água.

Neste contexto, este trabalho foi dividido em dois capítulos, sendo o primeiro voltado ao desempenho fotocatalítico de materiais como TiO₂ e BiVO₄, constituídos por homojunções e a influência de parâmetros de síntese sobre a formação das diferentes fases cristalinas; e o segundo, destacando a obtenção e eficiência fotocatalítica da heterojunção WO₃/BiVO₄ para a geração de hidrogênio via reação de decomposição da água (*water splitting*).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O uso de semicondutores como materiais fotocatalisadores em processos de degradação de poluentes e obtenção de hidrogênio a partir da reação de decomposição da água, é uma abordagem bastante promissora. Ambos os processos fazem parte da fotocatalise heterogênea.

Tendo isto em vista, esta revisão bibliográfica apresenta os fundamentos dos processos foto(eleto)catalíticos. Além deste tópico, discute os principais materiais que são utilizados como fotocatalisadores, destacando o TiO_2 , BiVO_4 e WO_3 , suas respectivas aplicações (degradação de poluentes e geração de hidrogênio) e eficiência, sendo apresentado também o que são homojunções e heterojunções e como estes tipos de estruturas podem melhorar o desempenho foto(eleto)catalítico dos materiais.

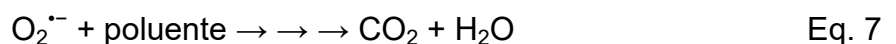
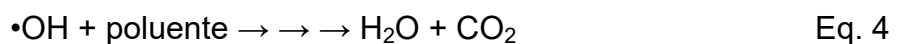
2.1 FOTOCATÁLISE E FOTOELETROCATÁLISE: FUNDAMENTOS

Como método promissor para remoção de contaminantes em meio aquoso estão os Processos Oxidativos Avançados (POA's), que se baseiam na formação de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), agentes altamente oxidantes, que podem reagir com uma grande variedade de classes de compostos promovendo sua degradação à espécies menos agressivas ao meio ambiente (GUAN *et al.*, 2018; NCIBI; MATILAINEN, 2018; PELAEZ *et al.*, 2012). A oxidação dos compostos orgânicos por meio de radicais $\bullet\text{OH}$ ocorre pela abstração de hidrogênio por adição eletrofílica e por transferência eletrônica (DI PAOLA *et al.*, 2012; MOURÃO *et al.*, 2009).

Os POA's dividem-se em sistemas homogêneos e heterogêneos, onde os radicais hidroxilas são gerados com ou sem irradiação ultravioleta. Entre os homogêneos, destacam-se os processos que envolvem a utilização de ozônio (PAPAGEORGIU *et al.*, 2017), peróxido de hidrogênio (H_2O_2) (GUAN *et al.*, 2018) e decomposição catalítica de peróxido de hidrogênio em meio ácido (reação Fenton ou foto-Fenton) (MURRAY; PARSONS, 2004). Entre os heterogêneos destacam-se os materiais semicondutores como poderosos fotocatalisadores para a geração de radicais livres (CHEN, X.; MAO, 2007; PARRINO *et al.*, 2019; PELAEZ *et al.*, 2012).

A fotocatalise heterogênea tem se destacado por ser considerada uma tecnologia sustentável e “verde” para a degradação de espécies poluentes, tanto em líquidos quanto em gases, desde a década de 70 (PARRINO *et al.*, 2019). Este processo tem como princípio a utilização de um material sólido como catalisador, geralmente um semicondutor, disperso na matriz em que o poluente se encontra. O catalisador é fotoativado por luz solar ou artificial (ultravioleta e/ou visível), podendo assim degradar moléculas poluentes. Além de contaminantes orgânicos, compostos inorgânicos também podem ser fotooxidados de maneira bastante efetiva (MOURÃO *et al.*, 2009; VINU; MADRAS, 2010).

Quando é fornecido a um semicondutor energia $h\nu$ igual ou superior ao seu respectivo valor de energia de *band gap* (banda proibida) – região compreendida entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC) - ocorre a promoção de elétrons (e^-) da BV para a BC, conseqüentemente, essa promoção gera uma lacuna (h^+) na BV. Uma vez gerados, tanto e^- quanto h^+ podem se recombinar liberando energia (Equação 1) ou se locomoverem no sólido até a interface partícula/solução (ou gás) e reagirem, por meio de reações redox, com aceptores e doares de elétrons que estejam adsorvidos na superfície do semicondutor, conforme as Equações 1-8 (BACCARO; GUTZ, 2018; HOFFMANN *et al.*, 1995; MOURÃO *et al.*, 2009; PELAEZ *et al.*, 2012).

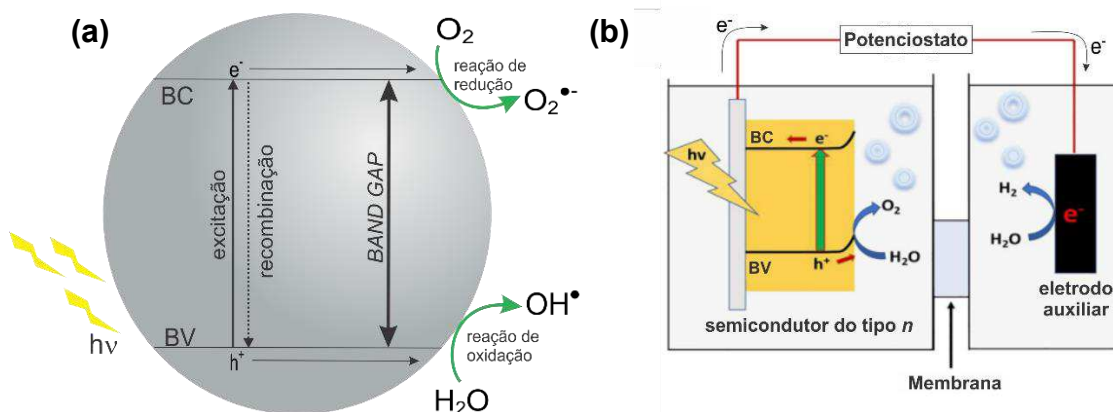


Os h^+ na BV podem oxidar OH^- ou H_2O (Equação 2) que estão na superfície do semicondutor para produzirem radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) ($E^0(\text{OH}^-_{\text{aq}}/\text{OH}^{\bullet}_{\text{aq}}) = 1.9\text{V vs. RHE}$) e ($E^0(\text{H}_2\text{O}_{\text{aq}}/\text{OH}^{\bullet}_{\text{aq}} + \text{H}^+_{\text{aq}}) = 2,73\text{ V vs. RHE}$), na sequência, esses radicais podem oxidar espécies orgânicas produzindo CO_2 e H_2O (Equação 4).

Os e^- na BC podem ser capturados rapidamente pelo oxigênio molecular dissolvido em solução e adsorvido na partícula do sólido (Equação 3). Esse oxigênio é então reduzido, formando o radical superóxido ($O_2^{\cdot-}$), que pode reagir com o poluente (Equação 7) ou com H^+ (Equação 5), formando o radical hidroperóxil ($\cdot OOH$), um dos responsáveis pela possível mineralização do poluente a CO_2 e H_2O (Equação 8). Além disso, o radical $\cdot OOH$ pode sofrer redução eletroquímica e produzir H_2O_2 como produto da reação (Equação 6) que também contribui para as reações de oxidação.

A Figura 2(a) apresenta o esquema de um semiconductor e as espécies formadas durante o processo de fotocatalise heterogênea.

Figura 2 – (a) Esquema representativo de um semiconductor ao ser fotoativado e (b) decomposição fotoeletroquímica da água utilizando um semiconductor do tipo n

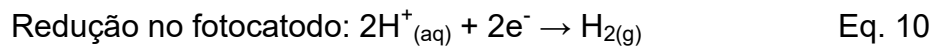
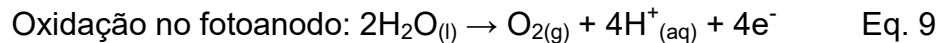


Fonte: (a) a própria autora e (b) adaptado de (KALANOOR; SEO; KALANUR, 2018).

A fotocatalise heterogênea não é empregada apenas na degradação de poluentes, mas também, é utilizada na produção de H_2 a partir da reação de decomposição da água, e em reações para redução de CO_2 (CHANG; WANG; GONG, 2016; KIM, J. H. *et al.*, 2019; PARRINO *et al.*, 2019; THOMPSON; FERNANDEZ; MAROTO-VALER, 2020).

Em processos fotoeletroquímicos para reação de decomposição da água, os materiais semicondutores são usados como fotoeletrodos (fotoanodo ou fotocatodo) de modo que a geração de H_2 e O_2 ocorra em diferentes eletrodos, como mostra a Figura 2(b). Neste sistema, representado por uma célula eletroquímica do tipo H conectada a uma fonte de tensão externa (potenciostato), os elétrons

fotoexcitados no fotoeletrodo do tipo *n* são transferidos para o eletrodo auxiliar (platina na maioria dos casos) por meio do circuito externo, ocasionando a redução da água para H₂ enquanto as lacunas fotogeradas na superfície do eletrodo promovem a oxidação da água, gerando O₂ (KALANOOR; SEO; KALANUR, 2018). As duas semi-reações separadas que descrevem o processo de decomposição da água são mostradas pelas Equações 9 e 10.



Em ambos os processos, assim como em fotodegradações, o desempenho e aumento da eficiência dos materiais fotocatalisadores são foco de estudos em diferentes centros de pesquisa em todo o mundo.

2.2 MATERIAIS FOTOCATALISADORES

Desde a primeira demonstração de decomposição da água utilizando um eletrodo de TiO₂ como fotoanodo (FUJISHIMA; HONDA, 1972), um número crescente de materiais semicondutores têm sido estudados e aplicados em processos foto(eleto)catalíticos. Em sistemas fotoeletroquímicos, por exemplo, são utilizados como fotoanodos ou fotocátodos, dependendo da estabilidade química e das suas propriedades elétricas, texturais e ópticas (KALANOOR; SEO; KALANUR, 2018; KANEKO; MINEGISHI; DOMEN, 2018).

Os semicondutores apresentam uma resistividade elétrica à temperatura ambiente na faixa de 10⁻² e 10⁹ Ω cm (FRANÇA, 2012). As características elétricas únicas desses materiais os tornam especialmente úteis na construção de dispositivos eletrônicos e como fotocatalisadores (ISMAIL; BAHNEMANN, 2014).

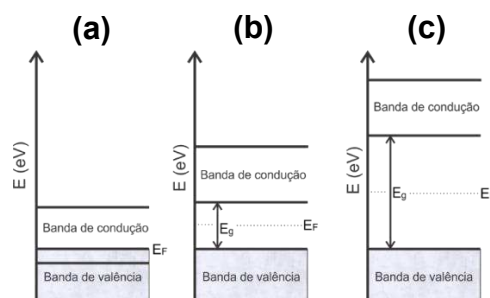
Os semicondutores são utilizados como fotocatalisadores devido à suas estruturas eletrônicas, que é definida em termos de bandas de energia constituídas por orbitais atômicos.

Os átomos existentes em uma estrutura sólida apresentam orbitais adjacentes que se sobrepõem para a formação de ligações. Conforme os átomos se aproximam para a formação do sólido, mais orbitais moleculares são gerados, dando origem a um conjunto de orbitais não degenerados que constituem bandas de energia de estados permitidos. Entre essas bandas de energia pode existir uma

região de falha onde não há estados permitidos, que é formada devido à diferença energética entre os orbitais ligantes e antiligantes, região conhecida como banda proibida ou *band gap* (E_{gap}). Dentro desta região energeticamente proibida, localiza-se o nível de Fermi (E_F), que é definido como o nível de energia a qual a probabilidade de ocupação por um elétron seja igual a 1/2 (50%) (BOTT, 1998). A banda localizada abaixo do nível de Fermi é denominada de banda de valência (BV), que está associada ao orbital molecular HOMO (do inglês *highest occupied molecular orbital*), ou seja, banda de mais alta energia ocupada. A banda localizada acima do nível de Fermi é denominada de banda de condução (BC), que está associada ao orbital molecular LUMO (do inglês *lowest unoccupied molecular orbital*), banda de mais baixa energia desocupada (BACCARO; GUTZ, 2018; PELAEZ *et al.*, 2012).

A configuração dessas bandas diferencia estruturas eletrônicas de metais, semicondutores e isolantes. Nos metais ocorre a sobreposição entre a BV e a BC, onde os e^- da BV conseguem atingir a BC como estados termicamente acessíveis, assim a BC encontra-se parcialmente ocupada e a BV não está completamente preenchida e pela ação de um campo elétrico, ocorre o transporte de carga. Para ser classificado como material semiconductor, o *band gap* deve ser menor do que 4 eV (BACCARO; GUTZ, 2018). O E_F nesses materiais se encontra entre a BV e BC, assim, alguns níveis inferiores da BC são termicamente acessíveis para o e^- que está no topo da BV à temperatura ambiente, de modo que após a excitação, se transformam em transportadores de carga: e^- na BC e h^+ na BV (Figura 2(a)). Em materiais isolantes, o E_F encontra-se no meio de um *band gap* largo, de modo que os e^- ficam isolados na BV mesmo frente a um campo elétrico. A Figura 3 apresenta os modelos de bandas para metais, semicondutores e isolantes.

Figura 3 – Modelo de bandas para (a) metais, (b) semicondutores e (c) isolantes

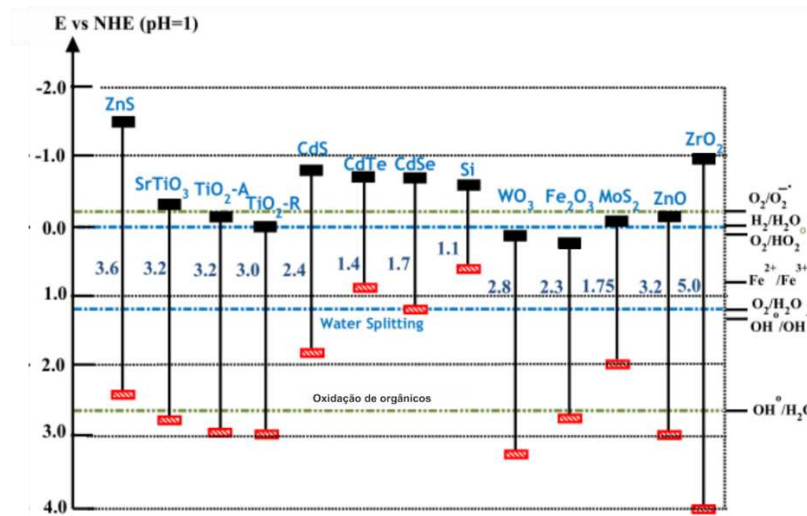


Fonte: a própria autora.

Os semicondutores podem ser classificados como sendo do tipo p ou do tipo n , sendo que em sistemas fotoeletroquímicos, o tipo de semicondutor enuncia o tipo de processo que irá existir na interface semicondutor e solução. Em semicondutores do tipo n os h^+ foto gerados migram para a superfície do material para oxidar qualquer espécie que possua o orbital HOMO com energia superior a sua energia da BV. Em semicondutores do tipo p os e^- foto gerados migram para a superfície para reduzir espécies que possuam o orbital LUMO abaixo da energia da BC. Além disso, a posição do nível de Fermi é influenciada pelo tipo de semicondutor, para um semicondutor do tipo n o E_F está localizado próximo a BC e para um semicondutor do tipo p , está localizado próximo a BV (BERANEK, 2011; KALANOOR; SEO; KALANUR, 2018; ZHANG, H. *et al.*, 2017).

Semicondutores utilizados como fotocatalisadores incluem principalmente óxidos metálicos, compostos metálicos nobres, sulfetos e polímeros (AHMAD *et al.*, 2015; EFTEKHARI; BABU; RAMAKRISHNA, 2017). Dentre esses, os óxidos de metais de transição estão entre os mais promissores para aplicações envolvendo foto(eleto)catálise pois apresentam importantes vantagens incluindo baixo custo relativo, fácil preparação e manipulação, estabilidade em meio corrosivo, além de ser favorável à formação de diferentes nanoestruturas. Alguns exemplos são TiO_2 (CHEN, X.; MAO, 2007; PELAEZ *et al.*, 2012; YANG, YONGQIANG *et al.*, 2016), ZnO (AHMAD *et al.*, 2015; ZHU; ZÄCH, 2009), Fe_2O_3 (SIVULA; LE FORMAL; GRÄTZEL, 2011), WO_3 (HUANG *et al.*, 2015; TACCA *et al.*, 2012), Cu_2O (CHEN, Z.; DINH; MILLER, 2013; NIAN; HU; TENG, 2008) e os óxidos binários $BiMO_x$ sendo $M = W, V$ ou Mo (EFTEKHARI; BABU; RAMAKRISHNA, 2017; ZHANG, JIJIE *et al.*, 2016), além de outros compostos. A Figura 4 apresenta a posição das bandas de valência e de condução de alguns materiais semicondutores, juntamente com os seus respectivos valores de *band gap* em relação ao potencial padrão do eletrodo de hidrogênio.

Figura 4 – Band gap e posição da banda de valência e da banda de condução de alguns semicondutores



Fonte: Adaptado de (VINU; MADRAS, 2010).

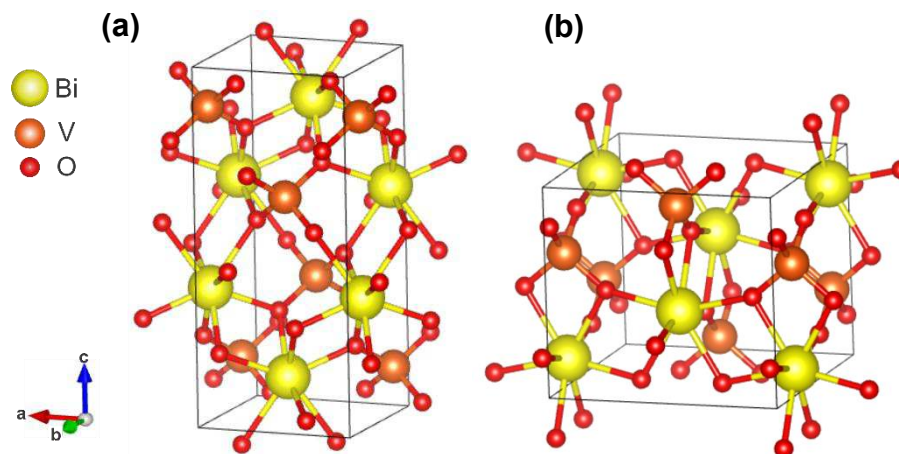
Apesar das vantagens do uso de semicondutores para o processo de fotodegradação e de decomposição da água, cada um destes apresenta restrições, sendo a principal, a limitação na absorção da luz visível devido ao elevado valor da energia de *band gap*. Além disso, alguns semicondutores apresentaram altas taxas de recombinação do par elétron-lacuna, e/ou não são estáveis quimicamente em ambientes oxidativos, ou a banda de valência nem sempre ser positiva o suficiente para oxidar a água (EFTEKHARI; BABU; RAMAKRISHNA, 2017; PARK; MCDONALD; CHOI, 2013; WANG, G. *et al.*, 2014; ZHU; ZÄCH, 2009).

2.1.1 Vanadato de Bismuto (BiVO₄)

Dentre os semicondutores aplicados em fotocatalise, destaca-se o BiVO₄ devido a sua elevada eficiência em fotodegradação de poluentes e ser um promissor candidato para geração de hidrogênio por *water splitting* por ser fotoativado por luz visível (MALATHI *et al.*, 2018). O uso do BiVO₄ como fotocatalisador foi reportado na literatura primeiramente por Kudo e colaboradores em 1998 (KUDO *et al.*, 1998), e desde então, a atividade fotocatalítica desse material tem sido extensivamente estudada (MALATHI *et al.*, 2018; PARK; MCDONALD; CHOI, 2013; WANG, Z.; HUANG; WANG, 2019).

O BiVO_4 ocorre como mineral em três diferentes polimorfos: *clinobisvanite*, *dreyerite* e *pucherite*, sendo o último polimorfo o mais abundante na natureza (FROST *et al.*, 2006; WANG, Z.; HUANG; WANG, 2019). O mineral *clinobisvanite* possui estrutura monoclínica do tipo *scheelite* com parâmetros de rede $a = 5,1956 \text{ \AA}$, $b = 5,0935 \text{ \AA}$ e $c = 11,7045 \text{ \AA}$ e grupo espacial $I2/a$ (cartão PDF: 01-083-1699), a *dreyerite* possui estrutura tetragonal do tipo *zircon* com grupo espacial $I4_1/amd$ e parâmetro de rede $a = b = 7,2999 \text{ \AA}$ e $c = 6,4573 \text{ \AA}$ (cartão PDF: 00-014-0133) e a *pucherite* apresenta estrutura ortorrômbica com parâmetros de rede $a = 5,3282 \text{ \AA}$, $b = 5,0522 \text{ \AA}$ e $c = 12,0003 \text{ \AA}$ e grupo espacial $Pnca$. A síntese laboratorial de BiVO_4 com estruturas monoclínica e tetragonal (Figura 5) são conhecidas, mas o composto com estrutura cristalina ortorrômbica existe apenas na natureza (NAGABHUSHANA; TAVAKOLI; NAVROTSKY, 2015). Além dos três polimorfos descritos, é possível realizar a síntese laboratorial do BiVO_4 com estrutura cristalina tetragonal do tipo *scheelite* (WANG, Z.; HUANG; WANG, 2019).

Figura 5 – Estruturas cristalinas do BiVO_4 (a) monoclínico do tipo *scheelite* e (b) tetragonal do tipo *zircon*



Fonte: a própria autora (*software* Vesta versão 4.4.0).

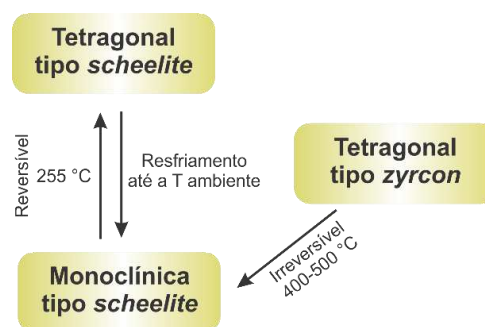
Na fase cristalina monoclínica (Figura 5(a)) e tetragonal do tipo *scheelite* cada íon de V é coordenado por quatro átomos de O em um sítio tetraédrico e cada átomo de Bi é coordenado por oito átomos de O para oito unidades diferentes tetraédricas de VO_4 . A única diferença entre a estrutura tetragonal e monoclínica aqui descrita é que as posições de V e Bi estão distorcidas

mais significativamente na estrutura monoclinica, eliminando a simetria necessária para um sistema tetragonal. Enquanto todos os comprimentos de ligação entre V-O são iguais para a estrutura tetragonal, existem dois comprimentos de ligação V-O diferentes para a estrutura monoclinica, além disso, a distância Bi-O na estrutura monoclinica varia significativamente (NAGABHUSHANA; TAVAKOLI; NAVROTSKY, 2015; WANG, Z.; HUANG; WANG, 2019).

Na estrutura tetragonal do tipo *zircon* (Figura 5(b)), o V é estabilizado por quatro átomos de O e o Bi é coordenado por oito átomos de O, assim, cada Bi é cercado por apenas seis unidades de VO_4 . (NAGABHUSHANA; TAVAKOLI; NAVROTSKY, 2015).

As mudanças de fases de $BiVO_4$ por meio de tratamento térmico são reportadas na literatura (NAGABHUSHANA; TAVAKOLI; NAVROTSKY, 2015), e demonstram que a fase tetragonal do tipo *zircon* se transforma de maneira irreversível em fase monoclinica do tipo *scheelite* sob aquecimento entre uma faixa de temperatura de 400-500 °C. A transformação de fase entre as estruturas monoclinica e tetragonal do tipo *scheelite* ocorre reversivelmente a 255 °C, pois, quando aquecido há formação de tetragonal tipo *scheelite* e quando resfriado a fase monoclinica tipo *scheelite* é obtida. Na Figura 6 é mostrada uma ilustração esquemática das transformações de fases aqui descritas.

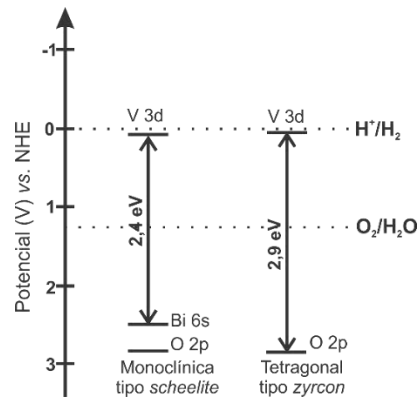
Figura 6 – Esquema representativo das transições de fases do $BiVO_4$



Fonte: adaptado de (NAGABHUSHANA; TAVAKOLI; NAVROTSKY, 2015).

Dentre as fases polimorfas mencionadas, a monoclinica do tipo *scheelite* apresenta a melhor atividade fotocatalítica sob irradiação por luz visível ($\lambda > 420$ nm), principalmente quando comparada a fase tetragonal do tipo *zircon*, e isso se deve aos valores de *band gap*, sendo de 2,4 eV e 2,9 eV, respectivamente.

Figura 7 – Esquema representativo das posições da banda de valência e da banda de condução das estruturas cristalinas monoclinica do tipo *scheelite* e tetragonal do tipo *zircon* do BiVO_4 e seus respectivos valores de *band gap*



Fonte: adaptado de (KUDO; OMORI; KATO, 1999).

Para a fase monoclinica, a transição eletrônica proveniente da fotoexcitação ocorre entre os orbitais 6s do Bi (ou orbitais híbridos $\text{Bi } 6s^2\text{-O } 2p$) para o orbital 3d do V, enquanto na fase tetragonal do tipo *zircon* a transição ocorre do orbital 2p do O para o 3d do V (KUDO; OMORI; KATO, 1999; LI, G.; BAI; ZHANG, 2012; MALATHI *et al.*, 2018), como mostrado na Figura 7.

2.1.2 Trióxido de Tungstênio (WO_3)

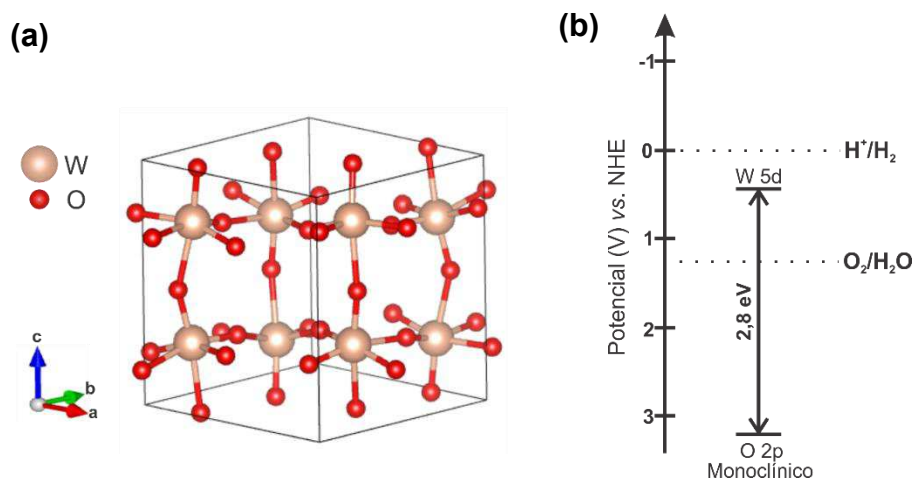
O trióxido de tungstênio (WO_3) é um semiconductor do tipo *n* com propriedades ópticas bastante estudadas, denominadas de eletrocromismo. Devido a esta propriedade, é um óxido muito aplicado como sensor de gás e em janelas inteligentes (CRISTINO *et al.*, 2011; HUANG *et al.*, 2015; POONGODI *et al.*, 2017). Além disso, o WO_3 tem sido empregado no processo de *water splitting* devido as suas propriedades de transporte de carga e excelente condutividade elétrica; possui abundância na terra, baixo custo, alta estabilidade química em valores moderados de pH e não é tóxico (HUANG *et al.*, 2015; KALANOOR; SEO; KALANUR, 2018; POONGODI *et al.*, 2017).

O WO_3 é constituído por octaedros de WO_6 e de acordo com os ângulos de inclinação e a direção de rotação desses octaedros, pode apresentar diferentes fases cristalinas, sendo: monoclinica II ($\epsilon\text{-WO}_3$), triclinica ($\delta\text{-WO}_3$), monoclinica I ($\gamma\text{-WO}_3$), ortorrômbica ($\beta\text{-WO}_3$), tetragonal ($\alpha\text{-WO}_3$), hexagonal (h-

WO₃) e cúbica (c-WO₃) (HUANG *et al.*, 2015; ZHENG *et al.*, 2011). A transição de fases de WO₃ pode ocorrer durante o aquecimento, resfriamento e mudança morfológica.

A fase mais estável em temperatura ambiente é a γ -WO₃, apresentada na Figura 8(a), com um *band gap* de aproximadamente 2,8 eV, que corresponde à diferença entre os níveis de energia da banda de valência, formada pelos orbitais preenchidos 2p do O e a banda de condução, formada pelos orbitais vazios 5d do W (GILLET *et al.*, 2004), como mostra a Figura 8(b). Esta fase apresenta parâmetros de rede $a = 7,3060 \text{ \AA}$, $b = 7,5400 \text{ \AA}$ e $c = 7,6920 \text{ \AA}$ e grupo espacial $P21/n$ (cartão PDF: 01-072-0677).

Figura 8 – (a) Estrutura cristalina e (b) posições da banda de valência e da banda de condução do WO₃ monoclinico I



Fonte: a própria autora ((a) *software* Vesta versão 4.4.0).

Geralmente, nas rotas de síntese em meio aquoso são produzidos WO₃ hidratados (WO₃.nH₂O), que podem posteriormente formar compostos WO_{x<3} após tratamentos térmicos acima de 500 °C. Os quatro WO₃ hidratados mais estudados são WO₃.2H₂O, WO₃.H₂O, WO₃.0,5H₂O e WO₃.0,33H₂O. A existência de água entre as lamelas na estrutura cristalina pode aumentar a distância entre as camadas adjacentes, aumentando a rede cristalina (HUANG *et al.*, 2015; ZHENG *et al.*, 2011; ZHOU, LIANG *et al.*, 2008).

Além disso, há o WO_3 não estequiométrico (WO_x onde $x < 3$) que apresenta uma estrutura cristalina com vacâncias de oxigênio, que pode reduzir o *band gap* do óxido, além de melhorar a condutividade elétrica e a adsorção de espécies de superfície, como H_2 , CO_2 e NO_2 , tornando-se favoráveis como fotocatalisadores. Muitos desses óxidos não estequiométricos absorvem luz até a região do infravermelho próximo (780-1100 nm) o que o torna promissor no tratamento de câncer por fototerapia (HUANG *et al.*, 2015).

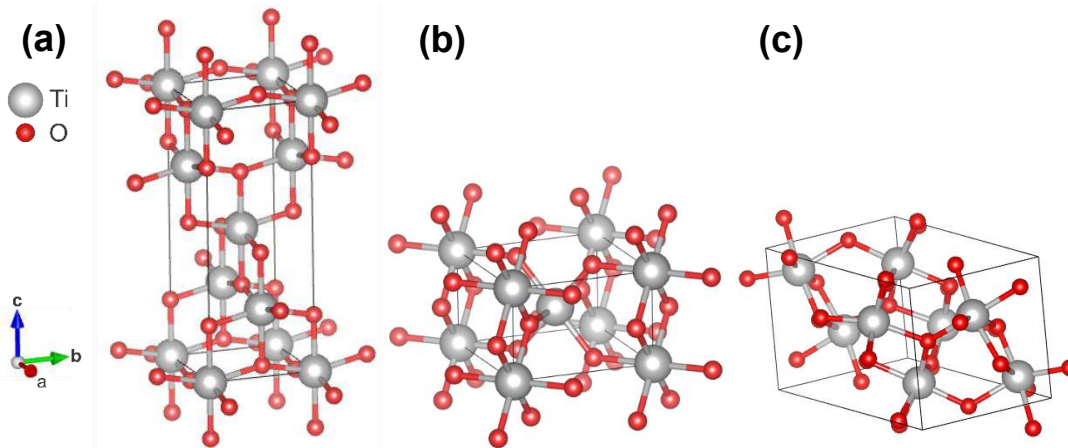
Além do WO_3 não estequiométrico, o composto amorfo apresenta também boa atividade fotocatalítica, mas não apresenta estabilidade estrutural ou química (DEB, 2008; ZHENG *et al.*, 2011).

2.1.3 Dióxido de Titânio (TiO_2)

O dióxido de titânio (TiO_2) é tipicamente um semicondutor do tipo *n* amplamente aplicado à fotocatalise devido a sua estabilidade química em diferentes valores de pH, baixa fotocorrosão, disponibilidade comercial, não-toxicidade e fotoatividade (CHEN, X.; MAO, 2007; PELAEZ *et al.*, 2012; YANG, YILONG *et al.*, 2017).

O TiO_2 possui naturalmente três principais fases cristalinas, sendo estas: anatase, rutilo e broquita, apresentadas na Figura 9, com *band gap* de 3,2 eV, 3,0 eV e 3,3 eV, respectivamente (SHIMURA; YOSHIDA, 2011), sendo assim, o TiO_2 é fotoativado de maneira efetiva por luz ultravioleta (UV) ($\lambda < 380$ nm) (AHMAD *et al.*, 2015). As fases anatase e rutilo apresentam estrutura cristalina tetraédrica, onde a fase anatase pertence ao grupo espacial $I4_1/amd$ e possui parâmetros de rede $a = b = 3,7842$ Å e $c = 9,5146$ Å (cartão PDF: 01-071-1166), a fase rutilo pertence ao grupo espacial $P4_2/mnm$ com parâmetros de rede $a = b = 4,5941$ Å e $c = 2,9589$ Å (cartão PDF: 01-076-0650) enquanto a fase broquita possui estrutura cristalina do tipo ortorrômbica, grupo espacial igual a $Pbca$, com parâmetros de rede $a = 9,175$ Å $b = 5,459$ Å e $c = 5,149$ Å. (cartão PDF: 01-076-1935).

Figura 9 – Estruturas cristalinas do TiO_2 (a) anatase, (b) rutilo e (c) broquita

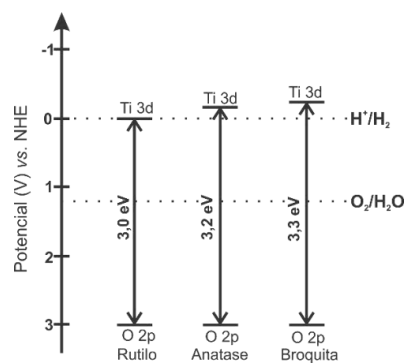


Fonte: a própria autora (*software Vesta versão 4.4.0*).

Todas as estruturas possuem íons Ti^{4+} que estão coordenados com seis íons O^{2-} , formando octaedros do tipo TiO_6 . Anatase e rutilo diferem na deformação dos octaedros, onde a anatase possui quatro *clusters* de TiO_6 e o rutilo contém apenas dois *clusters*, assim a fase rutilo é mais compacta quando comparada à fase anatase. Na fase anatase também, a distância de ligação Ti-Ti é maior e a ligação Ti-O é menor em relação a fase rutilo (CHEN, X.; MAO, 2007; DIEBOLD, 2003; HANAOR; SORRELL, 2011; SATOH; NAKASHIMA; YAMAMOTO, 2013).

Na Figura 10 é apresentado os valores de *band gap* e as posições da banda de valência e da banda de condução das fases cristalinas do TiO_2 em pH = 0.

Figura 10 – Esquema representativo das posições da banda de valência e da banda de condução das estruturas cristalinas anatase, rutilo e broquita do TiO_2 e seus respectivos valores de *band gap*



Fonte: adaptado de (SHIMURA; YOSHIDA, 2011).

Em relação a mudança de fases, a fase anatase sofre transição para a fase rutilo de maneira irreversível quando submetido em temperaturas entre 400 e 1200 °C. Esta transição de fase pode ser influenciada por impurezas, condições de aquecimento, tamanho e forma das partículas, área superficial e tempo de calcinação (CARP; HUISMAN; RELLER, 2004; SANSIVIERO; FARIA, 2015).

A atividade fotocatalítica do TiO₂ depende da estrutura de fases, tamanho de cristalito, área específica e estrutura dos poros. A fase anatase apresenta comumente uma melhor atividade fotocatalítica quando comparada a fase rutilo, devido a maior mobilidade dos portadores de carga foto gerados, maior capacidade de adsorção superficial dos grupos hidroxilas, e ter uma taxa de recombinação do par elétron-lacuna inferior à da fase rutilo (CARP; HUISMAN; RELLER, 2004; HANAOR; SORRELL, 2011).

2.3 DESPOLUIÇÃO AMBIENTAL: DEGRADAÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS

A poluição ambiental é um dos principais problemas enfrentados por países desenvolvidos ou em desenvolvimento no mundo todo e contribui em grande parte para o desequilíbrio geral do ecossistema, sendo que, entre os principais poluentes, estão os compostos alifáticos e aromáticos clorados e não clorados, corantes, detergentes, resíduos agroindustriais, compostos orgânicos voláteis, plásticos, compostos inorgânicos, gases nocivos e patógenos como bactérias, fungos e vírus, fármacos e desreguladores endócrinos (MOURÃO *et al.*, 2009; VINU; MADRAS, 2010).

Comparando os poluentes citados, os corantes são amplamente aplicados na indústria e vida cotidiana, mas as águas residuais de corantes (efluentes) são extremamente nocivas ao meio ambiente, pois muitos são cancerígenos e mutagênicos, o que pode causar consideráveis ameaças ambientais, alterando ciclos biológicos. Entretanto, infelizmente o tratamento de águas residuais contendo corantes não é uma tarefa fácil e de baixo custo (MA, W.; LI; LIU, 2015; NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

Diante disso, legislações ambientais mais rigorosas sobre uso e descarte desses poluentes devem ser implementadas a fim de amenizar os impactos prejudiciais que podem ser causados. Logo, o desenvolvimento de tecnologias

ecologicamente corretas e economicamente viáveis para tratamento de efluentes industriais são necessárias (VINU; MADRAS, 2010).

Muitos processos são aplicados para degradação dos poluentes, no qual, a abordagem que envolve produtos não tóxicos destaca-se. O desenvolvimento de processos com a mínima geração de resíduo, incluindo o reuso de subprodutos e evitando assim a produção de um efluente adicional a ser tratado, apresentam grande importância.

2.4 FONTE DE ENERGIA LIMPA: GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO VIA FOTOELECTROCATÁLISE

Além dos problemas relacionados aos poluentes aqui descritos, outro fator que tem recebido atenção considerável é em relação a produção de energia renovável, pois, com o progressivo aumento da população, há uma crescente demanda de energia, cada vez mais difícil de ser suprida (WANG, G. *et al.*, 2014). Em 2015 o consumo energético mundial foi de aproximadamente 17 TW e para 2050 é esperado que esse valor aumente, passando para um consumo estimado entre 28 e 31 TW (HELLMAN; WANG, 2017).

Os combustíveis fósseis ainda são as principais fontes energéticas no mundo (LI, XIN *et al.*, 2015), sendo o petróleo, carvão mineral e gás natural os mais consumidos (AHMAD *et al.*, 2015; LI, R., 2017; SHIMURA; YOSHIDA, 2011). A exploração e consumo descontrolado destas fontes acarretam o efeito estufa devido aos elevados índices de emissão de gases poluentes, como o dióxido de carbono (CO₂), para a atmosfera. Sendo assim, a substituição dos atuais combustíveis fósseis ricos em carbono por fontes de energia renováveis e ecológicas, uma solução fundamental (KANEKO; MINEGISHI; DOMEN, 2018; LI, R., 2017; LI, XIN *et al.*, 2015).

Como alternativa a esse problema, buscam-se novas fontes de energia que sejam renováveis, menos ou não poluentes e de baixo índice de agressão ambiental (AHMAD *et al.*, 2015; LI, XIN *et al.*, 2015; MOMIRLAN; VEZIROGLU, 2005; NANDJOU; HAUSSENER, 2017). Dentre essas fontes alternativas de energia, a energia solar apresenta-se como uma potencial solução para a sustentabilidade energética (LI, R., 2017), uma vez que a energia colhida da

luz solar é limpa e renovável, promovendo impacto ambiental mínimo (KIM, J. H. *et al.*, 2019)

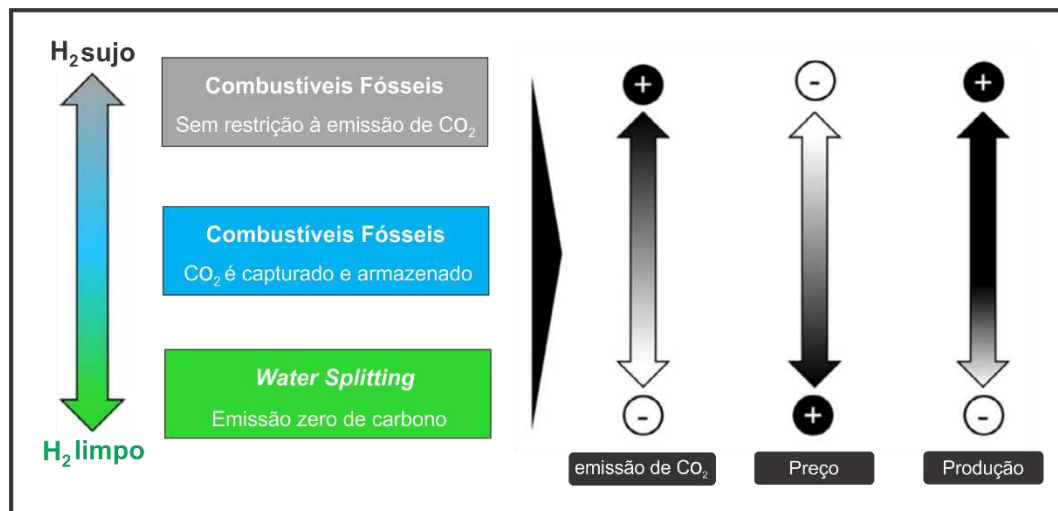
Para o fornecimento de energia contínua e estável, são necessários métodos eficientes e econômicos que armazenem o excesso de energia solar gerada durante o dia. Uma das formas mais atrativas é armazenar energia solar na forma de combustíveis químicos, como gás hidrogênio (H_2). A energia do hidrogênio é a energia mais limpa com muitas aplicações potenciais, incluindo, por exemplo, alimentação de veículos e aquecimento domésticos, uma vez que o hidrogênio pode ser convertido em energia elétrica e/ou térmica (BAK *et al.*, 2002; LI, R., 2017). Além disso, a utilização de hidrogênio como portador de energia é uma opção de longo prazo para reduzir as emissões de CO_2 vindas da queima de combustíveis fósseis e processos industriais (KIM, J. H. *et al.*, 2019; SHIMURA; YOSHIDA, 2011).

A produção industrial de H_2 em larga escala é realizada principalmente pela reforma de combustíveis fósseis, que emitem grande quantidade de CO_2 ou por meio da eletrólise da água, que requer um grande fornecimento de energia devido ao elevado sobrepotencial de oxidação. Assim, busca-se o desenvolvimento de um sistema capaz de produzir H_2 sustentável, com alta eficiência e neutro em carbono a um custo relativamente menor (AHMAD *et al.*, 2015; BAK *et al.*, 2002; EHSAN; WAHID, 2016; MOMIRLAN; VEZIROGLU, 2005). O hidrogênio gerado desta forma é classificado atualmente como “hidrogênio verde”. (GERMSCHEIDT *et al.*, 2021).

Segundo Germscheidt e colaboradores o H_2 pode ser classificado em cores de acordo com a sustentabilidade dos processos de obtenção (GERMSCHEIDT *et al.*, 2021), no qual este processo depende do aporte energético, do tipo de matéria-prima, do processo industrial e das emissões de CO_2 (ACAR; DINCER, 2019; DAWOOD; ANDA; SHAFIULLAH, 2020). O primeiro modelo proposto para a classificação H_2 é baseado em três cores, de acordo com a emissão de CO_2 . O H_2 cinza é produzido por meio do processo de reforma a vapor, utiliza combustíveis fósseis como matéria-prima e não há restrição à emissão de carbono, sendo considerado hidrogênio “sujo”. O processo de produção do H_2 azul é semelhante ao do cinza, contudo o carbono produzido é capturado e armazenado, diminuindo as emissões de CO_2 para o ambiente. Por fim, têm-se o hidrogênio verde, que é considerado um hidrogênio renovável devido ao uso da água como fonte de H_2 e energia renovável no processo eletrolítico, conhecido como reação de

decomposição da água (*water splitting*), que se enquadra com a abordagem de emissão zero de carbono. A Figura 11 apresenta um esquema comparativo desses três processos.

Figura 11 – Classificação da produção de hidrogênio de acordo com a emissão de carbono



Fonte: adaptado de (GERMSCHEIDT *et al.*, 2021).

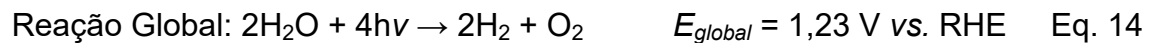
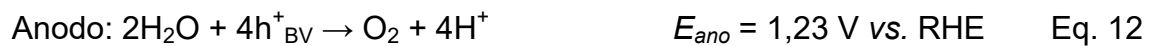
A produção de H₂ verde por *water splitting* utilizando irradiação de luz solar pode ser realizada por meio da fotocatalise ou fotoeletrocatalise, processos que se baseiam na captação da luz solar por um material semicondutor, sem a emissão de gases poluentes ao meio ambiente durante a geração de H₂ (CRISTINO *et al.*, 2011; EHSAN; WAHID, 2016; HELLMAN; WANG, 2017).

O primeiro trabalho de *water splitting* por fotoeletroquímica foi publicado em 1972 por Honda e Fujishima (FUJISHIMA; HONDA, 1972), usando como semicondutor o dióxido de titânio (TiO₂) na fase rutilo como anodo acoplado a um catodo de platina.

O mecanismo de reação para a decomposição da água em meio ácido utilizando fotoeletrodos segue uma sequência de etapas, Equações 11-14, que envolvem a transferência de quatro elétrons e quatro prótons. Primeiramente o anodo, formado por um semicondutor (fotocatalisador), é fotoexcitado gerando os portadores de carga e⁻ e h⁺ (Equação 11). Simultaneamente, ocorre a oxidação da água (OER – do inglês *oxygen evolution reaction*) a partir do h⁺ (Equação 12),

gerando O_2 , e a redução do próton (HER – do inglês *hydrogen evolution reaction*) no catodo a partir do e^- fotogerado (Equação 13), formando H_2 .

A reação global do processo de *water splitting* está descrita na Equação 14, sendo uma reação com Energia de Gibbs (ΔG°) de $+237 \text{ kJ mol}^{-1}$, ou seja, uma reação que não pode ocorrer espontaneamente à temperatura ambiente por ser termodinamicamente desfavorável (KIM, J. H. *et al.*, 2019; WEN *et al.*, 2015).

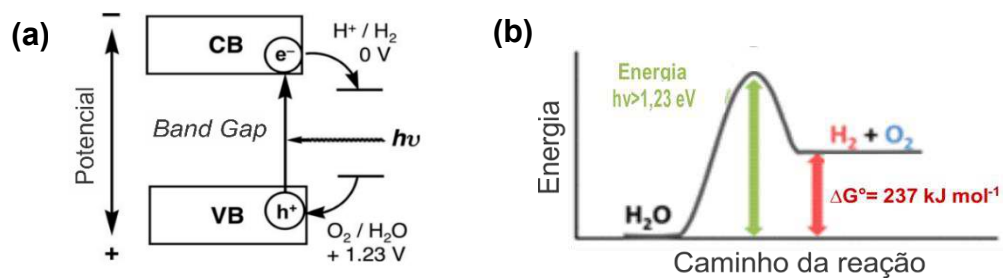


Por meio deste processo, a grande limitação para a produção de hidrogênio está na reação anódica, na qual ocorre a evolução do oxigênio (oxidação da água), que é a etapa mais intensiva em energia e cineticamente lenta em todo o processo de *water splitting* (GERMSCHEIDT *et al.*, 2021).

Além disto, a escolha do material semicondutor para ser empregado em processos de *water splitting* requer bastante atenção, pois, como retratado na Figura 12(a), para que a reação ocorra deve-se fornecer um potencial maior do que 1,23 eV, além do que, o nível da BC do semicondutor deverá ser mais negativo do que o potencial redox de H^+/H_2 (0 V vs. NHE), enquanto o nível da BV deverá ser mais positivo que o potencial redox de O_2/H_2O (1,23 eV vs. NHE) (KUDO; MISEKI, 2009).

Na Figura 12(b) é representado o gráfico de energia *versus* o caminho de reação, demonstrando que a fotoeletrocatalise da água é uma reação difícil de ocorrer e que requer energia.

Figura 12 – (a) Potencial redox da água e (b) energia da reação *versus* caminho da reação de *water splitting*



Fonte: Adaptado de (KUDO; MISEKI, 2009).

Os sistemas desenvolvidos para a decomposição da água se dividem principalmente em: sistemas com fotocatalisadores particulados (PC – do inglês *particulate photocatalytic*), sistemas fotoeletroquímicos (PEC – do inglês *photoelectrochemical*) e sistemas fotovoltaicos (PV – do inglês *photovoltaic*), sendo a geração de hidrogênio via processos fotoeletroquímicos (PEC), um dos mais estudados (KIM, J. H. *et al.*, 2019; LI, R., 2017).

Em sistema PC o material particulado (fotocatalisador) é disperso em água para a produção de hidrogênio sob a irradiação de luz, sendo o processo mais simples e de baixo custo. No entanto, atualmente a maior eficiência para produção de hidrogênio por luz solar para este tipo de sistema é de aproximadamente 1,0%. Além disso, há necessidade de separação dos gases H_2 e O_2 , o que dificulta ainda a aplicação industrial dos sistemas PC em larga escala (LI, R., 2017; SIVULA; LE FORMAL; GRÄTZEL, 2011). Um método para realizar essa separação, e que tem demonstrado resultados promissores é o uso de membranas microporosas (GALLUCCI *et al.*, 2013).

Em sistemas PEC, os fotocatalisadores devem ser primeiramente preparados em substratos condutores (eletrodos) e para funcionar, os eletrodos deve(m) ser constituído(s) por um semicondutor fotoativo. Após irradiação, os portadores de carga foto gerados são separados e migram para a interface semicondutor/líquido para a reação (LI, R., 2017; LI, XIN *et al.*, 2015; SIVULA; LE FORMAL; GRÄTZEL, 2011). Nesse tipo de sistema, não há necessidade de separação de gás, pois a produção de H_2 e O_2 ocorrem em diferentes eletrodos (LI, R., 2017; SIVULA; LE FORMAL; GRÄTZEL, 2011). Em contrapartida, o custo para

montagem do sistema PEC é maior que o sistema PC e a maior eficiência relatada ainda é baixa em vários sistemas típicos de fotoeletrodos.

O sistema PV para a produção de hidrogênio é baseado no acoplamento de células solares fotovoltaicas altamente eficientes para a eletrólise da água (LI, R., 2017). Os sistemas PV têm muitas vantagens para a produção de H₂ em comparação com os sistemas PEC quando o custo não é a principal consideração, pois o sistema ainda apresenta custo elevado, uma vez que faz uso de células solares. A eficiência média de geração de hidrogênio por luz solar nesse tipo de sistema ultrapassou 10,0%, sendo a maior eficiência relatada até o momento igual a 30,0% (JIA *et al.*, 2016). No entanto, esses protótipos ainda precisam ser aprimorados e adaptados de forma a reduzir o custo do H₂ e tornar o uso de eletrolisadores comercialmente adequado (AHMAD *et al.*, 2015; CHEN, S.; THIND; CHEN, 2016; GERMSCHEIDT *et al.*, 2021; KIM, J. H. *et al.*, 2019).

De forma geral, até então, nenhuma das tecnologias desenvolvidas para a decomposição da água via irradiação da luz solar para a produção de hidrogênio verde pode ser comercializada devido às limitações encontradas. Esperava-se em 2011, que o custo máximo de hidrogênio em 2020, produzido a partir de energia solar, seria de 2-4 dólares/kg. A meta de custos para a produção do hidrogênio até 2020, gerado por sistemas PEC foi de 5,7 dólares/kg, demonstrando que a redução deste valor não está muito distante (JAN *et al.*, 2015; KIM, J. H. *et al.*, 2019; NANDJOU; HAUSSENER, 2017).

2.5 EFICIÊNCIA DOS FOTOCATALISADORES

Apesar das grandes vantagens apresentadas para o semicondutor BiVO₄ (item 2.1.1), este não demonstra uma boa eficiência quando utilizado em sistemas PEC para geração de H₂, pois a posição da sua BC não é favorável para gerar H₂, uma vez que, esta banda não é mais negativa que o potencial redox de H⁺/H₂ (KALANOOR; SEO; KALANUR, 2018), além disso, o BiVO₄ apresenta rápida recombinação do par elétron-lacuna, propriedades de transporte de cargas deficientes e baixa cinética de oxidação da água (PARK; MCDONALD; CHOI, 2013).

Para o WO₃, mesmo diante das vantagens do seu uso para *water splitting* (CRISTINO *et al.*, 2011; REYES-GIL; ROBINSON, 2013; TACCA *et al.*, 2012; WANG, F.; VALENTIN; PACCHIONI, 2012), sua eficiência como fotoanodo

ainda é limitada devido a sua resposta frente à luz visível, baixa difusão do h^+ durante a fotoexcitação e baixo coeficiente de absorção para fótons. Além disso, apesar da posição da banda de valência do WO_3 ser positiva o suficiente para a foto oxidação da água, a posição da sua banda de condução não é mais negativa que o potencial redox de H^+/H_2 . Conseqüentemente, em uma célula PEC com WO_3 , o oxigênio pode ser facilmente produzido via *water splitting*, enquanto o H_2 não pode ser gerado sem a aplicação de um potencial externo (EFTEKHARI; BABU; RAMAKRISHNA, 2017; WANG, G. *et al.*, 2014; ZHU; ZÄCH, 2009).

O TiO_2 , mesmo sendo um dos semicondutores mais utilizados em fotocatalise, ainda apresenta significativa recombinação desses portadores de carga reduzindo assim a eficiência quântica do material.

Sendo assim, diante do exposto, visando obter uma separação de cargas mais efetiva, várias estratégias têm sido estudadas como: o controle morfológico durante as sínteses (WANG, Z.; HUANG; WANG, 2019); a dopagem com outros elementos (KALANOOR; SEO; KALANUR, 2018; ROSARIO *et al.*, 2012; SARKER; RAO; HUDA, 2019; WANG, F.; VALENTIN; PACCHIONI, 2012); e a formação de junções de semicondutores (FENG, X.; HU; HU, 2011; WANG, Z.; HUANG; WANG, 2019; YANG, K. *et al.*, 2019), como as homo e heterojunções.

Dentre os exemplos citados, para melhorar o desempenho fotocatalítico, a formação de homo e heterojunções tem recebido grande destaque (BAI *et al.*, 2019), pois por meio dela há um aumento significativo no efeito sinérgico existente entre os semicondutores, como será abordado no tópico a seguir.

2.6 HETEROJUNÇÃO/HOMOJUNÇÃO

Com já informado, os semicondutores são aplicados como fotocatalisadores no tratamento ambiental e na conversão de energia, entretanto, uma das principais desvantagens é o desempenho fotocatalítico desses materiais devido à alta taxa de recombinação dos pares e^-h^+ fotogerados (EFTEKHARI; BABU; RAMAKRISHNA, 2017; ISMAIL; BAHNEMANN, 2014).

O uso de materiais contendo homojunções e heterojunções tem sido uma alternativa eficaz para intensificar a formação dos portadores de cargas fotogerados e diminuir sua recombinação. Isso porque, os e^- e h^+ migram de um

semicondutor para outro, aumentando seu tempo de vida e, conseqüentemente, evitando sua recombinação.

As heterojunções aparecem em materiais formados por dois ou mais semicondutores de composições diferentes (KALANOOR; SEO; KALANUR, 2018; LI, XIN *et al.*, 2015). Alguns exemplos são materiais formados por $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ (KALANOOR; SEO; KALANUR, 2018; SU *et al.*, 2011; XU, S. *et al.*, 2018), $\text{WO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (SIVULA; FORMAL; GRATZE, 2009), $\text{CuO}_2/\text{BiVO}_4$ (WANG, W. *et al.*, 2013), entre outros. A separação de cargas nesses materiais é conduzida pelo campo elétrico interno formado na heterojunção, ocorrendo um aumento na vida útil das cargas fotogeradas o que atribui um melhor desempenho fotocatalítico (KALANOOR; SEO; KALANUR, 2018; LI, XIN *et al.*, 2018; WANG, G. *et al.*, 2014). Quando a heterojunção é formada por semicondutores com *band gap* diferentes, sendo um maior do que o outro, pode ocorrer aumento da fotoatividade frente à luz visível, por conta da migração dos portadores de carga entre as bandas de valência e condução dos materiais (WANG, G. *et al.*, 2014).

Embora as heterojunções apresentem um bom desempenho fotocatalítico, a formação desses materiais, muitas vezes, é composta por diversas etapas de síntese, o que acaba dificultando o processo (YANG, K. *et al.*, 2019).

Comparado com a heterojunção, a formação de homojunções, dependendo a aplicação, destaca-se para o aumento da eficiência fotocatalítica (LI, XIN *et al.*, 2015; YANG, K. *et al.*, 2019), logo, ambos os processos devem ser avaliados e discutidos.

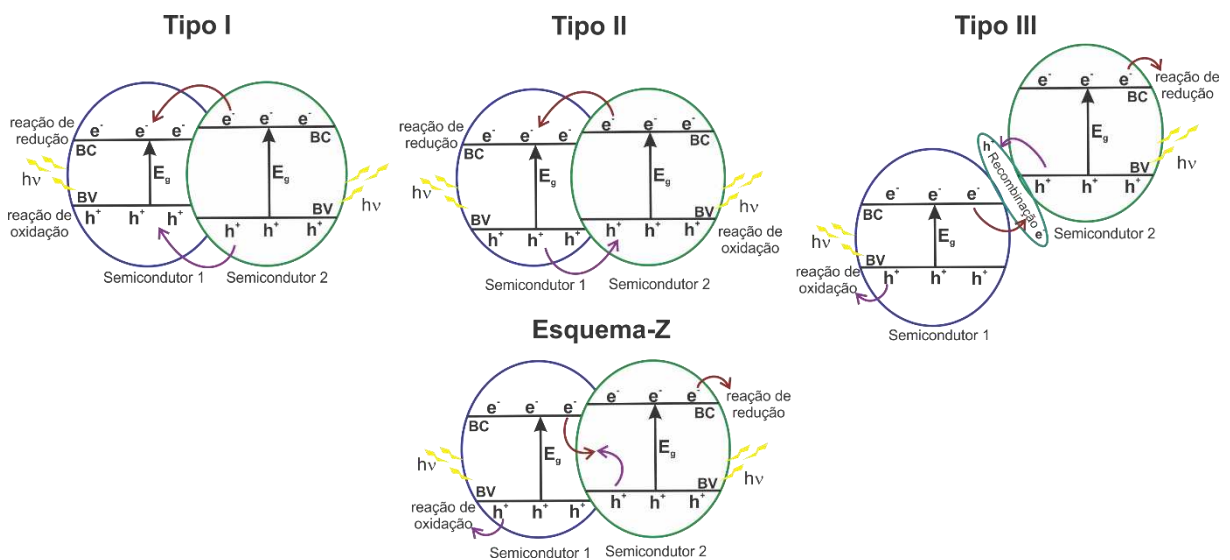
A homojunção pode proporcionar melhorias nos processos de transferência e separação dos portadores de carga, devido a migração destes entre essas fases polimórficas em um mesmo material, diminuindo assim a recombinação (FENG, X.; HU; HU, 2011; LI, XIN *et al.*, 2015; WANG, L.; TAO, 2007; YANG, K. *et al.*, 2019). Entretanto, o grande desafio pode ser a obtenção de materiais contendo diferentes fases cristalinas, termicamente estáveis e nas proporções ideais, uma vez que, a quantidade de cada fase é um fator importante. (YANG, K. *et al.*, 2019). Alguns exemplos mais comuns de homojunções são TiO_2 nas fases anatase/rutilo (CHO *et al.*, 2015; LIU, YUBIN *et al.*, 2017), Ga_2O_3 fases α/β (MING-GANG *et al.*, 2014) e CdS fases hexagonal/cúbica (SILVA *et al.*, 2008).

Dentre os exemplos citados, a homojunção constituída de TiO_2 anatase/rutilo recebe grande destaque, pois é relatado que este material exibe uma

atividade fotocatalítica superior quando comparado ao TiO_2 em fase única, principalmente devido ao efeito sinérgico existente entre as fases. Esta junção proporciona uma fácil transferência de elétrons da banda de condução do rutilo para a fase anatase, que apresenta estados de menor energia e maior mobilidade eletrônica, ocorrendo assim uma separação mais efetiva do par elétron-lacuna (CHO *et al.*, 2015; LIU, YUBIN *et al.*, 2017; TIWARI *et al.*, 2016; WEN *et al.*, 2015).

As estruturas das homo/heterojunções podem ser classificadas de acordo com a posição relativa das bandas de valência e de condução dos semicondutores envolvidos, sendo três tipos: tipo I, tipo II e tipo III (GHOLIPOUR *et al.*, 2015; YANG, K. *et al.*, 2019), e também podem apresentar um sistema de migração de cargas, denominado de esquema-Z, representados na Figura 13.

Figura 13 – Representações dos tipos de sistemas de estruturas para os materiais que apresentam homojunções ou heterojunções



Fonte: a própria autora.

Na estrutura do tipo I, elétrons e lacunas movem-se do semicondutor 2 para o semicondutor 1, uma vez que a banda de condução do semicondutor 2 é mais negativa que a do semicondutor 1, e sua banda de valência é mais positiva. Este tipo de estrutura não melhora significativamente o desempenho fotocatalítico, devido ao acúmulo dos portadores de carga em um único semicondutor (GHOLIPOUR *et al.*, 2015).

Na estrutura do tipo II, tanto a banda de condução quanto a banda de valência do semicondutor 2 apresentam posição mais alta do que as respectivas bandas do semicondutor 1, assim, elétrons excitados migram do semicondutor 2 para o semicondutor 1, enquanto a lacuna foto gerada, segue o caminho inverso, migrando do semicondutor 1 para o semicondutor 2, o que diminui de maneira eficaz a recombinação desses portadores de carga. Além disso, nessa estrutura do tipo II, na junção formada entre os semicondutores, ocorre a formação de um campo elétrico interno que contribui significativamente para a diminuição dessa recombinação, conseqüentemente, no desempenho fotocatalítico do material (GHOLIPOUR *et al.*, 2015; WANG, Y. *et al.*, 2013).

A estrutura do tipo III é constituída de semicondutores com posição de bandas de valência e condução bastante diferente. Este tipo funciona apenas com um mediador de elétrons apropriado ou com algum tipo de ponte que liga os dois semicondutores. Diante dessa limitação, ainda não é um tipo de estrutura muito utilizado (GHOLIPOUR *et al.*, 2015).

Sendo assim, dentre os três tipos de estruturas apresentados, a formação de estruturas do tipo II possui maior potencial para serem empregadas em sistemas fotocatalíticos, tanto para degradação de poluentes, quanto para geração de hidrogênio (LI, XIN *et al.*, 2018).

Além dos três tipos de estruturas apresentados, há também as estruturas denominadas de esquema-Z, que apresentam bastante semelhança com as do tipo II (LOW; JIANG; *et al.*, 2017), como pode ser visto na Figura 13. O que diferencia uma estrutura de outra é o mecanismo de migração das cargas foto geradas.

Em um sistema típico de esquema-Z o caminho de migração das cargas se assemelha à letra “Z” do alfabeto (LI, H. *et al.*, 2016; LOW; JIANG; *et al.*, 2017). Durante a reação fotocatalítica, os elétrons foto gerados no semicondutor 2, com menor capacidade de redução, se recombina com as lacunas foto geradas no semicondutor 1 com uma menor capacidade de oxidação, assim, elétrons foto gerados no semicondutor 1 com alta capacidade de redução e as lacunas foto geradas no semicondutor 2 com uma alta capacidade de oxidação, podem ser mantidos. Como resultado, a capacidade redox do fotocatalisador que apresenta esquema-Z é otimizada. Além disso, a migração de portadores de carga para o fotocatalisador que apresenta esquema-Z é fisicamente mais viável do que para os

fotocatalisadores com estrutura do tipo II, devido à atração eletrostática existente entre o elétron e a lacuna (LI, H. *et al.*, 2016; LI, XIN *et al.*, 2015; LOW; JIANG; *et al.*, 2017).

O conceito de esquema-Z para fotocatalisadores foi proposto originalmente em 1979 por Bard (BARD, 1979), e a partir de 2013 tem sido abordado com maior frequência para justificar o aumento no desempenho de diferentes materiais aplicados à foto(eleto)catálise (LOW; JIANG; *et al.*, 2017).

Diante do exposto, vários fatores podem influenciar na formação das estruturas dos materiais contendo homojunções e heterojunções, sendo necessário estudar e verificar quais são os melhores materiais com desempenhos fotocatalíticos elevados, melhor eficiência quântica e custo de produção baixo, que atendam às necessidades para alcançar o objetivo desejado.

Sendo assim, visando aprimorar o desempenho fotocatalítico dos semicondutores, foi realizado um estudo sobre a eficiência da homojunção e heterojunção e obtenção de tais estruturas por meio de rotas de síntese simples e de baixo custo.

No primeiro capítulo deste trabalho foi realizado a síntese de dois materiais (TiO_2 e BiVO_4) contendo homojunções. Na primeira parte foi relatado a obtenção de TiO_2 com nanoestrutura *core-shell* (rutilo@anatase) por meio de uma rota simples e acessível de co-precipitação. O objetivo aqui foi avaliar a influência da disposição das fases numa estrutura *core-shell*, na atividade fotocatalítica do TiO_2 . Na segunda parte, estudou-se a influência do pH na obtenção de diferentes fases cristalinas (monoclínica e tetragonal) do BiVO_4 por meio de rota hidrotérmica. Ambas homojunções tiveram o desempenho fotocatalítico avaliado por meio da descoloração do corante orgânico azul de metileno. No segundo capítulo, foi descrito a obtenção e avaliação do desempenho fotoeletrocatalítico da heterojunção $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$, contendo ou não co-catalisador, na geração de hidrogênio via *water splitting*.

CAPÍTULO 1

EFICIÊNCIA DOS MATERIAIS TiO_2 E BiVO_4 COM
DIFERENTES ESTRUTURAS CRISTALINAS NA
FOTODEGRADAÇÃO DE MOLÉCULAS POLUENTES

PARTE I

C.1. 1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE TiO₂ COM ESTRUTURA CORE-SHELL DO TIPO RUTILO@ANATASE

C.1. 1.1 INTRODUÇÃO

Dentre os materiais semicondutores relatados na literatura, o TiO₂ é o fotocatalisador mais utilizados em processos fotoquímicos para degradação de poluentes orgânicos e geração de hidrogênio via *water splitting* (CARP; HUISMAN; RELLER, 2004; CHEN, X.; MAO, 2007; SCHNEIDER *et al.*, 2014; ZHANG, JINNIU *et al.*, 2020).

A atividade fotocatalítica do TiO₂ é influenciada por diferentes parâmetros, dentre eles está a cristalinidade, área de superfície e densidade de grupos hidroxila de superfície (SHI, F. *et al.*, 2012). Além disso, aumentar a separação do par e⁻-h⁺ evitando assim sua recombinação está entre os principais critérios na busca de sistemas fotoeletroquímicos e optoeletrônicos eficientes (DE *et al.*, 2020).

Uma abordagem visando esta aprimorada separação dos portadores de cargas é a obtenção de homojunções entre as duas fases principais do TiO₂: anatase e rutilo. Na literatura, é relatado que os efeitos sinérgicos entre estas duas fases cristalinas podem fornecer um caminho viável para melhorar ainda mais o desempenho do TiO₂ em diferentes áreas como a fotocatalise (LIU, G. *et al.*, 2009), células solares (KWON *et al.*, 2014) e fotodetectores (YU *et al.*, 2016).

Comercialmente, há o P25 da marca Degussa que consiste em uma mistura física de anatase e rutilo na proporção em peso 4:1, sendo relatado que este material apresenta atividade fotocatalítica melhor do que anatase e rutilo puros (BAI *et al.*, 2019; LIU, G. *et al.*, 2009; SHI, F. *et al.*, 2012). Este aprimoramento é atribuído à migração do elétron fotoexcitado da BC da anatase para a BC da fase rutilo, evitando assim a recombinação de e⁻ e h⁺ fotogerados. Diante disto, é primordial o desenvolvimento de materiais contendo a homojunção de TiO₂ de fase mista (anatase e rutilo) (SHI, F. *et al.*, 2012).

Com o intuito de se obter esta homojunção de maneira eficiente, as principais estratégias de sínteses utilizadas são basicamente: pirólises (TARASOV *et al.*, 2017), métodos hidrotérmicos (PAN *et al.*, 2013), *layer-by-layer* (LIU, ZHAOYUE

et al., 2007), *magnetron sputtering* (PANEPINTO *et al.*, 2020), processos sol-gel, redução térmica induzida e métodos de deposição de camada atômica, (LI, W. *et al.*, 2018).

Liu e colaboradores sintetizaram TiO_2 com nanoestrutura *core-shell* rutilo-anatase para fotocatalise por meio de rota hidrotérmica e calcinação para conversão de fase utilizando o compósito TiO_xC_y /carbono (LIU, G. *et al.*, 2009). A fase rutilo existe no núcleo das partículas dominadas por anatase, no qual, a fase rutilo pode ser ajustada variando apenas a temperatura de calcinação dos compostos TiO_xC_y /carbono em uma atmosfera de nitrogênio. Este trabalho não só oferece uma estratégia para preparar TiO_2 núcleo-casca nanocristalino, mas também, pode levar a uma melhor compreensão das funções das diferentes fases e estruturas do TiO_2 em algumas aplicações importantes, como fotocatalise, fotoeletroquímica e aplicações fotoelétricas.

Kawahara e colaboradores reportaram que a mistura de fases para o TiO_2 foi obtida usando método de dissolução-reprecipitação, demonstrando que a junção entre rutilo e anatase afeta significativamente a atividade fotocatalítica do TiO_2 , além de sua cristalinidade e área específica. Um alto nível de atividade fotocatalítica foi alcançado pelo controle da junção de fases rutilo-anatase (KAWAHARA *et al.*, 2003).

Entretanto, as rotas aqui descritas, podem apresentar dificuldades no decorrer das etapas, como no controle de morfologia e de crescimento interfacial, requerer instrumentos e precursores específicos, além de altas temperaturas e energia intensiva. Logo, estudos buscam encontrar metodologias relativamente simples e eficientes para o preparo da homojunção rutilo/anatase com um efetivo contato entre as fases por toda a região interfacial.

Sendo assim, o objetivo principal deste trabalho foi sintetizar um material constituído por TiO_2 com nanoestrutura *core-shell* rutilo@anatase empregando a metodologia de co-precipitação visando melhorar a eficiência quântica do material em processos oxidativos avançados.

C.1. 1.2 OBJETIVOS

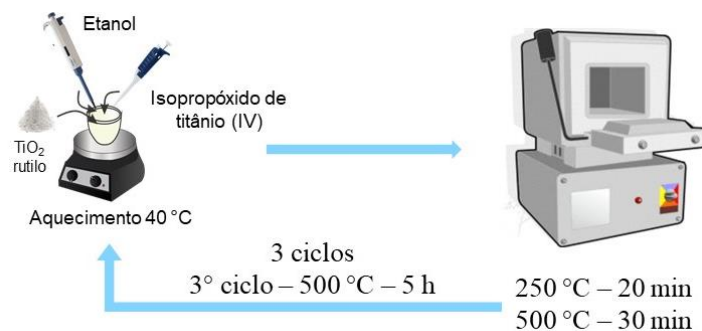
Sintetizar TiO_2 *core-shell*, sendo o *core* composto pela fase rutilo e *shell* pela fase anatase, empregando a metodologia de co-precipitação, visando melhorar o desempenho fotocatalítico do material comparado ao TiO_2 em fase única. Caracterizar os materiais por difração de raios X, espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de transmissão e microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução, análise textural e espectroscopia de reflectância difusa e investigar a atividade fotocatalítica dos materiais sintetizados frente à descoloração de soluções aquosas do corante azul de metileno (AM) sob irradiação de luz UV-C.

C.1. 1.3 PARTE EXPERIMENTAL

C.1. 1.3.1 Síntese do Material TiO_2 com estrutura *Core-Shell*

Para a síntese de estruturas *core-shell*, foram utilizados TiO_2 rutilo comercial e isopropóxido de titânio (IV) como precursores do *core* e *shell*, respectivamente. O esquema da síntese deste material é mostrado na Figura 14. Foi empregado o método de co-precipitação para obtenção do material e, para isso, 0,9 mL de isopropóxido de titânio (IV) foram dissolvidos em 30 mL de etanol. Essa solução foi adicionada de maneira fracionada a 0,5 g de TiO_2 rutilo comercial. A cada adição de solução ao TiO_2 comercial, foi realizada evaporação total do solvente etanol à 50 °C sob constante agitação, após, a amostra resultante foi levada à mufla a uma temperatura de 250 °C durante 20 minutos e logo em seguida, a 500 °C durante 30 minutos. O procedimento todo descrito foi repetido por mais duas vezes, sendo que a última calcinação a 500 °C foi deixada durante o tempo de 5 horas. Por fim, o material obtido foi lavado com água destilada e deixado na estufa para secagem a 40 °C por 24 h.

Figura 14 – Esquema de síntese do TiO_2 com nanoestrutura *core-shell* utilizando o método de co-precipitação



Fonte: a própria autora.

A fim de comparação, tanto o TiO_2 rutilo comercial quanto o isopropóxido de titânio (IV) foram submetidos separadamente sob as mesmas condições de síntese descritas anteriormente e, com os produtos obtidos, para avaliar o efeito sinérgico entre as fases na estrutura *core-shell*, uma mistura física com a mesma proporção molar de rutilo e anatase também foi feita. A descrição das amostras está contida na Tabela 1.

Tabela 1 – Descrição das amostras de TiO₂ preparadas pelo método de co-precipitação e calcinadas a 500 °C.

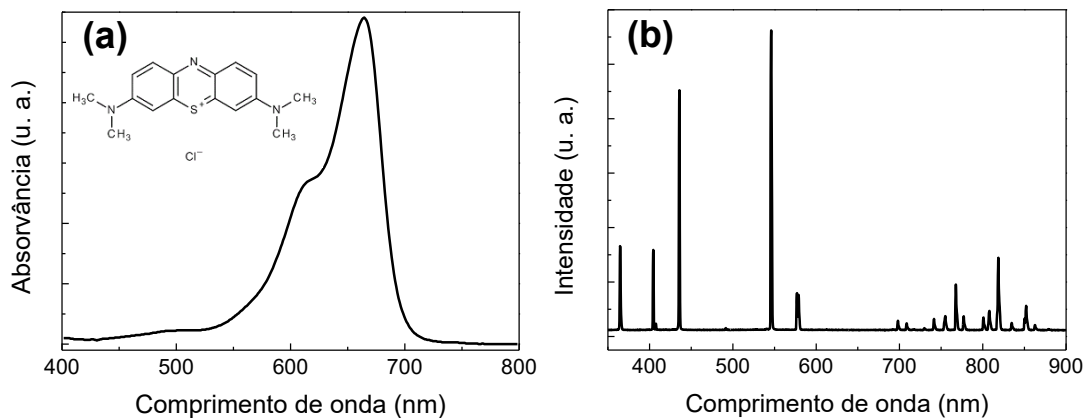
Amostra	Descrição
TCS_1	TiO ₂ rutilo comercial
TCS_2	isopropóxido de titânio (IV) comercial
TCS_3	mistura física 2:1 (TCS_1:TCS_2)
TCS_4	<i>core-shell</i> (sintetizado)

Fonte: a própria autora.

C.1. 1.3.2 Experimentos Fotocatalíticos

A atividade fotocatalítica dos materiais foi avaliada frente à descoloração do corante azul de metileno (AM) sob irradiação de luz UV-C ($\lambda = 254$ nm, 9 W). Na Figura 15(a) é mostrado o espectro de absorção do corante azul de metileno e a estrutura deste corante é mostrada como inserto na Figura 15(a). O espectro de emissão da lâmpada entre 350 e 900 nm é mostrado na Figura 15(b), que demonstra a energia mínima necessária para excitação eletrônica do TiO₂.

Figura 15 – (a) Espectro de absorção do corante azul de metileno e (b) espectro não corrigido de emissão da lâmpada UV-C. O inserto em (a) apresenta a estrutura química do corante azul de metileno.



Fonte: a própria autora.

Para isso, 10 mg dos fotocatalisadores foram dispersos em 250 mL da solução de AM com concentração 6×10^{-6} mol L⁻¹. Todas as análises de fotodescoloração foram realizadas à temperatura constante e igual a 25 °C. Antes da irradiação, o sistema foi mantido sob agitação constante no escuro para obter o equilíbrio de adsorção-dessorção de moléculas do corante sobre o fotocatalisador. As alíquotas coletadas em tempos controlados foram centrifugadas a fim de separar a solução do material sólido disperso e, por fim, a concentração de AM foi monitorada por meio do pico de absorvância em 664 nm, utilizando um espectrofotômetro UV-vis (Hitachi U-3000).

C.1. 1.3.3 Caracterização dos Materiais

C.1. 1.3.3.1 Difração de raios X

As análises cristalinas dos materiais foram realizadas por meio de medidas de Difração de Raios X (DRX) seguido de refinamento pelo método de Rietveld nos respectivos difratogramas obtidos. Como todos os materiais sintetizados foram cristalinos, foi possível determinar suas composições químicas, estequiometria, parâmetros de rede, entre outras informações cristalográficas.

A qualidade dos refinamentos pelo método de Rietveld é avaliada por meio do parâmetro χ^2 (*goodness of fit*) que expressa a razão de R_{wp} (*weighted profile factor*) e R_{exp} (*expected profile factor*). O refinamento pelo método de Rietveld faz uso do método matemático de mínimos quadrados para refinar os perfis teóricos dos picos de difração até que esses perfis fiquem muito próximos dos perfis medidos, ou seja, é feita a comparação entre o espectro medido e o padrão utilizado na identificação da fase, passo a passo. A qualidade desse refinamento (ajuste) é estimada por vários parâmetros e, entre eles, o parâmetro χ^2 , no qual para χ^2 com valores mais próximos a 1 indica um bom ajuste entre os difratogramas obtido experimentalmente e o calculado pelo refinamento (FLORIANO *et al.*, 2013; MCCUSKER *et al.*, 1999).

O tamanho médio de cristalito das fases rutilo e anatase foi calculado usando a equação de Scherrer descrita pela Equação 15. (LANGFORD; WILSON, 1978):

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{Eq. 15}$$

No qual D é o tamanho de cristalito (nm), λ é o comprimento de onda da radiação de raios X ($\text{CuK}\alpha = 0,15406 \text{ nm}$), k é uma constante adimensional (0,9), β é a largura a meia altura (FWHM – do inglês *full-width-at-half maximum*) do pico de difração de rutilo ou anatase após corrigir o alargamento instrumental, e θ é o ângulo de difração de Bragg. A correção do alargamento instrumental foi feita utilizando silício como padrão externo.

Os difratogramas de raios X foram obtidos na configuração Bragg-Brentano em um difratômetro *Panalytical X'Pert PRO MPD* sob radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) em um intervalo 2θ de 5–90°, passo angular de 0,02° e tempo de contagem de 1,0 s por ponto. As medidas foram realizadas no Laboratório de Análises por Técnicas de Raios X (LARX) da Universidade Estadual de Londrina. O software *X'Pert High Score Plus* foi empregado na análise de fases e no refinamento pelo método de Rietveld.

C.1. 1.3.3.2 Espectroscopia Raman

Caracterizações por espectroscopia Raman, também utilizada para avaliar a estrutura cristalina dos materiais, foram realizadas em um espectrômetro da marca *Bruker Equinox 55* modelo *RFS100*, utilizando como fonte de excitação um laser de Nd-YAG com comprimento de onda de 1064 nm. Durante o experimento foram mantidos os parâmetros de potência do laser 350 mA, abertura óptica 2,4 mm, resolução 4 cm^{-1} e tempo de medida de 128 *scans*. As medidas foram realizadas na Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

C.1. 1.3.3.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM)

Para análise morfológica foi realizado Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM) e de Difração de Elétrons de Área Seleccionada (SAED – do inglês *selected area electron diffraction*) por meio de um microscópio *Tecnai G2TF20 FEI*,

com o equipamento operando sob energia de feixe de elétrons de 200 kV no laboratório. As medidas foram realizadas na Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

C.1. 1.3.3.4 Espectroscopia de Reflectância Difusa (ERD)

Caracterizações por Espectroscopia de Reflectância Difusa (ERD) foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia (ESPEC) da Universidade Estadual de Londrina em um espectrofotômetro ultravioleta-visível *Shimadzu (UV-2600)* em um range de 200-800 nm e o *software* utilizado para coleta de dados foi o UV Probe. Para determinação dos valores de *band gap*, utilizou-se a Equação 16:

$$\alpha(h\nu) \approx B(h\nu - E_{gap})^n \quad \text{Eq. 16}$$

no qual B é uma constante de absorção, h é a constante de Planck ($6,62 \times 10^{-34}$ J s), ν é a frequência da luz (s^{-1}), E_{gap} é a energia de band gap e n o tipo de transição eletrônica do material, sendo $n = 1/2$ transição direta permitida e $n = 2$ transição indireta permitida (DOLIC *et al.*, 2018; ESCOBEDO-MORALES *et al.*, 2019; LÓPEZ; GÓMEZ, 2012). O coeficiente de extinção (α) nesta equação é proporcional à função de Kubelka-Munk ($F(R)$) (PHILIPS-INVERNIZZI, 2001) mostrada na Equação 17, sendo R a reflectância observada.

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad \text{Eq. 17}$$

Plotando o gráfico de $(F(R) h\nu)^{1/n}$ versus E_{gap} , representação conhecida como método Tauc (LÓPEZ; GÓMEZ, 2012), ao extrapolar a reta até o eixo x (E_g), obtém-se o valor estimado de E_{gap} .

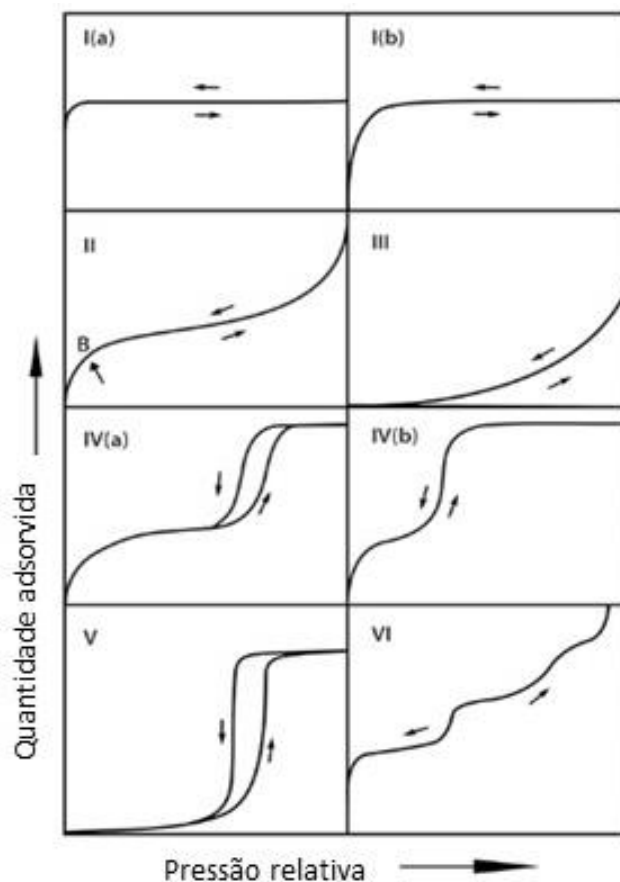
C.1. 1.3.3.5 Análise Textural – Fisissorção de Nitrogênio

De maneira complementar a caracterização de materiais, a avaliação da área específica e porosidade dos materiais também se tornam indispensáveis. Para isto, a adsorção de gás é uma ferramenta bem estabelecida

para caracterização textural de materiais sólidos (CHEN, D. *et al.*, 2014; CYCHOSZ; THOMMES, 2018).

As isotermas obtidas experimentalmente podem apresentar perfis que são mostrados na Figura 16 e serem classificadas pela IUPAC de acordo com o seu tipo (SING *et al.*, 1985; THOMMES *et al.*, 2015), fornecendo orientação inicial sobre como interpretar as isotermas de adsorção para fins de caracterização estrutural (CYCHOSZ; THOMMES, 2018).

Figura 16 – Classificação das isotermas de fisissorção



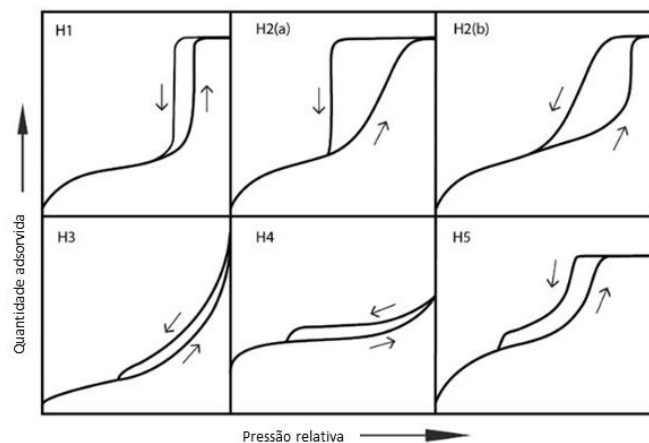
Fonte: adaptado de (THOMMES *et al.*, 2015).

De maneira geral, isotermas do tipo I são características de materiais microporosos; tipo II são características de adsorventes não porosos ou macroporosos; tipo III e tipo V representam casos em que não há formação de multicamadas identificável, o que significa que há interações adsorvente-adsorbato relativamente fracas; as isotermas do tipo VI representam a adsorção camada por camada em uma superfície lisa não porosa; e as isotermas do tipo IV são referentes

à materiais mesoporosos, no qual a adsorção multicamadas nas paredes do mesoporo é seguida por condensação de poros, fenômeno pelo qual um gás se condensa a uma fase semelhante à líquida em um poro a uma pressão p menor que a pressão de saturação. Na isoterma do tipo IV(a), a condensação capilar é acompanhada por histerese, que ocorre quando a largura do poro excede o valor da largura crítica, que é dependente do sistema de adsorção e temperatura e as isotermas do tipo IV(b) são também dadas por mesoporos cônicos e cilíndricos que são fechados na extremidade cônica (CYCHOSZ; THOMMES, 2018; THOMMES *et al.*, 2015).

O fenômeno de histerese mencionado está normalmente associado à condensação capilar e de acordo com a IUPAC, dependendo do perfil apresentado, podem ser classificadas em tipos H1, H2(a), H2(b), H3, H4 e H5 como mostra a Figura 17. Cada um desses seis tipos está intimamente relacionado a características particulares da estrutura de poros e do mecanismo de adsorção subjacente do adsorvente (SING *et al.*, 1985; THOMMES *et al.*, 2015).

Figura 17 – Histereses em isotermas de fisissorção



Fonte: adaptado de (THOMMES *et al.*, 2015).

As histereses do tipo H1 são características de materiais que apresentam uma faixa estreita de mesoporos uniformes, onde normalmente, os efeitos de rede são mínimos. Para as histereses do tipo H2, os efeitos de rede são importantes e não podem ser desprezados, pois as estruturas dos poros são mais complexas. As histereses do tipo H3 são semelhantes a uma isoterma do Tipo II e o limite inferior da dessorção está normalmente localizado em p/p^0 (pressão relativa) (induzido por cavitação). As histereses do tipo H4 se assemelham às isotermas dos

Tipos I e II, mas a captação mais pronunciada em p/p^0 baixo está associada ao preenchimento de microporos. As histereses do tipo H5, mais incomuns, são características de adsorventes que possuem certas estruturas de poros contendo mesoporos abertos e parcialmente bloqueados (THOMMES *et al.*, 2015).

A partir das medidas de fisissorção de gás nitrogênio, foi possível calcular a área específica (S_{BET}) dos materiais por meio do método Brunauer–Emmett–Teller (BET), que é o método amplamente utilizado para a avaliação de adsorventes microporosos e mesoporosos (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938; CYCHOSZ *et al.*, 2017; CYCHOSZ; THOMMES, 2018; TEIXEIRA; COUTINHO; GOMES, 2001).

Para cálculo da distribuição dos tamanhos de poro, utilizou-se o método Barrett–Joyner–Halenda (BJH) (BARRETT; JOYNER; HALENDA, 1951), que é utilizado principalmente para materiais mesoporosos (CYCHOSZ; THOMMES, 2018). Este método faz uso da equação de Kelvin e assume o esvaziamento progressivo dos poros cheios de líquido com a diminuição da pressão. Pode ser aplicado tanto ao ramo de adsorção como ao de dessorção da isoterma (MAZUREK *et al.*, 2014; TEIXEIRA; COUTINHO; GOMES, 2001).

Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77 K para os materiais sintetizados por co-precipitação, foram obtidas utilizando um analisador de área específica *Quantachrome Nova 1200e*. Área específica (S_{BET}) foi calculada pelo método Brunauer-Emmet-Teller (BET) (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938) e volume total de poros (V_T) e diâmetro médio de poros (d_p) foram calculados pelo método Barrett-Joyner-Halenda (BJH) (BARRETT; JOYNER; HALENDA, 1951).

Para esta etapa de adsorção de N_2 , foram pesados 200 mg dos materiais, que foram inseridos no tubo de amostragem. Este tubo foi colocado no degaseificador do equipamento durante 2 h a 120 °C sob vácuo para eliminação da água dos materiais. Após secagem, o tubo foi transferido para a parte analisadora do equipamento e as análises foram realizadas.

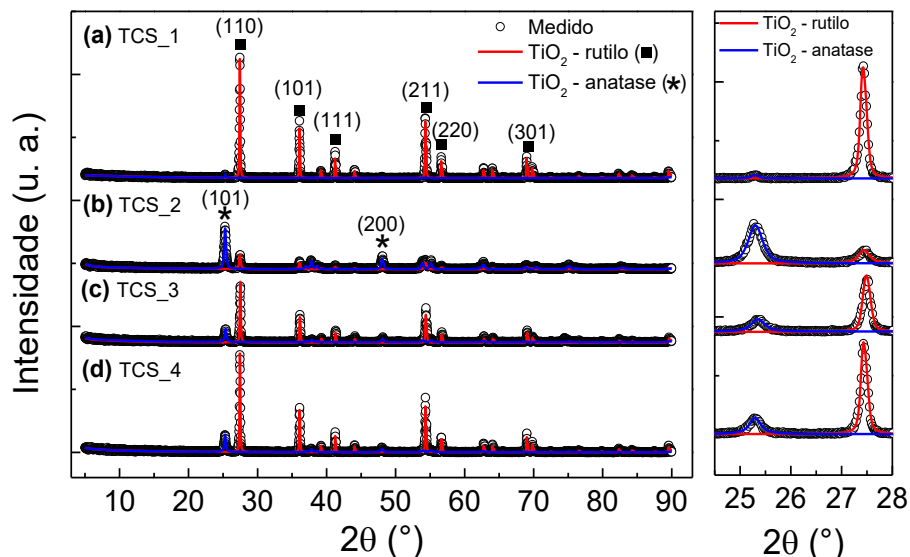
C.1. 1.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

C.1. 1.4.1 Difração de Raios X

Dentre os parâmetros que influenciam na atividade fotocatalítica dos semicondutores, a fase cristalina é vista como um dos fatores mais importantes (SHI, F. *et al.*, 2012). Diferentes fases cristalinas do TiO_2 podem controlar a estrutura eletrônica e a capacidade de difusão em massa dos portadores de carga foto-induzidos (LIU, G. *et al.*, 2009).

Para identificar a composição de fases cristalinas das amostras sintetizadas por co-precipitação difração de raios X (DRX) foi realizada e os difratogramas são apresentados na Figura 18. Todas as amostras apresentam alta cristalinidade após a etapa de calcinação, sendo identificadas as fases de TiO_2 rutilo (cartão PDF: 01-071-0650) e anatase (cartão PDF: 01-71-1166), ambas com geometria tetragonal, com proporções em massa diferentes, determinadas por refinamento pelo método de Rietveld.

Figura 18 – Difratogramas de raios X das amostras obtidas pelo método de co-precipitação: (a) TCS_1, (b) TCS_2, (c) TCS_3 e (d) TCS_4



Fonte: a própria autora.

Os valores determinados para proporção em massa das fases, parâmetros de rede e volume de célula unitária estão dispostos na Tabela 2, assim como o fator de qualidade do refinamento χ^2 juntamente com o tamanho de cristalito

determinado por Scherrer. Dados de comprimento de ligação estimados para os materiais preparados por co-precipitação estão sendo mostrados no Anexo 1.

Tabela 2 – Dados obtidos por refinamento Rietveld a partir dos difratogramas das amostras de TiO₂.

Amostra	Fase cristalina	Concentração (% em massa)	Parâmetros de rede (Å)	V _{cela} (pm ³)	D (nm)	χ^2
TCS_1	Anatase	2,6(2)	a = b = 3,7851 c = 9,5143	136,30	79,9	1,21
	Rutilo	97,4(7)	a = b = 4,5928 c = 2,9583	62,40	98,9	
TCS_2	Anatase	71,0(6)	a = b = 3,7836 c = 9,5141	136,20	27,8	1,20
	Rutilo	29,0(5)	a = b = 4,5913 c = 2,9589	62,38	36,2	
TCS_3	Anatase	22,9(5)	a = b = 3,7845 c = 9,5122	136,24	28,0	1,63
	Rutilo	77,1(8)	a = b = 4,5925 c = 2,9579	62,38	61,8	
TCS_4	Anatase	21,2(3)	a = b = 3,7862 c = 9,5140	136,38	32,2	1,11
	Rutilo	78,8(6)	a = b = 4,5923 c = 2,9579	62,38	83,5	

Fonte: a própria autora.

Como mostra a Tabela 2, a amostra TCS_4 é composta pelas fases rutilo e anatase com proporções em massa de 78,8% e 21,2%, respectivamente, diferindo da amostra TCS_1 que foi submetida às mesmas condições de síntese, mas é composta por TiO₂ rutilo comercial. Analisando esses dados, mesmo após calcinações em 500 °C, esta amostra TCS_1 não apresentou TiO₂ rutilo em sua totalidade, restando ainda 2,6% de fase anatase.

Nota-se que a amostra TCS_4 apresentou uma maior quantidade de fase anatase do que os demais materiais, indicando que o precursor isopropóxido de titânio (IV) foi convertido quase totalmente em TiO₂ anatase, fator que pode ser confirmado pelos dados de DRX da amostra TCS_2 constituída apenas pelo precursor isopropóxido de titânio (IV) que passou pelo mesmo processo de síntese que as demais amostras, no qual o refinamento pelo método de Rietveld indicou que a amostra TCS_2 é composta por 71,0% em massa de fase anatase. A amostra TCS_3, composta pela mistura física dos materiais TiO₂ rutilo (TCS_1) e TiO₂ anatase (TCS_2) na razão 2:1, respectivamente, apresentou uma concentração em

massa das fases próxima a do material *core-shell* (TCS_4), indicando que o efeito sinérgico das fases sobre a atividade fotocatalítica dos materiais pode ser comparado. Além disso, nota-se que a amostra TCS_4 apresentou, para a fase anatase, um maior parâmetro de rede e volume de célula unitária, indicando que há uma expansão desta fase cristalina quando há a formação desta nanoestrutura.

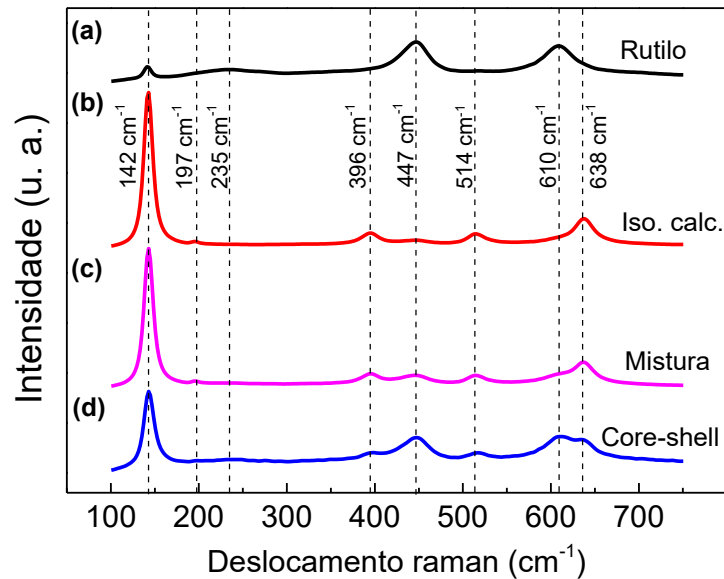
No cálculo de tamanho de cristalito por equação de Scherrer (Equação 15), para a determinação da largura da linha à meia altura (FWHM) do pico, utilizou-se para a fase rutilo o pico referente ao plano cristalino (110) em $2\theta = 27,4^\circ$ e para a fase anatase o pico em $2\theta = 25,3^\circ$ referente ao plano cristalino (101). Como mostrado na Tabela 2, a amostra TCS_1 apresentou maior tamanho de cristalito tanto para a fase rutilo quanto para a anatase, enquanto a amostra TCS_2 foi a que apresentou menor de tamanho de cristalito.

É visto na literatura que tamanho de cristalito, assim como o volume da célula unitária e razão entre as fases cristalinas, influenciam diretamente na atividade fotocatalítica do material (DEVI; MURTHY; KUMAR, 2010). De maneira geral, as amostras não apresentaram diferenças significativas nos dados cristalográficos apresentados para as fases rutilo e anatase, em contrapartida, valores determinados para tamanho de cristalito se mostraram mais discrepantes quando as amostras são comparadas.

C.1. 1.4.2 Raman

Foram realizadas medidas de Raman para todos os materiais sintetizados e os espectros são mostrados na Figura 19, confirmando a cristalinidade das amostras. A fase anatase pertence ao grupo espacial $D_{4h}^{19} = I4_1/amd$ com $Z=4$ e apresenta seis modos permitidos Raman sendo em 144 cm^{-1} (E_g), 197 cm^{-1} (E_g), 399 cm^{-1} (B_{1g}), 515 cm^{-1} (A_{1g}), 519 cm^{-1} (B_{1g}) e 639 cm^{-1} (E_g), enquanto rutilo pertence ao grupo espacial $D_{4h}^{14} = P4_2/mnm$ com $Z=2$, apresentando quatro modos permitidos Raman: 143 cm^{-1} (B_{1g}), 447 cm^{-1} (E_g), 612 cm^{-1} (A_{1g}) e 826 cm^{-1} (B_{2g}), além de uma banda característica em 230 cm^{-1} , ativado pelos processos de espalhamento de múltiplos fônons (CHOI; JUNG; KIM, 2005; DIEBOLD, 2003; ZHANG, JING *et al.*, 2006), sendo um espalhamento de segunda ordem (ZHAO *et al.*, 2018).

Figura 19 – Espectros Raman das amostras obtidas por co-precipitação: (a) TCS_1 (b) TCS_2, (c) TCS_3 e (d) TCS_4



Fonte: a própria autora.

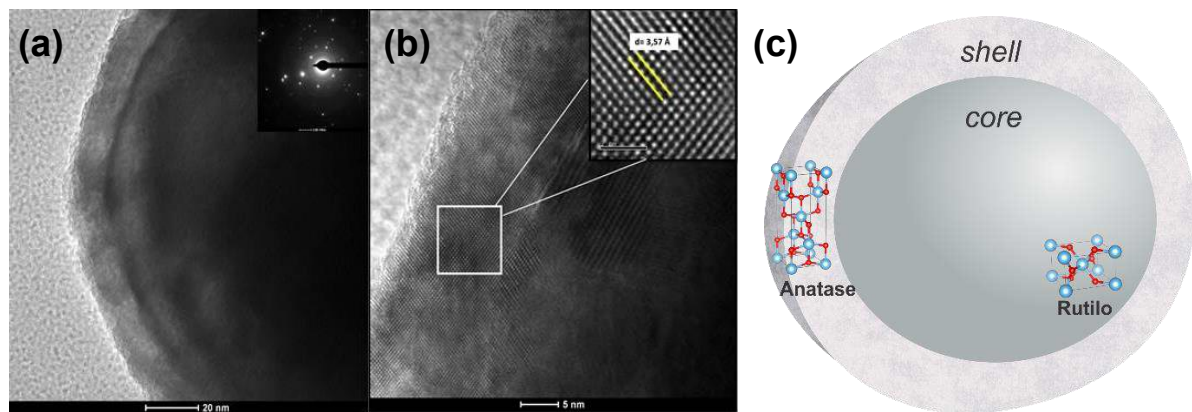
Comparando os dados obtidos experimentalmente com os dados descritos na literatura, todas as amostras apresentaram modos Raman referentes às fases anatase e rutilo, divergindo apenas na intensidade de uma para outra. Para a amostra TCS_1, os modos de vibração referentes à fase rutilo são mais evidentes (447 cm^{-1} e 610 cm^{-1}), uma vez que essa amostra é composta por 97,4% de TiO_2 rutilo, como visto por DRX. À medida que a quantidade de fase anatase aumenta, as intensidades dos modos Raman referentes a esta fase aumentam também ou se tornam evidentes como em 398 cm^{-1} e 639 cm^{-1} para a amostra TCS_4, composta por 21,2% de fase anatase e 78,8% de fase rutilo e para a amostra TCS_3 composta por 22,9% de fase anatase e 77,1%. Na amostra TCS_2, os modos referentes à fase rutilo diminuem significativamente, uma vez que esta amostra contém apenas 29,0% de fase rutilo.

De maneira geral, pode-se concluir que as fases cristalinas rutilo e anatase estão presentes nas amostras sintetizadas por co-precipitação, mas em concentrações diferentes, uma vez que é evidenciado que as intensidades das bandas das amostras diferem de uma para outra, condição que foi vista também nos difratogramas de raios X apresentados e discutidos anteriormente.

C.1. 1.4.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão

Para caracterizar a morfologia e complementar a análise de estrutura cristalina, medidas de MET e HRTEM foram realizadas na amostra TCS_4. Estas imagens estão mostradas na Figura 20. Na Figura 20(c) está a demonstração de uma partícula *core-shell*, sendo a *shell* composta pela fase anatase e o core pela fase rutilo.

Figura 20 – Imagens (a) TEM, (b) HRTEM da amostra *core-shell* (TCS_4) e (c) representação gráfica de uma partícula *core-shell* (rutilo@anatase). O inserto em (b) mostra ao padrão SAED correspondente



Fonte: a própria autora.

É observado na Figura 20 a formação de uma partícula com formato esférico com tamanho aproximado de 150 nm que está recoberta uniformemente por uma camada nanométrica com espessura de aproximadamente 15 nm, que corresponde a *shell*. Na Figura 20(b) é mostrado a imagem de alta resolução desta região identificando um espaçamento interplanar de 3,57 Å que corresponde ao plano cristalográfico (101) da fase de TiO₂ anatase como indicado no padrão de DRX (cartão PDF: 01-071-1166). Do mesmo modo, o padrão SAED (Inserto da Figura 20(a)) dessa região também confirma a cristalinidade da fase anatase.

Diante do exposto, obteve-se com sucesso, por meio de uma rota de síntese simples, uma nucleação heterogênea, construindo uma estrutura *core-shell* com núcleo composto por TiO₂ rutilo e *shell* por TiO₂ anatase (rutilo@anatase).

Uma vez confirmada a síntese do material TiO₂ rutilo@anatase, foram avaliadas as suas propriedades ópticas, elétricas, texturais e fotocatalíticas.

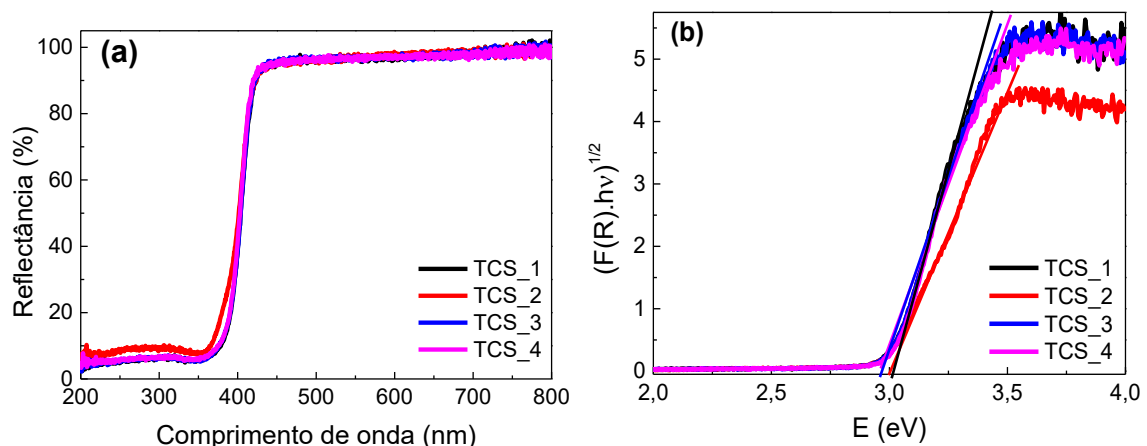
C.1. 1.4.4 Espectroscopia de Reflectância Difusa

Espectroscopia de reflectância difusa UV-vis foi utilizada para determinar as propriedades de absorção óptica das amostras. Esta técnica é apropriada para determinar o valor de *band gap* em amostras sólidas (PHILIPS-INVERNIZZI, 2001), pois o componente de espalhamento da luz neste tipo de amostra não pode ser desprezado (ESCOBEDO-MORALES *et al.*, 2019).

Dentre as transições eletrônicas existentes há duas que se destacam para os semicondutores: transições eletrônicas diretas permitidas e transições eletrônicas indiretas permitidas. Para o *band gap* ser direto o vetor de onda do nível mais alto da BV deve coincidir com o vetor de onda do nível mais baixo da BC, o que permite a transição eletrônica de maneira direta apenas pela absorção de fótons, sem interação com fônons (*quantum* de vibração da rede cristalina). Para as transições eletrônicas indiretas, os níveis mencionados não coincidem no mesmo momento, conseqüentemente, o processo de fotoexcitação depende também da interação do elétron com um fônon para transferência de momento, reduzindo a probabilidade de ocorrência do fenômeno.

A Figura 21(a) apresenta os espectros de reflectância difusa (R) das amostras *versus* o comprimento de onda e a Figura 21(b) apresenta os gráficos da função modificada de Kubelka-Munk $(F(R)hv)^{1/n}$ *versus* a energia da luz (E), utilizados para estimar o *band gap* das amostras.

Figura 21 – (a) Espectros de reflectância difusa UV-vis e (b) gráficos da função modificada de Kubelka-Munk *versus* energia ($h\nu$) das amostras sintetizadas pelo método de co-precipitação



Fonte: a própria autora.

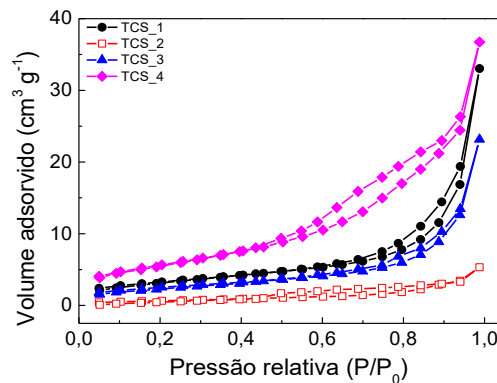
Os valores de *band gap* foram estimados a partir da Figura 21(b) extrapolando a reta até o eixo x (E), sendo de aproximadamente 3,0 eV, para as amostras TCS_1, TCS_2, TCS_3 e TCS_4. As amostras TCS_1, TCS_3 e TCS_4 contém em sua maior composição a fase rutilo, assim, os dados de *band gap* obtidos estão condizentes com dos dados fornecidos na literatura, onde é dito que TiO_2 nessa respectiva fase apresenta um valor de *band gap* de 3,0 eV (BAI *et al.*, 2019; HU *et al.*, 2009).

Em relação a amostra TCS_2, que é composta por aproximadamente 79% de fase anatase, o valor de *band gap* estimado está relativamente abaixo do valor teórico disponível na literatura (3,2 eV) (BAI *et al.*, 2019; PELAEZ *et al.*, 2012; WANG, J.; LIU; NAKATA, 2019). Essas diferenças podem ser causadas devido a migração de elétrons sob um gradiente de banda de energia entre as fases anatase e rutilo formadas na homojunção, além de uma possível formação de defeitos na estrutura da banda, quando as duas fases estão em contato, uma vez que os materiais não se encontram na fase pura. Outro fator que pode influenciar também no valor de E_{gap} é o tamanho de cristalito do material (CAMPS *et al.*, 2015; PAUL; CHOUDHURY, 2014; TIWARI *et al.*, 2016).

C.1. 1.4.5 Análise Textural – Fisissorção de Nitrogênio

Para investigar a propriedade textural dos materiais de TiO_2 foram realizadas isotermas de adsorção e dessorção de gás nitrogênio a 77 K, apresentadas na Figura 22.

Figura 22 – Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio medidos a 77 K para as amostras sintetizadas pelo método de co-precipitação



Fonte: a própria autora.

Observa-se, de acordo com a classificação IUPAC (SING *et al.*, 1985), isotermas típicas do tipo IV com *loop* de histerese H3, característicos de materiais mesoporosos ($2 \text{ nm} < \text{diâmetro de poro} < 50 \text{ nm}$). A adsorção na superfície sólida em tipos de adsorventes como esses apresentados ocorre por meio de adsorção multicamada seguida de condensação capilar de gases com os mesoporos (SING *et al.*, 1985; THOMMES *et al.*, 2015).

Valores de área de superfície, volume total de poro e diâmetro de poro calculados estão mostrados na Tabela 3.

Tabela 3 – Área específica (S_{BET}), volume total de poros (V_p) e diâmetro médio de poros (dp) das amostras sintetizadas pelo método de co-precipitação

Amostra	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	V_p ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	dp (nm)
TCS_1	11,7	0,05	9,2
TCS_2	2,5	0,01	3,8
TCS_3	9,0	0,04	3,8
TCS_4	20,6	0,06	5,5

Fonte: a própria autora.

Por meio do método de BET, foi evidenciado que o material TCS_4 apresentou o maior valor de S_{BET} , $20,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, enquanto para a mistura física TCS_3 foi de $9,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. A amostra TCS_2, apresentou menor S_{BET} ($2,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e a amostra TCS_1 uma S_{BET} de $11,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Além disso, os valores de volume total de poro e

diâmetro médio de poro, determinados a partir da curva de dessorção pelo método de BJH, mostraram que a amostra TCS_4 também apresentou maior volume de poro. Com isso, a formação da homojunção *core-shell* pelo acoplamento entre as fases anatase-rutilo de maneira direcionada favoreceu o aumento da área específica e volume de poro do material. Estes fatores podem influenciar diretamente na atividade fotocatalítica, uma vez que, maiores áreas superficiais tendem a favorecer um aumento no desempenho fotocatalítico do material.

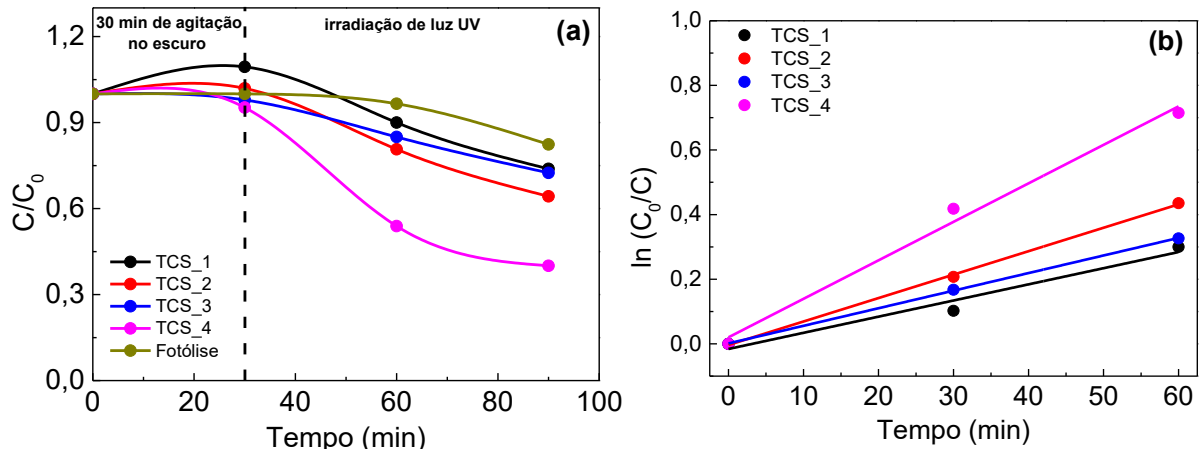
C.1. 1.4.6 Atividade Fotocatalítica

Para estudo da atividade fotocatalítica dos materiais de TiO_2 , a molécula escolhida como poluente modelo foi o corante azul de metileno ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl}$), que apresenta banda característica de absorção em 664 nm. Esta absorção é referente ao sistema de conjugação entre os dois anéis aromáticos, substituídos com dimetilamina, por meio do enxofre e do nitrogênio (SANTANA *et al.*, 2017), como mostra a Figura 15, ou seja, a absorção é referente à excitação eletrônica dos elétrons π presentes no anel aromático que constituem a estrutura química do corante (KERMANIORYANI *et al.*, 2016).

Dentre os fatores que influenciam a reação fotocatalítica, destacam-se principalmente: *i*) a capacidade de adsorção do reagente na superfície do fotocatalisador, *ii*) a capacidade de absorção do fotocatalisador na região de energia da luz disponível e *iii*) a separação e transporte eficientes do par elétron-lacuna gerados a partir de incidência da luz sobre o fotocatalisador (ZHANG, A. *et al.*, 2009).

Para avaliar a fotoatividade dos materiais sintetizados, primeiramente as amostras ($0,04 \text{ g L}^{-1}$) foram dispersas nas soluções de corante AM em concentração $6 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e agitadas no escuro (30 min) para atingir o equilíbrio entre adsorção-dessorção. Após decorrido este tempo, luz UV-C (9 W) foi irradiada sob o sistema (solução do AM + fotocatalisador). Na Figura 23 são mostradas a taxa de degradação do corante AM (C/C_0) em função do tempo de incidência de luz UV-C e a Figura 23(b) apresenta a cinética de degradação do corante azul de metileno em solução aquosa contendo os fotocatalisadores sob radiação UV, obtidas a partir dos espectros UV-Vis.

Figura 23 – (a) Atividade fotocatalítica das amostras sintetizadas por co-precipitação para a degradação do corante AM sob irradiação de luz UV-C e (b) cinética de degradação do corante AM



Fonte: a própria autora.

De acordo com a Figura 23(a), a eficiência fotocatalítica dos materiais na degradação do corante aumentou na seguinte ordem: TCS_1 < TCS_3 < TCS_2 < TCS_4.

Como esperado, a amostra TCS_1, que possui uma concentração em massa de fase rutilo (97,4%) apresentou o menor desempenho fotocatalítico, degradando apenas 26% do corante, corroborando com os dados da literatura, nos quais são demonstrados que a fase rutilo tem um desempenho menor quando comparado à fase anatase (CARP; HUISMAN; RELLER, 2004; HANAOR; SORRELL, 2011). A fase anatase possui maior capacidade de adsorção superficial dos grupos hidroxilas, além de ter uma menor taxa de recombinação do par elétron-lacuna comparado à fase rutilo. Entretanto, a fase anatase ainda apresenta recombinações dos portadores de carga, o que consequentemente reduz a eficiência quântica do material e, por esse motivo, o material TCS_2, que apresentou a maior concentração em massa de fase anatase, não demonstrou o melhor desempenho fotocatalítico.

O material TCS_3 apresentou um menor desempenho fotocatalítico comparado ao material TCS_2. Este comportamento era esperado, uma vez que, o TCS_2 possui uma maior concentração em massa de fase anatase, proporcionando uma maior descoloração do corante AM em 60 min sob luz UV-C.

Além disso, foi realizado um estudo da cinética de degradação fotocatalítica do corante AM (Figura 23(b)). Uma vez que a concentração inicial do corante é baixa, pode-se considerar que esta fotodegradação heterogênea segue uma cinética de pseudo-primeira ordem (SERAFIM *et al.*, 2014; ZHANG, A. *et al.*, 2009), dada pela Equação 18.

$$\ln(C) - \ln(C_0) = -kt \quad \text{Eq. 18}$$

Rearranjando a Equação 18, obtém-se a Equação 19:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = kt \quad \text{Eq. 19}$$

Sendo C_0 a concentração inicial do corante em solução, C a concentração do corante em solução no tempo t e k a constante cinética aparente da reação, podendo assim, obter uma compreensão quantitativa das taxas de reação da degradação.

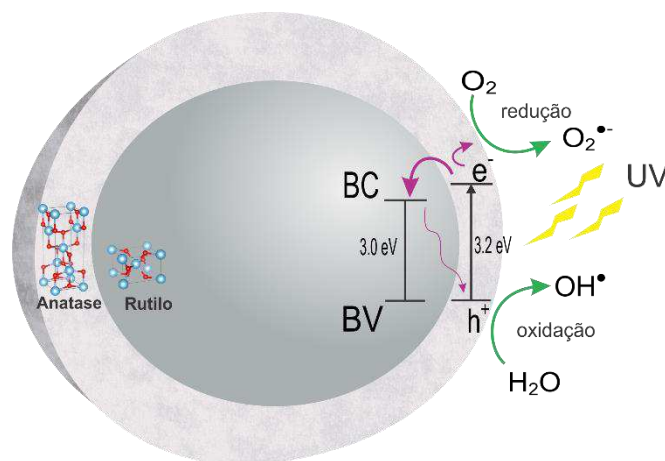
Os valores de k foram calculados graficamente a partir da inclinação dos ajustes lineares presentes na Figura 23(b), sendo os valores estimados iguais a 0,005 ($R^2 = 0,9346$), 0,007 ($R^2 = 0,9985$), 0,005 ($R^2 = 0,9996$) e 0,012 min^{-1} ($R^2 = 0,9811$), para TCS_1, TCS_2, TCS_3 e TCS_4, respectivamente. Como o maior valor de k determinado foi para a amostra TCS_4, isto confirma a maior atividade fotocatalítica para esta amostra.

Shi e colaboradores (SHI, F. *et al.*, 2012) sintetizaram materiais com estrutura *core-shell* rutilo/anatase por hidrólise em fase de vapor e avaliaram o desempenho fotocatalítico por meio da degradação de AM em concentração de $5,35 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Após decorrido 60 min sob iluminação UV, quase todo corante havia sido degradado, contudo, a concentração de fotocatalisador utilizada ($0,8 \text{ g L}^{-1}$) foi maior do que a concentração utilizada neste trabalho ($0,04 \text{ g L}^{-1}$).

A formação da homojunção entre as duas fases cristalinas de TiO_2 por meio da estrutura *core-shell* na amostra TCS_4 aumentou de maneira significativa o desempenho fotocatalítico, uma vez que o contato entre as fases proporcionou que o elétron excitado para a BC da fase anatase pudesse ser transferido para a BC da fase rutilo e, desse modo, diminuiu a recombinação do par

elétron-lacuna fotogerado, aumentando seu tempo de vida e, conseqüentemente, sua eficiência quântica na geração dos radicais hidroxila e superóxido (MONIZ *et al.*, 2015). Além deste caminho sugerido, o elétron pode migrar para a superfície da *shell* contribuindo para as reações de redução e, como a espessura da camada *shell* é fina (~15 nm), sugere-se também que o *core* pode absorver energia luminosa promovendo a formação dos portadores de carga e^-/h^+ fotogerados favorecendo o desempenho fotocatalítico do material TCS_4 composto pela homojunção anatase/rutilo. Este efeito sinérgico entre o acoplamento das fases rutilo/anatase na estrutura *core-shell* rutilo@anatase é demonstrada pela Figura 24.

Figura 24 – Mecanismo fotocatalítico da estrutura *core-shell* (rutilo@anatase)



Fonte: a própria autora.

De acordo com os resultados apresentados, a mistura física rutilo:anatase (TCS_3) não aumentou significativamente a eficiência fotocatalítica do material mesmo contendo as fases rutilo e anatase. Isso pode estar relacionado com a maior taxa de recombinação do par elétron-lacuna devido a uma junção não efetiva destas fases, nem tão pouco por uma grande extensão. Logo, os resultados obtidos para a fotodegradação indicaram que não houve a formação de uma homojunção, mas sim uma mistura desordenada de TiO_2 com fases distintas.

Comparando o desempenho fotocatalítico da mistura com o material TCS_4, notou-se que a homojunção formada na interface entre o *core* e a *shell* proporcionou uma maior eficiência fotocatalítica ao material devido ao efeito sinérgico dado pela combinação das fases rutilo e anatase. Vale ressaltar que, em uma estrutura *core-shell*, a homojunção está presente em cada partícula,

intensificando o efeito sinérgico quando comparado à simples mistura de materiais formados por rutilo e anatase. Outro detalhe importante foi a espessura da camada *shell* de ~15 nm (Figura 20 – imagem de HRTEM) pois, como relatado na literatura (CARP; HUISMAN; RELLER, 2004; LUTTRELL *et al.*, 2014), a mobilidade dos elétrons fotoexcitados na fase anatase é melhor do que na fase rutilo, no qual é relatado que atividade fotocatalítica na fase anatase aumenta para espessuras maiores que 5 nm (LUTTRELL *et al.*, 2014). Logo, 15 nm não impõem barreiras significativas para os elétrons fotoexcitados contidos na BC da anatase passar para a BC da fase rutilo.

C.1. 1.5 CONCLUSÃO PARCIAL I

A fotocatalise heterogênea, empregando materiais semicondutores, tem se destacado cada vez mais como uma alternativa promissora para contornar problemas ambientais como poluição e a escassez energética. A rota de síntese por co-precipitação se mostrou eficiente para a obtenção de material cristalino e mesoporoso com maior área específica. O material com nanoestrutura *core-shell*, formada por rutilo@anatase, possibilitou um aumento na eficiência quântica frente a descoloração do corante AM quando comparado aos materiais de fase única ou na mistura física dessas, desempenho alcançado devido ao sinergismo entre as fases dispostas em “camadas” partícula a partícula. Em um tempo de 60 min o TiO₂ rutilo@anatase descoloriu aproximadamente 50% do corante AM contido em solução aquosa, empregando apenas 40 mg L⁻¹ de catalisador, quando comumente é utilizado 1,0 g L⁻¹. Um aumento significativo quando comparado aos 35% de degradação alcançado pela segunda melhor amostra. Diante dos resultados, este estudo mostrou que a eficiência fotocatalítica do TiO₂ não depende apenas da proporção correta das fases anatase e rutilo, mas também de como estas fases estão distribuídas e da extensão desta homojunção.

PARTE II

C.1. 2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE BiVO_4 : INFLUÊNCIA DO pH NA FORMAÇÃO DAS HOMOJUNÇÕES E NO DESEMPENHO FOTOCATALÍTICO

C.1. 2.1 INTRODUÇÃO

A fotocatalise, baseada em semicondutores constituídos de óxidos metálicos, atrai grande atenção devido à sua capacidade de produzir combustíveis solares, como hidrogênio e hidrocarbonetos, e ser utilizada na degradação de espécies poluentes. Além disso, a maioria desses óxidos são naturalmente abundantes, não tóxicos e de baixo custo. No entanto, grande parte das reações fotocatalíticas possuem ainda baixa eficiência relativa devido à rápida recombinação dos portadores de cargas, elétron (e^-) e lacuna (h^+), fotogerados e baixo desempenho sob luz visível. (LOW; YU; *et al.*, 2017).

Recentemente, vários estudos experimentais e teóricos sobre tratamento e modificação de superfície dos semicondutores foram relatados (KIM, J. H. *et al.*, 2019; LI, W. *et al.*, 2018; XU, J. *et al.*, 2008). Dentre as estratégias utilizadas para superar as limitações do material fotocatalisador único (puro) está a formação de heterojunções e homojunções em um único material fotocatalisador (YANG, K. *et al.*, 2019), sendo a heterojunção constituída pelo acoplamento de dois ou mais semicondutores diferentes (LI, L.-P.; LIU; ZHANG, 2018) e a homojunção é constituída pela junção de diferentes fases cristalinas de um único semicondutor (YANG, K. *et al.*, 2019). Esta abordagem permite que diferentes propriedades favoráveis de cada composto participante sejam combinadas, ocasionando a ampliação da faixa de absorção do espectro visível, a redução da recombinação do par e^-h^+ e aumento da estabilidade da fotocorrosão, melhorando assim o desempenho desses fotocatalisadores (AFROZ *et al.*, 2018).

Dentre os materiais semicondutores empregados como fotocatalisadores em processos oxidativos avançados, o vanadato de bismuto, BiVO_4 , tem se destacado principalmente por sua dispersibilidade em diferentes solventes, não toxicidade, resistência à corrosão, fotoatividade na região do visível e como promissor candidato para a geração de hidrogênio via *water splitting* (WANG, Z.; HUANG; WANG, 2019).

Embora a fase monoclínica apresente uma melhor atividade fotocatalítica sob irradiação por luz visível ($E_{gap} \sim 2,4$ eV), principalmente quando comparada a fase tetragonal do tipo *zircon* ($E_{gap} \sim 2,9$ eV), a recombinação dos portadores de cargas foto gerados ainda é uma limitação. Para superar essa barreira, pesquisas têm apostado na metodologia e parâmetros de síntese, que possibilitam o controle morfológico (MENG, L.-Y. *et al.*, 2016), a dopagem com elementos metálicos (WANG, M. *et al.*, 2017) e não metálicos (GUO *et al.*, 2015), a combinação de diferentes semicondutores (WANG, W. *et al.*, 2013), e a proporção ideal de diferentes fases cristalinas de um mesmo semicondutor (ZHANG, L. *et al.*, 2012).

Atualmente, metodologias e rotas de sínteses como a síntese por combustão (SERAFIM *et al.*, 2014), hidrotérmica (OBREGÓN; CABALLERO; COLÓN, 2012; ZHANG, L. *et al.*, 2012), hidrotérmica assistida por micro-ondas (YAN *et al.*, 2015), solvotérmica (WANG, M. *et al.*, 2017), sol-gel (WANG, M. *et al.*, 2015), *electrospinning* (LIU, ZHENDONG *et al.*, 2015), rota-aquosa (YIN *et al.*, 2010) e co-precipitação (SUWANCAHALIT; BUDDEE; WONGNAWA, 2017) são empregadas para a obtenção de BiVO_4 . Dentre esses métodos, a síntese hidrotérmica tem se destacado, possibilitando se trabalhar em temperaturas relativamente baixas, tempos curtos de reação, pH controlável, entre outros parâmetros. Além disso, permite o controle da estrutura cristalina, morfologia e energia de *band gap*.

Meng e colaboradores (MENG, X. *et al.*, 2011) sintetizaram nanopartículas de BiVO_4 com diferentes morfologias usando o método hidrotérmico com adição do surfactante P123 ($\text{PEO}_{20}\text{PPO}_{70}\text{PEO}_{20}$) e os desempenhos fotocatalíticos foram avaliados frente à degradação do corante azul de metileno sob condições de luz visível (lâmpada de Xênon 300 W). Neste trabalho, sob condições hidrotérmicas diferentes (pH = 1, 6, 9 ou 10), concluiu-se que a temperatura de síntese, o pH e o surfactante têm um impacto significativo na morfologia e desempenho fotocatalítico do produto formado, sendo que a amostra sintetizada com morfologia tubular apresentou melhor desempenho fotocatalítico, fator atribuído às maiores áreas específicas e concentrações de defeitos de oxigênio na região interfacial BiVO_4 /solução.

Em outro trabalho, Zhang e colaboradores (ZHANG, A. *et al.*, 2009) sintetizaram BiVO_4 empregando o método hidrotérmico sem a adição de surfactantes. A temperatura foi mantida a 180 °C durante 6 h e o pH foi variado. A

atividade fotocatalítica dos materiais sintetizados foi avaliada pela descoloração do corante alaranjado de metila sob irradiação de luz visível (lâmpada de Xênon 500 W). Os resultados mostraram que os valores de pH dos precursores afetaram fortemente a estrutura e morfologia do material. Quando a decomposição oxidativa do corante alaranjado de metila sob irradiação de luz visível é levada em consideração, tanto a estrutura quanto a morfologia influenciaram significativamente nas atividades fotocatalíticas do BiVO_4 .

Neste contexto, ainda não foram descritos trabalhos sobre a síntese de nanoestruturas de BiVO_4 pelo método hidrotérmico utilizando temperaturas abaixo de $180\text{ }^\circ\text{C}$ e sem a adição de surfactantes que apresentem resultados satisfatórios frente a descoloração de corantes sobre irradiação de luz visível com potência abaixo de 300 W. Logo, neste trabalho, foi estudada a obtenção de nanoestruturas de BiVO_4 contendo diferentes proporções em massa de fases cristalinas em função do pH do meio reacional e empregando a síntese hidrotérmica. A eficiência fotocatalítica dos materiais foi avaliada frente à descoloração do corante azul de metileno sob luz visível.

C.1. 2.2 OBJETIVOS

Sintetizar nanoestruturas de BiVO_4 contendo diferentes fases cristalinas empregando a síntese hidrotérmica e diferentes valores de pH do meio reacional; caracterizar os materiais por técnicas de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, análise textural e espectroscopia de reflectância difusa e avaliar a atividade fotocatalítica dessas amostras frente a descoloração do corante azul de metileno (AM) sob irradiação de luz visível.

C.1. 2.3 PARTE EXPERIMENTAL

C.1. 2.3.1 Síntese de Fotocatalisadores BiVO_4 com Diferentes Proporções de Fases Cristalinas por Método Hidrotérmico

Para a síntese de BiVO_4 , foram preparadas duas soluções distintas, uma contendo 8 mmol de metavanadato de amônio (NH_4VO_3) dissolvido em uma solução básica de hidróxido de sódio (NaOH) 2 mol L^{-1} e outra contendo 8 mmol de nitrato de bismuto pentahidratado ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) dissolvido em uma solução ácida de ácido nítrico (HNO_3) 2 mol L^{-1} . Cada solução foi agitada magneticamente de forma separada durante 30 min em temperatura ambiente. Após decorrido esse tempo, as duas soluções foram misturadas, agitadas por 150 min, e em seguida, com auxílio de um pHmetro, o pH foi ajustado para o valor desejado (Tabela 4), obtendo assim as suspensões precursoras. Cada suspensão foi então submetida à autoclave, mantida a 140 °C durante 6 h, no qual a rampa de aquecimento utilizada foi de 5 °C min^{-1} (metodologia hidrotérmica). Após resfriamento, os precipitados obtidos foram lavados com água destilada e secos em estufa a 45 °C durante 24 horas. Na Figura 25 estão ilustradas as etapas e parâmetros de sínteses.

Para fins de comparação, uma solução contendo o precipitado obtido após as misturas dos precursores não foi submetida à autoclave para tratamento hidrotérmico. As descrições das amostras, com seus respectivos códigos, estão mostradas na Tabela 4.

Figura 25 – Esquema do processo de síntese por sistema hidrotérmico dos fotocatalisadores de BiVO_4



Fonte: a própria autora.

Tabela 4 – Descrição das amostras de BiVO_4 com diferentes valores de pH da solução precursora submetida à tratamento hidrotérmico durante 6 horas à 140 °C.

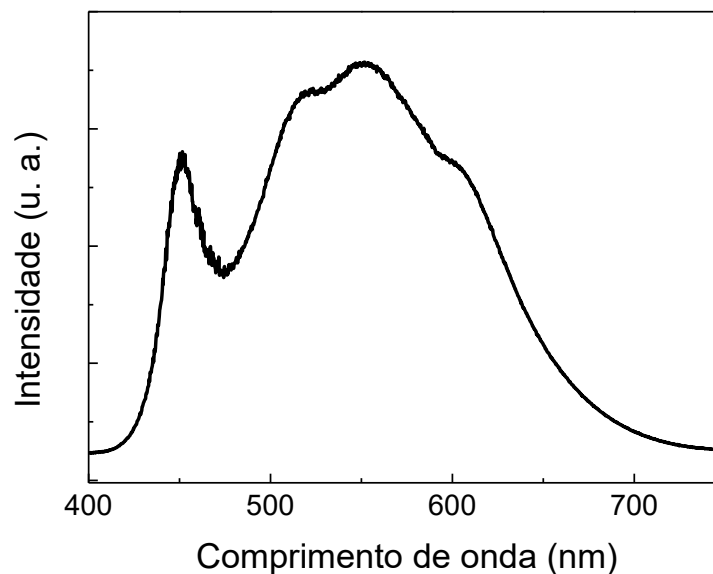
Código da amostra	pH da solução precursora
BV_1	0,8 (como precipitada)
BV_2	1,4
BV_3	5,4
BV_4	7,8
BV_5	8,5
BV_6	12,0

Fonte: a própria autora.

C.1. 2.3.2 Experimentos Fotocatalíticos

As atividades fotocatalíticas dos materiais de BiVO_4 obtidos foram determinadas frente a descoloração do corante orgânico azul de metileno (AM) sob irradiação de luz visível (57 W), sendo o espectro de emissão da lâmpada apresentado na Figura 26.

Figura 26 – Espectro não corrigido de emissão da lâmpada visível utilizada nos experimentos fotocatalíticos de BiVO_4



Fonte: a própria autora.

Primeiramente, foram feitos estudos do equilíbrio de adsorção-desorção entre fotocatalisador e corante na ausência de luz. Após a determinação desse tempo de equilíbrio, a luz foi irradiada na solução.

Os experimentos foram realizados em banho termostático com temperatura mantida em 25 °C e agitação magnética constante. Foram utilizados 25 mg dos materiais preparados que foram dispersos em 250 mL de solução do corante AM com concentração de $6,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹. Alíquotas de 3 mL foram retiradas a cada 30 min de reação e em seguida foram centrifugadas para decantação das partículas dos fotocatalisadores de modo a obter o sobrenadante para a análise do corante residual. As concentrações de AM foram monitoradas por meio do pico de absorção em 664 nm com um espectrofotômetro UV-vis (Hitachi U-3000).

C.1. 2.3.3 CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS

C.1. 2.3.3.1 Difração de raios X (DRX)

As análises cristalinas dos materiais foram realizadas por meio das medidas de DRX seguido de refinamento pelo método de Rietveld nos respectivos difratogramas obtidos. Como todos os materiais sintetizados obtidos durante os processos são cristalinos, foi possível determinar suas composições químicas, estequiometria, parâmetros de rede, entre outras informações cristalográficas. O tamanho de cristalito também foi calculado por meio da equação de Scherrer (Equação 15).

As medidas de DRX foram realizadas no Laboratório de Análises por técnicas de Raios X (LARX), da Universidade Estadual de Londrina. Os difratogramas de raios X foram obtidos na configuração Bragg-Brentano em um difratômetro *Panalytical X'Pert PRO MPD*, sob radiação Cu-K α ($\lambda = 1,54$ Å), em 2θ com intervalo de 15-90°, passo de tempo de 3,0 s por ponto e passo angular de 0,02°. As identificações de fases e os refinamentos pelo método de Rietveld foram realizados usando-se o programa computacional *X'Pert HighScore Plus*.

C.1. 2.3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises morfológicas dos materiais foram realizadas por meio da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Nesta técnica de microscopia, um feixe de elétrons é utilizado para explorar (varrer) a superfície da amostra, ponto a ponto. A imagem é formada pela interação do feixe incidente com a superfície amostral, onde um detector mede as intensidades de diferentes áreas de interação.

As micrografias das amostras de BiVO_4 sintetizadas foram obtidas no Laboratório de Microscopia e Microanálise (LMEM), da Universidade Estadual de Londrina, em um microscópio eletrônico de varredura FEI 46 QUANTA 200 e aumentos de 12000 e 50000 vezes.

C.1. 2.3.3.3 Espectroscopia de Reflectância Difusa (ERD)

A técnica de ERD foi utilizada como ferramenta na determinação dos valores de energia de *band gap* a partir dos dados de porcentagem de reflectância obtidos. Para isso, utilizou-se a função modificada de Kubelka-Munk (DOLIC *et al.*, 2018; ESCOBEDO-MORALES *et al.*, 2019; LÓPEZ; GÓMEZ, 2012) descrita pela Equação 17.

As medidas de ERD para as amostras de BiVO_4 foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia (ESPEC) da Universidade Estadual de Londrina em um espectrofotômetro ultravioleta-visível *Shimadzu*, modelo *UV-2600* em um range de 200 nm até 800 nm e o *software* utilizado para coleta de dados foi o *UV Probe*.

C.1. 2.3.3.4 Análise Textural – Fisissorção de Gás Nitrogênio

A avaliação da área específica e porosidade dos materiais também foram realizadas. Os parâmetros texturais foram calculados por meio das isotermas de adsorção-dessorção de N_2 a 77,4 K com pressões relativas na faixa de 10^{-6} a 0,995 mmHg em um equipamento *Quantachrome Nova 1200e* acoplado a um analisador automático de gases no Laboratório de Química da Universidade Estadual de Londrina. O *software* utilizado foi o *NovaWin*. As isotermas foram constituídas com 39 pontos: 20 pontos de adsorção e 19 de dessorção.

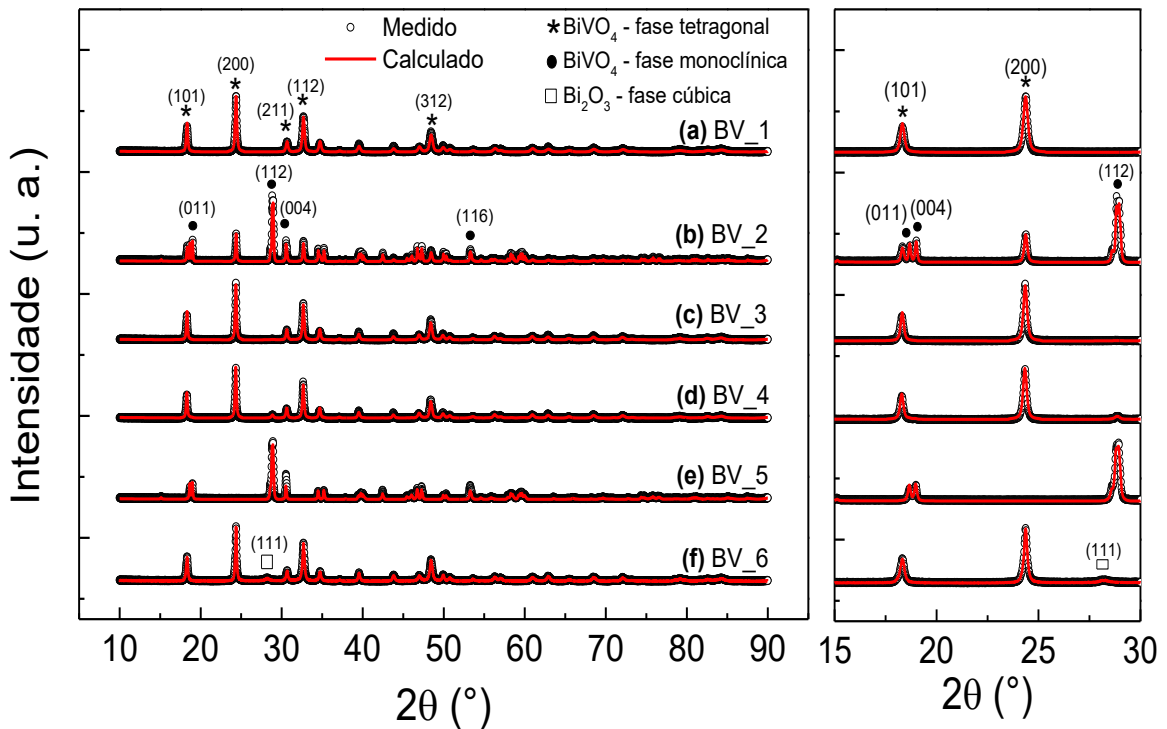
Para esta etapa de estudo de adsorção de gás N₂, foram pesados 300 mg dos materiais, que foram inseridos no tubo de amostragem. Este tubo foi colocado no degaseificador do equipamento durante 2 h a 140 °C sob vácuo para eliminação da água dos materiais. Após secagem, o tubo foi transferido para a parte analisadora do equipamento e as análises foram realizadas.

C.1. 2.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

C.1. 2.4.1 Estrutura e Composição do BiVO_4

As sínteses realizadas pelo sistema hidrotérmico, utilizando $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e NH_4VO_3 como precursores de Bi e V, respectivamente, a uma temperatura de 140 °C durante 6 horas, forneceram materiais cristalinos, como mostram os difratogramas de raios X dispostos na Figura 27.

Figura 27 – Difratogramas de raios X dos materiais de BiVO_4 sintetizados: (a) BV_1 (pH=0,8), (b) BV_2 (pH=1,4), (c) BV_3 (pH=5,4), (d) BV_4 (pH=7,8), (e) BV_5 (pH=8,5) e (f) BV_6 (pH=12,0)



Fonte: a própria autora.

Valores para parâmetros de rede a , b e c , volume da célula unitária (V_{cela}) e proporções em massa das fases cristalinas presentes, todos determinados por refinamento dos difratogramas pelo método de Rietveld, estão mostrados na Tabela 5, assim como o fator de qualidade do refinamento (χ^2) e tamanho de cristalito (D) determinado pela equação de Scherrer. Dados de comprimento de ligação determinados para os materiais preparados por síntese hidrotérmica são mostrados no Anexo 2.

Tabela 5 – Fases cristalinas, parâmetros de rede (a , b e c), volume de célula unitária (V_{cela}), obtidas dos refinamentos pelo método de Rietveld, avaliados pelo fator de qualidade χ^2 e tamanho de cristalito (D), para as amostras sintetizadas.

Amostra	Fase cristalina	Concentração (% em massa)	Parâmetros de rede (Å)	V_{cela} (pm ³)	D (nm)	χ^2
BV_1 pH 0,8 como ppt	Tetragonal	100,0	$a = b = 7,300375$ $c = 6,458650$	344,2168	38,7	3,64
BV_2 pH 1,4	Tetragonal	35,0(2)	$a = b = 7,301393$ $c = 6,459630$	344,3650	63,2	3,15
	Monoclínica	65,0(3)	$a = 7,249401$ $b = 11,698750$ $c = 5,091203$	309,3384	61,9	
BV_3 pH 5,4	Tetragonal	98,8(4)	$a = b = 7,308874$ $c = 6,463861$	345,2971	48,7	3,53
	Monoclínica	1,2(1)	$a = 7,2468(4)$ $b = 11,7773(5)$ $c = 5,0040(3)$	309,1376	22,0	
BV_4 pH 7,8	Tetragonal	95,2(4)	$a = b = 7,301888$ $c = 6,45892p$	344,3742	45,5	2,89
	Monoclínica	4,8(1)	$a = 7,251420$ $b = 11,697400$ $c = 5,090251$	309,2117	39,2	
BV_5 pH 8,5	Monoclínica	100,0	$a = 7,251062$ $b = 11,701380$ $c = 5,093271$	309,6046	50,5	3,67
BV_6 pH 12,0	Tetragonal	95,4(4)	$a = b = 7,303290$ $c = 6,461230$	344,6294	50,8	3,71
	Bi ₂ O ₃ Cúbico	4,6(1)	$a = b = c =$ 5,468534	163,5358	16,4	

Fonte: a própria autora.

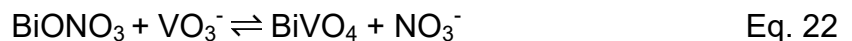
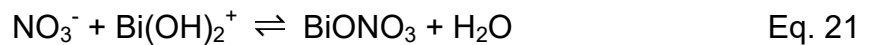
Os valores de pH das soluções precursoras influenciaram diretamente na formação das fases cristalinas do BiVO₄. A amostra BV_1, cujo pH não sofreu alteração e não foi submetida ao sistema hidrotérmico, apresentou alta cristalinidade e todos os picos de difração foram atribuídos ao BiVO₄ com fase tetragonal (cartão PDF: 00-014-0133), não apresentando picos referentes a fase monoclínica.

Para amostra BV_5 todos os picos de difração podem ser atribuídos ao BiVO₄ monoclínico (cartão PDF: 00-014-0688). Para as demais amostras, exceto a amostra BV_9, misturas entre fases tetragonal e monoclínica foram identificadas em proporções variáveis e não foram identificados picos referentes a outros compostos além de BiVO₄, assim como outras impurezas.

A influência do pH na formação de fases cristalinas de BiVO_4 pode ser explicado por meio das reações químicas que acontecem durante o processo de síntese (TAN *et al.*, 2013; ZHANG, A. *et al.*, 2009; ZHANG, L. *et al.*, 2012; ZHOU, LIN *et al.*, 2007). Quando a síntese é realizada em meio ácido, $\text{Bi}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ é hidrolisado pelos íons H^+ como demonstrado pela Equação 20:



Esta espécie hidrolisada $\text{Bi}(\text{OH})_2^+$ reage com íons nitrato (NO_3^-) formando o composto oxinitrato de bismuto (BiONO_3) levemente solúvel (Equação 21) (MADHUSUDAN *et al.*, 2011; TAN *et al.*, 2013; ZHANG, A. *et al.*, 2009), que conseqüentemente reage com o íon metavanadato (VO_3^-), formando o precipitado amarelo BiVO_4 (ZHANG, A. *et al.*, 2009) (Equação 22).

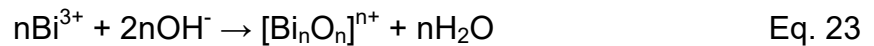


A concentração e velocidade de formação de BiONO_3 são os principais fatores para a obtenção de BiVO_4 em determinada fase. Em pHs menores, a concentração de BiONO_3 é baixa e leva a uma lenta formação do BiVO_4 , assim, mesmo que BiVO_4 monoclinico seja termodinamicamente mais estável que o BiVO_4 tetragonal à temperatura ambiente, a formação do BiVO_4 tetragonal parece ser mais viável cineticamente (ZHANG, A. *et al.*, 2009; ZHANG, L. *et al.*, 2012). Isso sugere que a dissolução e a subsequente recristalização que ocorrem na solução nestas condições (pH = 5,4 e pH = 7,8) contribuem para a transformação das fases de monoclinica para tetragonal do tipo *zircon*.

Com o aumento gradual do pH, a fase monoclinica começa a aparecer em concentrações pequenas, isso pode ter ocorrido porque a espécie H^+ foi consumida gradualmente à medida que os valores de pH aumentavam constantemente, o que induziu o equilíbrio da reação reversível na direção certa, conforme mostrado anteriormente nas Equações 20 e 21. Como mineralizador, o NaOH favoreceu a formação de BiVO_4 do tipo *zircon* na primeira etapa e a transformação seguinte em BiVO_4 monoclinico por meio de um processo de dissolução-recristalização. Em pH = 8,5, o íon OH^- fez com que todo o BiVO_4

tetragonal se transformasse em monoclinico, sendo esta amostra constituída unicamente por BiVO_4 nesta respectiva fase. Além disso, como tampão, o NaOH poderia determinar a concentração do monômero na solução, ajustar a taxa de nucleação e a taxa de crescimento do cristal de BiVO_4 (TAN *et al.*, 2013).

Aumentando o pH para valores acima de 8,5, a formação de fase tetragonal torna a ser evidenciada (TOKUNAGA; KATO; KUDO, 2001; ZHOU, LIN *et al.*, 2007). Sob condições alcalinas da solução precursora, as espécies Bi^{3+} podem ser facilmente hidrolisadas pelos íons OH^- e agregadas para formar a espécie $[\text{Bi}_n\text{O}_n]^{n+}$, que pode ser polimerizada, visto na Equação 23 (TAN *et al.*, 2013).



Ou seja, a formação de óxidos de bismuto é favorecida em condições de sínteses muito alcalinas, como evidenciado para a amostra BV_6 (pH = 12,0), no qual, além de picos referentes à fase tetragonal de BiVO_4 , há um pico em $28,3^\circ$ que pode ser atribuído ao Bi_2O_3 (cartão PDF: 01-076-2478) com estrutura cristalina cúbica em uma concentração em massa de 4,1%, determinada pelo refinamento.

Além da formação da fase de BiVO_4 o pH da síntese influencia diretamente nos parâmetros cristalográficos dos óxidos obtidos, ou seja, no crescimento dos nanocristais de BiVO_4 (WANG, B.; GUO; HE, 2016). Materiais com baixas concentrações de fase monoclinica apresentaram parâmetro de rede c menor para esta fase, como visto para a amostra BV_3, que é composta de 1,2% de fase monoclinica. Conforme a concentração da fase monoclinica aumenta, o valor do parâmetro c também cresce. Além disso, materiais com baixas concentrações desta fase também apresentaram menores valores para tamanho de cristalito, fator que pode influenciar diretamente nas propriedades fotocatalíticas dos materiais.

Por meio de análise dos difratogramas, a formação de homojunções (fases monoclinica/tetragonal) foi evidenciada para as amostras BV_2, BV_3 e BV_4, variando as proporções em massa para cada fase cristalina como mostra a Tabela 5, e conseqüentemente, o contato interfacial entre elas. Dentre estes materiais, a amostra BV_3 (pH 5,4) apresentou os maiores valores de parâmetros de rede e volume de célula unitária para a fase tetragonal. A amostra BV_2 apresentou

maior tamanho de cristalito tanto para a fase monoclínica, quanto para a fase tetragonal.

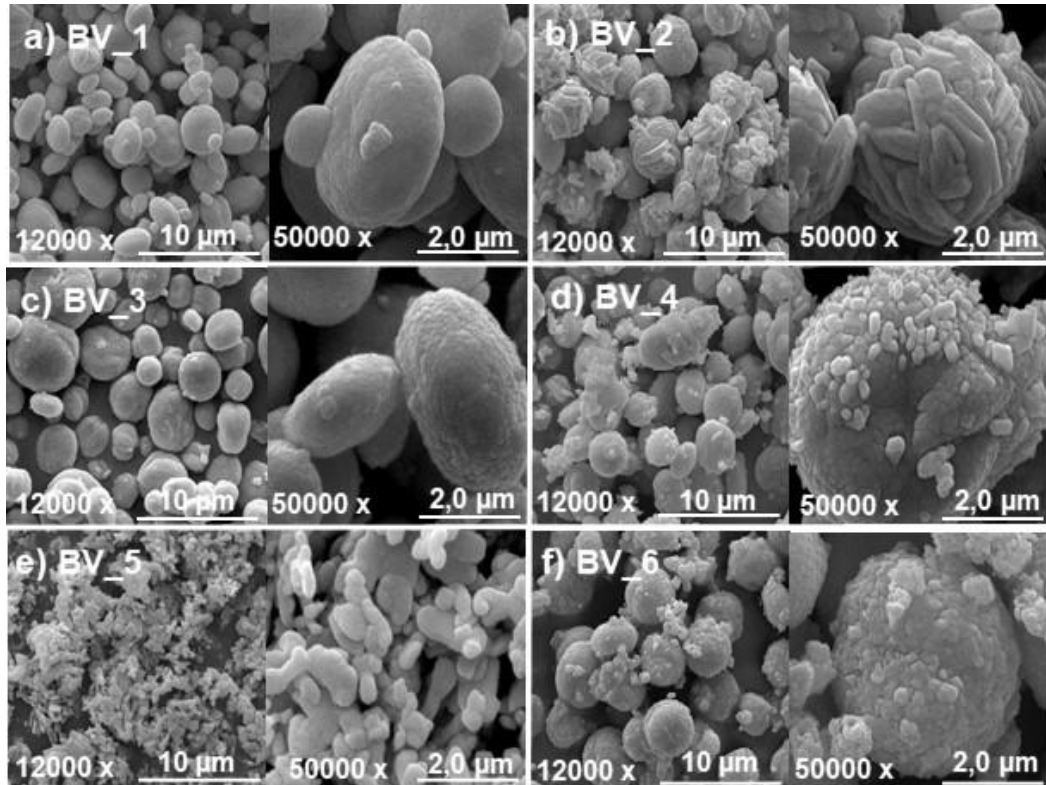
Com base nos resultados de DRX obtidos, pode-se deduzir que a formação de fases de BiVO_4 a partir de NH_4VO_3 e $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ é altamente influenciada pelo valor de pH da solução precursora, onde BiVO_4 monoclínico ou tetragonal pode ser sintetizado seletivamente ajustando valores de pH e submetidas ao sistema hidrotérmico.

Além disso, analisando as proporções de fases obtidas em cada material, espera-se que a amostra BV_2, composta por 65% de fase monoclínica e 35% de fase tetragonal apresente um melhor desempenho fotocatalítico frente à descoloração do corante em estudo, uma vez que devido as proporções de fases determinadas por DRX, espera-se um maior contato entre as duas fases cristalinas, que pode consequentemente proporcionar uma separação de cargas fotogeradas mais eficiente.

C.1. 2.4.2 Análise Morfológica

As análises morfológicas das amostras sintetizadas foram realizadas por meio das imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura, mostradas na Figura 28.

Figura 28 – Imagens de MEV para os materiais de BiVO_4 sintetizados em diferentes valores de pH do meio reacional (a) BV_1 (pH=0,8), (b) BV_2 (pH=1,4), (c) BV_3 (pH=5,4), (d) BV_4 (pH=7,8), (e) BV_5 (pH=8,5) e (f) BV_6 (pH=12,0)



Fonte: a própria autora.

O pH do meio reacional também alterou de maneira significativa a morfologia dos materiais obtidos. Como mostrado na Figura 28(a), 28(c), 28(d) e 28(f), materiais contendo majoritariamente a fase tetragonal, apresentaram morfologia globular contendo partículas de tamanhos variados e inferiores a 5 μm .

A amostra BV_1 como precipitada (Figura 28(a)), apresentou partículas com superfície menos rugosa quando comparada aos demais materiais onde a fase tetragonal encontrou-se predominante. Logo, sugere-se que partículas contendo maior concentração relativa da fase tetragonal apresentaram morfologia esférica de tamanhos variados, provavelmente ocasionado devido ao rápido crescimento dos cristais devido a elevada concentração de H^+ no meio reacional (LEI et al., 2014), que proporciona um processo de nucleação desigual dos cristais (TAN et al., 2013). O elevado aumento de OH^- da solução precursora também favoreceu a formação de fase tetragonal com morfologia esférica, como visto para a amostra BV_6.

Quando há aumento da concentração da fase cristalina monoclinica de 1,2% (BV_3, Figura 28(c)) para 4,8% (BV_4, Figura 28(d)), é visto que as partículas esféricas em BV_3 são recobertas por materiais que apresentam morfologia indefinida e tamanhos relativamente pequenos, o que pode indicar a presença de outra fase cristalina, uma vez que no material contendo majoritariamente a fase cristalina monoclinica, como mostrado na Figura 28(b), notou-se o aparecimento de estruturas com morfologia indefinida recobrindo particulados maiores. Isso provavelmente se deve à presença de ambas as fases cristalinas (tetragonal e monoclinica) no material, pois a morfologia do BiVO_4 monoclinico possuiu este formato, como observado na Figuras 28(e). Esta morfologia vista principalmente para BV_2 destaca a formação da homojunção entre as fases, indicando que a transformação de fase tetragonal para monoclinica ocorre durante o processo de recristalização (ZHOU, LIN *et al.*, 2007), no qual os cristais esféricos tetragonais foram dissolvidos e recristalizados em BiVO_4 monoclinico.

Por fim, o material BV_6, Figura 28(f), referente à amostra contendo Bi_2O_3 em sua composição, apresentou também a predominância de particulados com morfologia esférica, parcialmente recobertos por estruturas menores e com superfície relativamente mais rugosa quando comparada à de materiais contendo a fase tetragonal.

De maneira geral, a morfologia do óxido BiVO_4 sofreu significativas alterações devido diferentes proporções de fases tetragonal ou monoclinica presentes na composição de cada material. A fase tetragonal influenciou na formação de partículas com morfologia esférica e a fase monoclinica na formação de estruturas irregulares e de tamanhos variados, sendo evidenciada a formação de homojunção principalmente para a amostra BV_2.

C.1. 2.4.3 Propriedades Ópticas e Elétricas – *Band gap*

Para determinar as propriedades de absorção óptica das amostras por meio do cálculo da energia de *band gap*, utilizou-se a espectroscopia de reflectância difusa UV-vis. A determinação desta propriedade é de grande relevância para conhecimento dos materiais sintetizados, uma vez que os valores de E_{gap} pode ser influenciado por fatores como rota ou método de síntese, dopagem, estrutura cristalina, vacâncias de átomos na estrutura e tamanho de partículas (ESCOBEDO-

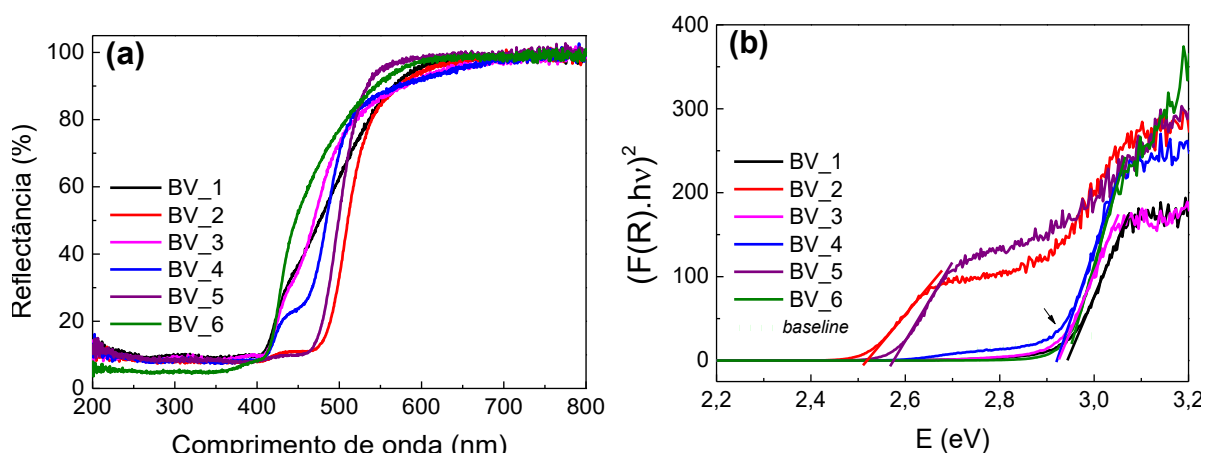
MORALES *et al.*, 2019; SINGH; SHARMA; MEHTA, 2017; ZHANG, X. *et al.*, 2018; ZHANG, Y. *et al.*, 2016).

A obtenção de um semicondutor com *band gap* direto ($n = 1/2$) é preferível em relação ao semicondutor com *band gap* indireto ($n = 2$), pois a transferência dos elétrons da BV para a BC em transições diretas ocorre mais rapidamente, uma vez que, em *band gap* indireto esta transferência é mais lenta devido a passagem dos elétrons por níveis energéticos intermediários.

Na Figura 29(a) são apresentados os espectros de reflectância (R) dos materiais *versus* o comprimento de onda, nos quais, a alta porcentagem de R indica uma baixa absorção no referido comprimento de onda. Na Figura 29(b) são apresentados os gráficos da função modificada de Kubelka-Munk $(F(R)hv)^2$ *versus* a energia (E).

Para determinação do valor de E_{gap} de todos materiais sintetizados um ajuste linear usado como abscissa (*baseline*) foi aplicado abaixo da absorção fundamental e uma interseção das duas linhas forneceu a estimativa de energia do E_{gap} , conforme descrito por Makula e colaboradores (MAKULA; PACIA; MACYK, 2018). Ressalta-se que, por meio desta técnica, para a amostra BV_2 em que as fases cristalinas monoclinica e tetragonal de BiVO_4 estão presentes em concentração de 65 e 35% em massa, respectivamente, foi possível determinar dois valores de E_{gap} diferentes, visto que há duas regiões lineares.

Figura 29 – (a) Espectros de reflectância difusa UV-vis das amostras de BiVO_4 sintetizadas pelo método hidrotérmico e (b) gráficos da função modificada de Kubelka-Munk *versus* energia



Fonte: a própria autora.

Para o óxido BiVO_4 utilizou-se $n = 1/2$ na função modificada de Kubelka-Munk, indicando uma transição permitida direta. Para o BiVO_4 monoclinico a hibridização entre os orbitais $6s$ do Bi e os orbitais $2p$ do O localizados no máximo da banda de valência (MBV) acoplado ao orbitais vazios $3d$ do V localizados no mínimo da banda de condução (MBC) é o que mantém as transições eletrônicas diretas favoráveis, além de serem responsáveis pelo menor valor de energia de *gap* da fase monoclinica e alta mobilidade das lacunas fotoexcitadas (KUDO; OMORI; KATO, 1999; PAYNE *et al.*, 2011; WALSH *et al.*, 2009), favorecendo a oxidação fotocatalítica de poluentes orgânicos (ZHANG, A. *et al.*, 2009).

Diferente da fase monoclinica, na fase tetragonal a transição eletrônica entre BV e BC não ocorre entre os orbitais hibridizados do Bi, mas sim entre o orbital $2p$ do O para o $3d$ do V localizado na BC, resultando em um *band gap* de aproximadamente 2,9 eV e uma absorção principalmente na região do UV, enquanto o BiVO_4 monoclinico com um *band gap* na faixa de 2,33-2,50 eV (MALASHCHONAK *et al.*, 2017) apresenta uma banda de absorção de luz visível característica além da banda de UV (ZHANG, A. *et al.*, 2009).

Na Tabela 6 são apresentados os valores estimados de *band gap* a partir do gráfico mostrado na Figura 29(b) para BiVO_4 sintetizados.

Tabela 6 – Energias de *band gap* (E_{gap}) obtidas pela extrapolação da função linear até o eixo x obtidas por $(F(R)h\nu)^2$ versus E.

Amostra	Band gap (eV) $n = 1/2$
BV_1	2,9
BV_2	2,5
BV_3	2,9
BV_4	2,9
BV_5	2,5
BV_6	2,9

Fonte: a própria autora.

Como mostrado na Tabela 6, para o material BV_1 composto unicamente pela fase tetragonal como mostra as análises de DRX (Tabela 5), o valor de E_{gap} estimado está de acordo com o relatado na literatura para esta fase (DOLIC *et al.*, 2018; WALSH *et al.*, 2009; XIE *et al.*, 2022). Para BV_2, no qual a

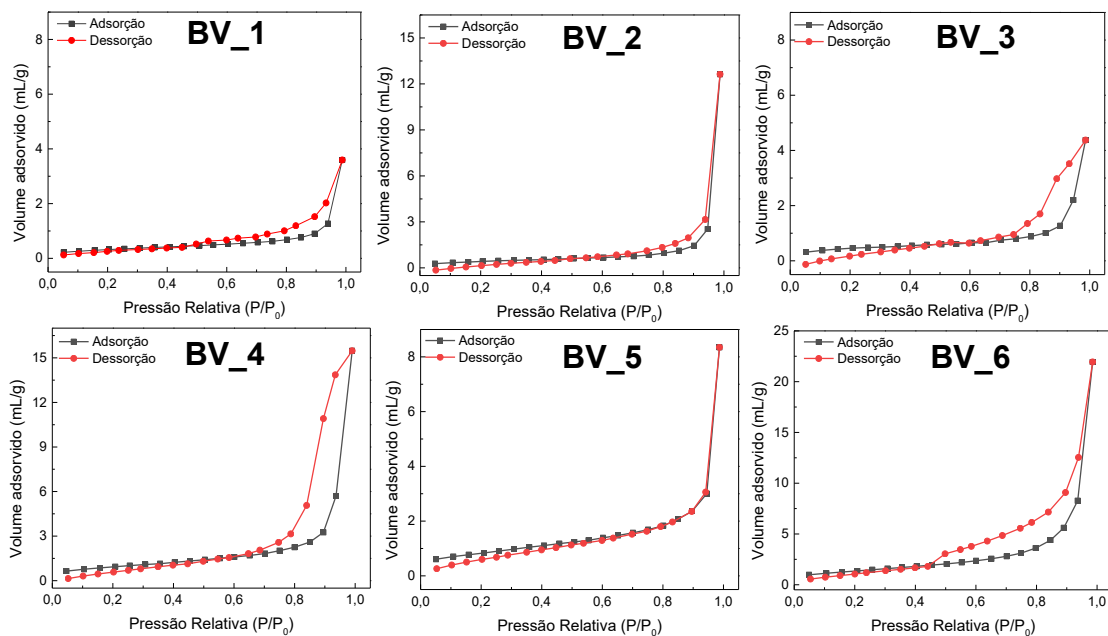
homojunção entre as fases monoclinica e tetragonal ocorre em maior extensão (65% de fase monoclinica e 35% de fase tetragonal) foi determinado o valor de E_{gap} , 2,5 eV. Nos materiais BV_3, BV_4 e BV_6, contendo majoritariamente a fase tetragonal, (concentração de fase tetragonal $\geq 95,2\%$ em massa) o valor de E_{gap} foi de 2,9 eV. Por fim, para o material BV_5, contendo fase única monoclinica (100% monoclinica), o valor de E_{gap} estimado foi de 2,5 eV.

De maneira geral, os valores de E_{gap} determinados para as fases monoclinica e tetragonal estão próximos aos dados reportados na literatura de aproximadamente 2,4 eV e 2,9 eV, respectivamente (LEI *et al.*, 2014, 2015; MA, W.; LI; LIU, 2015; WANG, B.; GUO; HE, 2016; YAN *et al.*, 2015; ZHANG, A. *et al.*, 2009).

C.1. 2.4.4 Propriedades Texturais

Utilizando a técnica de fisissorção de gás nitrogênio sob temperatura de nitrogênio líquido (77 K), a análise textural dos materiais sintetizados foi realizada. As isotermas de adsorção-dessorção obtidas para os materiais são apresentadas na Figura 30.

Figura 30 – Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 para os compostos de $BiVO_4$ sintetizados



Fonte: a própria autora.

De acordo com os perfis das isotermas de adsorção-dessorção de gás nitrogênio apresentadas na Figura 30, todas as amostras podem ser classificadas como materiais mesoporosos ($2 < \text{diâmetro de poro} < 50 \text{ nm}$) em virtude do perfil das isotermas serem do tipo IV de acordo com a classificação da IUPAC (THOMMES *et al.*, 2015). Em isotermas do tipo IV, a condensação capilar é acompanhada por histerese. Nestas amostras, de acordo com a forma apresentada, as histereses podem ser classificadas como H3, indicando poros em forma de fenda. A adsorção na superfície sólida em tipos de adsorventes como esses apresentados ocorre por meio de adsorção multicamada seguida de condensação capilar de gases com os mesoporos (DOLIC *et al.*, 2018; THOMMES *et al.*, 2015; WANG, B.; GUO; HE, 2016).

Os valores de área específica (S_{BET}) de todos os materiais sintetizados, calculados pelo método de BET, assim como volume de poro e diâmetro médio de poro, ambos calculados pelo método de BJH, são mostrados na Tabela 7.

Tabela 7 – Valores de área específica (S_{BET}), volume de poro (V_p) e diâmetro médio de poro obtidos por adsorção-dessorção física de nitrogênio gasoso a 77,4 K.

Amostra	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	D_p (nm)	V_p ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
BV_1	1,9	4,2	0,01
BV_2	1,6	3,8	0,02
BV_3	1,6	9,3	0,01
BV_4	3,4	16,5	0,03
BV_5	3,0	3,1	0,01
BV_6	4,9	3,8	0,04

Fonte: a própria autora.

Analisando os dados dispostos na Tabela 7, os materiais exibiram uma distribuição de diâmetro médio de poro entre 3,0 e 16,5 nm, confirmando que são adsorventes mesoporosos independentemente da estrutura cristalina apresentada.

Em relação à S_{BET} , os valores obtidos variaram entre 1,6-4,9 m^2g^{-1} e estão condizentes com dados reportados na literatura nos últimos 20 anos, onde

foram relatados BiVO_4 obtidos por diferentes métodos com área específica variando entre $1\text{-}8\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ (DOLIC *et al.*, 2018; LEI *et al.*, 2015; NAGABHUSHANA; TAVAKOLI; NAVROTSKY, 2015; OBREGÓN; CABALLERO; COLÓN, 2012; ZHANG, A. *et al.*, 2009). Evidenciou-se também que a amostra BV_6 possui maior S_{BET} ($4,9\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) em relação as demais amostras, fator que pode ter sido influenciado pela presença de Bi_2O_3 em uma concentração em massa de 4,6%, identificada apenas nesta amostra.

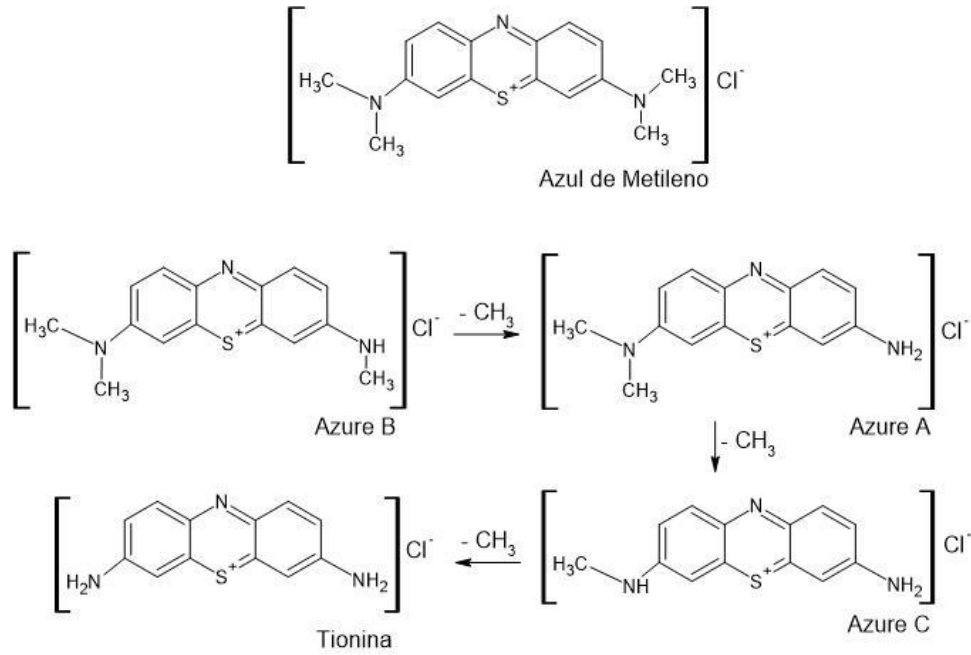
Sendo assim, o pH da solução precursora influenciou também nas propriedades texturais dos materiais de BiVO_4 sintetizados pela rota hidrotérmica. O material BV_2 e BV_3 foram os que apresentaram menor S_{BET} ($1,6\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$), enquanto o fotocatalisador BV_9, apresentou o maior valor para este parâmetro ($4,9\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$).

C.1. 2.4.5 Atividade Fotocatalítica

Para avaliar a atividade fotocatalítica do BiVO_4 sob irradiação de luz visível, a molécula escolhida como poluente modelo foi o corante azul de metileno.

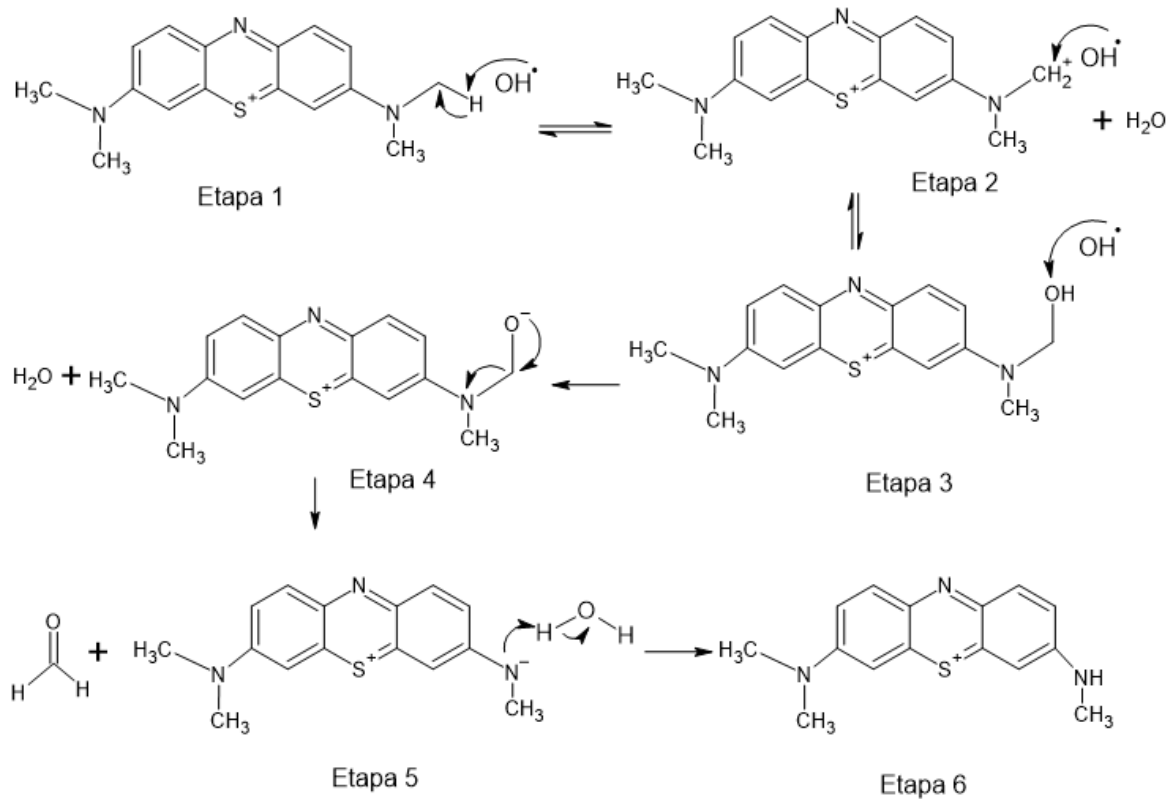
O processo de degradação do corante AM pelo material BiVO_4 ocorre por meio do processo de desmetilação até a retirada dos quatro grupamentos metilas da estrutura, seguindo o mesmo mecanismo de reação. Primeiramente, como mostrado na Figura 31, é formado o intermediário Azure B que perde mais uma metila do mesmo lado produzindo consequentemente o Azure A. O Azure C é formado pela perda da metila ligada ao carbono na extremidade oposta. A perda da última metila produz o quarto intermediário, a Tionina. O mecanismo de desmetilação indica a desprotonação, pelo radical hidroxila, de uma metila ligada ao nitrogênio ramificado do anel, formando radical, como mostra a Figura 32. Devido ao elétron desemparelhado do radical $\cdot\text{OH}$ e da estrutura do corante, ocorre sobreposição dos orbitais dos dois radicais, no qual o grupamento hidroxila sofre oxidação pelo radical $\cdot\text{OH}$, liberando uma metila do anel em forma de aldeído (MOHAMMAD; MORRISON, 2000; OTÁVIO *et al.*, 2012; SERAFIM *et al.*, 2014; YOGI *et al.*, 2008; ZHANG, T. *et al.*, 2001).

Figura 31 – Estruturas químicas do azul de metileno e de intermediários N-desmetilados durante a fotocatalise



Fonte: adaptado de (SERAFIM *et al.*, 2014) e (ZHANG, T. *et al.*, 2001).

Figura 32 – Mecanismo de desmetilação do corante orgânico azul de metileno



Fonte: adaptado de (SERAFIM *et al.*, 2014).

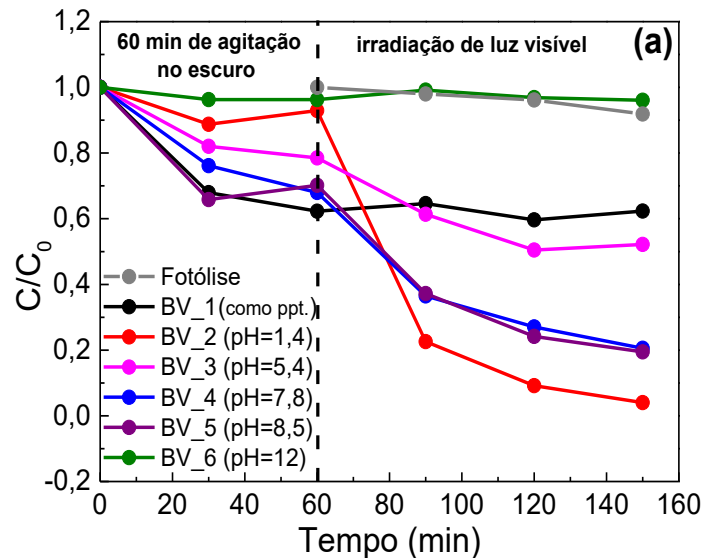
Como dito, a descoloração fotocatalítica de moléculas de azul de metileno por fotocatalisadores BiVO_4 por meio da excitação direta de semicondutores, incluem principalmente a absorção óptica do BiVO_4 e geração do par e^-h^+ , a difusão em massa e transferência de superfície de e^- e h^+ e a reação de oxidação superficial mediada por h^+ ou a espécie ativa derivada como $\text{O}_2^{\cdot-}$.

Em fotocatalisadores a base de Bi, como o BiVO_4 , foi descrito na literatura por Wang e colaboradores em 2016, que o processo de degradação pode acontecer também por meio de sensibilização indireta por corante, que envolve principalmente: transformar as moléculas de AM do estado fundamental para o estado excitado (AM^*) sob irradiação de luz visível devido a transição intra-molecular $\pi-\pi^*$; injeção imediata dos elétrons fotogerados em AM^* na banda de condução de BiVO_4 , deixando para trás os radicais catiônicos do corante ($\bullet\text{AM}^+$); captura dos elétrons fotogerados na banda de condução de BiVO_4 pelo O_2 dissolvido no meio, dando origem a espécies ativas como $\text{O}_2^{\cdot-}$ e a degradação das moléculas de AM por reações subsequentes entre os radicais catiônicos do AM e as espécies de oxigênio ativo, uma vez que o poluente orgânico geralmente não pode ser degradado do material de partida diretamente para CO_2 e água (WANG, B.; GUO; HE, 2016; ZHANG, L. *et al.*, 2012).

Contudo, embora tanto a excitação direta do semicondutor quanto a sensibilização indireta do corante possam estar presentes simultaneamente nas fotodegradações, segundo Wang e colaboradores a excitação direta do semicondutor é o processo predominantemente responsável pela degradação das moléculas de AM (WANG, B.; GUO; HE, 2016).

Diante disto, para que o equilíbrio entre adsorção-dessorção das moléculas do corante sobre o BiVO_4 fosse atingido, cada fotocatalisador foi disperso em solução de corante AM e agitados durante 60 min no escuro (ausência de luz). Após este tempo, luz visível foi irradiada sob o sistema (solução do AM + fotocatalisador). Na Figura 33 é mostrada a taxa de degradação do corante AM (C/C_0) em função do tempo de incidência de luz visível.

Figura 33 – Taxa de descoloração do corante AM sob luz visível empregando BiVO_4 sintetizados em diferentes valores de pH: BV_1 (pH=0,8), BV_2 (pH=1,4), BV_3 (pH=5,4), BV_4 (pH=7,8), BV_5 (pH=8,5) e BV_6 (pH=12,0)



Fonte: a própria autora.

Na Figura 33 é mostrada a taxa de descoloração do corante AM (C/C_0) em função do tempo de incidência de luz visível. Foi observado que, após 90 min de luz visível, a taxa de descoloração do AM aumentou com o decorrer do tempo. Para o material BV_6 o valor de descoloração foi similar à fotólise (ausência de catalisador), este desempenho foi atribuído à presença de Bi_2O_3 no material, fase de menor eficiência fotocatalítica. Para o material BV_5, foi observado a segunda maior taxa de descoloração do AM, desempenho atribuído à composição deste material, sendo apenas BiVO_4 monoclinico, fase de melhor desempenho fotocatalítico deste óxido como demonstrado amplamente na literatura (MALATHI *et al.*, 2018; WANG, Z.; HUANG; WANG, 2019).

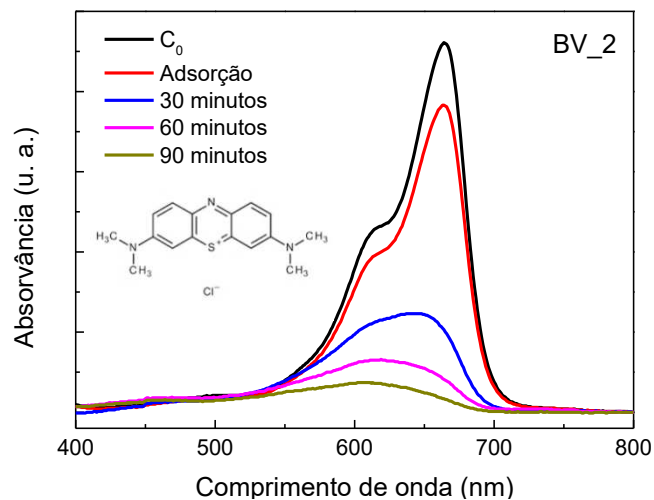
Dentre os demais materiais sintetizados notou-se que, conforme a quantidade de fase monoclinica aumenta, a taxa de descoloração do corante AM também aumenta. O material BV_4, composto por 4,8% de fase monoclinica, apresentou uma maior taxa de descoloração quando comparada a do material BV_3, contendo apenas 1,2% desta mesma fase.

O material que apresentou o melhor desempenho fotocatalítico foi BV_2, constituído por 65% de fase monoclinica e 35% de fase tetragonal. A formação desta homojunção entre as fases monoclinica e tetragonal, nesta

proporção, favoreceu o aumento na atividade fotocatalítica do BiVO_4 frente a descoloração do corante AM sob luz visível. Este aumento no desempenho fotocatalítico pode ser atribuído a um favorecimento no processo de transferência e mobilidade dos portadores de carga foto gerados, promovendo assim uma menor taxa de recombinação do par elétron/lacuna (XIE *et al.*, 2022; YAN *et al.*, 2015). Um maior desempenho fotocatalítico também foi observado para o material BV_4, eficiência atribuída a presença de homojunções formadas entre as fases monoclinica e tetragonal em todo o material.

Como mostrado na Figura 34, foi observado para o material BV_2 um deslocamento gradual da banda de absorção do corante em 664 nm para comprimentos de onda menores devido à desmetilação da sua molécula que ocorre devido a oxidação do AM pelo radical $\bullet\text{OH}$ (OTÁVIO *et al.*, 2012; SERAFIM *et al.*, 2014).

Figura 34 – Espectros de absorção da solução de AM na presença do material BV_2 sob incidência de luz visível. Inserto: estrutura química do corante azul de metileno

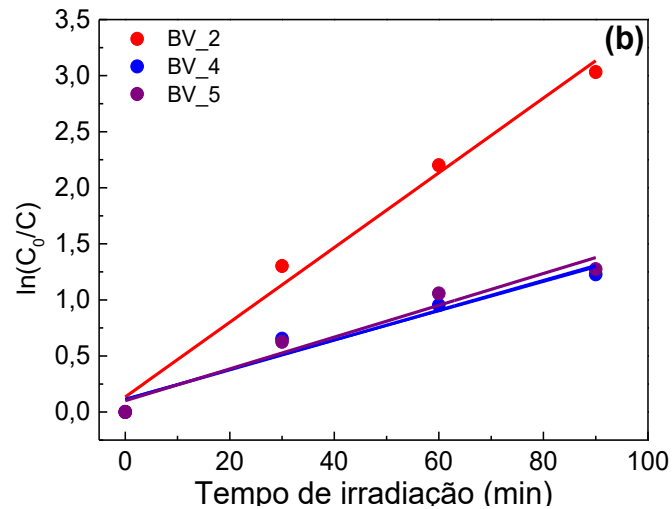


Fonte: a própria autora.

Além disso, foi realizado também um estudo da cinética de descoloração do corante AM empregando os materiais que apresentaram os melhores desempenhos fotocatalíticos (BV_2, BV_4 e BV_5). Para isso, considerando que a concentração inicial do corante utilizada também foi baixa,

assumiu-se uma cinética de pseudo-primeira ordem (Equação 19), obtendo-se a Figura 35.

Figura 35 – Cinética de descoloração do corante AM para os materiais sintetizados BV_2 (pH = 1,4), BV_4 (pH = 7,8) e BV_5 (pH = 8,5) sob irradiação de luz visível

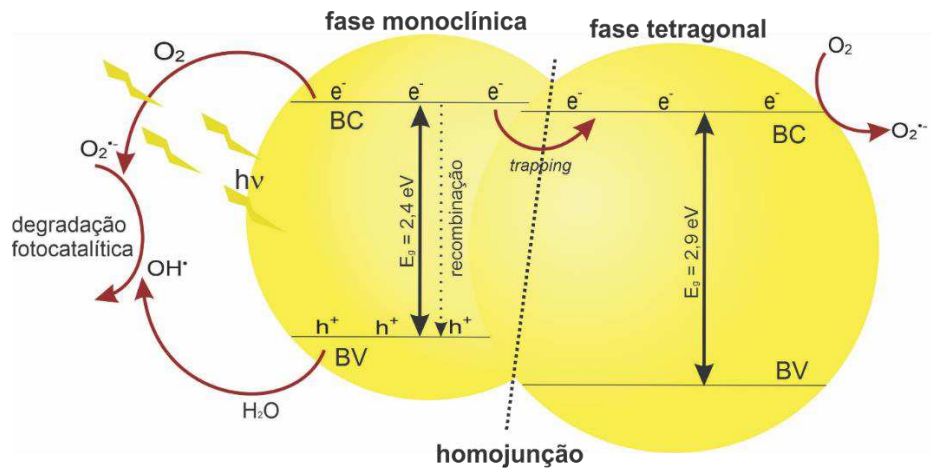


Fonte: a própria autora.

Os valores de k calculados graficamente a partir da Figura 35 para as amostras BV_2, BV_4 e BV_5 foram 0,033 ($R^2 = 0,9818$), 0,013 ($R^2 = 0,9257$) e 0,014 ($R^2 = 0,9838$) min^{-1} , respectivamente. Esse resultado confirma a maior atividade fotocatalítica para o material BV_2, contendo um maior número de junções de fases tetragonal-monoclínica.

Por meio da homojunção, o elétron fotoexcitado para a banda de condução do BiVO_4 monoclínico pode migrar para a BC do BiVO_4 tetragonal, fase que atua como “armadilhas” (*trapping*) de elétrons nessa junção de fases, retardando consequentemente a recombinação do par elétron-lacuna, aumentando assim a sua eficiência quântica na geração dos radicais hidroxila e superóxido, espécies responsáveis pela degradação da molécula poluente. Uma representação do mecanismo da reação fotocatalítica para o BiVO_4 com essa mistura de fases (homojunções) é mostrada na Figura 36.

Figura 36 – Mecanismo fotocatalítico para a mistura de fases monoclinica e tetragonal do BiVO_4



Fonte: a própria autora.

Zhang e colaboradores também sintetizaram pela rota hidrotérmica diversos materiais de BiVO_4 com diferentes porcentagens de fases monoclinica e tetragonal. Neste trabalho, utilizando pH igual a 5,5 a homojunção foi obtida, com uma concentração de 92,73% de fases monoclinica e 7,27% de fase tetragonal, sendo que, após 120 min de irradiação de luz visível (Xênon 500 W), este material ocasionou, aproximadamente, 95% de descoloração do corante (ZHANG, L. *et al.*, 2012). Ressaltando assim, a importância do controle de pH da solução precursora e o tipo de sistema hidrotérmico utilizado para obtenção de uma homojunção eficiente entre as fases monoclinica e tetragonal de BiVO_4 . No trabalho aqui desenvolvido e apresentado, a melhor condição foi obtida utilizando pH igual a 1,4 (65% de fase monoclinica e 35% de fase tetragonal) sendo que este material, com apenas 90 min de irradiação de luz visível (57 W), ocasionou também, aproximadamente, 95% de descoloração do corante.

C.1. 2.5 CONCLUSÃO PARCIAL II

A fotocatalise heterogênea, empregando materiais semicondutores, tem se destacado cada vez mais como uma alternativa promissora para contornar problemas ambientais como poluição e a escassez energética.

Utilizando o sistema hidrotérmico, foi verificado que o pH da solução precursora influenciou nas propriedades cristalinas, morfológicas, texturais e fotocatalíticas do BiVO_4 . A maior atividade fotocatalítica foi verificada para o material sintetizado em pH 1,4 (BV_2) e foi diretamente relacionada a homojunção formada entre as fases monoclinica (65%) e tetragonal (35%), na respectiva proporção em massa presentes nesta amostra, favorecendo a migração do elétron fotoexcitado da banda de condução do BiVO_4 monoclinico para a banda de condução do BiVO_4 tetragonal, processo que diminui a recombinação do par elétron-lacuna contribuindo para o aumento do desempenho fotocatalítico do BiVO_4 . A rota de síntese pelo sistema hidrotérmico se mostrou uma alternativa relativamente simples, fácil e de baixo custo para a obtenção de materiais constituídos de homojunções e com elevado desempenho fotocatalítico, tornando possível sintetizar BiVO_4 monoclinico ou tetragonal de maneira seletiva e controlada ajustando o valor de pH do meio reacional.

CAPÍTULO 2

OBTENÇÃO DE FOTOANODOS CONSTITUÍDOS
PELA HETEROJUNÇÃO $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ PARA GERAÇÃO
DE HIDROGÊNIO VIA *WATER SPLITTING*

C.2. 1 INTRODUÇÃO

Nas primeiras décadas do século XXI a ciência têm demonstrado um interesse crescente na conversão e o armazenamento de energia solar na forma de combustíveis (KUDO; MISEKI, 2009; MAEDA; DOMEN, 2010). Para tal fim, materiais semicondutores inorgânicos ativados sob luz visível vem sendo amplamente estudados como possíveis fotocatalisadores para a decomposição fotocatalítica da água em gás hidrogênio e/ou oxigênio (*water splitting*). Embora estes semicondutores geralmente possuam propriedades elétricas e ópticas adequadas para a fotocatalise, facilidade de fabricação, estabilidade química e elétrica, e baixa toxicidade, ainda apresentam baixo desempenho para uma aplicação em grande escala industrial (EFTEKHARI; BABU; RAMAKRISHNA, 2017; KALANOR; SEO; KALANUR, 2018).

Propriedades como a estabilidade em uma ampla faixa de pH, baixo custo e não toxicidade fazem com que os óxidos BiVO_4 e o WO_3 se destaquem em pesquisas que exploram suas características fotocatalíticas em relação à reação de decomposição da água (BIGNOZZI *et al.*, 2013; PARK; MCDONALD; CHOI, 2013).

O WO_3 apresenta boas propriedades de transporte de portadores de carga e excelente estabilidade eletroquímica. No entanto, a eficiência do fotoanodo composto de WO_3 ainda é limitada devido a fraca resposta à luz visível (<460 nm) e baixo coeficiente de absorção para fótons (EFTEKHARI; BABU; RAMAKRISHNA, 2017; XU, S. *et al.*, 2018; ZHENG *et al.*, 2011). Até o momento, várias estratégias foram desenvolvidas para reduzir essas limitações como, por exemplo, o controle da morfologia (CHEN, D. *et al.*, 2014), dopagens (WANG, F.; VALENTIN; PACCHIONI, 2012), e também, o acoplamento do WO_3 com outros semicondutores para a construção de heterojunções (KATSUMATA *et al.*, 2014; LIU, YANG *et al.*, 2019; REYES-GIL *et al.*, 2015).

As heterojunções são consideradas um meio viável para desenvolver alta eficiência de fotoanodos, conseqüentemente, melhorar o desempenho geral do sistema foto(eletro)catalítico (AFROZ *et al.*, 2018). Visando esta abordagem, o BiVO_4 tem demonstrado ser um dos melhores candidatos para a construção de heterojunções com WO_3 , devido à sua adequada atividade fotoeletroquímica frente a luz visível ($E_{gap} = 2,4$ eV), bem como o alto coeficiente de absorção óptica (WANG, Z.; HUANG; WANG, 2019). Nesta heterojunção, o WO_3

atua principalmente como um condutor de elétrons, devido a sua excelente condutividade eletrônica, e o BiVO_4 atua como o principal absorvedor de luz (KALANOOR; SEO; KALANUR, 2018).

Devido ao alinhamento de bandas de valência e condução para a estrutura $\text{WO}_3\text{-BiVO}_4$ ser do tipo II (Figura 13), os elétrons fotoexcitados para a BC do BiVO_4 são transferidos para a BC do WO_3 de maneira relativamente rápida. Com isso, as lacunas geradas na BV do WO_3 migram para a BV do BiVO_4 , promovendo um acúmulo de lacunas na BV do BiVO_4 e um acúmulo de elétrons na BC do WO_3 . Todo este processo leva a uma separação dos portadores de carga mais eficiente, diminuindo a recombinação do par e^-/h^+ , melhorando as propriedades fotoeletroquímicas do semiconductor heteroestruturado. Esta composição possui então características promissoras para ser aplicado na geração de H_2 a partir da reação de decomposição da água (GRIGIONI *et al.*, 2015; MONIZ *et al.*, 2015).

A primeira demonstração do uso da heterojunção entre $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ como fotoanodo foi relatada por Chatchai e colaboradores em 2009 (CHATCHAI *et al.*, 2009). Em seu estudo foi revelado que o depósito de BiVO_4 sobre WO_3 aumentou a fotocorrente em comparação com fotoanodos individuais. Mesmo assim, os valores de fotocorrente obtidos, comparados aos obtidos atualmente, não foram significativos, mas apontaram os efeitos benéficos do acoplamento entre BiVO_4 e WO_3 . Desde então, várias estratégias têm sido desenvolvidas a fim de se obter esta heterojunção com bom desempenho fotoeletroquímico, e alguns desses métodos utilizados são apresentados na Tabela 8.

Analisando as estratégias utilizadas até então, foi evidenciado que em muitos casos são necessárias várias etapas para o preparo do fotoanodo ou até mesmo tempos de calcinação muito elevados para que os materiais WO_3 e BiVO_4 se tornem cristalinos nas respectivas fases fotoativas, além disso, algumas técnicas utilizadas, como o *sputtering*, são consideradas de valor muito elevado, encarecendo o processo.

Tabela 8 – Métodos para obtenção de filmes finos contendo a heterojunção WO₃/BiVO₄.

Preparo de WO ₃	Preparo de BiVO ₄	Referência
Deposição por <i>spray</i> TT 500 °C por 1 h	Bi: eletrodeposição V: <i>drop casting</i> TT 500 °C por 2 h	(COELHO <i>et al.</i> , 2020)
<i>spin coating</i>	<i>spin coating</i> TT 500 °C por 2 h	(RODRÍGUEZ-GUTIÉRREZ <i>et al.</i> , 2020)
<i>spin coating</i> TT 500 °C por 8 h	<i>spin coating</i> TT 500 °C por 8 h	(GRIGIONI <i>et al.</i> , 2015)
<i>dip coating</i> TT 500 °C por 3 h	<i>spin coating</i> TT 450 °C por 5 h	(ZENG <i>et al.</i> , 2017)
sol-gel e <i>doctor-blade</i> TT 500 °C por 1 h	<i>spin coating</i> TT 500 °C por 2 h	(CHAE <i>et al.</i> , 2017)
<i>drop casting</i> TT 550 °C por 2 h	<i>drop casting</i> TT 500 °C por 2 h	(SHI, X. <i>et al.</i> , 2016)
<i>multi-magnetron</i> TT 575 °C por 4,5 h	eletrodeposição TT 500 °C por 2 h	(PIHOSH <i>et al.</i> , 2015)
<i>RF sputtering</i>	<i>RF sputtering</i> TT 500 °C por 4,5 h	(PIHOSH <i>et al.</i> , 2014)
<i>Electrospining</i> TT 500 °C por 30 min	<i>dip coating</i> TT 500 °C	(XU, S. <i>et al.</i> , 2018)

Fonte: a própria autora.

Visando melhorar ainda mais o desempenho fotocatalítico das heterojunções, o uso de co-catalisadores acoplados à superfície dos fotocatalisadores demonstraram ser uma alternativa eficiente para aumentar a atividade fotocatalítica e a estabilidade desses materiais, principalmente ocasionada pela capacidade dos co-catalisadores de suprimir as recombinações dos portadores de cargas foto-gerados (DAI *et al.*, 2017; LIANG *et al.*, 2021; LIU, Q. *et al.*, 2019; WU *et al.*, 2016).

Os metais nobres como ouro, prata e platina têm provado ser co-catalisadores de alto desempenho devido aos seus baixos sobrepotenciais para a evolução do hidrogênio (AN *et al.*, 2017; LIU, YUNPENG *et al.*, 2019; WU *et al.*, 2016; ZHOU, N. *et al.*, 2013). Contudo, os metais nobres geralmente são elementos raros e possuem alto custo, o que não favorece aplicações em larga escala. Assim,

é altamente desejável encontrar uma alternativa abundante e com menor custo para substituir o uso de metais nobres como co-catalisadores (DAI *et al.*, 2017).

Diante disso, desde 2012 (LI, B. *et al.*, 2012), materiais livres de metais nobres estão sendo amplamente estudados para serem empregados como co-catalisadores, como os metais de transição (LIU, YUNPENG *et al.*, 2019), materiais à base de carbono (QIAN *et al.*, 2016), hidróxidos (LEONG *et al.*, 2016), sulfetos (LI, Y.; WANG; PENG, 2014) e fosfetos de metais de transição (DAI *et al.*, 2017), entre outros. Um composto que recebe grande destaque como co-catalisador é o cobalto-fosfato (Co-Pi), estudado primeiramente por Nocera e colaboradores (KANAN; SURENDRANATH; NOCERA, 2009; YOON *et al.*, 2020) que destacaram este material como potencial co-catalisador para reação de oxidação da água.

O Co-Pi é um complexo amorfo que, sob iluminação, pode capturar e liberar lacunas por meio da mudança de estado de oxidação do Co, promovendo eficientemente a transferência de lacunas fotogeradas entre a interface fotoanodo/eletrólito, melhorando efetivamente a separação espacial de carga e a cinética de oxidação da água (LI, XUE *et al.*, 2021; ZHONG *et al.*, 2011).

Diante do exposto, com o intuito de diminuir o número de etapas para o preparo do fotoanodo composto pela heterojunção $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$, a técnica de eletrodeposição e *drop casting* com apenas uma etapa de tratamento térmico, foram utilizadas neste trabalho. Os resultados demonstraram que o fotoanodo obtido apresentou melhor resposta fotoeletroquímica em comparação ao WO_3 e BiVO_4 puros preparados pela mesma rota de síntese e, ao nosso conhecimento, também em relação a maioria dos trabalhos que foram publicados (COELHO *et al.*, 2020; SU *et al.*, 2011; ZENG *et al.*, 2017). Logo, isso sugere aplicações promissoras desse fotoanodo a base de $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ para oxidação da água e geração eficiente de gás hidrogênio. Além disto, filme contendo o co-catalisador Co-Pi também foi preparado e os resultados mostraram que a presença deste material pode melhorar ainda mais a resposta fotoeletroquímica do material constituído pela heterojunção $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$.

C.2. 2 OBJETIVOS

Preparar fotoanodos constituídos pela heterojunção $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ por meio da eletrodeposição de W sobre substratos de vidro recobertos com óxido de estanho dopado com flúor (FTO) e sobre este filme, depositar por *drop casting*, soluções contendo Bi^{3+} e V^{5+} para a formação do BiVO_4 . Foi avaliado a temperatura e tempo de calcinação, além da influência da heterojunção sobre a cristalinidade e propriedades elétricas, morfológicas, texturais, ópticas e fotocatalíticas dos fotoanodos obtidos. Avaliar também o efeito do co-catalisador Co-Pi sobre a heterojunção $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ por meio das respostas fotoeletroquímicas dos fotoanodos $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ e $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4/\text{Co-Pi}$.

C.2. 3 PARTE EXPERIMENTAL

C.2. 3.1 PREPARO DOS FOTOANODOS WO₃/BiVO₄

Os fotoanodos contendo a heterojunção WO₃/BiVO₄ foram preparados por meio de dois processos diferentes: eletrodeposição de tungstênio e *drop casting* das soluções de Bi(NO₃)₃.5H₂O e NH₄VO₃ em diferentes concentrações para obtenção de BiVO₄.

O substrato utilizado para o preparo dos fotoanodos foi o FTO (óxido de estanho dopado com flúor) que foi limpo com solução piranha (3 (H₂SO₄):1 H₂O₂) seguido de imersão em etanol durante 10 min em banho ultrassônico. A área delimitada do substrato correspondeu a 1 cm².

As eletrodeposições foram realizadas no substrato FTO por meio de um método baseado na redução catódica de um peroxo-precursor, que é obtido pela mistura de um precursor de tungstênio com peróxido de hidrogênio (REYES-GIL; ROBINSON, 2013). A solução utilizada para realizar as eletrodeposições foi preparada com 25 mM de tungstato de sódio (Na₂WO₄) e 30 mM de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) (30% v/v), seguido de ajuste do pH para 1,4 com HNO₃. Antes de realizar as eletrodeposições, N₂ gasoso foi borbulhado na solução durante 3 min. Esses experimentos foram realizados por meio da técnica de cronoamperometria em uma célula eletroquímica de três eletrodos em temperatura ambiente. O substrato FTO foi o eletrodo de trabalho, o eletrodo de referência foi Ag/AgCl e uma placa de platina (1 cm²) foi o eletrodo auxiliar. Um potenciostato/galvanostato *PalmSens4* foi utilizado, no qual, após estudos prévios (dados não apresentados), foi definido e aplicado um potencial de -0,25 V durante 5 min.

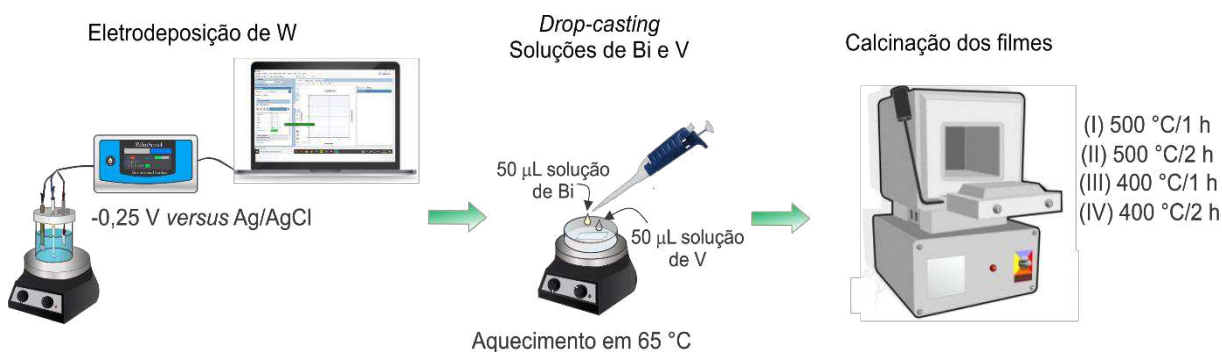
Para a obtenção do BiVO₄, foram preparadas soluções de 0,01 mol L⁻¹ de Bi(NO₃)₃.5H₂O em HNO₃ 0,5 mol L⁻¹ e outra solução de 0,01 mol L⁻¹ de NH₄VO₃ em HNO₃ 1 mol L⁻¹, ambas soluções preparadas em temperatura ambiente.

Após a eletrodeposição do W, 50 μL cm⁻² da solução de Bi(NO₃)₃.5H₂O foi adicionada sobre o substrato aquecido a 65 °C e, após a secagem, adicionou-se 50 μL cm⁻² da solução de NH₄VO₃. O tempo de secagem da solução de Bi e V sobre o substrato foi de aproximadamente 3 min.

As calcinações dos eletrodos foram realizadas em diferentes tempos e temperaturas em ar utilizando forno mufla e rampa de aquecimento de 5 °C min⁻¹.

Para fins de comparação, foram preparados filmes contendo apenas WO_3 e apenas BiVO_4 puros. Na Figura 37 são apresentadas as etapas de síntese para o preparo de WO_3 por eletrodeposição, *drop casting* de soluções de Bi^{3+} e V^{5+} , seguidos de tratamentos térmicos.

Figura 37 – Esquema da síntese dos fotoanodos compostos por WO_3 e BiVO_4



Fonte: a própria autora.

Na Tabela 9 estão descritos os diferentes fotoanodos preparados e as respectivas temperaturas e tempos de calcinações utilizados durante o processo de preparo dos eletrodos.

Tabela 9 – Descrição dos fotoanodos preparados pela eletrodeposição de W e *drop casting* de soluções de Bi^{3+} e V^{5+} e as diferentes temperaturas e tempos de calcinações

Fotoanodo	Temperatura (°C)	Tempo (h)
WO_3	500	1
BiVO_4	500	1
$\text{WO}_3/\text{BiVO}_4(\text{I})$	500	1
$\text{WO}_3/\text{BiVO}_4(\text{II})$	500	2
$\text{WO}_3/\text{BiVO}_4(\text{III})$	400	1
$\text{WO}_3/\text{BiVO}_4(\text{IV})$	400	2

Fonte: a própria autora.

C.2. 3.2 CARACTERIZAÇÕES DOS FILMES

C.2. 3.2.1 Difração de Raios X (DRX)

As medidas de DRX dos filmes preparados foram realizadas no Laboratório de Análises por técnicas de Raios X (LARX), da Universidade Estadual de Londrina por meio da técnica conhecida como ângulo rasante. Para isso, utilizou-se um difratômetro *Panalytical X'Pert PRO MPD*, sob radiação Cu-K α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), em 2θ com range de 10-90°, com passo angular de 0,0263 ° e tempo de contagem de 80 s por ponto. As identificações de fases e os refinamentos pelo método de Rietveld foram realizados usando-se o programa computacional *X'Pert HighScore Plus*.

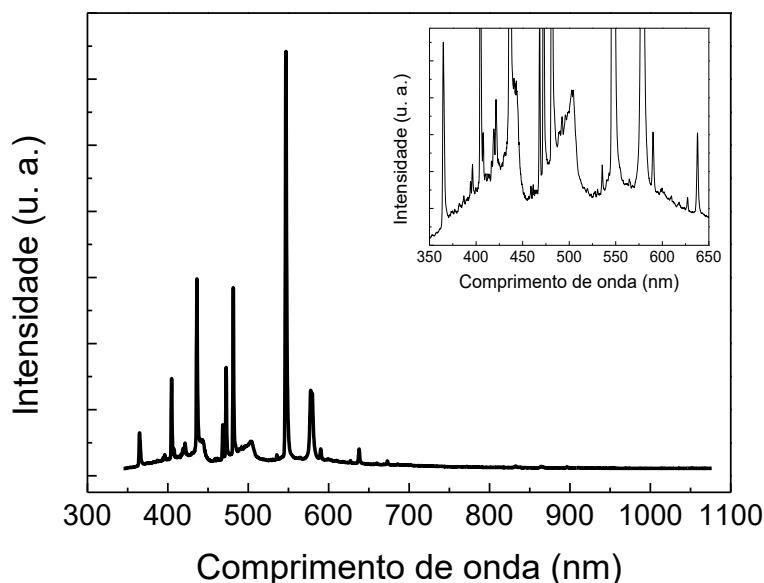
C.2. 3.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens dos fotoanodos contendo apenas WO₃ e BiVO₄, assim como do fotoanodo WO₃/BiVO₄(I) foram obtidas por MEV no Laboratório de Microscopia e Microanálise (LMEM), da Universidade Estadual de Londrina, em um microscópio eletrônico de varredura FEI 46 QUANTA 200, com aumento de 12000 e 50000 vezes.

C.2. 3.2.3 Caracterizações Fotoeletroquímicas

As caracterizações fotoeletroquímicas foram realizadas em uma célula de três eletrodos contendo como eletrodo de trabalho fotoanodos preparados, como eletrodo auxiliar um fio de platina (10 cm de comprimento por 0,5 mm de diâmetro) e como eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl 3 mol L⁻¹). As caracterizações eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato *Autolab 84057* e, para as caracterizações fotoeletrocatalíticas, foi utilizado como fonte de iluminação uma lâmpada Xênon automotiva (35 W). O espectro de emissão da lâmpada de Xênon é mostrado na Figura 38.

Figura 38 – Espectro não corrigido de emissão da lâmpada de Xênon automotiva (35 W). Inseto mostrando ampliação da base do espectro entre 350 e 650 nm



Fonte: a própria autora.

Foram realizadas também medidas de voltametria linear (VL), voltametria cíclica (VC) e cronoamperometria empregando uma solução de sulfato de sódio (Na_2SO_4) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito, além disso, foram realizados também medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e determinação da área eletroativa (AE) de cada eletrodo, no qual, para esses dois últimos procedimentos, uma solução contendo o par redox de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ em concentração igual $6,6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em solução de cloreto de potássio (KCl) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foi utilizada.

As medidas de VL foram feitas na ausência e presença de luz em um range de potencial de $-0,4 \text{ V}$ até $+1,0 \text{ V}$ versus Ag/AgCl ($\text{KCl } 3 \text{ mol L}^{-1}$) com velocidades de varredura de 5 e 20 mV s^{-1} , além disso, foram feitas também medidas de VL sob condição de iluminação intermitente (*chopped*) a cada 5 s . As medidas de cronoamperometria foram realizadas aplicando potencial em um range de $-0,4 \text{ V}$ até igual $+1,0 \text{ V}$ versus Ag/AgCl durante 150 s sob iluminação intermitente (*chopped*), sendo 50 s no escuro, 50 s sob irradiação seguidos de mais 50 s no escuro, este procedimento foi realizado em todos os potenciais aplicados selecionados. As medidas de VC foram feitas em um range de $-0,4 \text{ V}$ até $1,0 \text{ V}$

versus Ag/AgCl (KCl 3 mol L⁻¹) na ausência e presença de luz com a velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹.

Para o estudo da área eletroativa dos eletrodos, foram feitas medidas de voltametria linear em uma faixa de potencial de -0,1 a 0,35 V *versus* Ag/AgCl (KCl 3 mol L⁻¹) com velocidades de varredura iguais a 5, 10, 20, 30, 40, 50, 75 e 100 mV s⁻¹. Para determinação do valor desta área, utilizou-se a equação de Randles-Sevcik descrita em Equação 24.

$$I_p = 2,69 \times 10^5 A D^{1/2} n^{3/2} \nu^{1/2} C \quad \text{Eq. 24}$$

Sendo I_p a corrente de pico, A a área eletroativa a ser calculada, ν a velocidade de varredura (V s⁻¹), n o número de elétrons ($n = 1$), C é a concentração do par redox [Fe(CN)₆]^{3-/4-} em mol cm⁻³ e D é o coeficiente de difusão de [Fe(CN)₆]^{3-/4-} em solução aquosa (7,6x10⁻⁶ cm² s⁻¹).

As medidas de EIE foram realizadas também na solução de [Fe(CN)₆]^{3-/4-} 6,6x10⁻⁴ mol L⁻¹ em KCl 0,1 mol L⁻¹ utilizando uma faixa de frequência de 0,02 Hz até 37500 Hz. As curvas de Mott-Schottky foram obtidas variando o potencial de -0,4 a +1,0 V vs. Ag/AgCl no escuro e em diferentes frequências: 1000, 750 e 250 Hz.

Para conversão do potencial do eletrodo de Ag/AgCl para eletrodo reversível de hidrogênio (RHE – do inglês *reversible hydrogen electrode*) a equação de Nernst (Equação 25) foi utilizada (PIHOSH *et al.*, 2014).

$$E_{RHE} = E_{Ag/AgCl} + (0,059 \times \text{pH}) + E^{\circ}_{Ag/AgCl} \quad \text{Eq. 25}$$

Sendo E_{RHE} o potencial convertido, $E^{\circ}_{Ag/AgCl}$ é o potencial padrão de Ag/AgCl em 25 °C (0,197 V *versus* eletrodo padrão de hidrogênio), $E_{Ag/AgCl}$ é o potencial experimental medido *versus* Ag/AgCl e pH igual a 7.

C.2. 3.3 PREPARO DO FOTOANODO WO₃/BiVO₄/Co-Pi E CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

Para preparar o fotoanodo WO₃/BiVO₄/Co-Pi, o co-catalisador Co-Pi foi eletrodepositado sobre a heterojunção WO₃/BiVO₄, preparada em calcinação a 500 °C durante 1 h, pelo método de eletrodeposição foto-assistida (YOON *et al.*,

2020). Para isto, utilizou-se uma célula eletroquímica de três eletrodos, tendo como eletrodo auxiliar uma placa de Pt (1 cm^2), Ag/AgCl ($3,0 \text{ mol L}^{-1}$ KCl) como eletrodo de referência e o filme de $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ como eletrodo de trabalho. Primeiramente, o fotoanodo foi imerso em uma solução composta de $0,5 \text{ mM}$ de nitrato de cobalto hexahidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de fosfato de potássio (KH_2PO_4) em pH 7, valor este ajustado com ácido fosfórico (H_3PO_4). A eletrodeposição foi realizada utilizando um potenciostato/galvanostato PalmSens4 por meio da técnica de cronoamperometria, no qual foi aplicado potencial constante de $1,1 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ durante 300 s sob iluminação de luz visível (Xenon, 35 W).

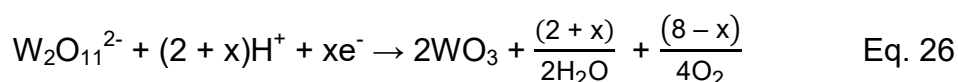
As caracterizações fotoeletroquímicas foram realizadas em uma célula de três eletrodos: eletrodo de trabalho sendo os fotoanodos preparados ($\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ e $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4/\text{Co-Pi}$), como eletrodo auxiliar foi utilizado uma placa de platina (área de 1 cm^2) e como eletrodo de referência um eletrodo de Ag/AgCl (3 mol L^{-1} KCl).

As caracterizações eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato PalmSens4 e foi utilizado como fonte de iluminação uma lâmpada Xênon automotiva (35 W). Foram realizadas medidas de voltametria linear a uma velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} em um range de potencial de 0 V até $1,2 \text{ V vs. Ag/AgCl}$, na ausência e presença de luz visível, e medidas de cronoamperometria com potenciais aplicados iguais a $0,6 \text{ V}$, $0,8 \text{ V}$ e $1,0 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ variando o tempo de exposição à luz visível.

C.2. 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

C.2. 4.1 ELETRODEPOSIÇÃO DE WO₃ E PREPARO DE BiVO₄ POR *DROP CASTING*

O preparo de filmes de WO₃ é geralmente realizado por meio de técnicas de evaporação a vácuo e pulverização catódica (*sputtering*) (GILLET *et al.*, 2004; SALAZAR *et al.*, 2016), que são de alto custo e podem ser métodos lentos (REYES-GIL *et al.*, 2015). Assim, como uma abordagem promissora, métodos úmidos de baixo custo, como eletrodeposição, se destacam para a obtenção de filmes de WO₃. O método de eletrodeposição a partir de um precursor peroxo-tungstato foi relatado pela primeira vez por Yamanaka e colaboradores (YAMANAKA, 1987; YAMANAKA *et al.*, 1986) e foi utilizado para a formação dos filmes de WO₃ neste trabalho. Este é baseado na redução catódica de um peroxo-precursor obtido pela mistura de um precursor de tungstênio (Na₂WO₄) com um excesso de peróxido de hidrogênio. Esta reação de deposição é descrita na Equação 26 (PAUपोर्टÉ, 2002; REYES-GIL; ROBINSON, 2013).

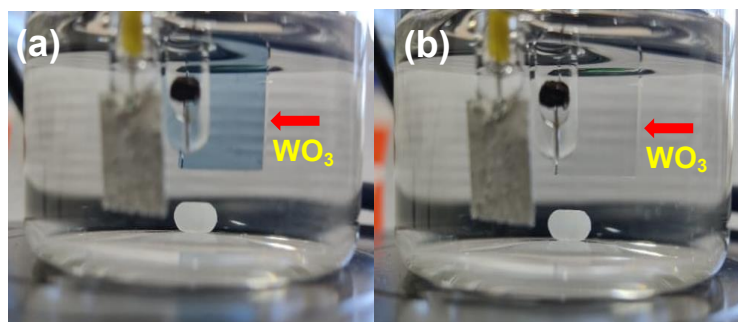


O precursor foi descrito como um dímero com a fórmula W₂O₁₁²⁻ com um ligante de peróxido (O₂). O estado de oxidação do W nestas condições é igual a 6+. Além disso, é conhecido também que algumas reações paralelas podem ocorrer, como evolução de hidrogênio, formação de WO₃ coloidal, redução de H₂O₂ livre, O₂ residual e formação de politungstato (PAUपोर्टÉ, 2002). Logo, o ajuste de pH desta solução precursora é de extrema importância, pois em pH com valores baixos (pH = 1,4), o peróxido pode se ligar ao ânion e melhorar sua solubilidade (REYES-GIL; ROBINSON, 2013), interferindo na formação do WO₃.

Durante esta etapa de eletrodeposição, o eletrodo apresentou coloração levemente azulada, devido à propriedade eletrocromica do WO₃ (HUANG *et al.*, 2015), como mostra a Figura 39(a). Quando este óxido é polarizado negativamente em soluções contendo pequenos cátions como H⁺, Li⁺ ou Na⁺, apresenta esta coloração, fenômeno que se deve à intercalação reversível desses íons na matriz do filme. Além disso, a fácil intercalação de prótons na rede de uma estrutura WO₃ está em concordância com a existência de fases estequiométricas e cristalinas deste óxido com prótons intercalados em sua estrutura (PAUपोर्टÉ,

2002; SALAZAR *et al.*, 2016). Contudo, quando este composto é polarizado em potenciais positivos, torna-se incolor (Figura 39(b)).

Figura 39 – Eletrodeposição de W (a) durante e (b) após o término do procedimento

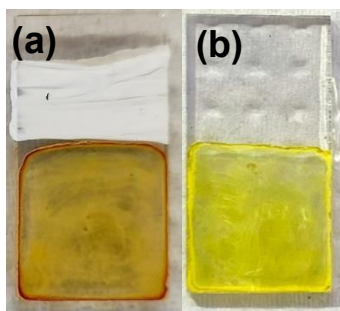


Fonte: a própria autora.

Ao término da eletrodeposição de W, a realização de uma etapa de calcinação é de extrema importância para obtenção da fase cristalina fotoativa reordenada cristalograficamente.

A solução incolor de Bi depositada por *drop casting* diretamente sobre o substrato de FTO ou sobre WO_3 , até mesmo após sua evaporação, manteve-se incolor, entretanto, quando a solução de V foi depositada sobre o Bi, o fotoanodo tem sua coloração alterada para um amarelo-alaranjado durante o processo de evaporação (Figura 40 (a)). Após tratamento térmico, nas temperaturas e tempos estipulados no processo de síntese aqui descritos, tornou-se amarelo, coloração bastante característica do BiVO_4 (Figura 40(b)).

Figura 40 – Preparo dos fotoanodos contendo BiVO_4 (a) antes e (b) após a calcinação

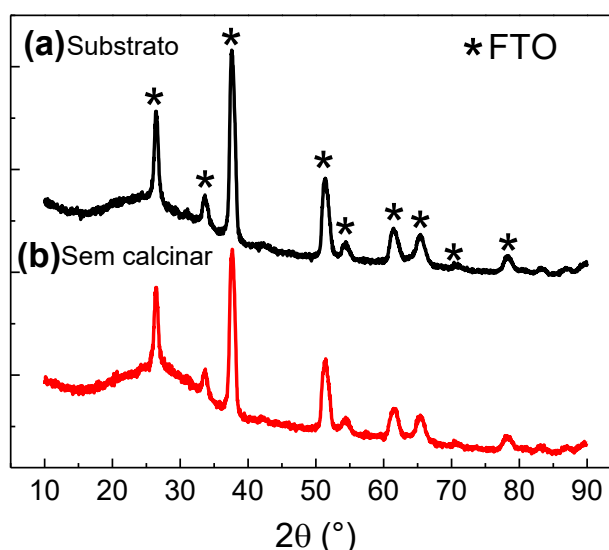


Fonte: a própria autora.

C.2. 4.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Análises de DRX foram realizadas primeiramente no substrato de FTO limpo e calcinado a 500 °C durante 1 h e no fotoanodo após eletrodeposição de W e *drop casting* das soluções de Bi e V antes de qualquer etapa de calcinação. Estes difratogramas são mostrados na Figura 41.

Figura 41 – Difratogramas de raios X dos (a) substrato de FTO limpo e calcinado em 500 °C durante 1 h e do (b) fotoanodo após eletrodeposição de W e *drop casting* das soluções de Bi e V sem calcinação

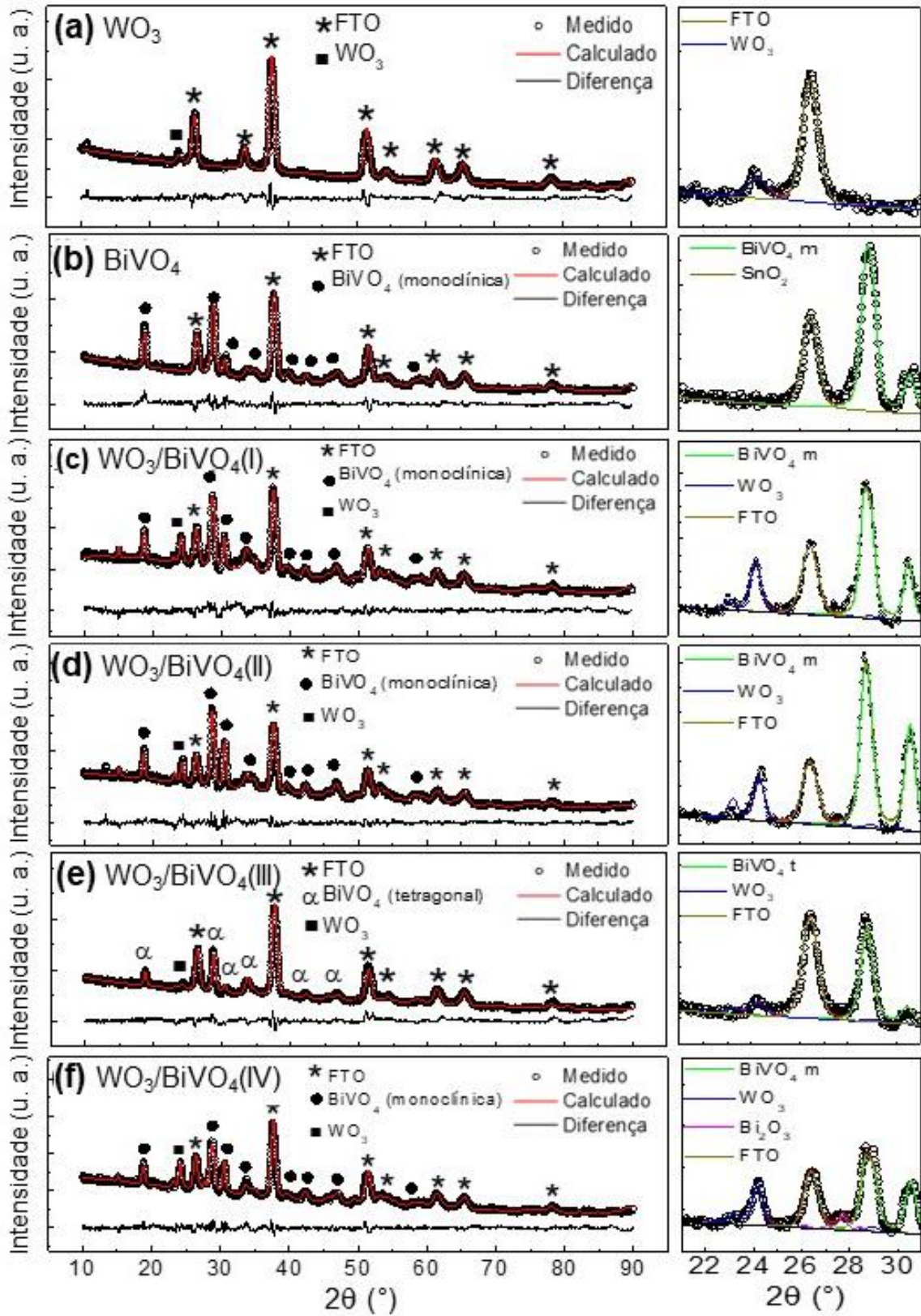


Fonte: a própria autora.

Como visto na Figura 41 o substrato (FTO) utilizado para o preparo dos fotoanodos é composto apenas pelo óxido de estanho (SnO₂) (cartão PDF: 01-077-0452). O fotoanodo contendo W, Bi e V sem qualquer etapa de calcinação (Figura 41(b)) apresentou picos que podem ser atribuídos ao SnO₂ presente no substrato, pois outros picos referentes a outros materiais ou impurezas não foram identificados, concluindo que a etapa de calcinação é determinante para a formação das fases cristalinas, tanto para o WO₃ quanto para o BiVO₄.

A Figura 42 apresenta os difratogramas de raios X para os fotoanodos preparados e tratados termicamente e a Tabela 10 contém os parâmetros obtidos pela análise por refinamento pelo método de Rietveld dos difratogramas. Os dados de comprimento de ligação estimados estão dispostos no Anexo 3.

Figura 42 – Difratogramas de raios X dos fotoanodos (a) WO_3 , (b) BiVO_4 , (c) $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ (I), (d) $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ (II), (e) $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ (III) e (f) $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ (IV)



Fonte: a própria autora.

Em todos os difratogramas foram identificados picos que são atribuídos ao SnO₂ (cartão PDF: 01-077-0452) que compõe o substrato FTO, como demonstrado na Figura 41.

Foi evidenciado também que a fase de WO₃ formada com a calcinação, quando este composto está presente, possui estrutura cristalina monoclinica, uma vez que apresentaram picos de difração em 23,20 e 24,12° característicos desta fase. É importante ressaltar que esta fase é a mais estável na temperatura ambiente e a fotoativa do WO₃ (REYES-GIL; ROBINSON, 2013).

Mesmo apresentando uma estequiometria simples, o WO₃ pode ser encontrado em uma grande variedade de estruturas cristalinas, como monoclinica, hexagonal, ortorrômbica e triclínica, e a sua obtenção depende da rota de síntese utilizada (HUANG *et al.*, 2015), por isso, se faz necessário análises detalhadas dos respectivos difratogramas para determinar com precisão a fase cristalina obtida.

Em relação ao BiVO₄, notou-se que em quase todas as amostras, a fase cristalina monoclinica foi obtida assim como desejado, uma vez que picos característicos em 18,67; 18,99; 28,82 e 28,95°, também foram identificados nos difratogramas. Esta fase é a que apresenta maior desempenho fotocatalítico sob luz visível ($\lambda > 420$ nm), devido ao seu *gap* de energia de aproximadamente 2,4 eV (MALATHI *et al.*, 2018).

Para o fotoanodo WO₃/BiVO₄(III), tratado termicamente a 400 °C durante 1 h, picos característicos da fase de BiVO₄ tetragonal foram identificados, pois esta condição de tratamento térmico na qual esta amostra foi submetida não foi suficiente para a obtenção da fase monoclinica. A transição de fase entre tetragonal do tipo *zircon* e monoclinica do tipo *scheelite* acontece na faixa de temperatura entre 400 a 500 °C (NAGABHUSHANA; TAVAKOLI; NAVROTSKY, 2015), assim, o tempo de 1 h não foi suficiente para proporcionar esta transição. Entretanto, o fotoanodo WO₃/BiVO₄(III), tratado na mesma temperatura (400 °C) durante um tempo maior (2 h) apresentou picos referentes a fase monoclinica. A fase tetragonal para o BiVO₄ não é desejável para este caso, pois apresenta menor atividade fotocatalítica frente a irradiação de luz visível quando comparado a fase monoclinica, uma vez que seu *band gap* é de aproximadamente 2,9 eV (MALATHI *et al.*, 2018).

A presença de Bi₂O₃ monoclinico no fotoanodo WO₃/BiVO₄(IV) na proporção em massa de 7,8%, respectivamente, pode ter sido ocorrido devido ao preparo dos fotoanodos. Como a deposição de Bi e V são realizadas por *drop*

casting, determinada região na superfície do substrato rica em Bi pode não ter tido contato com o V quando este foi disperso sobre a área delimitada (1 cm^2), favorecendo a formação desta fase. Outro composto que pode ter sido formado é o V_2O_5 pela ausência de Bi, mas, o óxido de vanádio apresenta o pico de difração mais intenso na mesma região que o Bi_2O_3 . Novos filmes foram preparados nestas condições, mas os resultados foram semelhantes a estes encontrados.

Na Tabela 10 são mostrados os valores para parâmetros de rede a , b e c , juntamente com o volume da célula unitária ($V_{\text{célula}}$) e proporções em massa das fases cristalinas presentes, todos determinados por refinamento dos difratogramas pelo método de Rietveld, bem como o fator de qualidade do refinamento (χ^2).

Foi observado que o fotoanodo $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4(\text{I})$, apresentou uma maior expansão da célula monoclinica para o WO_3 , uma vez que os parâmetros de rede b e c , assim como o volume da célula unitária para esta amostra foram maiores comparados com as demais.

Analisando a estrutura monoclinica do BiVO_4 presente nos fotoanodos, os parâmetros de rede determinados para o eletrodo $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4(\text{IV})$, estão mais próximos aos parâmetros do fotoanodo contendo apenas BiVO_4 preparado na mesma condição de síntese. O fotoanodo $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4(\text{II})$ tratado em $500 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h apresentou uma maior expansão da rede cristalina, uma vez que os valores determinados para os parâmetros de rede são maiores. Esta expansão também é confirmada pelo volume da célula unitária.

Por meio do refinamento foi possível observar que as estruturas de WO_3 (fotoanodos calcinados em $500 \text{ }^\circ\text{C}$) e BiVO_4 apresentaram orientação preferencial, que corresponde à tendência dos cristalitos de apresentarem planos preferencialmente paralelos à superfície do substrato FTO. Este parâmetro pode interferir nos resultados do ponto de vista estrutural, sendo que a correção deste efeito é possível por modelamento matemático (SAMPAIO, 2015). Para o BiVO_4 , tanto com fase monoclinica quanto tetragonal, a orientação preferencial está presente no plano cristalino (040), para o WO_3 , a orientação preferencial está no plano cristalino (001).

Tabela 10 – Fases cristalinas, concentração relativa em massa das fases, parâmetros de rede (a , b e c) volume da célula unitária ($V_{c\acute{e}lula}$) inferidas por refinamento pelo método de Rietveld, avaliados pelo fator de qualidade χ^2 , para os fotoanodos sintetizados.

Amostra	Fase cristalina (cartão PDF)	Concentração (% em massa)	Parâmetros de rede (Å)	$V_{c\acute{e}lula}$ (pm^3)	χ^2
WO ₃ 500°C/1h	WO ₃	100,0	a = 5,346882	198,8098	3,76
	Monoclínica 01-088-0545		b = 5,021040 c = 7,409070		
BiVO ₄ 500°C/1h	BiVO ₄	100,0	a = 7,233448	310,1777	3,94
	Monoclínica 01-075-2480		b = 11,69621 c = 5,107740		
WO ₃ /BiVO ₄ (I) 500°C/1h	BiVO ₄	79(1)	a = 7,253882	312,8444	3,11
	Monoclínica 01-083-1698		b = 11,73191 c = 5,125587		
	WO ₃	21,5(1)	a = 5,254306 b = 5,171259 c = 7,729657	209,8001	
WO ₃ /BiVO ₄ (II) 500°C/2h	BiVO ₄	80,6(1)	a = 7,284650	314,1084	2,68
	Monoclínica 01-075-1867		b = 11,70905 c = 5,144694		
	WO ₃	19,4(4)	a = 5,157622 b = 5,212738 c = 7,684164	205,9852	
WO ₃ /BiVO ₄ (III) 400°C/1h	BiVO ₄	84(4)	a = b =	314,2238	4,40
	Tetragonal 00-048-0744		5,171946 c = 11,74711		
	WO ₃	16(4)	a = 5,280295 b = 5,106716 c = 7,660263	206,5405	
WO ₃ /BiVO ₄ (IV) 400°C/2h	BiVO ₄	68(1)	a = 7,238230	311,9540	2,23
	Monoclínica 01-075-2480		b = 11,71364 c = 5,114189		
	WO ₃	24,2(4)	a = 5,268394	208,6880	
	Monoclínica 00-087-2383		b = 5,157898 c = 7,680685		
Bi ₂ O ₃	7,8(4)	a = 5,833980 b = 8,057070 c = 7,457216	320,5177		

Fonte: a própria autora.

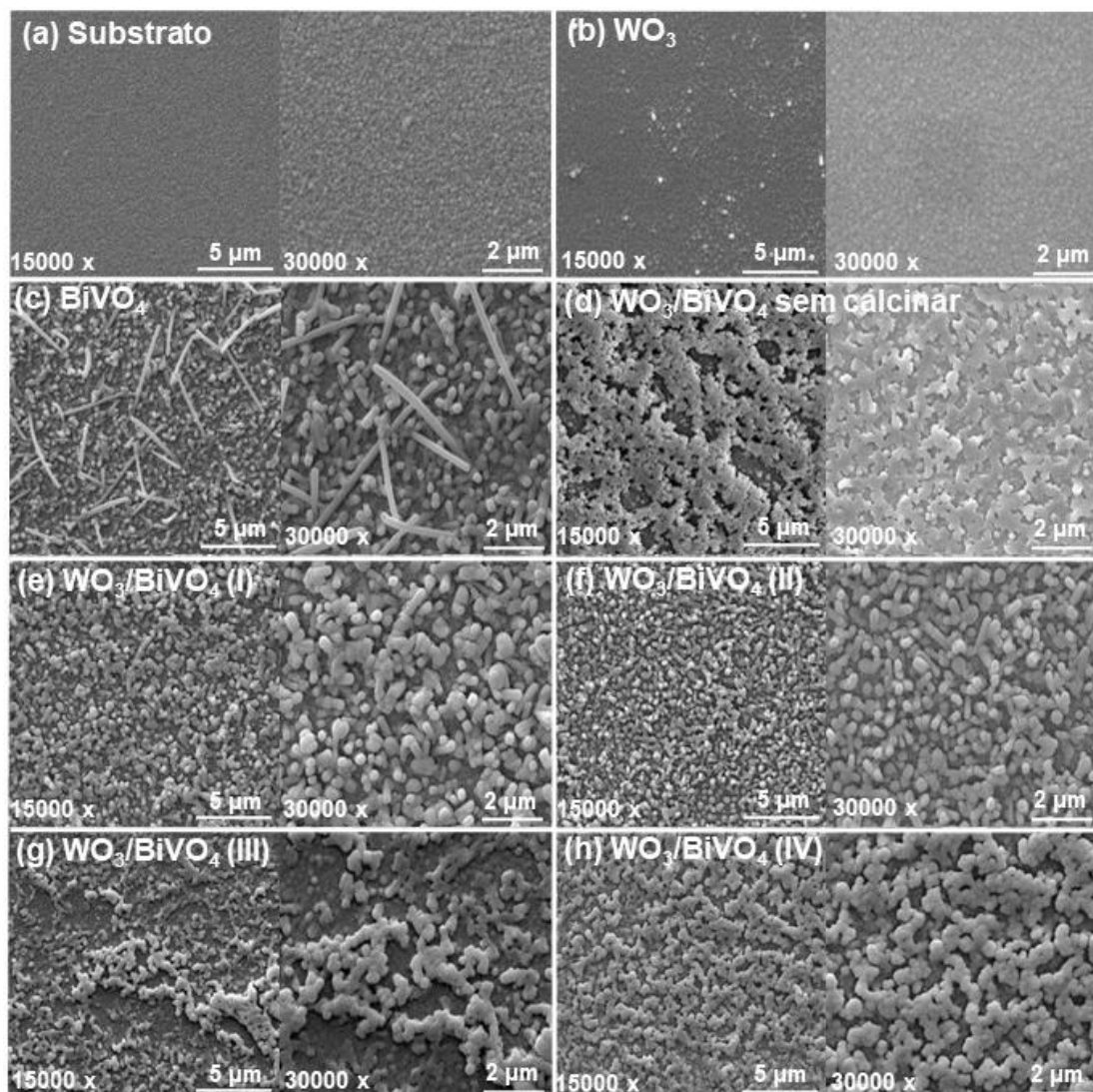
Observando os resultados obtidos por DRX, pode ser notado que as condições de síntese influenciaram de maneira significativa na formação de fases dos óxidos WO₃ e BiVO₄, sendo a temperatura e tempo de calcinação fatores

determinantes para a formação da fase monoclínica desejável para o BiVO_4 . Outro fator extremamente importante é a maneira como o filme é preparado, pois quando não há uma dispersão uniforme das soluções que contém Bi e V, fases indesejadas como Bi_2O_3 e V_2O_5 podem ser formadas.

C.2. 4.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Imagens de microscopia dos fotoanodos estão apresentadas na Figura 43.

Figura 43 – Imagens de MEV de (a) FTO, (b) WO_3 , (c) BiVO_4 , (d) $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ antes de tratamento térmico, (e) $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ (I)-500°C/1h, (f) $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ (II)-500°C/2h, (g) $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ (III)-400°C/1h e (h) $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ (IV)-400°C/2h



Fonte: a própria autora.

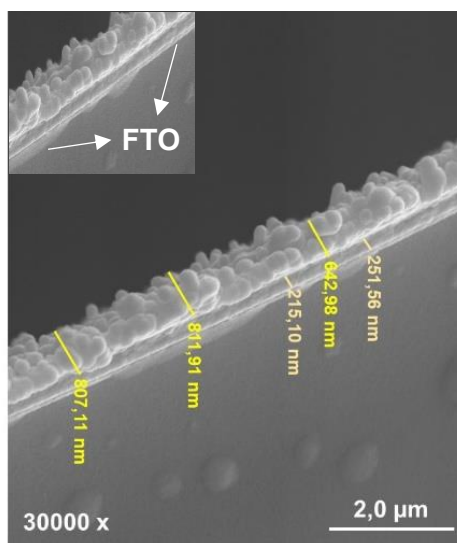
O filme de WO_3 (Figura 43(b)) é homogêneo e compacto sobre substrato de FTO, uma característica importante na formação da heterojunção, pois é essencial que a deposição da camada de BiVO_4 seja realizada sobre WO_3 e não diretamente no FTO (COELHO *et al.*, 2020). Esta configuração inibe a formação de caminhos alternativos para os portadores de carga foto gerados por meio do fotoanodo e permite uma separação efetiva dos pares e^-h^+ quando a carga é transferida de uma camada para outra (MONIZ *et al.*, 2015).

Para o fotoanodo presente na Figura 43(c), BiVO_4 puro apresentou-se na forma de micropartículas e hastes distribuídas ao longo da superfície do substrato de FTO.

Para os fotoanodos heteroestruturados (Figura 43(d)-(h)), verificou-se que o tratamento térmico influenciou também na morfologia da heterojunção presente na superfície do substrato. Antes do tratamento térmico (Figura 43(d)) o recobrimento formado por Bi e V não apresentou morfologia bem definida, e os filmes tratados a $400\text{ }^\circ\text{C}$ apresentaram morfologia semelhante, enquanto nos filmes tratado termicamente a $500\text{ }^\circ\text{C}$, a presença de micropartículas com morfologias mais definidas foi evidenciada. Essas micropartículas estão mais bem distribuídas ao longo do substrato, uma vez que o BiVO_4 se formou sobre a camada de WO_3 e não diretamente sobre FTO, o que pode ter contribuído para a diferente dispersão das partículas, modificando assim a morfologia do BiVO_4 estruturado com WO_3 quando comparado com a morfologia obtida para o BiVO_4 puro.

Para avaliar a espessuras das camadas de cada óxido semiconductor, um corte transversal foi realizado no fotoanodo $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4(\text{I})$, tratado termicamente a $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora e a imagem de MEV desta região é mostrada na Figura 44. Foi observado que as camadas dos óxidos, WO_3 e BiVO_4 apresentam espessura de aproximadamente 233,33 nm e 754 nm aproximadamente.

Figura 44 – Microscopia eletrônica do corte transversal do $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4(\text{I})$ -500°C/1h. Inseto destacando a camada de FTO



Fonte: a própria autora.

Analisando as imagens de MEV dos fotoanodos preparados, concluiu-se que a temperatura de tratamento térmico influencia também, além da formação das fases cristalinas, na morfologia dos óxidos obtidos, principalmente o BiVO_4 . Ressaltando que a morfologia dos óxidos é de extrema importância para o desempenho fotoeletrocatalítico do material (IBRAHIM *et al.*, 2016; LIU, YANG *et al.*, 2019).

C.2. 4.4 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS FOTOANODOS WO_3 , BiVO_4 E $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$

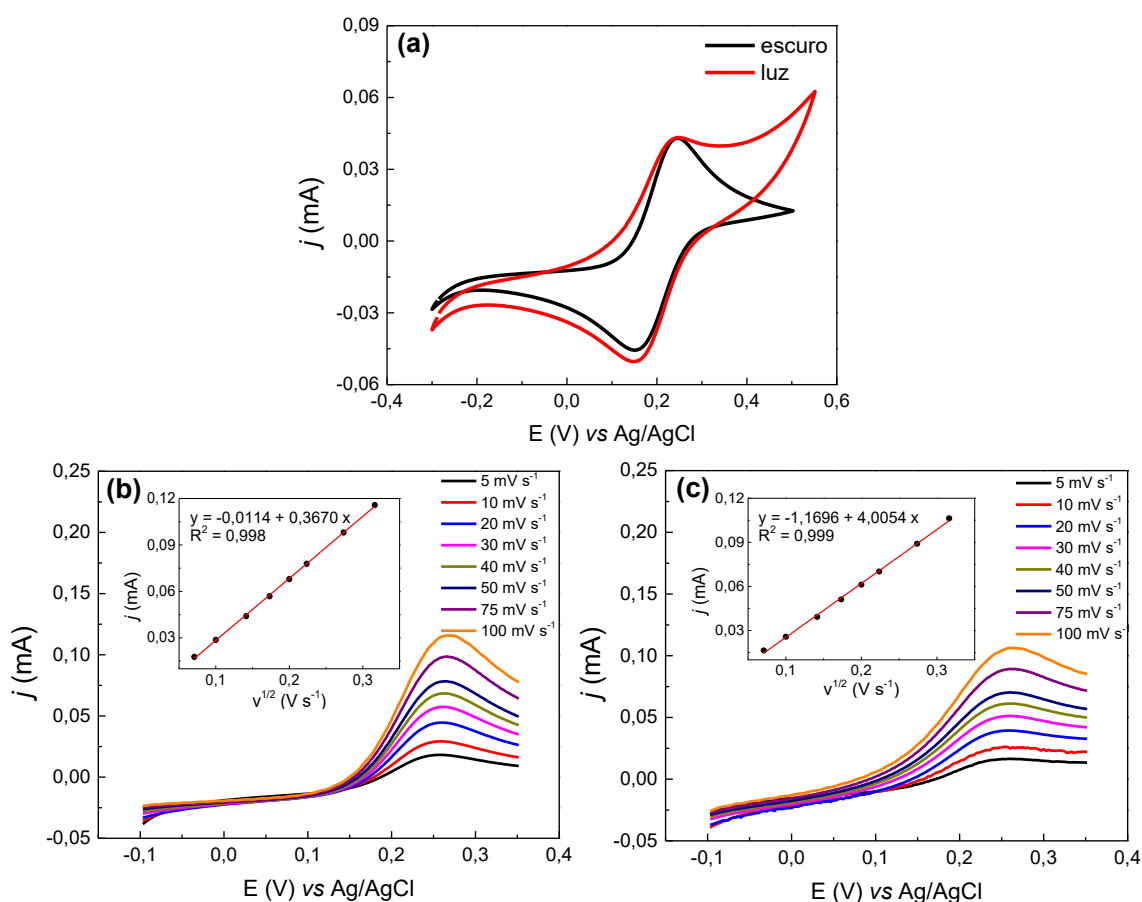
Para estudos das propriedades eletroquímicas dos fotoanodos preparados, foram empregadas técnicas de voltametria cíclica, voltametria linear, cronoamperometria e espectroscopia de impedância eletroquímica.

As áreas eletroativas dos fotoanodos foram estimadas por voltametria linear empregando $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ $6,6 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} em KCl 0,1 mol L^{-1} . Todas as análises foram feitas na ausência e presença de luz, sendo que, como os resultados obtidos foram semelhantes para as duas condições, optou-se por utilizar a área eletroativa inferida para as medidas no escuro.

Na Figura 45 são apresentados, como exemplo, os voltamogramas cíclicos e lineares, assim como os gráficos de corrente de pico anódico (i_{pa}) versus a

raiz quadrada ($v^{1/2}$) das velocidades de varreduras utilizadas (5; 10; 20; 30; 40; 50; 75 e 100 mV s^{-1}) para o fotoanodo composto apenas por BiVO_4 . A partir disto, e de acordo com a equação de Randles-Sevcik (Equação 24), os valores de AE calculados para as medidas no escuro estão dispostos na Tabela 11.

Figura 45 – (a) Voltamogramas cíclicos na ausência e presença de luz visível; (b) voltamogramas lineares com diferentes velocidades de varredura obtidos na ausência e (c) presença de luz visível. Medidas realizadas em solução de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ $6,6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$



Fonte: a própria autora.

Tabela 11 – Área eletroativa determinada por meio da equação de Randles-Sevcik utilizando valores de corrente de pico obtidas por medidas realizadas na ausência de luz para os fotoanodos preparados por eletrodeposição de W e *drop casting* de soluções de Bi e V.

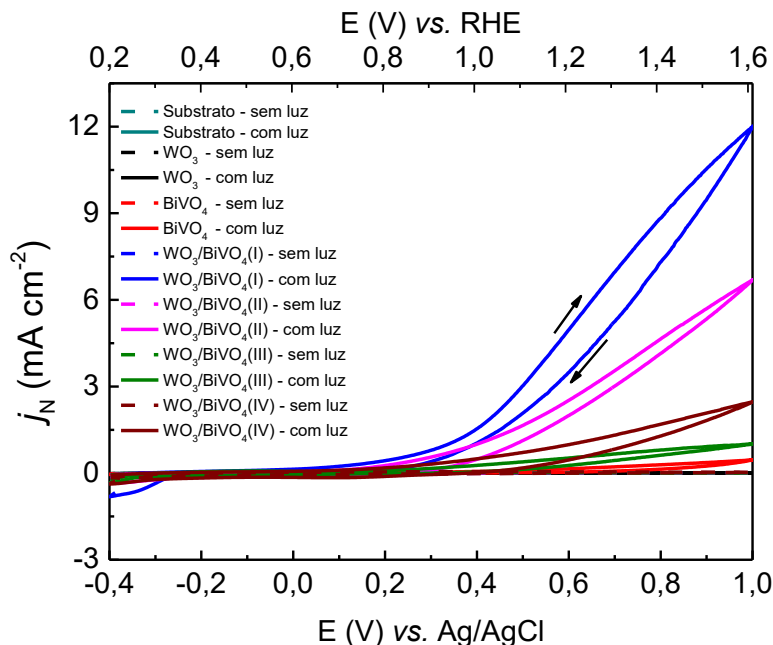
Fotoanodo	Condições de síntese	Área eletroativa (cm ²)
WO ₃	500°C/1h	0,44
BiVO ₄	500°C/1h	0,62
WO ₃ /BiVO ₄ (I)	500°C/1h	0,31
WO ₃ /BiVO ₄ (II)	500°C/2h	0,58
WO ₃ /BiVO ₄ (III)	400°C/1h	0,37
WO ₃ /BiVO ₄ (IV)	400°C/2h	0,41

Fonte: a própria autora.

Analisando os resultados de AE obtidos, o fotoanodo composto apenas por BiVO₄ apresentou o maior valor para este parâmetro, em contrapartida, o fotoanodo WO₃/BiVO₄(I) apresentou o menor valor. Os resultados de AE foram utilizados para normalização das densidades de corrente (j_N) obtidas nas medidas de VC e VL a seguir.

As medidas de voltametria cíclica (Figura 46) foram realizadas na faixa de potenciais de -0,4 V até 1,0 V *versus* Ag/AgCl (KCl 3 mol L⁻¹), na ausência e presença de luz, em solução de Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ empregando os eletrodos FTO/WO₃, FTO/BiVO₄ e FTO/WO₃/ BiVO₄-(500°C/1h).

Figura 46 – Voltamogramas cíclicos dos fotoanodos obtidos em ausência e incidência de luz em uma janela de potencial de -0,4 V até 1,0 V *versus* Ag/AgCl e velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹



Fonte: a própria autora.

Por meio de análise dos voltamogramas dispostos na Figura 46, os maiores valores de densidade de corrente foram obtidos em potenciais mais positivos. O aumento de corrente observado durante as varreduras de potenciais no sentido positivo corresponde ao processo de oxidação da água na interface fotoanodo/solução com a formação (evolução) de O₂, como mostrado na Equação 9 ($2\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{O}_{2(g)} + 4\text{H}^+_{(aq)} + 4e^-$) (KALANOR; SEO; KALANUR, 2018). É possível notar que os perfis dos voltamogramas são semelhantes, além disso, um aumento significativo na fotocorrente é visto quando BiVO₄ está estruturado com WO₃.

Esta fotocorrente aprimorada para fotoanodos constituídos apenas de WO₃ acoplado com BiVO₄ surge da melhor separação de carga conforme os elétrons são transferidos de BiVO₄ para WO₃ (alinhamento do tipo II). As BC e BV do BiVO₄, que são mais negativas em energia do que as do WO₃, facilitam essa separação de carga, ocasionando, por sua vez, uma diminuição da taxa de recombinação dos pares h⁺-e⁻ fotogerados dentro de BiVO₄. Da mesma forma, lacunas fotogeradas de WO₃ são transferidos para a BV de BiVO₄, melhorando as propriedades de separação de carga dentro do sistema WO₃/BiVO₄ (GRIGIONI *et al.*, 2015). Estes resultados confirmam a formação e a eficiência da heterojunção entre

os óxidos WO_3 e BiVO_4 . Este mecanismo não é favorecido em todos os eletrodos constituídos pela heterojunção devido principalmente às diferentes composições e proporções de fases cristalinas.

Como mostrado por DRX, para o material $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4(\text{III})$, o BiVO_4 está em sua fase tetragonal, proporcionando uma menor fotocorrente a este eletrodo, uma vez que esta fase cristalina apresenta fraca resposta frente a irradiação de luz visível devido ao seu *band gap* de aproximadamente 2,9 eV.

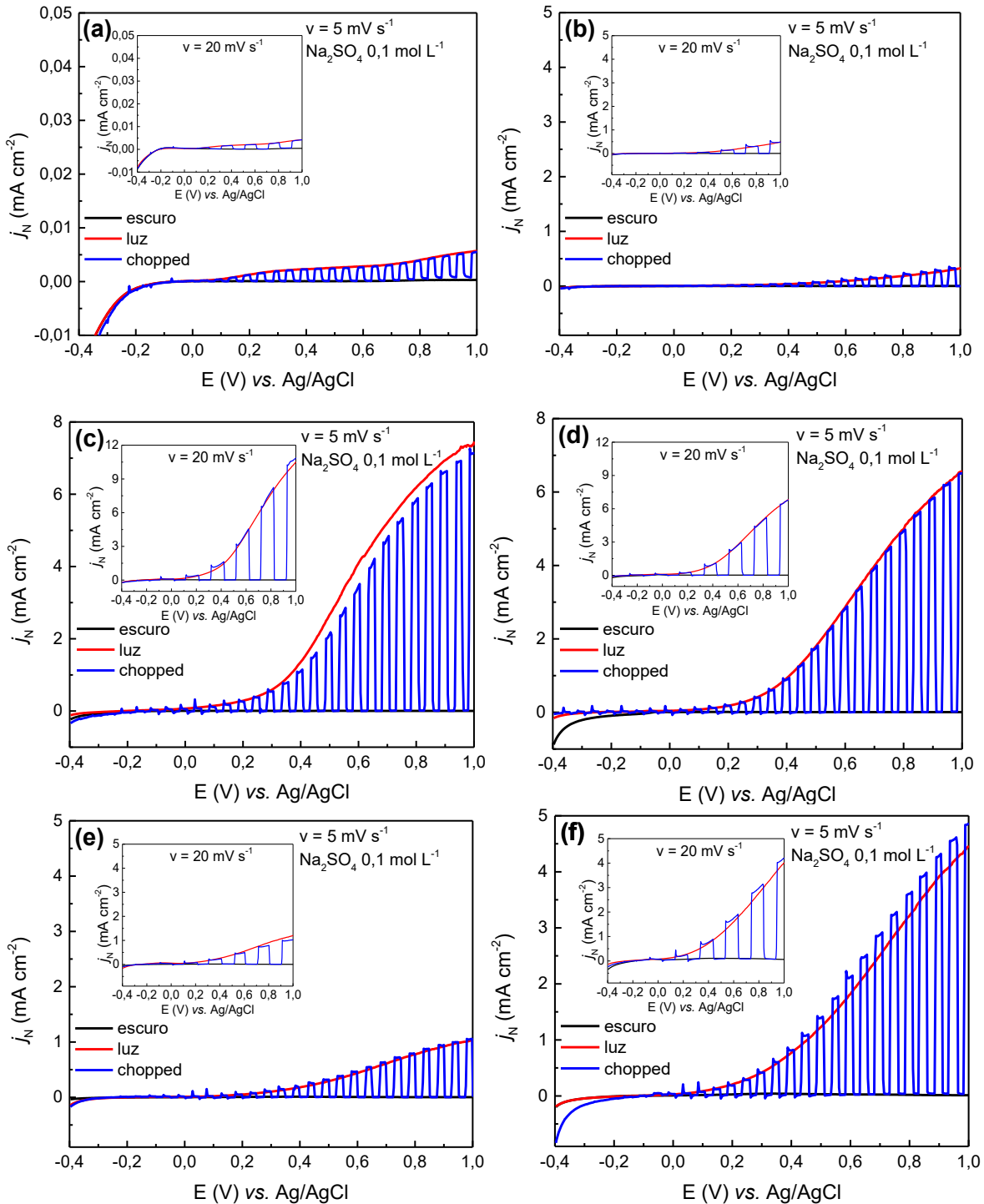
Verificou-se também que o fotoanodo $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4(\text{II})$ apresentou uma menor fotocorrente apenas quando comparado ao $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4(\text{I})$. Este resultado pode ser atribuído às diferentes concentrações de WO_3 contido no material. O fotoanodo $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4(\text{II})$ contém 19,4% de concentração em massa de WO_3 , mas o fotoanodo $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4(\text{I})$, contendo 21,5% de WO_3 , apresentou maior fotocorrente devido a um possível acoplamento mais efetivo entre as fases WO_3 e BiVO_4 .

O substrato FTO apresentou uma fotocorrente muito baixa frente aos demais materiais, assim como as respostas encontradas para o fotoanodo constituído apenas por WO_3 .

Analisando o fotoanodo $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4(\text{I})$, que apresentou o maior ganho de fotocorrente em comparação aos demais, no potencial igual a 1,23 V vs. RHE nota-se que a corrente obtida (5 mA cm^{-2}) frente a irradiação de luz visível foi maior quando comparada a alguns trabalhos da literatura que estudam a mesma heterojunção formada por $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ (FENG, J. *et al.*, 2021; LIU, YANG *et al.*, 2019; RODRÍGUEZ-GUTIÉRREZ *et al.*, 2020). Feng e colaboradores obtiveram a heterojunção $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ por processos sol-gel seguido de etapas de calcinação e BiVO_4 . O fotoanodo que apresentou melhor resposta frente a iluminação (simulador solar AM 1,5 G (100 mW cm^{-2})) no potencial de 1,23 V vs. RHE apresentou densidade de corrente igual a $2,21 \text{ mA cm}^{-2}$ (FENG, J. *et al.*, 2021).

As medidas de VL sob iluminação intermitente (*chopped*) foram realizadas em janela de potencial de -0,4 V até 1,0 V vs Ag/AgCl ($\text{KCl } 3 \text{ mol L}^{-1}$) com uma velocidade de varredura de 5 e 20 mV s^{-1} com corte de luz a cada 5 s. Estes voltamogramas são mostrados na Figura 47, no qual as escalas foram ajustadas para melhor visualização dos resultados.

Figura 47 – Voltamogramas lineares obtidos em uma janela de potencial de -0,4 V até 1,0 V vs. Ag/AgCl e velocidade de varredura de 5 e 20 mV s^{-1} sob condição de iluminação intermitente (*chopped*) a cada 5 s (a) WO_3 , (b) BiVO_4 , (c) $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4(\text{I})$, (d) $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4(\text{II})$, (e) $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4(\text{III})$ e (f) $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4(\text{IV})$



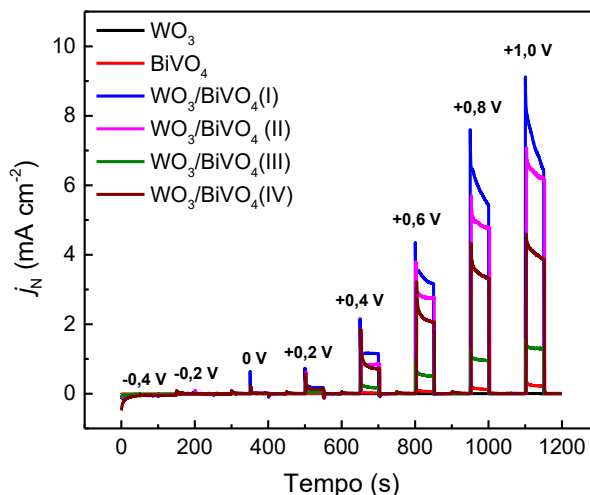
Fonte: a própria autora.

Analisando os voltamogramas lineares sob *chopped*, ao realizar a varredura para potenciais mais positivos, quando ocorre incidência de irradiação a densidade de corrente da curva em condição de luz intermitente, atinge aproximadamente o mesmo valor da curva obtida com luz contínua (linha vermelha) em todas as amostras independente da velocidade de varredura utilizada. Quando a irradiação é cessada, o valor de densidade de corrente decai para o mesmo valor da curva contínua no escuro.

Este fenômeno descrito ocorre devido à excitação eletrônica dos semicondutores (BACCARO; GUTZ, 2018), pois foi fornecida energia $h\nu$ igual ou superior ao seu respectivo valor de energia de *band gap* ocasionando a promoção de elétrons (e^-) da BV para a BC, e a geração de lacunas (h^+) na BV, conseqüentemente, há também o aumento dos valores de corrente. Analisando todos os fotoanodos obtidos, assim como nas medidas de voltametria cíclica, a maior densidade de corrente alcançada foi para o filme constituído pela heterojunção $WO_3/BiVO_4(I)$.

As medidas de cronoamperometria também auxiliaram no estudo das propriedades eletroquímicas das amostras. Para isso, foram aplicados diferentes potenciais, sendo estes: -0,4 V; -0,2 V; 0V; +0,2 V; +0,4 V; +0,6 V; +0,8 V e +1,0 V durante 50 s iniciais na ausência de irradiação, seguidos de 50 s sob incidência de luz visível e por fim, 50 s novamente na ausência de luz. Na Figura 48 estão os cronoamperogramas obtidos.

Figura 48 – Cronoamperogramas dos fotoanodos obtidos em potenciais -0,4 V; -0,2 V; 0 V; +0,2 V; +0,4 V; +0,6 V; +0,8 V e +1,0 V vs. Ag/AgCl



Fonte: a própria autora.

Analisando os cronoamperogramas, evidenciou-se novamente que o fotoanodo $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4(\text{l})$ apresentou a melhor resposta de corrente. Como pode-se visualizar, principalmente a partir do potencial de 0,6 V, há um aumento de densidade de fotocorrente com o aumento do potencial aplicado. Estes resultados estão em concordância com os resultados apresentados nas medidas de voltametria linear (Figura 47), comprovando o tipo n do material, assim como a estabilidade e reprodutibilidade (DA SILVA PELISSARI *et al.*, 2022)

O tempo médio necessário para a fotocorrente atingir seu valor máximo imediatamente após a exposição à radiação foi de 0,5 s para todos os fotoanodos. Entretanto, constatou-se também o processo de recombinação dos portadores de carga fotogerados, fato este justificado pelo decaimento de corrente logo após ter atingido o seu valor máximo.

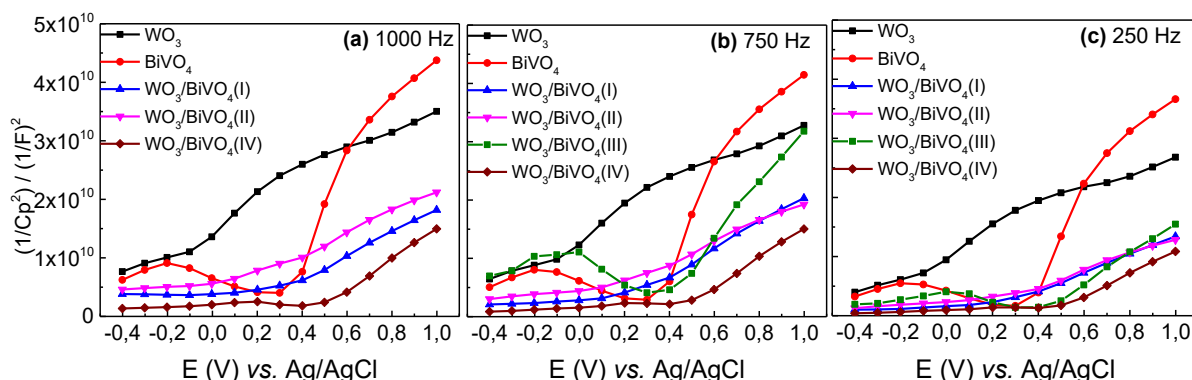
Analisando os resultados obtidos por meio da cronoamperometria, pode-se afirmar que o acoplamento entre os óxidos WO_3 e BiVO_4 foi eficiente, uma vez que estes fotoanodos apresentaram melhor desempenho fotoeletrocatalítico independente do potencial aplicado, contudo, ainda estes materiais ainda apresentam o processo de recombinação de cargas fotogeradas (e^-/h^+).

Para avaliar também as propriedades de transporte de carga dos eletrodos, utilizou-se as curvas de Mott-Schottky (M-S) que permite estimar o potencial de banda plana (E_{fb} - do inglês *flat band potencial*) dos fotoanodos. A equação M-S pode ser representada pela Equação 27.

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\varepsilon\varepsilon_0 A^2 e N_D} \left(E - E_{fb} - \frac{k_b T}{e} \right) \quad \text{Eq.27}$$

Sendo ε a constante dielétrica para o semicondutor, ε_0 a permissividade do vácuo, A o valor da área de superfície do eletrodo, e a carga de um único elétron, N_D descreve a densidade dos portadores de carga em cm^3 , E o potencial aplicado, E_{fb} o potencial de banda plana, k_b a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta em Kelvin e C a capacitância interfacial (obtida pela técnica de espectroscopia de impedância). Assim, E_{fb} pode ser estimado a partir da extrapolação da região linear do gráfico $1/C^2$ versus E com o eixo x, quando $1/C^2$ é igual a 0. Neste trabalho, os gráficos M-S foram obtidos na ausência de radiação em diferentes frequências (1000, 750 e 250 Hz) e estão mostrados na Figura 49.

Figura 49 – Curvas de Mott-Schottky obtidas no escuro e frequência aplicada de (a) 1000 Hz, (b) 750 Hz e (c) 250 Hz para os fotoanodos preparados



Fonte: a própria autora.

Analisando as curvas de M-S obtidas, a regressão linear $1/C^2$ versus E apresenta uma inclinação (*slope*) positiva, indicando que os fotoanodos são compostos por semicondutores com comportamento do tipo n, no qual os elétrons são os principais portadores de carga. Ressalta-se que na frequência de 1000 Hz, o perfil do fotoanodo $WO_3/BiVO_4(III)$ não correspondeu ao esperado, portanto não foi considerado durante a análise.

O E_{fb} relaciona a posição das bandas de energia do material com o potencial redox das espécies eletroativas no eletrólito (GELDERMAN; LEE; DONNE, 2007) com isso, o aumento no valor de E_{fb} sugere um efeito desfavorável as propriedades eletroquímicas do material. Os valores de E_{fb} estimados estão apresentados na Tabela 12.

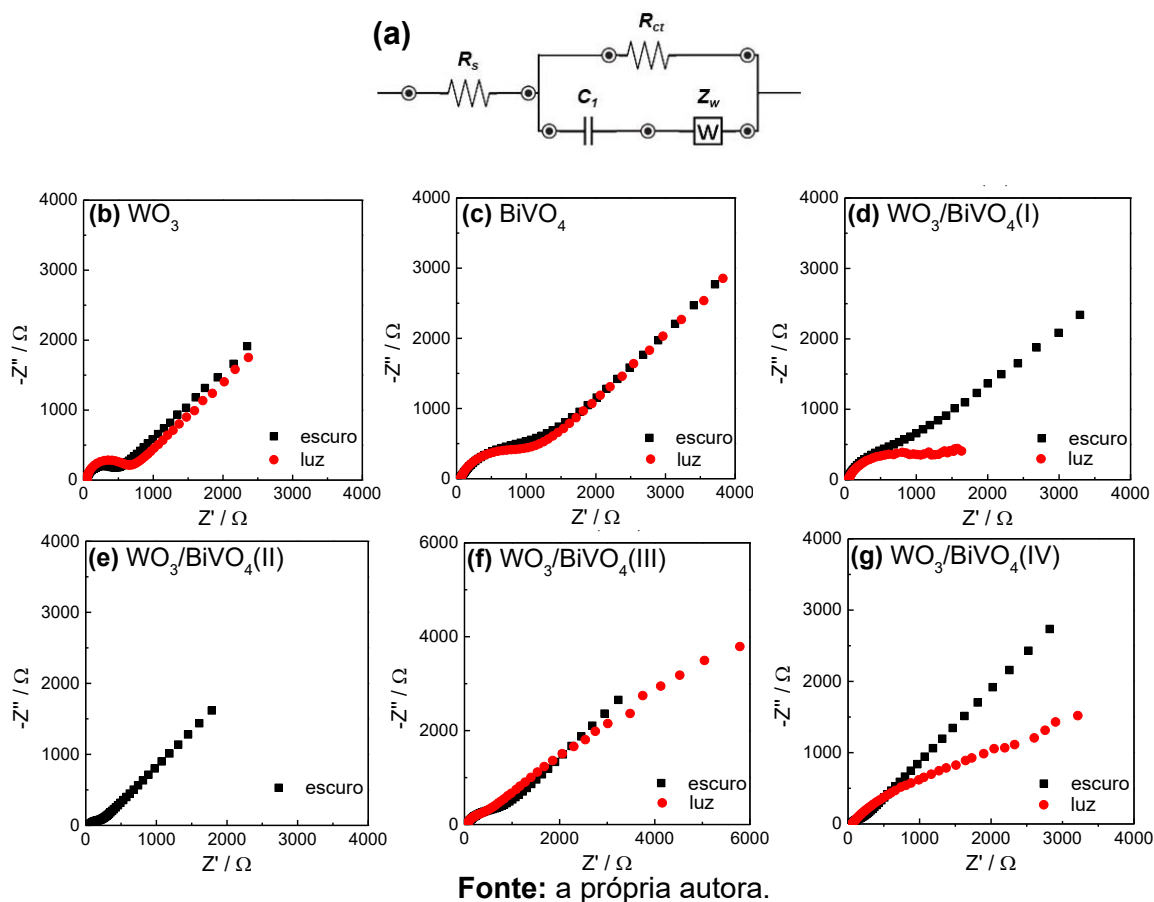
Analisando os E_{fb} estimados, todos os fotoanodos possuem E_{fb} entre os valores de WO_3 e $BiVO_4$ puros (1,14 e 0,01 V vs. RHE, respectivamente) de acordo com Liu e colaboradores (LIU, C.; SU; GUO, 2016). Os fotoanodos $WO_3/BiVO_4(I)$, $WO_3/BiVO_4(II)$ e $WO_3/BiVO_4(I)$ apresentaram valores muito semelhantes, sendo aproximadamente 0,7 V vs. RHE.

Por meio do gráfico também pode ser analisado a inclinação da reta (*slope*), que nos fornece a informação de que um menor valor de *slope*, indica um maior número de portadores de carga o que pode favorecer o desempenho fotoeletrocatalítico dos fotoanodos. Dentre os fotoanodos obtidos que possuem a heterojunção, $WO_3/BiVO_4(I)$ e $WO_3/BiVO_4(II)$ apresentaram menor valor para esta

inclinação, corroborando com os dados de densidade de fotocorrente, no qual estes fotoanodos foram os que apresentaram melhor desempenho fotoeletrocatalítico.

Para investigar o transporte de carga na interface fotoanodo/solução, caracterizações por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram realizadas na ausência e presença de luz visível em $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ $6,6 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ em KCl 0,1 mol L⁻¹. Na Figura 50 são apresentados os diagramas de Nyquist dos dados de EIS registrados para os fotoanodos.

Figura 50 – (a) Modelo do circuito de Randles para ajustar os dados experimentais e gráficos de Nyquist para as medidas de impedância eletroquímica para os fotoanodos (b) WO_3 , (c) BiVO_4 , (d) $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4(\text{I})$, (e) $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4(\text{II})$, (f) $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4(\text{III})$ e (g) $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4(\text{IV})$



Notavelmente, os gráficos de EIS Nyquist exibiram apenas um semicírculo, revelando que a resistência à transferência de carga Faradaica por meio da interface do eletrodo é a única etapa limitante (XU, S. *et al.*, 2018). O circuito equivalente de Randles referente ao gráfico de Nyquist é mostrado na Figura 50 (a), no qual, R_s é a resistência de solução, R_{ct} indica a resistência de

transferência de carga na interface eletrodo/solução, C_1 a capacitância da dupla camada elétrica e Z_w é o elemento de Warburg que caracteriza um processo de difusão limitada (na carga espacial ou na camada de Helmholtz) (KALANUR *et al.*, 2017; SIVULA; LE FORMAL; GRÄTZEL, 2011). Os parâmetros de resistência R_s e R_{ct} são determinados pelo ajuste dos dados de EIS experimentais, que estão resumidos na Tabela 12.

Geralmente, os valores de R_{ct} estão relacionados à atividade de transferência de carga na interface do fotoeletrodo/solução, que pode ser obtida a partir do diâmetro do semicírculo em gráficos de Nyquist. Um menor raio representa um valor de R_{ct} reduzido e, portanto, uma menor resistência à transferência de carga.

Tabela 12 – Valores de elementos de circuito equivalentes obtidos pelo ajuste dos dados experimentais e espectroscopia de impedância eletroquímica

Fotoanodo	E_{fb}		R_s (Ω) escuro	R_{ct} (Ω) escuro	R_s (Ω) luz	R_{ct} (Ω) luz
	vs. Ag/AgCl	vs.RHE				
WO ₃	-0,40	0,21	41,16	392,67	42,66	566,95
BiVO ₄	0,32	0,93	30,39	1141,00	57,00	1011,40
WO ₃ /BiVO ₄ (I)	0,13	0,74	16,50	1837,40	48,62	1138,00
WO ₃ /BiVO ₄ (II)	0,11	0,72	96,59	346,06	-	-
WO ₃ /BiVO ₄ (III)	0,34	0,95	39,45	849,71	53,59	580,97
WO ₃ /BiVO ₄ (IV)	0,41	1,02	31,45	1106,10	18,25	33,46

Fonte: a própria autora.

Em relação aos resultados obtidos para R_s , parâmetro que está relacionado com a solução eletrolítica, os filmes WO₃, BiVO₄, WO₃/BiVO₄(III) e WO₃/BiVO₄(IV) apresentaram valores semelhantes, contudo, os filmes WO₃/BiVO₄(I) e WO₃/BiVO₄(II), que são os fotoanodos com melhor desempenho fotoeletrocatalítico apresentam resultados divergentes.

Verificou-se que o fotoanodo composto por WO₃ puro possui menor raio do que os fotoanodos WO₃/BiVO₄, contudo, esperava-se uma resposta contrária devido a melhor condutividade de portadores de carga para esses fotoeletrodos compostos de WO₃ acoplado ao BiVO₄ (XU, S. *et al.*, 2018; ZENG *et al.*, 2017). Além disso, para as medidas realizadas sob iluminação, exceto para o WO₃ puro verificou-

se uma diminuição no tamanho do semicírculo quando comparados as medidas no escuro, conseqüentemente resultados de R_{ct} também foram menores, indicando uma menor resistência à transferência de carga.

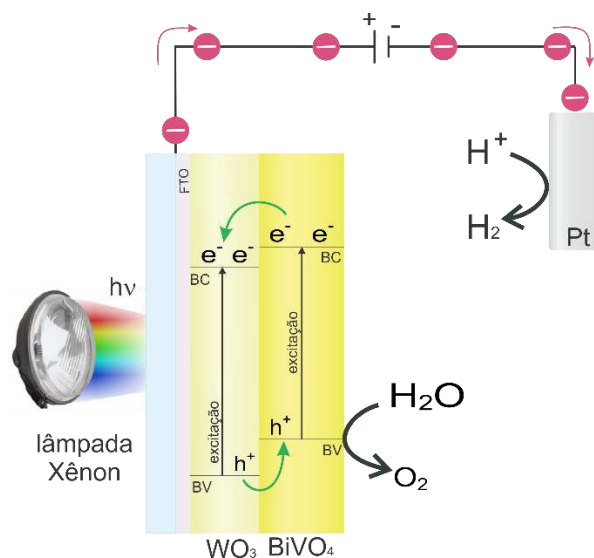
Estudos publicados por Shi e colaboradores indicam claramente que o WO_3 controla as propriedades capacitivas e de transporte de carga no sistema $WO_3/BiVO_4$, enquanto o $BiVO_4$ é responsável pelas propriedades ópticas aprimoradas, conseqüentemente, este acoplamento proporciona uma separação efetiva dos portadores de cargas, reduzindo a recombinação em massa, melhorando a eficiência quântica do material (SHI, X. *et al.*, 2016), justificando com isso as menores R_{ct} para os fotoanodos $WO_3/BiVO_4$ quando estes foram submetidos à irradiação.

Outro ponto a se destacar nas medidas fotoeletroquímicas é que a iluminação foi realizada pelas costas dos fotoanodos. Sob iluminação frontal, uma grande parte da luz pode ser absorvida pelo $BiVO_4$ que está cobrindo a superfície do WO_3 , fazendo com que a taxa de transporte de carga por meio da camada de $BiVO_4$ e interface $WO_3/BiVO_4$ seja limitada e, portanto, baixa densidade de corrente pode ser obtida, como mostrado por Ding e Kim (DING; KIM, 2018). Quando ocorre iluminação pelas costas, os portadores de cargas fotogerados podem ser separados de forma mais eficiente nos locais próximos as interfaces FTO/ WO_3 - $BiVO_4$ (ZHANG, H. *et al.*, 2017). Exposto a luz, na faixa de menores comprimentos de onda (<460 nm), pode ser absorvida primeiro por WO_3 , que está ligado a camada de FTO, e a luz transmitida com faixa de comprimento de onda maiores (<520 nm) através de WO_3 pode ser então absorvida por $BiVO_4$. Além disso, devido a uma melhor configuração dos eletrodos na célula eletroquímica, o filme fino sendo exposto à luz pelas costas possibilitará se trabalhar com o eletrodo de trabalho mais próximo ao eletrodo auxiliar (comumente não transparente ou translúcido). Conseqüentemente, os prótons gerados no fotoanodo percorrerão uma distância menor até o catodo, promovendo assim uma maior geração de hidrogênio (DING; KIM, 2018).

A Figura 51 contém um esquema indicando as posições das bandas e os possíveis caminhos do par e^-h^+ fotogerados entre os dois semicondutores, indicando uma estrutura do tipo II. Como visto, ocorre a transferência de elétrons fotoexcitados da BC de $BiVO_4$ para a BC do WO_3 , e transferência de lacunas da BV de WO_3 para a BV de $BiVO_4$, conseqüentemente, haverá oxidação da água

promovida pelas lacunas na BV do BiVO_4 no fotoanodo e geração de hidrogênio no catodo.

Figura 51 – Representação do diagrama de bandas de energia para a heterojunção $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ e possível mecanismo de transferência de carga



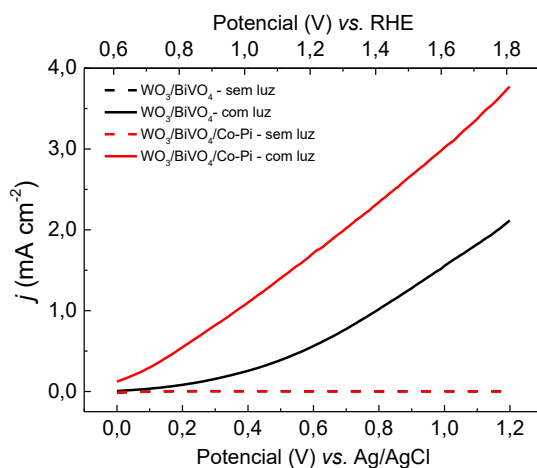
Fonte: a própria autora.

C.2. 4.5 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DO FOTOANODO $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4/\text{Co-Pi}$

Com o intuito de melhorar ainda mais o desempenho fotocatalítico da heterojunção $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$, o Co-Pi foi fotoeletrodepositado sobre este material. A eletrodeposição foto-assistida de Co-Pi tem se destacado quando comparada ao método de eletrodeposição na ausência de luz, pois é mais propícia para depositar Co-Pi em sítios ativos fotocatalíticos específicos na superfície do material do eletrodo. Este método de fotodeposição auto-seletivo requer baixas concentrações de cobalto e fosfato em solução para obter uma reação fotocatalítica eficiente (LI, XUE *et al.*, 2021; ZHONG *et al.*, 2011).

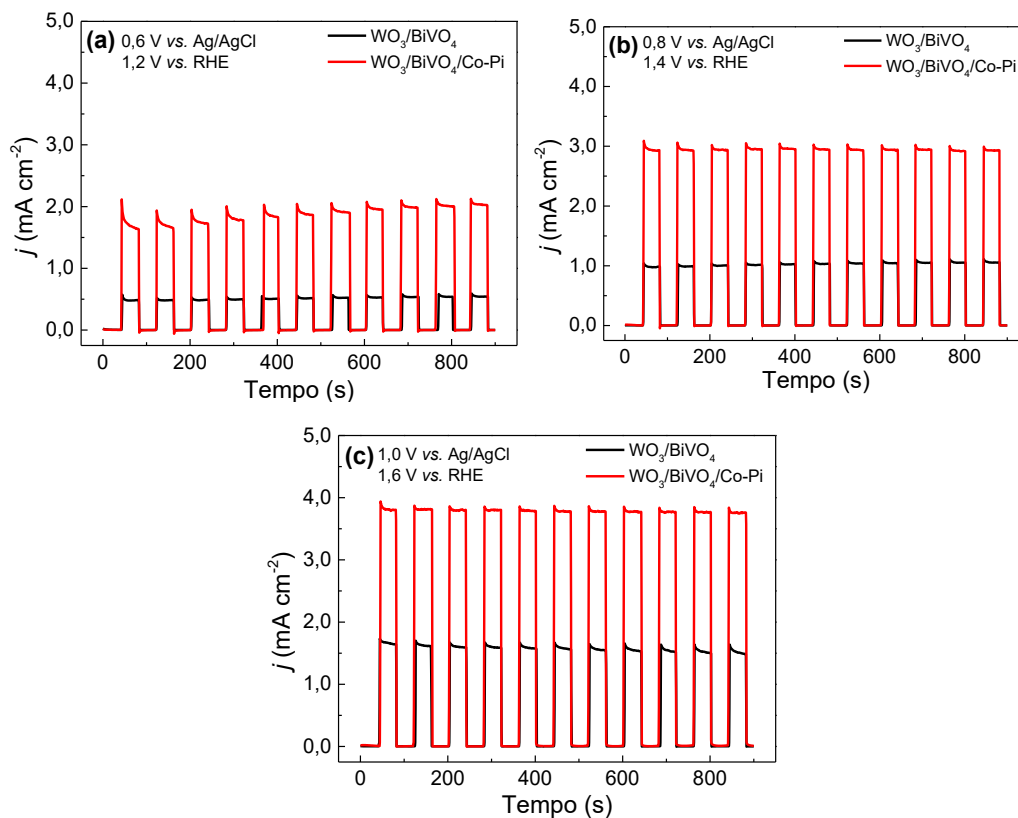
O efeito e a influência deste co-catalisador foram avaliados por medidas de voltametria linear na presença e ausência de luz visível e cronoamperometria sob luz intermitente. Os resultados são mostrados na Figura 52 e Figura 53, respectivamente.

Figura 52 – Voltamogramas lineares dos fotoanodos $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ e $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4/\text{Co-Pi}$ obtidos em ausência e incidência de luz visível em uma faixa de potencial de 0 V a 1,2 V vs. Ag/AgCl. Velocidade de varredura = 20 mV s^{-1} e eixo x superior igual a Potencial (V) vs RHE



Fonte: a própria autora.

Figura 53 – Cronoamperogramas dos fotoanodos $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ e $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4/\text{Co-Pi}$ obtidos em potenciais (a) 0,6 V, (b) 0,8 V e (c) 1,0 V vs. Ag/AgCl



Fonte: a própria autora.

De acordo com os resultados apresentados nas Figuras 52 e 53 foi evidenciado um aumento significativo na densidade de fotocorrente (j) para o fotoanodo $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4/\text{Co-Pi}$ quando comparado ao fotoanodo $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$, destacando o efeito positivo do co-catalisador Co-Pi em reações fotoeletrocatalíticas. Na Figura 1, em 1,23 V vs. RHE, a j aumentou de $0,6 \text{ mA cm}^{-2}$ para aproximadamente $1,7 \text{ mA cm}^{-2}$ após a inserção de Co-Pi no fotoanodo $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$. O mecanismo de reação fotocatalítico mais bem aceito para explicar este fenômeno na interface eletrodo/solução foi definido por Kanan e colaboradores (KANAN; NOCERA, 2008; KANAN; SURENDRANATH; NOCERA, 2009) e Li e colaboradores (LI, XUE *et al.*, 2021).

Os autores descreveram que durante a reação fotocatalítica os íons de Co no Co-Pi não apresentam valência fixa, mas sim, possuem uma variação cíclica entre os estados de oxidações Co^{2+} , Co^{3+} e Co^{4+} , como mostrado na Equação 28 e na Figura 54, mecanismo denominado de autorreparo (do inglês *self-repair*) (KANAN; SURENDRANATH; NOCERA, 2009; LI, XUE *et al.*, 2021). Essas espécies iônicas foram identificadas por diferentes autores utilizando técnicas de espectroscopia de fotoelétrons por raios X (XPS do inglês *X-ray photoelectron spectroscopy*) (KANAN; NOCERA, 2008; LI, XUE *et al.*, 2021; MA, Y. *et al.*, 2016; YOON *et al.*, 2020) e ressonância paramagnética eletrônica (EPR do inglês *electron paramagnetic resonance*) (LI, XUE *et al.*, 2021; MCALPIN *et al.*, 2010).

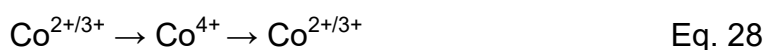
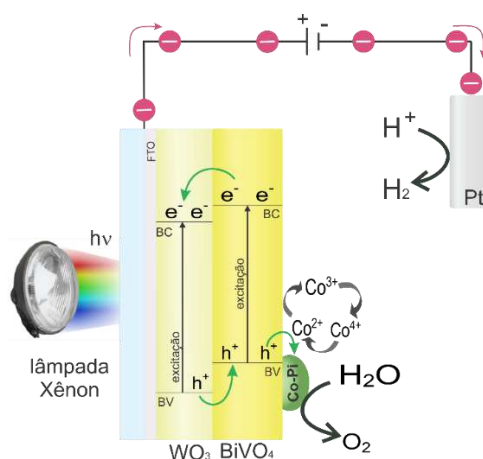


Figura 54 – Esquema ilustrativo do diagrama de bandas de energia para o fotoanodo $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4/\text{Co-Pi}$



Fonte: a própria autora.

Como ilustrado na Figura 54, o co-catalisador Co-Pi promove a transferência de lacunas fotogeradas do semicondutor (Ex.: $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$) para a interface de Co-Pi/eletrólito. Em um processo dinâmico sob luz e potencial elétrico, espécies Co^{2+} são oxidadas por h^+ fotogeradas formando espécies Co^{3+} , que por sua vez, também são oxidadas por h^+ e pela polarização do eletrodo, obtendo assim a espécie Co^{4+} na superfície do semicondutor. Esta última espécie é responsável por gerar O_2 a partir da molécula de água e, com isto, o Co retorna ao estado de oxidação $2+$, dando início novamente a todo o processo.

Neste mecanismo, as lacunas fotogeradas na heterojunção $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$, e próximas ao Co-Pi, são direcionadas a este devido a diferença de carga. No Co-Pi, as lacunas e potencial externo aplicado promovem as oxidações das espécies Co^{2+} e Co^{3+} aumentando assim o tempo de vida do par e^-/h^+ e, conseqüentemente, catalisando a reação de decomposição da água, ou seja, aumentando o desempenho foto(eleto)catalítico do fotoanodo. (KANAN; SURENDRANATH; NOCERA, 2009; LI, XUE *et al.*, 2021; LIU, Q. *et al.*, 2019; MCALPIN *et al.*, 2010; SYMES *et al.*, 2011; ZHOU, X. *et al.*, 2021).

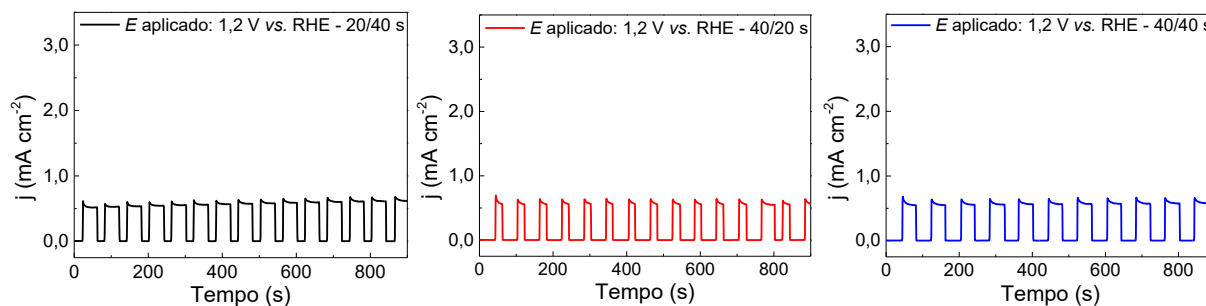
Outro fator a ser avaliado durante a fotodeposição de Co-Pi é a espessura do co-catalisador depositada, pois este parâmetro influencia diretamente no desempenho fotocatalítico do material. Quanto mais fina a camada de Co-Pi menor será a barreira energética encontrada pelas h^+ para alcançar a interface Co-Pi/solução e serem efetivamente utilizados, contudo, em filmes de Co-Pi espessos, os h^+ se acumulam na interface fotoanodo/Co-Pi devido à lenta transferência de h^+ fotogerados na estrutura do material catalisador, conferindo um desempenho foto(eleto)catalítico inferior ao do fotoanodo sem co-catalisador (LI, XUE *et al.*, 2021).

Outro fator que também influencia no desempenho do fotoanodo contendo Co-Pi é o potencial aplicado e o tempo de polarização em ausência/presença de luz.

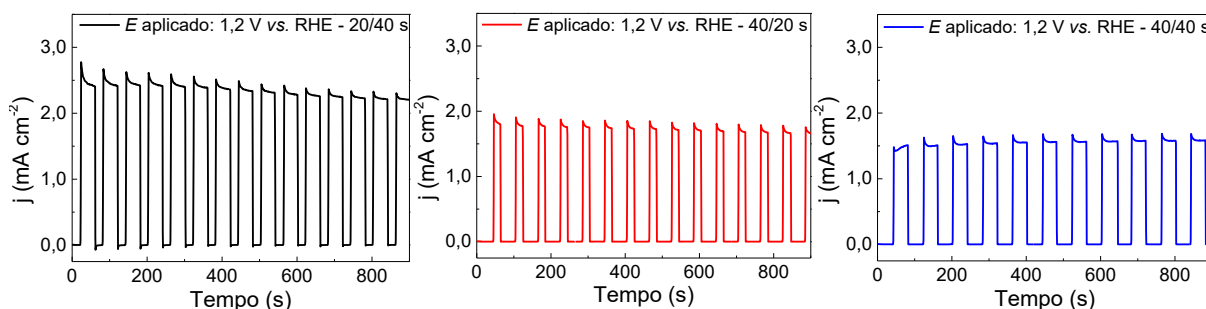
Para a heterojunção avaliada neste trabalho, a influência do tempo de polarização na ausência/presença de luz visível para os eletrodos $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ e $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4/\text{Co-Pi}$ está sendo mostrada na Figura 55(a) e Figura 55(b), respectivamente. Para isto, experimentos cronoamperométricos foram realizados durante 15 min, aplicando potencial de 0,6 V vs. Ag/AgCl (1,2 V vs. RHE) e variando os intervalos de tempo de luz visível incidida e apagada.

Figura 55 – Cronoamperogramas dos fotoanodos (a) $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ e (b) $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4/\text{Co-Pi}$ obtidos em potencial 1,2 V vs. RHE com incidência de luz em tempos diferentes

(a)



(b)

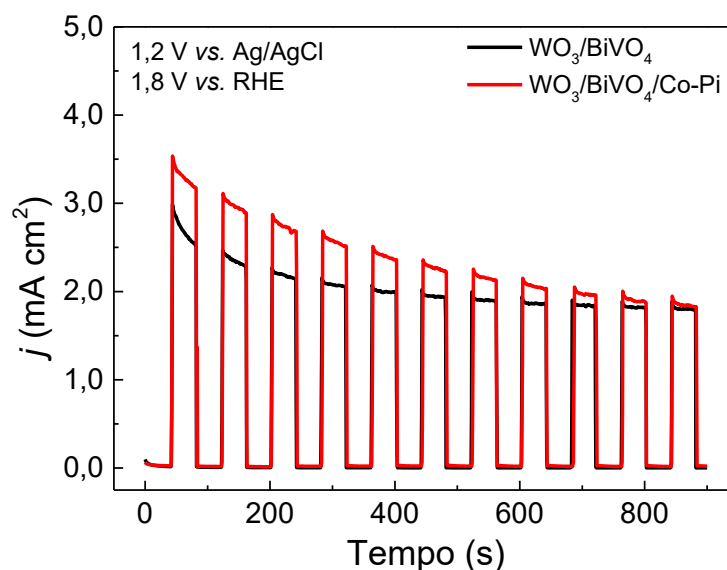


Fonte: a própria autora.

De acordo com a Figura 55(a) nota-se que sem a presença de Co-Pi a densidade de fotocorrente do fotoanodo $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ se manteve estável independente do tempo irradiação de luz no respectivo potencial aplicado. Em contrapartida, o fonoanodo $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4/\text{Co-Pi}$ apesar de mostrar uma densidade de fotocorrente relativamente maior, não apresentou fotoestabilidade. Com o aumento no tempo de irradiação da luz (de 20 s para 40 s), houve decréscimo na densidade de fotocorrente.

Outro parâmetro analisado foi o comportamento do fotoanodo frente ao potencial de polarização aplicado. Na Figura 5, são mostrados os cronocamperogramas realizados em potencial de 1,2 V vs. Ag/AgCl para o fotoanodo sem e com o co-catalisador Co-Pi. Para esta análise, inicialmente os fotoanodos foram polarizados no escuro durante 40 s e, na sequência, a luz foi incidida durante o mesmo tempo (40 s). Este procedimento foi realizado durante 900 s.

Figura 56 – Cronoamperogramas dos fotoanodos $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ e $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4/\text{Co-Pi}$ obtidos em potencial 1,2 V vs. Ag/AgCl



Fonte: a própria autora.

Como visto na Figura 56, para potenciais mais elevados, ocorre um decaimento na fotocorrente. De acordo com trabalhos apresentados na literatura e pelo diagrama de Pourbaix (FISCHER; SCHEU; CHEREVKO, 2019; TOMA *et al.*, 2016; YAO *et al.*, 2019; ZHANG, B. *et al.*, 2021) o BiVO_4 quando utilizado como fotoanodo pode sofrer degradação/auto corrosão durante os processos fotocatalíticos, e este processo pode ser influenciado pelo pH do meio (eletrólito), pelo potencial aplicado e iluminação.

A degradação de BiVO_4 é ocasionada pela dissolução de V das redes cristalinas deste óxido na forma de V_2O_5 (V^{5+}), um composto conhecido por ser solúvel em solução aquosa após polarizações em elevados sobrepotenciais. Além disso, devido ao Bi remanescente, pode ocorrer uma camada de auto passivação devido a formação de Bi_2O_3 na superfície do fotoanodo, como mostra a Equação 29 (YAO *et al.*, 2019; ZHANG, B. *et al.*, 2021).



Apesar do uso de co-catalisadores como o Co-Pi ser uma alternativa para evitar processos de fotoeletrocorrosão (TOMA *et al.*, 2016; YAO *et al.*, 2019), a dissolução de BiVO_4 em potenciais mais elevados ($> 1,2 \text{ V vs. Ag/AgCl}$) favoreceu a

dissolução deste material, uma vez que o decaimento da densidade de fotocorrente foi evidenciada principalmente para o fotoanodo com Co-Pi.

Durante o mecanismo de funcionamento do Co-Pi, há a necessidade de luz e potencial aplicado para a promoção de reações redox: oxidação do Co^{2+} e da água e redução de Co^{4+} a Co^{2+} . Experimentos realizados indicam que se este processo ocorrer em elevados sobrepotenciais, a redução de Co^{4+} a Co^{2+} promovida pela oxidação da água pode não estar sendo favorecida, desestabilizando o complexo. Até o momento, trabalhos na literatura mostram a melhora no desempenho fotoeletrocatalítico dos fotoeletrodos, contudo vale destacar que a estabilidade do complexo Co-Pi acoplado à heterojunção ainda precisa ser melhorada e o seu funcionamento avaliado.

C.2. 5 CONCLUSÃO

Diante dos resultados, a rota de síntese para o preparo de fotoanodos empregando eletrodeposição de W (-0,25 V e 5 min) a partir de um precursor peroxo-tungstato e *drop casting* de Bi e V seguido de etapa calcinação para obtenção da fase de BiVO₄, se mostrou eficiente para a obtenção da heterojunção de WO₃/BiVO₄. Medidas de difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura mostraram que o tempo (1 e 2 h) e temperatura de calcinação (400 e 500 °C) influenciaram diretamente na cristalografia e morfologia dos materiais preparados, conseqüentemente no desempenho fotoeletroquímicos dos fotoanodos. Para evidenciar, diferentes técnicas eletroquímicas foram empregadas, constatando o maior desempenho fotoeletroquímico para o fotoanodo constituído pela heterojunção WO₃/BiVO₄(I) calcinado em 500 °C por 1 h, sendo alcançado densidade de corrente de aproximadamente 5 mA cm⁻² a 1,23 V *versus* RHE (lâmpada de Xênon 35 W) para este fotoanodo, valor elevado quando comparados aos fotoanodos compostos por WO₃ e BiVO₄ puros

Como o material constituído pela heterojunção WO₃/BiVO₄(I) apresentou o melhor desempenho fotocatalítico no processo de decomposição da água, confirma o acoplamento eficiente entre as fases fotoativas envolvidas, sugerindo um alinhamento das bandas como sendo do tipo II para a estrutura obtida, sendo um fotoanodo com potencial aplicação para geração de H₂ por meio de reação de decomposição da água (*water splitting*).

Além disto, após a adição do co-catalisador Co-Pi, o material WO₃/BiVO₄/Co-Pi apresentou maior resposta fotoeletroquímica para geração de H₂ quando comparada ao fotoanodo constituído apenas pela heterojunção WO₃/BiVO₄. Este fator pode ser explicado pelo efeito de captura de lacunas realizado pelo Co-Pi, o que conseqüentemente diminui o processo de recombinação dos portadores de carga e⁻ e h⁺ fotogerados.

3 CONCLUSÃO

No Capítulo 1, dividido em duas partes, foi abordado a formação de fotocatalisadores de TiO_2 e BiVO_4 constituídos de homojunções. Na primeira parte foi relatado a síntese e caracterização de materiais de TiO_2 com estrutura *core-shell*, sendo *core* a fase rutilo e *shell* a fase anatase. Com esta configuração, o TiO_2 apresentou melhor desempenho fotocatalítico frente a descoloração de AM sob luz UV quando comparado aos materiais: TiO_2 rutilo comercial, TiO_2 anatase proveniente da queima do isopropóxido de titânio (IV) e a mistura física destas fases. Foi mostrado que a maior fotoatividade ocorreu para o TiO_2 rutilo@anatase devido ao tipo de acoplamento entre as fases rutilo/anatase, diminuindo assim a recombinação do par e^-/h^+ fotogerados aumentando a eficiência quântica do material.

Na segunda parte do Capítulo 1 foram sintetizados materiais constituídos por BiVO_4 com concentrações em massa diferentes das fases cristalinas monoclinica e tetragonal. Foi verificado que o pH influenciou diretamente nas propriedades cristalinas, morfológicas, texturais e fotocatalíticas do BiVO_4 sintetizados pela rota hidrotérmica a 140 °C durante 6 h. O material sintetizado em pH 1,4, constituído por 65% de fase monoclinica e 35% de fase tetragonal apresentou melhor desempenho fotocatalítico frente a descoloração do corante, indicando que com a junção dessas fases na respectiva proporção, o elétron excitado para a BC do BiVO_4 monoclinico pode migrar para a BC do BiVO_4 tetragonal diminuindo também a recombinação do par elétron-lacuna.

No Capítulo 2 foi demonstrado a obtenção da heterojunção entre os óxidos WO_3 e BiVO_4 , sendo observado que o acoplamento entre eles favoreceu um aumento de fotocorrente quando esses fotoanodos foram irradiados com luz visível. Além disso, verificou-se também a influência da temperatura e tempo de calcinação durante o preparo dos fotoanodos, sendo a melhor condição obtida utilizando 500 °C e 1 h. Outro fator analisado também, foi o efeito do co-catalisador Co-Pi quando este é fotoeletrodepositado sobre a heterojunção $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$. Resultados fotoeletroquímicos demonstraram que este material aumenta de maneira significativa a resposta fotoeletroquímica do fotoanodo.

De maneira geral, foi demonstrado que a formação das heterojunções e homojunções proporcionaram aumentos significativos no

desempenho foto(eleto)catalítico dos materiais. Este fator pode ser atribuído à separação eficiente dos portadores de cargas fotogerados, evitando a recombinação devido a migração desses portadores de um semicondutor para outro. As rotas de síntese utilizadas, tanto no Capítulo I, quanto no Capítulo II foram eficientes, simples e baixo custo para a obtenção de homo e heterojunções com grande potencial para aplicações foto(eleto)catalíticas na degradação de poluentes e geração de hidrogênio.

REFERÊNCIAS

- ACAR, C.; DINCER, I. Review and evaluation of hydrogen production options for better environment. **Journal of Cleaner Production**, v. 218, p. 835–849, 2019.
- AFROZ, K. et al. A heterojunction strategy to improve the visible light sensitive water splitting performance of photocatalytic materials. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 6, n. 44, p. 21696–21718, 2018.
- AHMAD, H. et al. Hydrogen from photo-catalytic water splitting process: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 43, p. 599–610, 2015.
- AN, Y. et al. Photocatalytic Overall Water Splitting over MIL-125 Ti upon CoPi and Pt Co-catalyst. **Chemistry Open**, v. 6, p. 701–705, 2017.
- BACCARO, A. L. B.; GUTZ, I. G. R. Fotoeletrocatalise em semicondutores: dos princípios básicos até a sua conformação à nanoescala. **Química Nova**, v. 41, p. 326–339, 2018.
- BAI, S. et al. Crystal phase engineering on photocatalytic materials for energy and environmental applications. **Nano Research**, v. 12, n. 9, p. 2031–2054, 2019.
- BAK, T. et al. Photo-electrochemical hydrogen generation from water using solar energy. Materials-related aspects. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 27, n. 10, p. 991–1022, 2002.
- BARD, A. J. Photoelectrochemistry and heterogeneous photo-catalysis at semiconductors. **Journal of Photochemistry**, v. 10, p. 59–75, 1979.
- BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 73, p. 373–380, 1951.
- BERANEK, R. (Photo)electrochemical Methods for the Determination of the Band Edge Positions of TiO₂-Based Nanomaterials. **Advances in Physical Chemistry**, v. 2011, p. 1–20, 2011.
- BIGNOZZI, C. A. et al. Nanostructured photoelectrodes based on WO₃: applications to photooxidation of aqueous electrolytes. **Chemical Society Reviews**, v. 42, p. 2228–2246, 2013.
- BOTT, A. W. Electrochemistry of Semiconductors. **Current Separations**, v. 17, p. 87–91, 1998.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, p. 309–319, 1938.
- CAI, M. et al. A novel S-scheme heterojunction of Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/BiOCl with oxygen defects for antibiotic norfloxacin photodegradation: Performance, mechanism, and intermediates toxicity evaluation. **Journal of Colloid And Interface Science**, v. 629, p. 276–286, 2023.
- CAMPS, E. et al. Influence of the nitriding process on the band-gap of TiO₂ thin films with phase mixture. **Thin Solid Films**, v. 581, p. 54–58, 2015.

CARP, O.; HUISMAN, C. L.; RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 32, p. 33–177, 2004.

CHAE, S. Y. et al. Insight into Charge Separation in $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ Heterojunction for Solar Water Splitting. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 9, p. 19780–19790, 2017.

CHAGNES, A.; POSPIECH, B. A brief review on hydrometallurgical technologies for recycling spent lithium-ion batteries. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 88, p. 1191–1199, 2013.

CHANG, X.; WANG, T.; GONG, J. CO_2 photo-reduction: insights into CO_2 activation and reaction on surfaces of photocatalysts. **Energy & Environmental Science**, v. 9, p. 2177–2196, 2016.

CHATCHAI, P. et al. Efficient photocatalytic activity of water oxidation over $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ composite under visible light irradiation. **Electrochimica Acta**, v. 54, p. 1147–1152, 2009.

CHEN, D. et al. Solvent-regulated solvothermal synthesis and morphology-dependent gas-sensing performance of low-dimensional tungsten oxide nanocrystals. **Sensors & Actuators: B. Chemical**, v. 205, p. 391–400, 2014.

CHEN, S.; THIND, S. S.; CHEN, A. Nanostructured materials for water splitting - State of the art and future needs: A mini-review. **Electrochemistry Communications**, v. 63, p. 10–17, 2016.

CHEN, X.; MAO, S. S. Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications and applications. **Chemical Reviews**, v. 107, p. 2891–2959, 2007.

CHEN, Z.; DINH, H. N.; MILLER, E. **Photoelectrochemical Water Splitting Standards**, Experimental Methods, and Protocols. 1 ed. Springer, 2013.

CHO, I. S. et al. Highly Efficient Solar Water Splitting from Transferred TiO_2 Nanotube Arrays. **Nano Letters**, v. 15, p. 5709–5715, 2015.

CHOI, H. C.; JUNG, Y. M.; KIM, S. BIN. Size effects in the Raman spectra of TiO_2 nanoparticles. **Vibrational Spectroscopy**, v. 37, p. 33–38, 2005.

COELHO, D. et al. Bi electrodeposition on WO_3 photoanode to improve the photoactivity of the $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ heterostructure to water splitting. **Chemical Engineering Journal**, v. 399, p. 125836, 2020.

CRISTINO, V. et al. Efficient Photoelectrochemical Water Splitting by Anodically Grown WO_3 Electrodes. **Langmuir**, v. 27, p. 7276–7284, 2011.

CYCHOSZ, K. A. et al. Recent advances in the textural characterization of hierarchically structured nanoporous materials. **Chemical Society Reviews**, v. 46, p. 389–414, 2017.

CYCHOSZ, K. A.; THOMMES, M. Progress in the Physisorption Characterization of Nanoporous Gas Storage Materials. **Engineering**, v. 4, p. 559–566, 2018.

DA SILVA PELISSARI, M. R. et al. $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$ photoanode material: an interesting

approach to non-enzymatic glucose oxidation. **Journal of Materials Science**, v. 57, p. 7173–7190, 2022.

DAI, D. et al. In-situ synthesis of CoP co-catalyst decorated Zn_{0.5}Cd_{0.5}S photocatalysts with enhanced photocatalytic hydrogen production activity under visible light irradiation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 217, p. 429–436, 2017.

DAWOOD, F.; ANDA, M.; SHAFIULLAH, G. M. Hydrogen production for energy: An overview. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, p. 3847–3869, 2020.

DE, D. S. et al. Design of iso-material heterostructures of TiO₂: Via seed mediated growth and arrested phase transitions. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 22, p. 25366–25379, 2020.

DEB, S. K. Opportunities and challenges in science and technology of WO₃ for electrochromic and related applications. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 92, p. 245–258, 2008.

DEVI, L. G.; MURTHY, B. N.; KUMAR, S. G. Photocatalytic activity of TiO₂ doped with Zn²⁺ and V⁵⁺ transition metal ions: Influence of crystallite size and dopant electronic configuration on photocatalytic activity. **Materials Science and Engineering B**, v. 166, p. 1–6, 2010.

DI PAOLA, A. et al. A survey of photocatalytic materials for environmental remediation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 211–212, p. 3–29, 2012.

DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. **Surface Science Reports**, v. 48, p. 53–229, 2003.

DING, J.; KIM, K. 1-D WO₃@BiVO₄ heterojunctions with highly enhanced photoelectrochemical performance. **Chemical Engineering Journal**, v. 334, 2017, p. 1650–1656, 2018.

DOLIC, S. D. et al. A comparative study of photocatalytically active nanocrystalline tetragonal zircon-type and monoclinic scheelite-type bismuth vanadate. **Ceramics International journal**, v. 44, p. 17953–17961, 2018.

EFTEKHARI, A.; BABU, V. J.; RAMAKRISHNA, S. Photoelectrode nanomaterials for photoelectrochemical water splitting. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, p. 11078–11109, 2017.

EHSAN, S.; WAHID, M. A. Hydrogen production from renewable and sustainable energy resources: Promising green energy carrier for clean development. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 57, p. 850–866, 2016.

ESCOBEDO-MORALES, A. et al. Automated method for the determination of the band gap energy of pure and mixed powder samples using diffuse reflectance spectroscopy. **Heliyon**, v. 5, p. 1–19, 2019.

FENG, C. et al. A novel g-C₃N₄/g-C₃N₄-x homojunction with efficient interfacial charge transfer for photocatalytic degradation of atrazine and tetracycline. **Journal of Hazardous Materials**, v. 441, p. 129845, 2023.

FENG, J. et al. Evaluating the promotional effects of WO_3 underlayers in BiVO_4 water splitting photoanodes. **Chemical Engineering Journal**, v. 417, p. 128095, 2021.

FENG, X.; HU, G.; HU, J. Solution-phase synthesis of metal and/or semiconductor homojunction/heterojunction nanomaterials. **Nanoscale**, v. 3, p. 2099–2117, 2011.

FISCHER, A.; SCHEU, C.; CHEREVKO, S. Dissolution of BiVO_4 Photoanodes Revealed by Time-Resolved Measurements under Photoelectrochemical Conditions. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 123, p. 23410–23418, 2019.

FLORIANO, R. et al. Electrochemical and structural characterization of spent and fresh lithium-ion cell phone batteries. **International Journal of Research and Reviews in Applied Sciences**, v. 17, p. 158–166, 2013.

FRANÇA, M. P. **Construção de um sistema automatizado para caracterização elétrica de semicondutores pelo método de Van Der Pauw**. 2012. 115 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Alimentos) - Departamento de Engenharia. Pontifícia Universidade Católica, Rio Grande do Sul, 2012.

FROST, R. L. et al. Raman spectroscopy of three polymorphs of BiVO_4 : clinobisvanite, dreyerite and pucherite, with comparisons to $(\text{VO}_4)^{3-}$ bearing minerals: namibite, pottsite and schumacherite. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 37, p. 722–732, 2006.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, v. 238, p. 37–38, 1972.

GALLUCCI, F. et al. Recent advances on membranes and membrane reactors for hydrogen production. **Chemical Engineering Science**, v. 92, p. 40–66, 2013.

GELDERMAN, K.; LEE, L.; DONNE, S. W. Flat-Band Potential of a Semiconductor: Using the Mott – Schottky Equation. **Journal of Chemical Education**, v. 84, p. 685–688, 2007.

GENG, L. et al. Active sites modification and superior carriers separation synergistically boosted hydrogen production of $\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ non-noble metal S-scheme photocatalyst. **Journal of Colloid And Interface Science**, v. 629, p. 723–732, 2023.

GERMSCHEIDT, R. L. et al. Hydrogen Environmental Benefits Depend on the Way of Production: An Overview of the Main Processes Production and Challenges by 2050. **Advanced Energy and Sustainability Research**, v. 2, p. 2100093, 2021.

GHOLIPOUR, M. R. et al. Nanocomposite heterojunctions as sunlight-driven photocatalysts for hydrogen production from water splitting. **Nanoscale**, v. 7, p. 8187–8208, 2015.

GILLET, M. et al. The structure and electrical conductivity of vacuum-annealed WO_3 thin films. **Thin Solid Films**, v. 467, p. 239–246, 2004.

GRIGIONI, I. et al. Dynamics of Photogenerated Charge Carriers in $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ Heterojunction Photoanodes. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, p. 20792–20800, 2015.

- GUAN, R. et al. Principle and application of hydrogen peroxide based advanced oxidation processes in activated sludge treatment: A review. *nv.* 339, p. 519–530, 2018.
- GUO, M. et al. Enhanced photocatalytic activity of S-doped BiVO₄ photocatalysts. **RSC Advances**, v. 5, p. 58633–58639, 2015.
- HANAOR, D. A. H.; SORRELL, C. C. Review of the anatase to rutile phase transformation. **Journal of Materials Science**, v. 46, p. 855–874, 2011.
- HELLMAN, A.; WANG, B. First-Principles View on Photoelectrochemistry: Water-Splitting as Case Study. **Inorganics**, v. 5, p. 37–64, 2017.
- HOFFMANN, M. R. et al. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, p. 69–96, 1995.
- HU, W. et al. High-Quality Brookite TiO₂ Flowers: Synthesis, Characterization, and Dielectric Performance. **Crystal Growth & Design**, v. 9, p. 3676–3682, 2009.
- HUANG, Z.-F. et al. Tungsten Oxides for Photocatalysis, Electrochemistry, and Phototherapy. **Advanced Materials**, v. 27, p. 5309–5327, 2015.
- IBRAHIM, A. A. M. et al. Facile synthesis of tungsten oxide - Bismuth vanadate nanoflakes as photoanode material for solar water splitting. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, p. 3423–3430, 2016.
- ISMAIL, A. A.; BAHNEMANN, D. W. Photochemical splitting of water for hydrogen production by photocatalysis: A review. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 128, p. 85–101, 2014.
- JAN, R. et al. Solar Hydrogen Reaching Maturity. **Oil & Gas Science and Technology**, v. 70, p. 863–876, 2015.
- JIA, J. et al. Solar water splitting by photovoltaic-electrolysis with a solar-to-hydrogen efficiency over 30%. *Nature Communications*, v. 7, p. 1–6, 2016.
- KALANOOR, B. S.; SEO, H.; KALANUR, S. S. Recent developments in photoelectrochemical water-splitting using WO₃/BiVO₄ heterojunction photoanode: A review. **Materials Science for Energy Technologies**, v. 1, p. 49–62, 2018.
- KALANUR, S. S. et al. Insights into the electronic bands of WO₃/BiVO₄/TiO₂, revealing high solar water splitting efficiency. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, p. 1455–1461, 2017.
- KANAN, M. W.; NOCERA, D. G. In situ formation of an oxygen-evolving catalyst in neutral water containing phosphate and Co²⁺. **Science**, v. 321, p. 1072–1075, 2008.
- KANAN, M. W.; SURENDRANATH, Y.; NOCERA, D. G. Cobalt–phosphate oxygen-evolving compound. **Chemical Society Reviews**, v. 38, p. 109–114, 2009.
- KANEKO, H.; MINEGISHI, T.; DOMEN, K. Recent Progress in the Surface Modification of Photoelectrodes toward Efficient and Stable Overall Water Splitting. **Chemistry - A European Journal**, v. 24, p. 5697–5706, 2018.
- KATSUMATA, H. et al. Z-scheme photocatalytic hydrogen production over WO₃/g-C

$\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composite photocatalysts. **RSC Advances**, v. 4, p. 21405–21409, 2014.

KAWAHARA, T. et al. Photocatalytic activity of rutile-anatase coupled TiO_2 particles prepared by a dissolution-precipitation method. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 267, p. 377–381, 2003.

KERMANIORYANI, M. et al. Enhancement of π - π aromatic interactions between hydrophobic Ionic Liquids and Methylene Blue for an optimum removal efficiency and assessment of toxicity by microbiological method. **Journal of Cleaner Production**, v. 137, p. 1149–1157, 2016.

KIM, J. H. et al. Toward practical solar hydrogen production-an artificial photosynthetic leaf-to-farm challenge. **Chemical Society Reviews**, v. 48, p. 1908–1971, 2019.

KIM, K. J. et al. Visible-light-sensitive Na-doped p-type flower-like ZnO photocatalysts synthesized via a continuous flow microreactor. **RSC Advances**, v. 3, p. 12702–12710, 2013.

KUDO, A. et al. Photocatalytic O_2 evolution under visible light irradiation on BiVO_4 in aqueous AgNO_3 solution. **Catalysis Letters**, v. 53, p. 229–230, 1998.

KUDO, A.; MISEKI, Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. **Chemical Society Reviews**, v. 38, p. 253–278, 2009.

KUDO, A.; OMORI, K.; KATO, H. A Novel Aqueous Process for Preparation of Crystal Form-Controlled and Highly Crystalline BiVO_4 Powder from Layered Vanadates at Room Temperature and Its Photocatalytic and Photophysical Properties. **Journal of the American Chemical Society**, v. 121, p. 11459–11467, 1999.

KWON, S. J. et al. Hydrothermal synthesis of rutile-anatase TiO_2 nanobranched arrays for efficient dye-sensitized solar cells. **Applied Surface Science**, v. 320, p. 487–493, 2014.

LAI, C. et al. An S-scheme $\text{CdS}/\text{K}_2\text{Ta}_2\text{O}_6$ heterojunction photocatalyst for production of H_2O_2 from water and air. **Chemical Engineering Journal**, v. 452, p. 139070, 2023.

LANGFORD, J. I.; WILSON, A. J. C. Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size. **Journal of Applied Crystallography**, v. 11, p. 102–113, 1978.

LEI, B. et al. Additive-free hydrothermal synthesis of novel bismuth vanadium oxide dendritic structures as highly efficient visible-light photocatalysts. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 30, p. 429–434, 2015.

LEI, B. et al. Hydrothermal synthesis and photocatalytic properties of visible-light induced BiVO_4 with different morphologies. **Advanced Powder Technology**, v. 25, p. 946–951, 2014.

LEONG, S. et al. Environmental $\text{Ni}(\text{OH})_2$ decorated rutile TiO_2 for efficient removal of tetracycline from wastewater. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 198, p. 224–233, 2016.

LEVY, B. Photochemistry of Nanostructured Materials for Energy Applications. **Journal of Electroceramics**, v. 1, p. 239–272, 1997.

LI, B. et al. Synthesis and separation of dyes via Ni@reduced graphene oxide nanostructures. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, p. 1876–1883, 2012.

LI, G.; BAI, Y.; ZHANG, W. F. Difference in valence band top of BiVO₄ with different crystal structure. **Materials Chemistry and Physics**, v. 136, p. 930–934, 2012.

LI, H. et al. Z-Scheme Photocatalytic Systems for Promoting Photocatalytic Performance- Recent Progress and Future Challenges. **Advanced Science**, v. 3, p. 1500389, 2016.

LI, L.-P.; LIU, M.; ZHANG, W.-D. Electrodeposition of CdS onto BiVO₄ films with high photoelectrochemical performance. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 22, p. 2569–2577, 2018.

LI, R. Latest progress in hydrogen production from solar water splitting via photocatalysis, photoelectrochemical, and photovoltaic-photoelectrochemical solutions. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 38, p. 5–12, 2017.

LI, W. et al. Core-shell structured titanium dioxide nanomaterials for solar energy utilization. **Chemical Society Reviews**, v. 47, p. 8203–8237, 2018.

LI, XIN et al. Engineering heterogeneous semiconductors for solar water splitting. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, p. 2485–2534, 2015.

LI, XIN et al. Graphene-based heterojunction photocatalysts. **Applied Surface Science**, v. 430, p. 53–107, 2018.

LI, XUE et al. Study on cobalt-phosphate (Co-Pi) modified BiVO₄/Cu₂O photoanode to significantly inhibit photochemical corrosion and improve the photoelectrochemical performance. **Chemical Engineering Journal**, v. 404, p. 127054, 2021.

LI, Y.; WANG, H.; PENG, S. Tunable Photodeposition of MoS₂ onto a Composite of Reduced Graphene Oxide and CdS for Synergic Photocatalytic Hydrogen Generation. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, p. 19842–19848, 2014.

LIANG, X. et al. Bias-Free Solar Water Splitting by Tetragonal Zircon BiVO₄ Nanocrystal Photocathode and Monoclinic Scheelite BiVO₄ Nanoporous Photoanode. **Advanced Functional Materials**, v. 31, p. 1–10, 2021.

LIU, C.; SU, J.; GUO, L. Comparison of sandwich and fingers-crossing type WO₃/BiVO₄ multilayer heterojunctions for photoelectrochemical water oxidation. **RSC Advances**, v. 6, p. 27557–27565, 2016.

LIU, G. et al. Synthesis of rutile-anatase core-shell structured TiO₂ for photocatalysis. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, p. 6590–6596, 2009.

LIU, Q. et al. Cobalt phosphate modified 3D TiO₂/BiVO₄ composite inverse opals photoanode for enhanced photoelectrochemical water splitting. **Applied Surface Science**, v. 464, p. 544–551, 2019.

LIU, YANG et al. Facet effect on the photoelectrochemical performance of a

WO₃/BiVO₄ heterojunction photoanode. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 245, p. 227–239, 2019.

LIU, YUBIN et al. Hierarchically structural TiO₂ nanorods composed of rutile core and anatase shell as a durable anode material for lithium-ion intercalation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 804, p. 87–91, 2017.

LIU, YUNPENG et al. Environmental 2H- and 1T- mixed phase few-layer MoS₂ as a superior to Pt co-catalyst coated on TiO₂ nanorod arrays for photocatalytic hydrogen evolution. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 241, p. 236–245, 2019.

LIU, ZHAOYUE et al. Anatase TiO₂ Nanoparticles on Rutile TiO₂ Nanorods: A Heterogeneous Nanostructure via Layer-by-Layer Assembly. **Langmuir**, v. 23, p. 10916–10919, 2007.

LIU, ZHENDONG et al. Preparation of bamboo-shaped BiVO₄ nanofibers by electrospinning method and the enhanced visible-light photocatalytic activity. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 651, p. 29–33, 2015.

LÓPEZ, R.; GÓMEZ, R. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol – gel and commercial TiO₂: a comparative study. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 61, p. 1–7, 2012.

LOW, J.; JIANG, C.; et al. A Review of Direct Z-Scheme Photocatalysts. **Small Methods**, v. 1, p. 1–21, 2017.

LOW, J.; YU, J.; et al. Heterojunction Photocatalysts. **Advanced Materials**, v. 29, p. 1–20, 2017.

LUTTRELL, T. et al. Why is anatase a better photocatalyst than rutile? - Model studies on epitaxial TiO₂ films. **Scientific Reports**, v. 4, p. 1–8, 2014.

MA, W.; LI, Z.; LIU, W. Hydrothermal preparation of BiVO₄ photocatalyst with perforated hollow morphology and its performance on methylene blue degradation. **Ceramics International**, v. 41, p. 4340–4347, 2015.

MA, Y. et al. Photoinduced Absorption Spectroscopy of CoPi on BiVO₄: The Function of CoPi during Water Oxidation. **Advanced Functional Materials**, v. 26, p. 4951–4960, 2016.

MADHUSUDAN, P. et al. Novel urea assisted hydrothermal synthesis of hierarchical BiVO₄/Bi₂O₂CO₃ nanocomposites with enhanced visible-light photocatalytic activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 110, p. 286–295, 2011.

MAEDA, K.; DOMEN, K. Photocatalytic Water Splitting: Recent Progress and Future Challenges. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 1, p. 2655–2661, 2010.

MAKULA, P.; PACIA, M.; MACYK, W. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV – Vis Spectra. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 9, p. 6814–6817, 2018.

MALASHCHONAK, M. V et al. Monoclinic bismuth vanadate band gap determination by photoelectrochemical spectroscopy. **Materials Chemistry and Physics**, v. 201, p. 189–193, 2017.

MALATHI, A. et al. A review on BiVO₄ photocatalyst: Activity enhancement methods for solar photocatalytic applications. **Applied Catalysis A: General**, v. 555, p. 47–74, 2018.

MAZUREK, A. et al. Porosity of starch e proteins extrudates determined from nitrogen adsorption data. **Food Hydrocolloids**, v. 36, p. 308–315, 2014.

MCALPIN, J. G. et al. EPR Evidence for Co (IV) Species Produced During Water Oxidation at Neutral pH. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, p. 6882–6883, 2010.

MCCUSKER, L. B. et al. Rietveld refinement guidelines. **Journal of Applied Crystallography**, v. 32, p. 36–50, 1999.

MENG, L.-Y. et al. The progress of microwave-assisted hydrothermal method in the synthesis of functional nanomaterials. **Materials Today Chemistry**, v. 1–2, p. 63–83, 2016.

MENG, X. et al. Surfactant-assisted hydrothermal fabrication and visible-light-driven photocatalytic degradation of methylene blue over multiple morphological BiVO₄ single-crystallites. **Materials Chemistry and Physics**, v. 125, p. 59–65, 2011.

MING-GANG, J. et al. Tuning the energy band-gap of crystalline gallium oxide to enhance photocatalytic water splitting: mixed-phase junctions. **Journal of Material Chemistry A**, v. 2, p. 17005–17014, 2014.

MOHAMMAD, T.; MORRISON, H. Simultaneous Photoconjugation of Methylene Blue and cis-Rh(phen)₂Cl₂ to DNA via a Synergistic Effect. **Photochemistry and Photobiology**, v. 71, p. 369–381, 2000.

MOMIRLAN, M.; VEZIROGLU, T. N. The properties of hydrogen as fuel tomorrow in sustainable energy system for a cleaner planet. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 30, p. 795–802, 2005.

MONIZ, S. J. A. et al. Visible-light driven heterojunction photocatalysts for water splitting - a critical review. **Energy and Environmental Science**, v. 8, p. 731–759, 2015.

MOURÃO, H. A. J. L. et al. Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. **Química Nova**, v. 32, p. 2181–2190, 2009.

MURRAY, C. A.; PARSONS, S. A. Removal of NOM from drinking water: Fenton's and photo-Fenton's processes. **Chemosphere**, v. 54, p. 1017–1023, 2004.

NAGABHUSHANA, G. P.; TAVAKOLI, A. H.; NAVROTSKY, A. Energetics of bismuth vanadate. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 225, p. 187–192, 2015.

NANDJOU, F.; HAUSSENER, S. Degradation in photoelectrochemical devices: Review with an illustrative case study. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 50, 2017.

NCIBI, M. C.; MATILAINEN, A. Advanced oxidation processes for the removal of natural organic matter from drinking water sources: A comprehensive review.

Journal of Environmental Management, v. 208, p. 56–76, 2018.

NIAN, J. N.; HU, C. C.; TENG, H. Electrodeposited p-type Cu_2O for H_2 evolution from photoelectrolysis of water under visible light illumination. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, p. 2897–2903, 2008.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Quimica Nova**, v. 21, p. 69–72, 1998.

OBREGÓN, S.; CABALLERO, A.; COLÓN, G. Hydrothermal synthesis of BiVO_4 : Structural and morphological influence on the photocatalytic activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 117–118, p. 59–66, 2012.

OTÁVIO, L. et al. Pyrite-enhanced methylene blue degradation in non-thermal plasma water treatment reactor. **Journal of Hazardous Materials**, v. 238, p. 55–62, 2012.

PAN, L. et al. TiO_2 rutile-anatase core-shell nanorod and nanotube arrays for photocatalytic applications. **RSC Advances**, v. 3, p. 3566–3571, 2013.

PANEPINTO, A. et al. Synthesis of Anatase (Core)/Rutile (Shell) Nanostructured TiO_2 Thin Films by Magnetron Sputtering Methods for Dye-Sensitized Solar Cell Applications. **ACS Applied Energy Materials**, v. 3, p. 759–767, 2020.

PAPAGEORGIU, A. et al. Effects of ozonation pretreatment on natural organic matter and wastewater derived organic matter e Possible implications on the formation of ozonation by-products. **Chemosphere**, v. 170, p. 33–40, 2017.

PARK, Y.; MCDONALD, K. J.; CHOI, K.-S. Progress in bismuth vanadate photoanodes for use in solar water oxidation. **Chemical Society Reviews**, v. 42, p. 2321–2337, 2013.

PARRINO, F. et al. Heterogeneous photocatalysis: guidelines on experimental setup, catalyst characterization, interpretation, and assessment of reactivity. **Catalysis Reviews - Science and Engineering**, v. 61, p. 163–213, 2019.

PAUL, S.; CHOUDHURY, A. Investigation of the optical property and photocatalytic activity of mixed phase nanocrystalline titania. **Applied Nanoscience**, v. 4, p. 839–847, 2014.

PAUPOURÉ, T. A Simplified Method for WO_3 Electrodeposition. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 149, p. C539–C545, 2002.

PAYNE, D. J. et al. The nature of electron lone pairs in BiVO_4 . **Applied Physics Letters**, v. 98, p. 1–4, 2011.

PELAEZ, M. et al. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 125, p. 331–349, 2012.

PHILIPS-INVERNIZZI, B. Bibliographical review for reflectance of diffusing media. **Optical Engineering**, v. 40, p. 1082, 2001.

PIHOSH, Y. et al. Nanostructured $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ Photoanodes for Efficient

- Photoelectrochemical Water Splitting. **Small**, v. 10, p. 3692–3699, 2014.
- PIHOSH, Y. et al. Photocatalytic generation of hydrogen by core-shell $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ nanorods with ultimate water splitting efficiency. **Scientific Reports**, v. 5, p. 1–10, 2015.
- POONGODI, S. et al. Electrodeposition of WO_3 nanostructured thin films for electrochromic and H_2S gas sensor applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 719, p. 71–81, 2017.
- QIAN, X. et al. Environmental Carbon quantum dots decorated Bi_2WO_6 nanocomposite with enhanced photocatalytic oxidation activity for VOCs. **Applied Catalysis B, Environmental**, v. 193, p. 16–21, 2016.
- RANJIT, K. T.; VISWANATHAN, B. Synthesis, characterization and photocatalytic properties of iron-doped TiO_2 catalysts. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 108, p. 79–84, 1997.
- REYES-GIL, K. R. et al. Composite WO_3/TiO_2 Nanostructures for High Electrochromic Activity. **Applied Materials & Interfaces**, v. 7, p. 2202–2213, 2015.
- REYES-GIL, K. R.; ROBINSON, D. B. WO_3 - Enhanced TiO_2 Nanotube Photoanodes for Solar Water Splitting with Simultaneous Wastewater Treatment. **Applied Materials & Interfaces**, v. 5, p. 12400–12410, 2013.
- RODRÍGUEZ-GUTIÉRREZ, I. et al. An intensity-modulated photocurrent spectroscopy study of the charge carrier dynamics of $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ heterojunction systems. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 208, p. 110378, 2020.
- ROSARIO, A. V. et al. Investigation of photocatalytic activity of metal-doped TiO_2 nanoparticles prepared by Pechini method. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 64, p. 734–742, 2012.
- SALAZAR, P. et al. Characterization and application of a new pH sensor based on magnetron sputtered porous WO_3 thin films deposited at oblique angles. **Electrochimica Acta**, v. 193, p. 24–31, 2016.
- SAMPAIO, M. F. **Fundamentos e roteiro da caracterização de materiais por DRX/MEV-EDS e aplicação destas técnicas em um estudo de caso: finos de uma liga FeCrAC e os produtos do seu processamento químico**. 2015. 112 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Departamento de Engenharia. Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.
- SANSIVIERO, M. T. C.; FARIA, D. L. A. DE. Influência do tratamento térmico no nanocompósito fotocatalisador ZnO/TiO_2 . **Química Nova**, v. 38, p. 55–59, 2015.
- SANTANA, I. L. et al. Photocatalytic properties of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{LiCoO}_2$ recycled from spent lithium-ion batteries using citric acid as leaching agent. **Materials Chemistry and Physics**, v. 190, p. 38–44, 2017.
- SARKER, H. P.; RAO, P. M.; HUDA, M. N. Niobium Doping in BiVO_4 : Interplay Between Effective Mass, Stability, and Pressure. **ChemPhysChem**, v. 20, p. 1–13, 2019.

SATOH, N.; NAKASHIMA, T.; YAMAMOTO, K. Metastability of anatase: Size dependent and irreversible anatase-rutile phase transition in atomic-level precise titania. **Scientific Reports**, v. 3, p. 3–8, 2013.

SCHNEIDER, J. et al. Understanding TiO₂ photocatalysis: Mechanisms and materials. **Chemical Reviews**, v. 114, p. 9919–9986, 2014.

SERAFIM, J. A. et al. Bismuth Vanadate Synthesized By Solution Combustion With Different Fuels: Synthesis, Characterization and Study of Photocatalytic Activity. **Química Nova**, v. 37, p. 1158–1164, 2014.

SHI, F. et al. Preparation of core/shell structured rutile/anatase photocatalyst via vapor phase hydrolysis and its photocatalytic degradation of phenol and methylene blue. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 95, p. 1927–1932, 2012.

SHI, X. et al. Understanding the synergistic effect of WO₃-BiVO₄ heterostructures by impedance spectroscopy. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 18, p. 9255–9261, 2016.

SHIMURA, K.; YOSHIDA, H. Heterogeneous photocatalytic hydrogen production from water and biomass derivatives. **Energy & Environmental Science Environmental Science**, v. 4, p. 2467–2481, 2011.

SILVA, L. A. et al. Photocatalytic Hydrogen Production with Visible Light over Pt-Interlinked Hybrid Composites of Cubic-Phase and Hexagonal-Phase CdS. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, p. 12069–12073, 2008.

SING, K. S. W. et al. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems - with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, p. 603–619, 1985.

SINGH, S.; SHARMA, R.; MEHTA, B. R. Enhanced surface area, high Zn interstitial defects and band gap reduction in N-doped ZnO nanosheets coupled with BiVO₄ leads to improved photocatalytic performance. **Applied Surface Science**, v. 411, p. 321–330, 2017.

SIVULA, K.; FORMAL, F. LE; GRATZE, M. WO₃-Fe₂O₃ Photoanodes for Water Splitting: A Host Scaffold, Guest Absorber Approach. **Chemistry of Materials**, v. 21, p. 2862–2867, 2009.

SIVULA, K.; LE FORMAL, F.; GRÄTZEL, M. Solar water splitting: Progress using hematite (α -Fe₂O₃) photoelectrodes. **ChemSusChem**, v. 4, p. 432–449, 2011.

SU, J. et al. Nanostructured WO₃/BiVO₄ Heterojunction Films for Efficient Photoelectrochemical Water Splitting. **Nano Letters**, v. 11, p. 1928–1933, 2011.

SUWANCAHALIT, C.; BUDDEE, S.; WONGNAWA, S. Triton X-100 induced cuboid-like BiVO₄ microsphere with high photocatalytic performance. **Journal of Environmental Sciences**, v. 55, p. 257–265, 2017.

SYMES, M. D. et al. Bidirectional and Unidirectional PCET in a Molecular Model of a Cobalt-Based Oxygen-Evolving Catalyst. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, p. 5174–5177, 2011.

TACCA, A. et al. Photoanodes Based on Nanostructured WO_3 for Water Splitting. **ChemPhysChem**, v. 27, p. 3025–3034, 2012.

TAN, G. et al. Effects of pH on the hierarchical structures and photocatalytic performance of BiVO_4 powders prepared via the microwave hydrothermal method. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 5, p. 5186–5193, 2013.

TARASOV, A. et al. One-Step Microheterogeneous Formation of Rutile@Anatase Core-Shell Nanostructured Microspheres Discovered by Precise Phase Mapping. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, p. 4443–4450, 2017.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais Métodos de Caracterização da Porosidade de Resinas à Base de Divinilbenzeno. **Química Nova**, v. 24, p. 808–818, 2001.

THOMMES, M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, p. 1051–1069, 2015.

THOMPSON, W. A.; FERNANDEZ, E. S.; MAROTO-VALER, M. M. Review and Analysis of CO_2 Photoreduction Kinetics. **Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 8, p. 4677–4692, 2020.

TIWARI, A. et al. Fabrication of mixed phase TiO_2 heterojunction nanorods and their enhanced photoactivities. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 18, p. 15260–15268, 2016.

TOKUNAGA, S.; KATO, H.; KUDO, A. Selective Preparation of Monoclinic and Tetragonal BiVO_4 with Scheelite Structure and Their Photocatalytic Properties. **Chemistry of Materials**, v. 13, p. 4624–4628, 2001.

TOMA, F. M. et al. Mechanistic insights into chemical and photochemical transformations of bismuth vanadate photoanodes. **Nature Communications**, v. 7, p. 12012, 2016.

VINU, R.; MADRAS, G. Environmental remediation by photocatalysis. **Journal of the Indian Institute of Science**, v. 90, p. 189–230, 2010.

WALSH, A. et al. Band edge electronic structure of BiVO_4 : Elucidating the role of the Bi s and V d orbitals. **Chemistry of Materials**, v. 21, p. 547–551, 2009.

WANG, B.; GUO, L.; HE, T. Fabrication of an olive-like BiVO_4 hierarchical architecture with enhanced visible-light photocatalytic activity. **RSC Advances**, v. 6, p. 30115–30124, 2016.

WANG, F.; VALENTIN, C. DI; PACCHIONI, G. Doping of WO_3 for Photocatalytic Water Splitting: Hints from Density Functional Theory. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, p. 8901–8909, 2012.

WANG, G. et al. Chemically modified nanostructures for photoelectrochemical water splitting. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 18, p. 35–51, 2014.

WANG, J.; LIU, B.; NAKATA, K. Effects of crystallinity, $\{001\}/\{101\}$ ratio, and Au

decoration on the photocatalytic activity of anatase TiO₂ crystals. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 40, p. 403–412, 2019.

WANG, L.; TAO, M. Fabrication and Characterization of p-n Homojunctions in Cuprous Oxide by Electrochemical Deposition. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 10, p. 248–250, 2007.

WANG, M. et al. Effects of Cu dopants on the structures and photocatalytic performance of cocoon-like Cu-BiVO₄ prepared via ethylene glycol solvothermal method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 691, p. 8–14, 2017.

WANG, M. et al. Enhanced visible-light-driven photocatalytic activity of B-doped BiVO₄ synthesized using a corn stem template. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 30, p. 307–313, 2015.

WANG, W. et al. Preparation of p-n junction Cu₂O/BiVO₄ heterogeneous nanostructures with enhanced visible-light photocatalytic activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 134–135, p. 293–301, 2013.

WANG, Y. et al. Visible light driven type II heterostructures and their enhanced photocatalysis properties: a review. **Nanoscale**, v. 5, p. 8326–8339, 2013.

WANG, Z.; HUANG, X.; WANG, X. Recent progresses in the design of BiVO₄-based photocatalysts for efficient solar water splitting. **Catalysis Today**, v. 335, p. 31–38, 2019.

WEN, J. et al. Photocatalysis fundamentals and surface modification of TiO₂ nanomaterials. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 36, p. 2049–2070, 2015.

WU, L. et al. AuPd bimetallic nanoparticles decorated visible-light photocatalytic H₂ production activity. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, p. 14704–14712, 2016.

XIE, Z. et al. Facet-dependent spatial charge separation with rational cocatalyst deposition on BiVO₄. **Materials Today Energy**, v. 26, p. 100986, 2022.

XU, J. et al. A review of processes and technologies for the recycling of lithium-ion secondary batteries. **Journal of Power Sources**, v. 177, p. 512–527, 2008.

XU, S. et al. One-dimensional WO₃/BiVO₄ heterojunction photoanodes for efficient photoelectrochemical water splitting. **Chemical Engineering Journal**, v. 349, p. 368–375, 2018.

YAMANAKA, K. Electrodeposited films from aqueous tungstic acid-hydrogen peroxide solutions for electrochromic display devices. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 26, p. 1884–1890, 1987.

YAMANAKA, K. et al. Peroxotungstic acid coated films for electrochromic display devices. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 25, p. 1420–1426, 1986.

YAN, M. et al. Microwave-assisted synthesis of monoclinic–tetragonal BiVO₄ heterojunctions with enhanced visible-light-driven photocatalytic degradation of tetracycline. **RSC Advances**, v. 5, p. 90255–90264, 2015.

- YANG, K. et al. Review on heterophase/homophase junctions for efficient photocatalysis: The case of phase transition construction. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 40, p. 796–818, 2019.
- YANG, W. et al. Boosting holes generation and O₂ activation by bifunctional NiCoP modified Bi₄O₅Br₂ for efficient photocatalytic aerobic oxidation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 320, p. 121978, 2023.
- YANG, YILONG et al. Graphene-TiO₂ mesoporous spheres assembled by anatase and rutile nanowires for efficient NO photooxidation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 699, p. 47–56, 2017.
- YANG, YONGQIANG et al. Enhanced Photocatalytic H₂ Production in Core–Shell Engineered Rutile TiO₂. **Advanced Materials**, v. 28, p. 5850–5856, 2016.
- YAO, X. et al. The Self-Passivation Mechanism in Degradation of BiVO₄ Photoanode. **Science**, v. 19, p. 976–985, 2019.
- YIN, W. et al. CTAB-assisted synthesis of monoclinic BiVO₄ photocatalyst and its highly efficient degradation of organic dye under visible-light irradiation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 173, p. 194–199, 2010.
- YOGI, C. et al. Photocatalytic degradation of methylene blue by TiO₂ film and. **Thin Solid Films**, v. 516, p. 5881–5884, 2008.
- YOON, S. H. et al. Photoelectrochemical oxygen evolution with cobalt phosphate and BiVO₄ modified 1-D WO₃ prepared by flame vapor deposition. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 85, p. 240–248, 2020.
- YU, X. et al. Rutile Nanorod Anatase Nanowire Junction Array as Both Sensor and Power Supplier for High-Performance. **Small**, v. 20, p. 2759–2767, 2016.
- ZENG, Q. et al. Synthesis of WO₃/BiVO₄ photoanode using a reaction of bismuth nitrate with peroxovanadate on WO₃ film for efficient photoelectrocatalytic water splitting and organic pollutant degradation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 217, p. 21–29, 2017.
- ZHANG, A. et al. Effects of pH on hydrothermal synthesis and characterization of visible-light-driven BiVO₄ photocatalyst. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 304, p. 28–32, 2009.
- ZHANG, B. et al. Nitrogen-incorporation activates NiFeO_x catalysts for efficiently boosting oxygen evolution activity and stability of BiVO₄ photoanodes. **Nature Communications**, p. 6969, 2021.
- ZHANG, H. et al. 3D WO₃/BiVO₄/Cobalt Phosphate Composites Inverse Opal Photoanode for Efficient Photoelectrochemical Water Splitting. **Small**, v. 13, p. 1–8, 2017.
- ZHANG, JIJIE et al. Fabrication of porous nanoflake BiMO_x (M = W, V, and Mo) photoanodes via hydrothermal anion exchange. **Chemical Science**, v. 7, p. 6381–6386, 2016.
- ZHANG, JING et al. UV Raman Spectroscopic Study on TiO₂. I. Phase

Transformation at the Surface and in the Bulk. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p. 927–935, 2006.

ZHANG, JINNIU et al. Construction of anatase@rutile core@shell TiO₂ nanosheets with controllable shell layer thicknesses for enhanced ethanol sensing. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 325, p. 128815, 2020.

ZHANG, L. et al. Efficient removal of methylene blue over composite-phase BiVO₄ fabricated by hydrothermal control synthesis. **Materials Chemistry and Physics**, v. 136, p. 897–902, 2012.

ZHANG, M. et al. Adjusting charge kinetics of conjugated polymers via integration of LSPR effect with homojunction. *Chemical Engineering Journal*, v. 452, p. 139068, 2023.

ZHANG, S. et al. Flower-like microspheres Z-scheme Bi₂Sn₂O₇/NiAl-LDH heterojunction for boosting photocatalytic CO₂ reduction under visible light. **Journal of Colloid And Interface Science**, v. 629, p. 604–615, 2023.

ZHANG, T. et al. Photooxidative N-demethylation of methylene blue in aqueous TiO₂ dispersions under UV irradiation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A**, v. 140, p. 163–172, 2001.

ZHANG, X. et al. Influences of vacancies on the structural, electronic and optical properties of monoclinic BiVO₄. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 121, p. 85–92, 2018.

ZHANG, Y. et al. Doping-promoted solar water oxidation on hematite photoanodes. **Molecules**, v. 21, p. 1–15, 2016.

ZHAO, Z. et al. Dealloying induced N-doping in spindle-like porous rutile TiO₂ for enhanced visible light photocatalytic activity. *Corrosion Science*, v. 137, p. 204–211, 2018.

ZHENG, H. et al. Nanostructured Tungsten Oxide – Properties, Synthesis, and Applications. **Advanced Functional Materials**, v. 21, p. 2175–2196, 2011.

ZHONG, D. K. et al. Photo-assisted electrodeposition of cobalt-phosphate (Co-Pi) catalyst on hematite photoanodes for solar water oxidation. **Energy and Environmental Science**, v. 4, p. 1759–1764, 2011.

ZHOU, LIANG et al. Green Synthesis of Hexagonal-Shaped WO₃·0.33H₂O Nanodiscs Composed of Nanosheets. **Crystal Growth and Design**, v. 8, p. 3993–3998, 2008.

ZHOU, LIN et al. Single-Crystalline BiVO₄ Microtubes with Square Cross-Sections Microstructure, Growth Mechanism, and Photocatalytic Property. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, p. 13659–13664, 2007.

ZHOU, N. et al. TiO₂ coated Au/Ag nanorods with enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation. **Nanoscale**, v. 5, p. 4236–4241, 2013.

ZHOU, X. et al. Insight into the improvement mechanism of Co-Pi-modified hematite nanowire photoanodes for solar water oxidation. **Chinese Chemical Letters**, v. 32,

p. 3261–3263, 2021.

ZHU, J.; ZÄCH, M. Nanostructured materials for photocatalytic hydrogen production. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 14, p. 260–269, 2009.

(conclusão)

Amostra	Fase	Elemento	Coordenação	Comprimento de ligação (Å)	Repetição	Elemento	Coordenação	Comprimento de ligação (Å)	Repetição
TCS 4	TiO ₂ anatase	Ti1	- O1	1,935	4x	O1	- Ti1	1,935	2x
			- O1	1,980	2x	- Ti1	1,980	1x	
			- Ti1	3,040	4x	- O1	2,467	2x	
			- O1	2,793	4x	- O1	3,040	4x	
			- O1	3,040	4x				

Fonte: a própria autora.

ANEXO 2

Comprimento de ligação (Å) entre os elementos químicos, coordenação e quantidade de repetições das ligações para as fases cristalinas dos materiais de BiVO₄ preparados por síntese hidrotérmica (continua).

Amostra	Fase	Elemento	Coordenação	Comprimento de ligação (Å)	Repetição	Elemento	Coordenação	Comprimento de ligação (Å)	Repetição
BV_1	BiVO ₄ tetragonal	Bi1	- O1	2,437	4x	V1	- O1	1,622	4x
			- O1	2,605	4x		- Bi1	3,229	2x
			- V1	3,229	2x		- O1	3,495	4x
		O1	- V1	1,622	1x		- Bi1	2,437	1x
			- Bi1	2,437	1x		- O1	2,599	1x
			- O1	2,599	1x		- Bi1	2,605	1x
			- Bi1	2,605	1x		- O1	2,674	2x
			- O1	2,674	2x		- O1	3,086	1x
			- O1	3,086	1x		- O1	3,134	4x
			- O1	3,134	4x		- V1	3,495	1x
			- V1	3,495	1x				
		BV_2	BiVO ₄ tetragonal	Bi1	- O1	2,434	4x	V1	- O1
- O1	2,596				4x	- Bi1	3,230		2x
- V1	3,230				2x	- O1	3,495		4x
O1	- V1			1,63	1x		- Bi1	2,434	1x
	- Bi1			2,434	1x		- Bi1	2,596	1x
	- Bi1			2,596	1x		- O1	2,599	1x
	- O1			2,599	1x		- O1	2,691	2x
	- O1			2,691	2x		- O1	3,065	1x
	- O1			3,065	1x		- O1	3,134	4x
	- O1		3,134	4x	- V1		3,495	4x	
BiVO ₄ monoclinico	Bi1		- O1	2,412	2x	V1	- O1	1,678	2x
			- O1	2,43	2x		- O2	1,683	2x
			- O2	2,551	2x		- O1	2,892	2x
			- O2	2,622	2x		- O2	3,122	2x
	O1		- V1	1,678	1x	O2	- V1	1,683	1x
			- Bi1	2,412	1x		- Bi1	2,551	1x
			- Bi1	2,43	1x		- Bi1	2,622	1x
			- O2	2,638	1x		- O1	2,638	1x
		- O1	2,775	2x	- O1		2,78	1x	
		- O2	2,78	1x	- O2		2,789	1x	
- O1		2,811	1x	- O2	2,808		2x		
- O1		2,833	1x	- O1	2,94		1x		
- V1		2,892	1x	- O2	2,973		1x		
- O2		2,94	1x	- O2	3,039		1x		
- O1		3,053	1x	- V1	3,122		1x		
- O1		3,101	1x	- O1	3,15		1x		
- O2	3,15	1x	- O2	3,236	1x				

Amostra	Fase	Elemento	Coordenação	Comprimento de ligação (Å)	Repetição	Elemento	Coordenação	Comprimento de ligação (Å)	Repetição			
BV_3	BiVO ₄ tetragonal	Bi1	- O1	2,447	4x	V1	- O1	1,609	4x			
			- O1	2,629	4x		- Bi1	3,232	2x			
			- V1	3,232	2x		- O1	3,480	4x			
		O1	- V1	1,609	1x							
			- Bi1	2,447	1x							
			- O1	2,602	1x							
			- Bi1	2,629	1x							
			- O1	2,641	2x							
			- O1	3,135	1x							
			- O1	3,137	4x							
		- V1	3,480	1x								
		Bi1	- O1	2,350	2x	V1	- O2	1,706	2x			
	- O1		2,381	2x	- O1		1,753	2x				
	- O2		2,498	2x	- O1		2,946	2x				
	- O2		2,650	2x	- O2		3,095	2x				
	BiVO ₄ monoclínico	O1	- V1	1,753	1x	O2	- V1	1,706	1x			
			- Bi1	2,350	1x		- Bi1	2,498	1x			
			- Bi1	2,381	1x		- Bi1	2,650	1x			
			- O2	2,732	1x		- O1	2,732	1x			
			- O1	2,801	2x		- O2	2,772	2x			
			- O2	2,818	1x		- O1	2,818	1x			
			- O1	2,833	1x		- O2	2,834	1x			
			- O1	2,872	1x		- O1	2,970	1x			
			- V1	2,946	1x		- O2	3,025	1x			
			- O1	2,967	1x		- O2	3,031	1x			
			- O2	2,970	1x		- V1	3,095	1x			
			- O1	3,001	1x		- O1	3,138	1x			
			- O2	3,138	1x		- O2	3,213	1x			
BV_4			BiVO ₄ tetragonal	Bi1	- O1		2,440	4x	V1	- O1	1,616	4x
					- O1		2,615	4x		- Bi1	3,229	2x
					- V1		3,229	2x		- O1	3,487	4x
	O1	- V1		1,616	1x							
		- Bi1		2,440	1x							
		- O1		2,599	1x							
		- Bi1		2,615	1x							
		- O1		2,659	2x							
		- O1		3,106	1x							
		- O1	3,134	4x								
	- V1	3,487	1x									
	BiVO ₄ monoclínico	Bi1	- O1	2,5600	2x	V1	- O1	1,51	2x			
			- O1	2,577	2x		- O2	1,62	2x			
			- O2	2,583	2x		- O1	2,795	2x			
			- O2	2,699	2x		- O2	3,244	2x			
		O1	- V1	1,51	1x	O2	- V1	1,62	1x			
			- O2	2,352	1x		- O1	2,352	1x			

Amostra	Fase	Elemento	Coordenação	Comprimento de ligação (Å)	Repetição	Elemento	Coordenação	Comprimento de ligação (Å)	Repetição				
BV_4			- O1	2,394	1x		- Bi1	2,583	1x				
			- O1	2,425	1x		- O2	2,635	1x				
			- Bi1	2,56	1x		- Bi1	2,699	1x				
			- Bi1	2,577	1x		- O1	2,769	1x				
			- O2	2,769	1x		- O2	2,808	2x				
			- O1	2,775	2x		- O2	2,835	1x				
			- V1	2,795	1x		- O1	2,929	1x				
			- O2	2,929	1x		- O2	3,223	1x				
			- O2	3,28	1x		- V1	3,244	1x				
										- O1	3,28	1x	
						- O2	3,41	1x					
BV_5	BiVO ₄ monoclinico	Bi1	- O1	2,351	2x	V1	- O2	1,701	2x				
			- O1	2,371	2x		- O1	1,760	2x				
			- O2	2,519	2x		- O1	2,942	2x				
			- O2	2,633	2x		- O2	3,096	2x				
		O1	- V1	1,760	1x	O2	- V1	1,701	1x				
			- Bi1	2,351	1x		- Bi1	2,519	1x				
			- Bi1	2,371	1x		- Bi1	2,633	1x				
			- O2	2,750	1x		- O1	2,750	1x				
			- O1	2,776	2x		- O1	2,795	1x				
			- O2	2,795	1x		- O2	2,809	2x				
			- O1	2,858	1x		- O2	2,830	1x				
			- O1	2,908	1x		- O1	2,955	1x				
			- V1	2,942	1x		- O2	3,004	1x				
			- O2	2,955	1x		- O2	3,011	1x				
			- O1	3,007	1x		- V1	3,096	1x				
			- O1	3,026	1x		- O1	3,119	1x				
			- O2	3,119	1x		- O2	3,202	1x				
			BV_6	BiVO ₄ tetragonal	Bi1		- O1	2,412	4x	V1	- O1	1,689	4x
							- O1	2,513	4x		- Bi1	3,23	2x
							- V1	3,23	2x				
O1	- V1	1,689			1x								
	- Bi1	2,412			1x								
	- Bi1	2,513			1x								
	- O1	2,599			1x								
	- O1	2,834			2x								
	- O1	2,886			1x								
	- O1	3,135			4x								
- O1	3,494	2x											
Bi ₂ O ₃ cúbico	Bi1	- O1	2,371	6x	O1	- Bi1	2,371	4x					
						- O1	2,738	4x					

Fonte: a própria autora.

ANEXO 3

Comprimento de ligação (Å) entre os elementos químicos, coordenação e quantidade de repetições das ligações para as fases cristalinas que constituem cada fotonodo (continua).

Filme	Fase	Elemento	Coordenação	Comprimento de ligação (Å)	Repetição	Elemento	Coordenação	Comprimento de ligação (Å)	Repetição	Elemento	Coordenação	Comprimento de ligação (Å)	Quantidade		
WO ₃ -500°C/1h	WO ₃ monoclínica	W1	- O5	1,644	1x	W2	- O6	1,74	1x	O1	- W1	1,815	1x		
			- O1	1,815	1x		- O2	1,759	1x		- W2	2,024	1x		
			- O3	1,822	1x		- O4	1,786	1x		- O2	2,565	1x		
			- O4	1,966	1x		- O3	2,022	1x		- O2	2,633	1x		
			- O2	2,011	1x		- O1	2,024	1x		- O5	2,633	1x		
			- O5	2,137	1x		- O6	2,068	1x		- O6	2,648	1x		
		O2	- W2	1,759	1x	O3	- W1	1,822	1x	- O3	2,686	1x			
			- W1	2,011	1x		- W2	2,022	1x	- O6	2,687	1x			
			- O1	2,565	1x		- O6	2,602	1x	- O5	2,7	1x			
			- O5	2,612	1x		- O4	2,612	1x	- O3	2,728	1x			
			- O1	2,633	1x		- O4	2,622	1x	- O4	3,121	1x			
			- O4	2,646	1x		- O5	2,644	1x	- O2	3,201	1x			
			- O6	2,647	1x		- O5	2,644	1x	- O5	2,633	1x			
			- O6	2,667	1x		- O5	2,674	1x	- O6	2,648	1x			
			- O4	2,755	1x		- O1	2,686	1x	- O3	2,686	1x			
			- O5	2,756	1x		- O1	2,728	1x	- O6	2,687	1x			
			- O3	3,187	1x		- O6	2,736	1x	- O5	2,7	1x			
			- O1	3,201	1x		- O4	3,186	1x	- O3	2,728	1x			
			O4	- W2	1,786		1x	O5	- W1	1,644	1x	O6	- W2	1,74	1x
				- W1	1,966		1x		- W1	2,137	1x		- W2	2,068	1x
		- O5		2,589	1x	- O4	2,589		1x	- O3	2,602		1x		
		- O3		2,612	1x	- O2	2,612		1x	- O4	2,639		1x		

(continuação)

Filme	Fase	Elemento	Coordenação	Comprimento de ligação (Å)	Repetição	Elemento	Coordenação	Comprimento de ligação (Å)	Repetição	Elemento	Coordenação	Comprimento de ligação (Å)	Quantidade
WO ₃ -500°C/1h	WO ₃ monoclinica		- O3	2,622	1x		- O1	2,633	1x		- O2	2,647	1x
			- O6	2,639	1x		- O3	2,644	1x		- O1	2,648	1x
			- O2	2,646	1x		- O3	2,674	1x		- O2	2,667	1x
			- O5	2,687	1x		- O4	2,687	1x		- O1	2,687	1x
			- O6	2,727	1x		- O1	2,7	1x		- O4	2,727	1x
			- O2	2,755	1x		- O2	2,756	1x		- O3	2,736	1x
			- O1	3,121	1x		- O6	3,177	1x		- O5	3,177	1x
			- O3	3,186	1x		- O6	3,216	1x		- O5	3,216	1x
BiVO ₄ -500°C/1h	BiVO ₄ monoclinica	Bi1	- O1	2,35	2x	V1	- O1	1,745	2x	O1	- V1	1,745	1x
			- O1	2,368	2x		- O2	1,747	2x		- Bi1	2,35	1x
			- O2	2,537	2x		- O1	2,894	2x		- Bi1	2,368	1x
			- O2	2,602	2x		- O2	3,122	2x		- O1	2,76	2x
		O2	- V1	1,747	1x		- O2	2,77	1x				
			- Bi1	2,537	1x		- O2	2,838	1x				
			- Bi1	2,602	1x		- O1	2,849	1x				
			- O1	2,77	1x		- V1	2,894	1x				
							- O2	2,949	1x				
							- O1	2,952	1x				
							- O1	2,982	1x				
							- O1	3,02	1x				
				- O2	3,122	1x							
WO ₃ /BiVO ₄ (I)-500°C/1h	BiVO ₄ monoclinica	Bi1	- O1	2,324	2x	V1	- O2	1,743	2x	O1	- V1	1,751	1x
			- O1	2,345	2x		- O1	1,751	2x		- Bi1	2,324	1x
			- O2	2,55	2x		- O1	2,873	2x		- Bi1	2,345	1x
			- O2	2,677	2x		- O2	3,172	2x		- O1	2,763	2x
		O2	- V1	1,743	1x		- O2	2,772	1x				
			- Bi1	2,55	1x		- O1	2,813	1x				
			- Bi1	2,677	1x		- O2	2,819	1x				
			- O1	2,772	1x		- V1	2,873	1x				
			- O1	2,819	1x		- O2	2,927	1x				
							- O1	2,941	1x				

(continuação)

Filme	Fase	Elemento	Coordenação	Comprimento de ligação (Å)	Repetição	Elemento	Coordenação	Comprimento de ligação (Å)	Repetição	Elemento	Coordenação	Comprimento de ligação (Å)	Quantidade				
WO ₃ /BiVO ₄ (I)-500°C/1h	BiVO ₄ monoclinica		- O2	2,825	1x						- O1	3,015	1x				
			- O2	2,837	2x						- O1	3,076	1x				
			- O1	2,927	1x						- O2	3,158	1x				
			- O2	2,999	1x												
			- O2	3,028	1x												
			- O1	3,158	1x												
			- V1	3,172	1x												
			- O2	3,247	1x												
		W1		- O3	1,799	1x											
				- O1	1,801	1x											
				- O2	1,853	1x											
				- O2	2,032	1x											
				- O1	2,051	1x											
				- O3	2,156	1x											
		WO ₃ monoclinica	O1	- W1	1,801	1x	O2	- W1	1,853	1x	O3	- W1	1,799	1x			
				- W1	2,051	1x		- W1	2,032	1x		- W1	2,156	1x			
				- O2	2,582	1x		- O3	2,578	1x		- O2	2,578	1x			
				- O3	2,65	1x		- O1	2,582	1x		- O1	2,65	1x			
				- O3	2,72	1x		- O1	2,746	1x		- O1	2,72	1x			
				- O1	2,72	2x		- O3	2,747	1x		- O2	2,747	1x			
				- O2	2,746	1x		- O3	2,762	1x		- O1	2,751	1x			
				- O3	2,751	1x		- O2	2,763	2x		- O2	2,762	1x			
				- O3	2,883	1x		- O3	2,885	1x		- O1	2,883	1x			
				- O2	3,124	1x		- O1	3,124	1x		- O2	2,885	1x			
				- O1	3,2	1x		- O2	3,199	1x		- O3	3,148	1x			
												- O3	3,22	1x			
WO ₃ /BiVO ₄ (II)-500°C/2h	BiVO ₄ monoclinica			Bi1	- O1	2,356		2x	V1	- O2		1,752	2x	O1	- V1	1,756	1x
					- O1	2,382		2x		- O1		1,756	2x		- Bi1	2,356	1x
		- O2	2,548		2x	- O1	2,902	2x		- Bi1	2,382	1x					
		- O2	2,609		2x	- O2	3,136	2x		- O1	2,77	2x					
										- O2	2,781	1x					

(continuação)

Filme	Fase	Elemento	Coordenação	Comprimento de ligação (Å)	Repetição	Elemento	Coordenação	Comprimento de ligação (Å)	Repetição	Elemento	Coordenação	Comprimento de ligação (Å)	Quantidade			
WO ₃ /BiVO ₄ (II)-500°C/2h	BiVO ₄ monoclinica	O2	- V1	1,752	1x						- O2	2,848	1x			
			- Bi1	2,548	1x							- O1	2,869	1x		
			- Bi1	2,609	1x								- V1	2,902	1x	
			- O1	2,781	1x								- O2	2,953	1x	
			- O2	2,817	2x								- O1	2,967	1x	
			- O1	2,848	1x								- O1	2,998	1x	
			- O2	2,865	1x								- O1	3,043	1x	
			- O1	2,953	1x								- O2	3,127	1x	
			- O2	2,987	1x											
			- O2	3,028	1x											
			- O1	3,127	1x											
			- V1	3,136	1x											
			- O2	3,191	1x											
			WO ₃ monoclinica	O1	- W1	- W1	1,798	1x	O2	- W1	1,829	1x	O3	- W1	1,79	1x
						- W1	2,019	1x	- W1	2,042	1x	- W1	2,144	1x		
	- O2	2,537				1x	- O1	2,537	1x	- O2	2,562	1x				
	- O3	2,66				1x	- O3	2,562	1x	- O1	2,66	1x				
	- O2	2,696				1x	- O1	2,696	1x	- O1	2,697	1x				
	- O3	2,697				1x	- O3	2,698	1x	- O2	2,698	1x				
	- O1	2,734				2x	- O3	2,758	1x	- O2	2,758	1x				
	- O3	2,762				1x	- O2	2,774	2x	- O1	2,762	1x				
	- O3	2,82				1x	- O3	2,894	1x	- O1	2,82	1x				
	- O2	3,123				1x	- O1	3,123	1x	- O2	2,894	1x				
	- O1	3,193				1x	- O2	3,197	1x	- O3	3,122	1x				
										- O3	3,183	1x				

(continuação)

Filme	Fase	Elemento	Coordenação	Comprimento de ligação (Å)	Repetição	Elemento	Coordenação	Comprimento de ligação (Å)	Repetição	Elemento	Coordenação	Comprimento de ligação (Å)	Quantidade		
WO ₃ /BiVO ₄ (III)-400°C/1h	BiVO ₄ tetragonal	Bi	- O	2,461	4x	V	- O	1,734	4x	O	- V	1,734	1x		
			- O	2,502	4x		- O	3,038	4x		- Bi	2,461	1x		
													- Bi	2,502	1x
													- O	2,776	2x
													- O	2,808	2x
													- O	2,938	1x
													- O	2,965	1x
													- O	3,027	1x
													- V	3,038	1x
													- O	3,05	2x
		WO ₃ monoclinica	W1	- O6	1,724	1x	W2	- O3	1,746	1x	O1	- W2	1,789	1x	
	- O4			1,775	1x	- O1		1,789	1x	- W2		2,155	1x		
	- O2			1,846	1x	- O5		1,832	1x	- O2		2,675	1x		
	- O5			1,928	1x	- O2		2,027	1x	- O3		2,684	1x		
	- O3			2,029	1x	- O4		2,071	1x	- O4		2,728	1x		
	- O6			2,175	1x	- O1		2,155	1x	- O3		2,739	1x		
													- O4	2,743	1x
													- O5	2,752	1x
													- O5	2,762	1x
													- O2	2,768	1x
											- O6	3,155	1x		
											- O6	3,214	1x		
		O2	- W1	1,846	1x	O3	- W2	1,746	1x	O4	- W1	1,775	1x		
			- W2	2,027	1x		- W1	2,029	1x		- W2	2,071	1x		
			- O3	2,587	1x		- O5	2,567	1x		- O5	2,596	1x		
			- O4	2,671	1x		- O2	2,587	1x		- O6	2,668	1x		
			- O1	2,675	1x		- O6	2,615	1x		- O6	2,668	1x		
			- O6	2,683	1x		- O1	2,684	1x		- O2	2,671	1x		
			- O4	2,692	1x		- O2	2,705	1x		- O6	2,689	1x		
			- O3	2,705	1x		- O1	2,739	1x		- O2	2,692	1x		
		- O6	2,754	1x	- O5	2,756	1x	- O1	2,728	1x					
		- O1	2,768	1x	- O6	2,841	1x	- O5	2,733	1x					
		- O5	3,119	1x	- O4	3,176	1x								
		- O3	3,29	1x	- O2	3,29	1x								
		O5	- W2	1,832	1x	O6	- W1	1,724	1x						
			- W1	1,928	1x		- W1	2,175	1x						

(continuação)

Filme	Fase	Elemento	Coordenação	Comprimento de ligação (Å)	Repetição	Elemento	Coordenação	Comprimento de ligação (Å)	Repetição	Elemento	Coordenação	Comprimento de ligação (Å)	Quantidade
WO ₃ /BiVO ₄ (III)-400°C/1h	WO ₃ monoclinica		- O3	2,567	1x		- O5	2,573	1x		- O1	2,743	1x
			- O6	2,573	1x		- O3	2,615	1x		- O3	3,176	1x
			- O4	2,596	1x		- O4	2,668	1x		- O5	3,301	1x
			- O4	2,733	1x		- O2	2,683	1x				
			- O1	2,752	1x		- O4	2,689	1x				
			- O6	2,754	1x		- O2	2,754	1x				
			- O3	2,756	1x		- O5	2,754	1x				
			- O1	2,762	1x		- O3	2,841	1x				
			- O2	3,119	1x		- O1	3,155	1x				
			- O4	3,301	1x		- O1	3,214	1x				
WO ₃ /BiVO ₄ (IV)-400°C/2h	BiVO ₄ monoclinica	Bi1	- O1	2,354	2x	V1	- O1	1,746	2x				
			- O1	2,371	2x		- O2	1,752	2x				
			- O2	2,545	2x		- O1	2,902	2x				
			- O2	2,606	2x		- O2	3,125	2x				
		O1	- V1	1,746	1x	O2	- V1	1,752	1x				
			- Bi1	2,354	1x		- Bi1	2,545	1x				
			- Bi1	2,371	1x		- Bi1	2,606	1x				
			- O1	2,768	2x		- O1	2,775	1x				
	- O2		2,775	1x	- O2		2,803	2x					
	- O2		2,843	1x	- O1		2,843	1x					
	- O1		2,851	1x	- O2		2,865	1x					
	- V1		2,902	1x	- O1		2,954	1x					
	- O2		2,954	1x	- O2		2,974	1x					
	- O1		2,961	1x	- O2		3,017	1x					
	- O1		2,989	1x	- V1		3,125	1x					
	- O1		3,022	1x	- O1		3,127	1x					
	- O2	3,127	1x	- O2	3,191	1x							
	WO ₃	W1	W2	- O6	1,69	1x	- O3	1,743	1x	O1	- W2	1,842	1x
				- O2	1,867	1x	- O5	1,805	1x		- W2	2,107	1x
				- O4	1,936	1x	- O1	1,842	1x		- O2	2,65	1x
- O5				1,976	1x	- O4	1,973	1x	- O4		2,651	1x	

(continuação)

Filme	Fase	Elemento	Coordenação	Comprimento de ligação (Å)	Repetição	Elemento	Coordenação	Comprimento de ligação (Å)	Repetição	Elemento	Coordenação	Comprimento de ligação (Å)	Quantidade		
WO ₃ /BiVO ₄ (IV)-400°C/2h	WO ₃ monoclinica	O2	- O3	2,049	1x	O3	- O2	2,014	1x	O4	- O3	2,655	1x		
			- O6	2,227	1x		- O1	2,107	1x		- O4	2,685	1x		
			- W1	1,867	1x		- W2	1,743	1x		- O5	2,716	1x		
			- W2	2,014	1x		- W1	2,049	1x		- O5	2,747	1x		
			- O4	2,468	1x		- O2	2,599	1x		- O3	2,776	1x		
			- O3	2,599	1x		- O5	2,605	1x		- O2	2,807	1x		
			- O1	2,65	1x		- O6	2,653	1x		- O6	3,17	1x		
			- O6	2,718	1x		- O1	2,655	1x		- O6	3,21	1x		
			- O3	2,738	1x		- O5	2,708	1x		- W1	1,936	1x		
			- O6	2,749	1x		- O2	2,738	1x		- W2	1,973	1x		
			- O1	2,807	1x		- O1	2,776	1x		- O2	2,468	1x		
			- O4	2,884	1x		- O6	2,797	1x		- O1	2,651	1x		
			- O5	3,164	1x		- O4	3,055	1x		- O5	2,664	1x		
			- O3	3,306	1x		- O2	3,306	1x		- O1	2,685	1x		
											- O5	2,772	1x		
											- O6	2,811	2x		
								- O2	2,884	1x					
								- O3	3,055	1x					
								- O5	3,346	1x					
				O5	- W2	1,805	1x	O6	- W1	1,69	1x				
					- W1	1,976	1x		- W1	2,227	1x				
					- O3	2,605	1x		- O5	2,624	1x				
					- O6	2,624	1x		- O3	2,653	1x				
					- O4	2,664	1x		- O2	2,718	1x				
					- O3	2,708	1x		- O2	2,749	1x				
					- O1	2,716	1x		- O5	2,779	1x				
					- O1	2,747	1x		- O3	2,797	1x				
					- O4	2,772	1x		- O4	2,811	2x				
					- O6	2,779	1x		- O1	3,17	1x				
				- O2	3,164	1x	- O1	3,21	1x						
				- O4	3,346	1x									

(conclusão)

Filme	Fase	Elemento	Coordenação	Comprimento de ligação (Å)	Repetição	Elemento	Coordenação	Comprimento de ligação (Å)	Repetição	Elemento	Coordenação	Comprimento de ligação (Å)	Quantidade
WO ₃ /BiVO ₄ (IV)-400°C/2h	Bi ₂ O ₃ monoclínico	Bi1	- O3	2,092	1x	Bi2	- O2	2,136	1x	O1	- Bi2	2,176	1x
			- O2	2,167	1x		- O1	2,176	1x		- Bi1	2,217	1x
			- O1	2,217	1x		- O3	2,24	1x		- Bi2	2,535	1x
			- O3	2,52	1x		- O2	2,395	1x		- Bi1	2,589	1x
			- O1	2,589	1x		- O1	2,535	1x		- O3	2,863	1x
			- O2	3,242	1x		- O3	2,799	1x		- O3	3,09	1x
			- O3	3,36	1x		- Bi1	3,427	1x		- O2	3,105	1x
			- Bi2	3,427	1x						- O3	3,145	1x
		O2	- Bi2	2,136	1x	O3	- Bi1	2,092	1x	- O2	3,196	2x	
			- Bi1	2,167	1x		- Bi2	2,24	1x				
			- Bi2	2,395	1x		- Bi1	2,52	1x				
			- O2	2,739	1x		- O2	2,791	1x				
			- O3	2,791	1x		- Bi2	2,799	1x				
			- O1	3,105	1x		- O3	2,812	1x				
			- O3	3,12	1x		- O1	2,863	1x				
			- O1	3,152	1x		- O1	3,09	1x				
			- O1	3,196	2x		- O3	3,1	1x				
			- Bi1	3,242	1x		- O2	3,12	1x				
							- O1	3,145	1x				
							- Bi1	3,36	1x				

Fonte: a própria autora.